

Received: April 26, 1977

SUR LES COMPOSES FLUORES DU TELLURE (IV) : ETUDE STRUCTURALE DE CsTeF<sub>5</sub>

J.C. JUMAS, M. MAURIN et E. PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie Minérale C, E.R.A. 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier (France).

SUMMARY

CsTeF<sub>5</sub> was synthesized in hydrofluorhydric solution by action of CsF and TeO<sub>2</sub>. The structure was solved by means of three dimensional Patterson synthesis (final R<sub>w</sub> value = 0,033). This structure contains isolated TeF<sub>5</sub> groups which are distorted square pyramids (Cs symmetry). The apical Te-F bond distance and the basal Te-F bond distances are 1,81 , 1,91 and 1,95 Å respectively.

RESUME

CsTeF<sub>5</sub> a été préparé en milieu fluorhydrique par action de CsF sur TeO<sub>2</sub>. La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle, le résidu final R est de 0,033. Cette structure met en évidence des groupements isolés TeF<sub>5</sub> qui sont des pyramides à base carrée déformées de symétrie Cs où les liaisons Te-F axiale et Te-F équatoriales sont respectivement de 1,81 , 1,91 et 1,95 Å.

INTRODUCTION

Les divers halogénures de tellure (IV) ont fait l'objet de plusieurs études structurales parmi lesquelles il faut citer les études structurales de K<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub> [1] et TeI<sub>4</sub> [2] ; de K<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> [3], NH<sub>4</sub>TeBr<sub>6</sub> [4], Cs<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> [5] (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> [6] et (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> [7] ; de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub> [8] Rb<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub> [9], PTcCl<sub>9</sub> [10] et TeCl<sub>4</sub> [11]. Dans tous ces composés l'environnement du tellure (IV) par les atomes d'iode, de brome ou de chlore est de symétrie octaédrique. Les octaèdres TeX<sub>6</sub> sont réguliers pour les composés M<sub>2</sub>TeX<sub>6</sub> (avec M = alcalins ou NH<sub>4</sub>) et présentent dans les autres

cas des déformations provoquées soit par le type d'enchaînement qu'ils adoptent, soit par la nature des cations présents. Cette symétrie octaédrique des groupements  $\text{TeX}_6$  exclue une activité stéréochimique notable de la paire libre E.

Il n'en est pas de même dans la série des fluorures où les structures de  $\text{TeF}_4$  [12] et  $\text{KTeF}_5$  [13] sont décrites à partir d'un environnement différent pour le tellure, constitué par 5 atomes de fluor qui forment autour de lui une pyramide à base carrée. Ces groupements  $\text{TeF}_5$  déformés par la présence de la paire libre  $5s^2$  permettent en tenant compte d'une direction de liaison Te-paire libre E de décrire cet environnement comme étant de type octaédrique déformé  $\text{TeF}_5\text{E}$  où la paire libre E joue un rôle stéréochimique significatif.

Afin de mieux préciser les caractéristiques valentielles de ces groupements nous avons préparé les composés  $\text{MTeF}_5$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$  et  $\text{NH}_4$ ) [14] et nous présentons ici les résultats de l'étude structurale de  $\text{CsTeF}_5$ .

#### PARTIE EXPERIMENTALE

$\text{CsTeF}_5$  se prépare par dissolution des quantités stoechiométriques de  $\text{CsF}$  et  $\text{TeO}_2$  dans  $\text{HF}$  [14]. L'évaporation lente de telles solutions diluées permet d'obtenir des tablettes monocristallines incolores.

Une étude préliminaire en chambres de Weissenberg et de précession de Buerger a permis [14] de déterminer les constantes cristallographiques que nous rappelons dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Données cristallographiques relatives à  $\text{CsTeF}_5$

Maille orthorhombique avec :	$a = 10,221(3) \text{ \AA}$
	$b = 6,651(3)$
	$c = 8,330(3)$
	$V = 566 \text{ \AA}^3$
	$Z = 4$
Masse molaire :	355,5
Masse volumique en $\text{g/cm}^3$ à $20^\circ\text{C}$ ;	$\rho_{\text{calc.}} = 4,17$
	$\rho_{\text{mes.}} = 4,12$

Groupe d'espace : Pnma ou Pn2<sub>1</sub>a  
 Positions équivalentes générales :  $\pm (x, y, z)$  ;  $\pm (-x, \frac{1}{2} + y, -z)$   
 $\pm (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z)$  ;  
 $\pm (\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z)$  ;  
 Forme des cristaux : parallélipèdes incolores  
 Coefficient d'absorption linéaire :  $\mu = 118,9 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ , MoK $\alpha$ )

---

Le cristal sélectionné pour la détermination structurale est un petit parallélipède tronqué de volume  $0,61 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ .

