

Syntheses, étude structurale par diffraction X, spectroscopies infrarouge et Mössbauer de $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

D. MASCHERPA-CORRAL ET B. DUCOURANT

Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques, UA 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex

ET S. ALBEROLA

Faculté de Pharmacie, 15, Avenue Charles Flahaut, 34060 Montpellier Cedex, France

Received February 5, 1988

The X-ray crystal structure of $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ is reported. It crystallizes in the orthorhombic space group $Pnma$ with $a = 10.560(5)$, $b = 12.803(4)$, $c = 11.806(4)$ Å, $Z = 8$, and a final $R = 0.034$. The antimony environment is that of a distorted dodecahedron SbF_3O_4E where E represents the nonbonding electron pair of Sb^{III} . For $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, infrared and antimony-121 Mössbauer spectra have been recorded; the data of the title compound and of other complexes are interpreted in terms of SbX_3E and $SbFX_6E$ distorted environments. In all cases the nonbonding electron pair is stereochemically active. © 1988 Academic Press, Inc.

Introduction

Le trifluorure d'antimoine est un bon accepteur d'ions fluorures. De nombreux fluoroantimonates III ont été étudiés au laboratoire par diffraction X, spectroscopie de vibration et spectroscopie Mössbauer. A partir d'une systématique, préconisée par Fourcade (1), tenant compte: des liaisons courtes, des liaisons longues selon Alcock (2) et de la paire électronique libre de Sb^{III} , il a été possible de rendre compte de la richesse remarquable des polyèdres de coordination de l'antimoine, depuis la bipyramide trigonale (AX_4E) jusqu'au prisme trigonal tricapé AX_3E . Les oxoanions donnent aussi des complexes avec le trifluorure d'antimoine tels les nitrates (3-5), les oxalates

(6, 7), les sulfates (8-10). Dans tous ces composés, la présence d'une paire électronique libre stéréoactive sur l'antimoine III et la coordination plus ou moins forte d'entités anioniques perturbées, placent l'atome d'antimoine dans un environnement déformé. Une étude des systèmes $SbF_3-M_2SeO_4$ ($M =$ alcalin) en solution sélective a permis d'isoler de nombreux composés d'addition et de décomposition aux stoechiométries diverses et inhabituelles tels:

$M_2SeO_4(SbF_3)_2H_2O$, $M_2SeO_4(SbF_3)_2$ et $MSbF_2SeO_4$ (11).

Nous présentons ici l'étude structurale par diffraction X, spectroscopie de vibration infrarouge et Mössbauer de $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

TABLEAU I
DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES
À $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

Mailles:	Orthorhombique <i>Pnma</i>
$a =$	10,560 Å (3)
$b =$	12,803 Å (3)
$c =$	11,806 Å (3)
$V =$	1596,167 Å ³
$Z =$	8
$M =$	408,91
Masse volumique à 20°C en g · cm ⁻³ :	$\rho_{exp.} = 3,390$ $\rho_{théor.} = 3,402$
Coefficient d'absorption linéaire (MoK α):	$\mu = 94,46 \text{ cm}^{-1}$
Largeur de balayage:	(1,20 + tg θ)°
Mode de balayage:	$\omega \frac{1}{2} \theta$
Limites de θ :	2° à 30°
Critère de réjection:	$\sigma(I)/I < 0,30$

Preparation

Le composé étudié a été préparé par dissolution simultanée de trifluorure d'antimoine et de séléniate de potassium en large excès dans une solution aqueuse d'acide sélénique à 10% suivie d'une évaporation lente de la solution à 20°C.

Ce protocole opératoire conduit à l'obtention de gros cristaux incolores de plusieurs millimètres de côtés. En dehors de la solution, ils prennent une légère coloration rose en surface.

Le composé isolé dans ces conditions $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ a été caractérisé par ses spectres de vibration et Mössbauer et par son diffractogramme de poudres X. La composition prévisible a été corroborée par analyse de l'antimoine, du sélénium et du potassium par spectrométrie d'absorption atomique.