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cerclés NONIUS CAD 4 pour la radiation K $\alpha$  du molybdène en utilisant la technique cristal oscillant-compteur fixe (balayage en  $\omega$ ). Nous avons mesuré ainsi 1004 réflexions pour des valeurs de  $\sin \theta/\lambda \leq 0,70$  parmi lesquelles 568 ayant un  $\sigma(I)/I \leq 0,30$  ont été conservées.

Les facteurs de structures observés, calculés à partir de ces intensités ont été corrigés des effets de l'absorption. Le facteur de transmission varie de 0,17 à 0,26.

#### DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La structure a été résolue par interprétation d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui a permis de localiser les atomes lourds de Cs et de Te dans le groupe d'espace centrosymétrique Pnma.

Une série différence de Fourier tridimensionnelle utilisant la contribution des atomes Cs et Te dont les coordonnées atomiques ont été préalablement affinées nous a permis de localiser les atomes de fluor.

L'affinement de la structure tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes et d'un coefficient d'extinction secondaire isotrope g effectué avec les 568 facteurs de structure observés pondérés en utilisant les déviations standard de nos mesures conduit à une valeur de  $R_w$  de 0,048 (avec  $g = 0,22(2) \times 10^{-4}$ ).

Dans un dernier stade nous avons poursuivi cet affinement en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes. Après deux cycles d'affinement le coefficient de reliabilité pondéré  $R_w$  converge vers la valeur de 0,033 ( $R$  non pondéré = 0,046 et  $g = 0,22(1) \times 10^{-4}$ ).

Le tableau II rassemble les positions finales et les facteurs de température isotrope et anisotrope des atomes. Pour le calcul des facteurs de structure nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique proposés par Doyle et Turner [15].

La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible au Laboratoire de Chimie Minérale C. Tous ces calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/65 en utilisant un ensemble de programme adapté au laboratoire [16].

TABLEAU 2

Paramètres finals pour CsTeF<sub>5</sub>. Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

Atome	Notation de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(Å <sup>2</sup> )
Cs	4 c	0,1682(2)	0,25	0,6358(4)	2,57(7)
Te	4 c	0,0702(2)	0,25	0,1399(3)	1,90(6)
F <sub>1</sub>	8 d	0,138 (1)	0,049(1)	-0,010 (2)	3,2 (3)
F <sub>2</sub>	8 d	0,070 (1)	0,046(2)	0,302 (1)	3,5 (3)
F <sub>3</sub>	4 c	0,242 (2)	0,25	0,192 (2)	2,7 (4)

Le facteur de température anisotrope est de la forme :

$$\exp [-2 \pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + k^2 b^2 U_{22} + l^2 c^2 U_{33} + hka^* b^* U_{12} + hla^* c^* U_{13} + klb^* c^* U_{23})]$$

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Cs	0,040(2)	0,031(1)	0,033(1)	0,0	0,007(1)	0,0
Te	0,033(2)	0,021(1)	0,022(1)	0,0	-0,002(1)	0,0
F <sub>1</sub>	0,048(5)	0,040(4)	0,046(7)	0,009(7)	0,004(4)	-0,017(7)
F <sub>2</sub>	0,058(5)	0,056(7)	0,042(7)	0,010(7)	0,010(7)	-0,002(5)
F <sub>3</sub>	0,04 (1)	0,018(7)	0,06 (1)	0,0	-0,011(7)	0,0

## DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

La structure de  $\text{CsTeF}_5$ , schématisée en projection sur les figures 1 et 2, met en évidence un arrangement d'anions  $\text{TeF}_5^-$  reliés entre eux par l'intermédiaire des polyèdres de coordination des cations  $\text{Cs}^+$ .

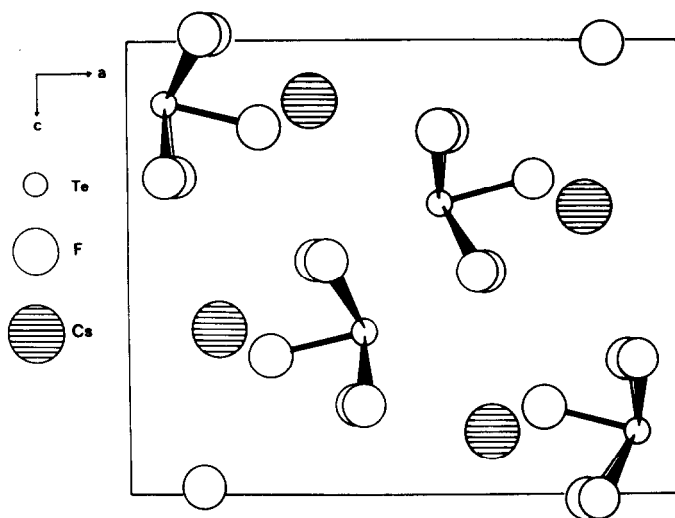


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (a, c).

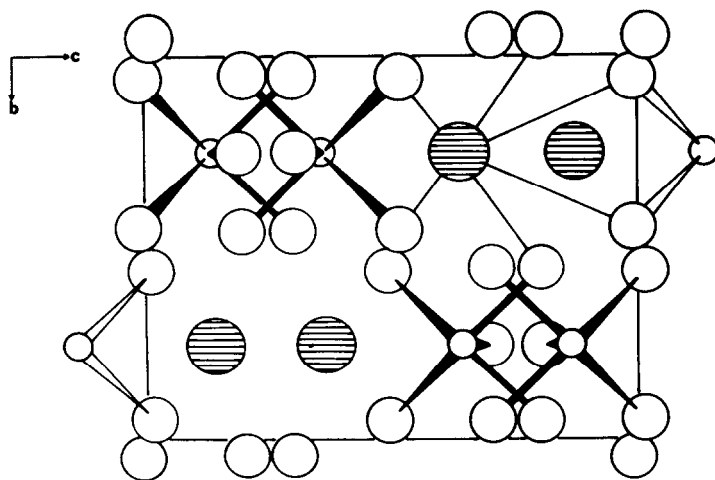


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (b, c).

Les valeurs caractéristiques des angles et distances interatomiques dans cette structure sont rassemblées dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Distances (Å) et angles (°) dans CsTeF<sub>5</sub>. (Ecart-types entre parenthèses).

Te - F <sub>3</sub>	1,81(2)	F <sub>1</sub> - Te - F <sub>1</sub>	86,4(7)
2 Te - F <sub>2</sub>	1,91(1)	2 F <sub>1</sub> - Te - F <sub>2</sub>	88,1(5)
2 Te - F <sub>1</sub>	1,95(1)	F <sub>2</sub> - Te - F <sub>2</sub>	90,3(7)
		2 F <sub>1</sub> - Te - F <sub>2</sub>	159,5(5)
		2 F <sub>1</sub> - Te - F <sub>3</sub>	79,3(5)
		2 F <sub>2</sub> - Te - F <sub>3</sub>	80,3(5)
2 Cs - F <sub>1</sub>	3,07(1)	F <sub>1</sub> - F <sub>1</sub>	2,67(1)
2 Cs - F <sub>2</sub>	3,17(1)	F <sub>1</sub> - F <sub>2</sub>	2,69(2)
2 Cs - F <sub>2</sub>	3,25(1)	F <sub>2</sub> - F <sub>2</sub>	2,71(3)
2 Cs - F <sub>1</sub>	3,26(2)	F <sub>2</sub> - F <sub>1</sub>	2,69(2)
2 Cs - F <sub>3</sub>	3,48(1)	2 F <sub>3</sub> - F <sub>1</sub>	2,40(2)
2 Cs - F <sub>2</sub>	3,60(1)	2 F <sub>3</sub> - F <sub>2</sub>	2,40(2)