Détermination et affinement de la structure

Une étude préliminaire par diffraction X sur poudre et sur un monocristal par la méthode de Weissenberg a permis de dé-

terminer les données cristallographiques de $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ rassemblées dans le Tableau I.

Le groupe d'espace (*Pnma*) a été établi, les paramètres de la maille affinés, le nombre de motifs par maille et la masse volumique déterminés. L'indexation du diffractogramme de poudres avec les intensités relatives observées est reportée dans le Tableau II jusqu'à la valeur $\theta = 20^\circ$ pour la radiation K α du cuivre.

Les intensités diffractées des différents plans hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD4 à température ambiante (20°C) avec la radiation K α_1 du molybdène jusqu'à une valeur de $\sin \theta/\lambda$ de 0,71 (monochromateur: lame de graphite). Les 1368 plans enregistrés satisfaisant le critère de sélection $\sigma(I)/I < 0,30$ ont été corrigés des facteurs de Lorentz et de polarisation. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle a permis de situer un atome d'antimoine en position générale 8d du groupe d'espace centrosymétrique *Pnma*. Tous les autres atomes ont pu être positionnés à l'aide de séries différence de Fourier successives. Les deux atomes de sélénium, quatre atomes d'oxygène ainsi que la molécule d'eau sont en position particulière 4c. A ce stade, la valeur du coefficient de fiabilité R est de 0,049 en tenant compte de l'agitation thermique isotrope de tous les atomes avec:

$$R = \frac{|\sum kF_o - |F_c||}{\sum kF_o} \quad k = \frac{\sum |F_c|}{\sum F_o}$$

Une dernière série d'affinement tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes abaisse la valeur de R à 0,034 pour les 1368 plans utilisés. Compte tenu des dimensions réduites du cristal et de son absence de forme géométrique bien définie, aucune correction d'absorption n'a pu être effectuée. On a alors un rapport nombre de plans sur nombre de paramètres affinés égal à 12. Tous les calculs ont été menés sur un

TABLEAU II
INDEXATION DU DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE
 $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{mes.}	Ir
0 1 1	8,6791	8,6648	43,20
1 1 1	6,7051	6,7015	62,65
2 0 0	5,2800	5,2727	12,00
1 0 2	5,1526	5,1214	12,00
2 1 0	4,8812	4,8701	8,40
1 1 2	4,7800	4,7511	14,40
2 2 0	4,0732	4,0733	6,00
1 2 2	4,0138	4,0151	100,00
0 3 1	4,0134		
2 1 2	3,7617	3,7634	20,40
0 1 3	3,7616		
1 0 3	3,6875	3,6626	15,60
1 1 3	3,5435	3,5172	18,00
3 0 1	3,3732	3,3656	10,80
2 3 0	3,3190	3,3236	40,80
1 3 2	3,2867	3,2875	38,40
3 1 1	3,2619	3,2569	15,60
0 4 0	3,2007	3,2063	67,20
2 1 3	3,0636	3,0153	48,00
3 1 2	2,9423	2,9283	52,80
2 3 2	2,8931	2,8840	27,60
0 4 2	2,8137	2,8184	4,80
1 3 3	2,7902	2,7842	19,20
2 4 0	2,7371	2,7443	6,00
1 4 2	2,7188	2,7264	26,40
3 3 1	2,6463	2,6496	13,20
3 0 3	2,6236	2,6121	4,80
0 5 0	2,5606	2,5614	7,20
2 3 3	2,5371	2,5334	14,40
4 0 2	2,4099	2,4074	3,50
4 1 2	2,3683	2,3779	2,50
1 3 4	2,3658	2,3587	2,50
1 0 5	2,3043	2,3074	2,50
2 5 0	2,3039		
1 1 5	2,2678	2,2673	2,50

microordinateur BFM 186 de Métrologie en utilisant des versions adaptées des programmes DATAP2, LINUS, DRF et DISTAN.¹

La liste des facteurs de structure calculés

¹ Les programmes DATAP écrits par P. Coppens, L. Literowitz, et P. Rabinowitch; DRF par A. Zalkin; LINUS par P. Coppens et W. C. Hamilton; et DISTAN par E. Zalkin ont été adaptés au B.F.M. 186 par B. Ducourant.

et observés est disponible au laboratoire. Nous avons rassemblé dans le Tableau III les coordonnées atomiques ainsi que les paramètres thermiques anisotropes pour chaque atome.

Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer de l'antimoine 121 ont été enregistrés en utilisant un système de vibreur Elscint connecté avec un analyseur multicanal Promeda. La source de Ba ¹²¹SnO₃ de 0,5 mCi utilisée a été fournie par N.E.N., elle est refroidie dans les mêmes conditions que l'échantillon à 4°K dans un cryostat à hélium liquide. Les échantillons contiennent 15 mg de Sb par cm² et tous les glissements chimiques sont mesurés par rapport à InSb. La gamme de vitesse a été périodiquement étalonnée en utilisant une source ⁵⁷Co et une feuille de fer standart. Au minimum, 10⁵ coups par canal replié ont été accumulés et les données ont été affinées en utilisant un programme de calcul décrit par Rubenbauer et Birchall (12) avec les procédures de calcul de transmission intégrale qui sont nécessaires pour affiner les spectres Mössbauer de ¹²¹Sb.

Les paramètres Mössbauer de K₂SeO₄SbF₃ · $\frac{1}{2}$ H₂O sont rassemblés dans le Tableau IV avec ceux de composés déjà étudiés au laboratoire (10, 16, 17) et présentant des environnements comparables pour Sb^{III}. Les valeurs mesurées expérimentalement pour le glissement chimique δ et l'éclatement quadrupolaire eQV_{zz} dans K₂SeO₄SbF₃ · $\frac{1}{2}$ H₂O sont nettement plus faibles en valeur absolue que celles relevées dans des composés présentant une géométrie type AX₆E (octaèdre monocapé 3.3.1) que l'on rencontre avec SbF₃ ou KSbClF₃ pour lesquels le glissement chimique est le plus négatif et l'éclatement quadrupolaire le plus important montrant un environnement différent.

Par contre, les valeurs des paramètres δ

TABLEAU III
PARAMETRES FINALS POUR $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

Atome	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb	0,24809(5)	0,39374(3)	0,12598(4)	0,024	0,013	0,018	0,001	0,003	0
Se(1)	0,8411 (1)	0,75	0,12022(9)	0,018	0,018	0,015	0	-0,002	0
Se(2)	0,0418 (1)	0,25	0,34243(9)	0,020	0,016	0,020	0	0,000	0
K(1)	0,3826 (2)	0,3932(1)	0,4398 (1)	0,021	0,019	0,018	0,003	-0,002	-0,002
K(2)	0,0322 (2)	0,5765(1)	0,3461 (2)	0,030	0,017	0,023	-0,004	-0,013	0,001
F(1)	0,3149 (5)	0,4854(4)	0,2464 (4)	0,039	0,022	0,023	-0,002	-0,016	-0,008
F(2)	0,1845 (4)	0,5035(3)	0,5211 (4)	0,021	0,015	0,024	-0,002	-0,001	-0,014
F(3)	0,0985 (5)	0,0149(4)	0,1395 (4)	0,022	0,018	0,029	-0,008	0,006	0,002
O(1)	0,8784 (6)	0,6451(4)	0,0445 (5)	0,027	0,023	0,018	0,013	0,000	-0,015
O(2)	0,4815 (6)	0,3549(4)	0,0961 (6)	0,034	0,021	0,033	0,001	-0,008	0,016
O(3)	0,5029 (9)	0,25	0,2943 (8)	0,033	0,028	0,019	0	0,024	0
O(4)	0,1946 (8)	0,25	0,3556 (9)	0,015	0,045	0,044	0	-0,013	0
O(5)	0,0788 (9)	0,25	0,7601 (7)	0,042	0,028	0,019	0	-0,042	0
O(6)	0,6908 (9)	0,75	0,1415 (9)	0,026	0,023	0,058	0	0,008	0
O(7)	0,8175 (9)	0,25	0,8942 (8)	0,040	0,033	0,025	0	-0,015	0

Note. Le facteur de température anisotrope est de la forme: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})]$.