Les atomes de tellure sont environnés par 5 atomes de fluor qui forment une pyramide dont la base est un trapèze pseudo-carré (angles F<sub>1</sub>-F<sub>2</sub>-F<sub>2</sub> de 89,6° et F<sub>2</sub>-F<sub>1</sub>-F<sub>1</sub> de 90,4° et longueurs F<sub>1</sub>-F<sub>1</sub> de 2,67 Å, F<sub>1</sub>-F<sub>2</sub> de 2,69 Å et F<sub>2</sub>-F<sub>2</sub> de 2,71 Å). Ce groupement a été schématisé sur la figure 3. Les 4 atomes de fluor F<sub>1</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> et F<sub>2</sub> formant cette base sont rigoureusement coplanaires (équation d'un de ces plans : 0,97 x + 0,26 y = 1,34) et l'atome de tellure, situé tout comme l'atome de fluor F<sub>3</sub> dans le plan de symétrie à la côte y = 0,25, est déplacé de 0,347 Å au dessous du plan de base de cette pyramide. Ce motif TeF<sub>5</sub> est donc de symétrie Cs.

Les liaisons équatoriales Te - F sont plus longues que la liaison axiale Te - F<sub>3</sub> (1,91 Å, 1,95 Å et 1,81 Å respectivement) et les angles F-Te-F sont tous inférieurs à 90° et 180°. Ces déformations s'expliquent par la présence de la paire électronique libre E et sont en accord avec la théorie des répulsions des paires électroniques des couches de valence [17].

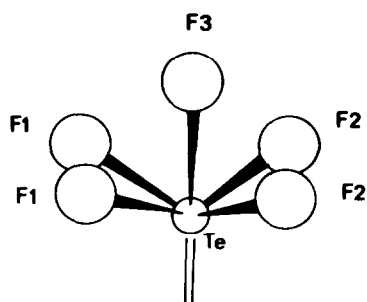


Fig. 3. Groupement  $\text{TeF}_5$ .

Les distances Te-F sont en bon accord avec celles rencontrées dans les composés fluorés ou oxyfluorés du tellure (IV) comme le montrent les valeurs rassemblées dans le tableau 4.

TABEAU 4

Longueurs moyennes ( $\text{\AA}$ ) des liaisons Te-F dans les fluorotellurites ou oxofluorotellurites.

Phase	Référence	Te - F <sub>ax.</sub>	Te - F <sub>eq.</sub>
$\text{TeF}_4$	[12]	1,80	2,03
$\text{KTeF}_5$	[13]	1,86	1,95
$\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$	[18]	—	1,97
$\text{CsTeF}_5$	ce travail	1,81	1,93

L'environnement du tellure dans cette structure est donc de type octaédrique déformé  $\text{TeF}_5\text{E}$  avec la paire libre E dirigée le long de l'axe de l'octaèdre (figure 3).

Des arrangements analogues  $\text{XF}_5\text{E}$  ont été rencontrés pour des composés isoélectroniques tels  $\text{Na}_2\text{SbF}_5$  [19],  $\text{K}_2\text{SbF}_5$  [13, 20],  $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$  [21],  $\text{KTeF}_5$  [13],  $\text{IF}_5$  [22],  $\text{XeF}_5^+$  [23] et  $\text{TeF}_4$  [12] et le tableau 5 rassemble les valeurs moyennes des longueurs X-F et des angles F-X-F qui permettent de les comparer.

TABLEAU 5

Distances moyennes ( $\text{\AA}$ ) et angles moyens ( $^\circ$ ) dans les ions ou molécules  $\text{XF}_5$  (X = Sb, Te, I, Xe).

	$\text{Na}_2\text{SbF}_5$ [18]	$\text{SbF}_5^{2-}$ $\text{K}_2\text{SbF}_5$ [13]	$(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ [20]	$\text{TeF}_4$ [12]	$\text{TeF}_5^-$ $\text{KTeF}_5$ [13]	$\text{CsTeF}_5$ (ce travail)	IF [22]	$\text{XeF}_5^+$ [23]
$\text{X-F}_{\text{ax.}}$ ( $^\circ$ )	2,01	2,00	1,92	1,80	1,86	1,81	1,82	1,81
$\text{X-F}_{\text{eq.}}$ ( $^\circ$ )	2,08	2,04	2,08	2,03	1,95	1,93	1,87	1,88
$\text{F}_{\text{ax.}} - \text{F}_{\text{eq.}}$	2,56		2,55	2,52	2,42	2,40	2,40	
$\text{F}_{\text{eq.}} - \text{F}_{\text{eq.}}$	2,87		2,89	2,85	2,71	2,69	2,62	
$\text{F}_{\text{ax.}} - \text{X} - \text{F}_{\text{eq.}}$	77,7	83,0	79,4	81,8	78,9	79,8	80,9	80,0
$\text{F}_{\text{eq.}} - \text{X} - \text{F}_{\text{eq.}}$	87,2		88,0	88,8	87,8	88,2	88,6	

Dans la structure de  $\text{CsTeF}_5$  les atomes de césium ont un environnement constitué par 10 atomes de fluor (si on se limite à des longueurs Cs-F inférieures à 3,60  $\text{\AA}$ ) qui forment un polyèdre complexe. Dans ces polyèdres les longueurs Cs-F sont voisines ou supérieures à la somme des rayons ioniques qui est de 3,11  $\text{\AA}$  selon R.D. Shannon [24].

#### SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN

L'étude infrarouge et Raman des groupements  $\text{TeF}_5^-$  a été effectuée par Greenwood, Sarma et Straughan [25] puis reprise et complétée par Christe, Curtis, Schack et Pilipovich [26] dans une étude générale sur les motifs  $\text{XF}_5^-$  (X = S, Se et Te). Le dénombrement des vibrations observées et les concordances i.r et Raman ont conduit ces différents auteurs à prédire pour le groupement  $\text{TeF}_5^-$  dans  $\text{CsTeF}_5$  la symétrie  $\text{C}_{4v}$ . Ceci constitue une contradiction avec la symétrie  $\text{C}_5$  mise en évidence par notre étude structurale et nous a conduit à reprendre cette étude entre 200 et 700  $\text{cm}^{-1}$  (\*).

Les spectres i.r et Raman sont représentés sur la figure 4.

Ces spectres peuvent être divisés arbitrairement en 3 parties :

- la région de la vibration de valence  $\text{Te-F}_{\text{axial}}$  entre 600 et 700  $\text{cm}^{-1}$ ,



- la région des vibrations de valence  $\text{Te-F}_{\text{équatorial}}$  entre 400 et  $600 \text{ cm}^{-1}$ ,
- la région des vibrations de déformation au dessous de  $350 \text{ cm}^{-1}$ .

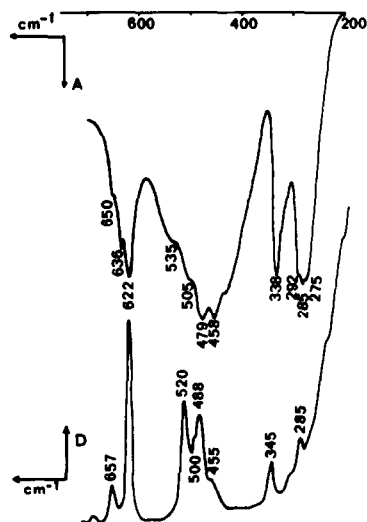


Fig. 4. Spectres infrarouge et Raman de  $\text{CsTeF}_5$ .

Pour les vibrations de valence  $\text{Te-F}_{\text{équatorial}}$  les raies les plus intenses en Raman à  $488$  et  $520 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations les plus symétriques  $\nu(\text{TeF}_4)$  en phase et hors de phase auxquelles correspondent les bandes à  $479$  et  $535 \text{ cm}^{-1}$  en i.r. Les deux vibrations de valence dégénérées non attribuées sont alors observées à  $455$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$  en Raman et  $458$  et  $505 \text{ cm}^{-1}$  en i.r.