et eQV_{zz} de K_2SbF_5 présentent une plus grande similitude surtout en ce qui concerne l'éclatement quadrupolaire montrant ainsi que l'antimoine III, possède la même coordination AX_5E , ce qui corrobore les résultats structuraux obtenus par diffraction X. Si l'on compare les valeurs du glissement chimique de $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (-4,65 mm/sec) et de $K_2SO_4SbF_3$ (-5,53 mm) qui sont deux composés pour lesquels l'environnement de l'atome d'antimoine III est identique avec un enchaînement anionique très comparable, on constate que pour

le composé sélénié, la densité d'électrons s sur l'antimoine est plus importante que pour l'homologue sulfate (puisque dans le cas de ^{121}Sb $\delta R/R$ est négatif). Ceci s'explique par l'allongement des deux liaisons Sb-O dans le cas du séléniate, 246 à 254 pm au lieu de 234 et 245 pm et une paire électronique libre moins stéréoactive.

Spectroscopie de vibration infrarouge

Le spectre de vibration infrarouge de $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ en suspension dans du

TABLEAU IV
DONNÉES MÖSSBAUER COMPARATIVES

Composés	δ (mm/sec)	eQV_{zz} (mm/sec)	Γ (mm/sec)	χ^2/d	Misfit (18)	Géométrie autour de Sb
SbF_3 (17)	-6,29	19,1		1,25	0,23	AX_5E
$KSbClF_3$ (17)	-5,78	19,2		1,90	0,38	AX_5E
$K_2SO_4SbF_3$ (10)	-5,53(2)	14,8(2)	1,41(4)	2,17	0,42	AX_5E déformé
$K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	-4,65(1)	14,3(1)	0,83(6)	2,24	0,08	AX_5E déformé
K_2SbF_5 (17)	-4,09	14,3		0,87	0,47	AX_5E
$InSb$ (16)	0,0	0,0	1,05	1,27	0,34	Référence

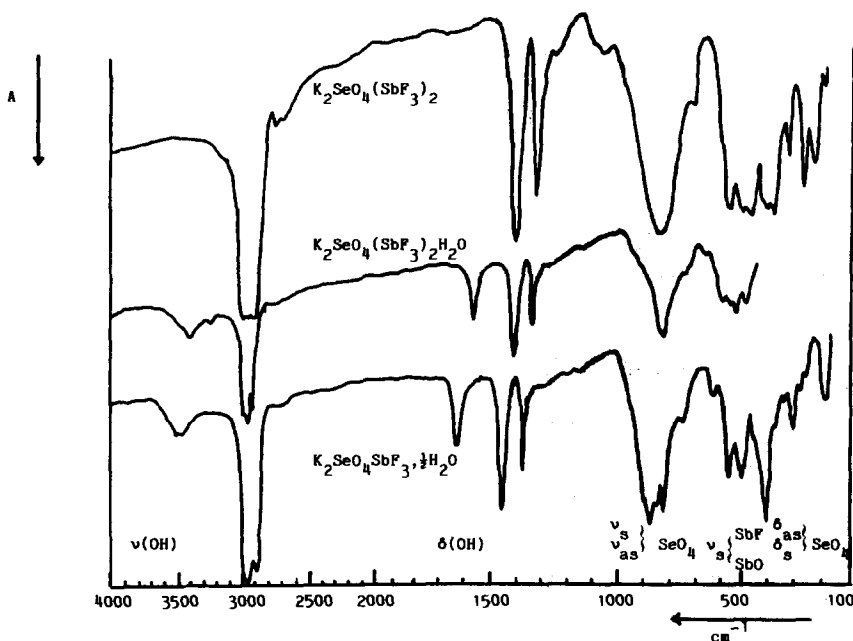


FIG. 1. Spectre de vibration infrarouge $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

nujol (Fig. 1) a été enregistré sur un spectromètre Perkin-Elmer 180 de 4000 à 200 cm^{-1} .

Nous avons également représenté ceux de $K_2SeO_4(SbF_3)_2$ et $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$ (11).