Les vibrations de déformation peuvent être divisées en deux familles : celle mettant en jeu les 4 liaisons  $\text{Te-F}$  dans le plan équatorial auxquelles on attribue la bande large à  $285 \text{ cm}^{-1}$  et celle impliquant la déformation de la liaison  $\text{Te-F}$  axiale par rapport aux 4 liaisons  $\text{Te-F}$  équatoriales à  $338 \text{ cm}^{-1}$  à laquelle correspond la raie à  $345 \text{ cm}^{-1}$  en Raman.

Pour la vibration de valence  $\text{Te-F}_{\text{axial}}$  on observe deux bandes à  $622$  et  $650 \text{ cm}^{-1}$  auxquelles correspondent deux raies à  $622$  et  $657 \text{ cm}^{-1}$  alors

qu'une seule vibration est attendue. Ce dédoublement peut être expliqué soit par un couplage dans le cristal par rapport au centre de symétrie, soit par l'existence de modes complexes. Dans la première hypothèse les intensités i.r et Raman devraient être inversées [27] ce qui n'est pas le cas (figure 4). Le mode observé à  $650\text{ cm}^{-1}$  doit être alors attribué à la vibration complexe ( $\text{Te-F}_3, \text{Te-F}_1, \text{Te-F}_1$ ) et celui à  $622\text{ cm}^{-1}$  à la vibration ( $\text{Te-F}_3, \text{Te-F}_2, \text{Te-F}_2$ ). Ce phénomène a déjà été observé pour  $\text{SbF}_5^{2-}$  dans  $\text{Na}_2\text{SbF}_5$  [28].

La bande fine à  $636\text{ cm}^{-1}$  (figure 4) est vraisemblablement causée par un effet de cristal.

Dans l'ensemble on ne peut donc interpréter complètement ces spectres à l'aide du concept de vibration de groupe [29]. Cependant en faisant l'analyse des vibrations permises en infrarouge et Raman selon le concept du groupe de site (ici  $C_s$ ) et du groupe facteur (ici  $D_{2h}$ ) avec 4 motifs  $\text{TeF}_5$  par maille on rend compte de 20 vibrations actives en i.r et de 24 en Raman. Nous en décomptons au moins 11 dans la partie du spectre i.r que nous avons explorée et 13 dans la partie correspondante du spectre Raman (figure 4). Compte tenu des parties du spectres i.r plus lointaines qui n'ont pu être explorées et du fait que certaines vibrations permises sont de trop faible intensité pour être visibles on peut alors considérer qu'il existe un bon accord entre la théorie et les résultats de l'expérience.

Nous avons rassemblé ces résultats comparés à ceux des auteurs précédemment cités dans le tableau 6.

Leur ensemble confirme bien la symétrie  $C_s$  du groupement  $\text{TeF}_5$  et contredit de manière formelle les propositions faites par Greenwood et coll. [25] ainsi que Christie et coll. [26] sur l'existence d'une symétrie  $C_{4v}$  pour ce groupement dans  $\text{CsTeF}_5$ .

Le fort éclatement quadrupolaire observé pour le spectre Mössbauer du tellure IV dans  $\text{CsTeF}_5$  selon Gibb, Greatrex, Greenwood et Sarma [30] peut très bien s'expliquer par la symétrie  $C_s$  de  $\text{TeF}_5$  qui représente une forte déformation de l'édifice  $\text{TeF}_5\text{E}$  par rapport à la symétrie octaédrique des autres groupements halogénés  $\text{TeX}_6$ .

\* Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur G. MASCHERPA qui nous a permis d'obtenir les spectres i.r et Raman à l'aide des appareils PERKIN-ELMER 227 et PHO CODERG.

TABLEAU 6

Spectres infrarouge et Raman de CsTeF<sub>5</sub>.

Réf. [24]			Ce travail		
i.r.	Raman	Vibrations	i.r.	Raman	Vibrations
			650	657	$\nu(\text{Te-F}_3, \text{Te-F}_1, \text{Te-F}_1')$
618	611	$\nu(\text{Te-F}_{ax})$	622	622	$\nu(\text{Te-F}_3, \text{Te-F}_2, \text{Te-F}_2')$
			535	520	$\nu_s(\text{TeF}_4)$ en phase
[466 large]	504	$\nu_s(\text{TeF}_4)$ en phase	505	500	$\nu_{as}(\text{TeF}_4)$
...	[472 forte]	$\nu_s(\text{TeF}_4)$ hors de phase	479	488	$\nu_s(\text{TeF}_4)$ hors de phase
[466 large]	[472 forte]	$\nu_{as}(\text{TeF}_4)$	458	455	$\nu_{as}(\text{TeF}_4)$
336	338	$\delta(\text{F}_{ax}-\text{Te}-\text{F}_{eq})$	338	345	$\delta(\text{F}_{ax}-\text{Te}-\text{F}_{eq})$
			392		
283	282	$\delta_s(\text{TeF}_4)$ [ambrelle]	285	285	$(\text{Te-F}_{eq})$ dans le plan et hors du plan
			275		
...	231	$\delta_s(\text{TeF}_4)$ dans le plan			
164	...	$\delta_{as}(\text{TeF}_4)$ dans le plan			

1 Shigeru Syoyama, Kenji Osaki et Shigenori Kusanali, Nucl. Chem. Letters, 8 (1972) 181.

2 V. Paulat et B. Krebs, Angew. Chem., 88 (1976) 28.

3 I.D. Brown, Canadian Journal of Chemistry, 42 (1964) 2758.

4 A.K. Das et I.D. Brown, Canadian Journal of Chemistry, 47 (1969) 4288.

5 A.K. Das et I.D. Brown, Canadian Journal of Chemistry, 44 (1965) 939.

6 F. Dahan et O. Lefebvre - Soubeyran, Acta Cryst., B32 (1976) 2859.

7 F. Dahan et O. Lefebvre - Soubeyran, Acta Cryst., B32 (1976) 2863.

8 A.C. Hazell, Acta Chem. Scand., 20 (1966) 165.

- 9 M. Webster et P.H. Collins, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 588.
- 10 P.H. Collins et M. Webster, *Acta Cryst.*, B28 (1972) 1260.
- 11 B. Buss et B. Krebs, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2795.
- 12 A.J. Edwards et F.I. Hewaidy, *Inorg. Phys. Theor.*, (1968) 2977.
- 13 S.H. Mastin, R.R. Ryan et L.B. Asprey, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2100.
- 14 J.C. Jumas, F. Vermot-Gaud-Daniel et E. Philippot, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 282 (1976) 843.
- 15 P.A. Doyle et P.S. Turner, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 390.
- 16 Programmes adaptés au laboratoire, originaux : DATAP H pour corrections de L.P. et d'absorption (P. Coppens et W.C. Hamilton) : DRF pour les synthèses de Fourier tridimensionnelles (Zalkin) : LINEX pour les affinements par la méthode des moindres carrés à matrice complète tenant compte de l'extinction secondaire (P. Coppens et P. Becker) : DISTAN pour le calcul des distances et angles interatomiques (Zalkin).
- 17 R.J. Gillespie et R. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 11 (1957) 339.
- 18 J.C. Jumas, M. Maurin et E. Philippot, *Journal of Fluorine Chemistry*, 8 (1976) 329.
- 19 R. Fourcade, G. Mascherpa, E. Philippot et M. Maurin, *Rev. Chim. Minér.*, 11 (1974) 481.
- 20 A. Byström et K.A. Wilhelmi, *Arkiv. Kemi.*, 3 (1951) 461.
- 21 R.R. Ryan et D.T. Croner, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2322.
- 22 G.R. Jones, R.D. Durbank et N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2264.
- 23 N. Bartlett, F. Einstein, D.F. Stewart et J. Trotter, *J. Chem. Soc. (A)* (1967) 1190.
- 24 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.
- 25 N.N. Greenwood, A.C. Sarma et B.P. Straughan, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1446.
- 26 K.O. Christe, E.C. Curtis, C.J. Schack et D. Pilipovich, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1679.
- 27 B. Ducourant, J.C. Jumas, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Rev. Chim. Minér.* (à paraître).
- 28 R. Fourcade, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Montpellier, France 1975.
- 29 M.T. Forel, Thèse, Bordeaux 1962.
- 30 T.C. Gibb, R. Greatrex, N.N. Greenwood et A.C. Sarma, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 212.