Les spectres des deux composés hydratés montrent l'existence des bandes dans la région 3300–3600 cm^{-1} caractéristiques des vibrations de valence d'une molécule d'eau peu liée, en accord avec les structures cristallines respectives, la vibration de déformation apparaît à 1620 cm^{-1} pour $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$ et 1640 cm^{-1} pour $K_2SeO_3(SbF_3)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

En ce qui concerne les vibrations des groupements SeO_4 , l'ion libre SeO_4^{2-} de symétrie T_d est caractérisé par quatre vibrations fondamentales, seules les vibrations antisymétriques sont actives en infrarouge; la perte de symétrie par coordination sur les atomes d'antimoine provoque toutes les levées de dégénérescence et l'apparition dans les spectres des vibrations symétri-

ques interdites dans une géométrie tétraédrique régulière dans les régions 930–700 cm^{-1} et 375–475 cm^{-1} . C'est avec $K_2SeO_4(SbF_3)_2$ que le groupement SeO_4 est le plus proche de l'ion libre alors que pour $K_2(SeO_4)(SbF_3) \cdot \frac{1}{2}H_2O$ plus découpé avec un dédoublement de raies peut être attribué au fait qu'il existe deux familles de groupements SeO_4 observés par diffraction X. L'effet de coordination sur les atomes d'antimoine peut aussi être analysé à partir des vibrations $Sb-F$ des entités SbF_3 et $Sb-O$ observées dans le domaine de fréquence de 200 à 600 cm^{-1} . L'environnement de l'antimoine peut être considéré comme un octaèdre déformé SbF_3O_2E , les deux distances $Sb-O$ sont longues et supérieures à 240 pm, il est alors possible de considérer l'entité SbF_3 , leurs modes de vibration sont tout à fait conformes à ce qui peut être attendu par des entités aussi déformées avec des spectres analogues à ceux déjà rencontrés pour $K_2SeO_4(SbF_3)_2$ et son hydrate. Les attributions sont indiqués dans la Figure 1.

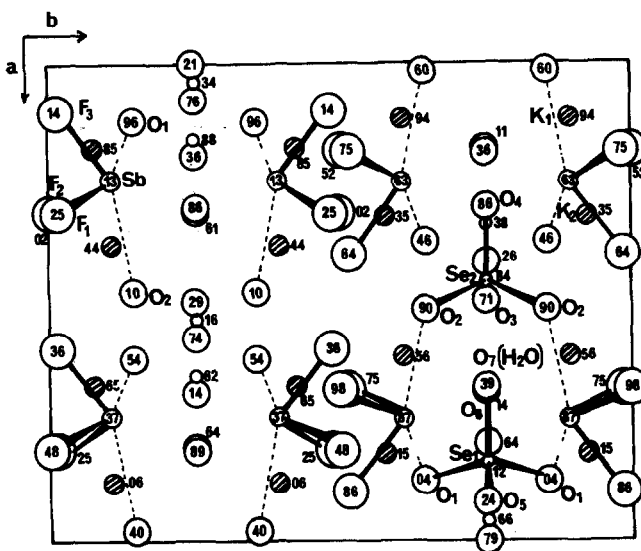


FIG. 2. Projection de la structure cristalline de $K_2SeO_4SbF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ sur le plan 0.0.1.

Description et discussion de la structure

Nous avons représenté sur la Figure 2 une projection de la structure sur le plan 0.0.1. Les motifs SbF_3 et SeO_4 sont nettement identifiables; s'il n'y a qu'une famille d'antimoine, on distingue par contre, deux familles de sélénium. Chaque atome d'antimoine est lié à deux groupements séléniates par l'intermédiaire des liaisons de pont $Sb-O-Se$ assez faibles ($Sb-O = 246,6$ et $253,9$ pm). L'ensemble des deux groupements SbF_3 et $2SeO_4$ ainsi liés, constitue un cycle formé de quatre motifs rappelant le tétramère cyclique $[Sb_4F_{16}]^{4-}$ que nous avons mis en évidence dans $KSbF_4$ (13).

Si l'on étudie la coordination de l'antimoine III, on retrouve une géométrie octaédrique de type AX_3Y_2E dans la systématique de Gillespie avec trois liaisons courtes $Sb-F$ ($197,4-197,1$ et $194,2$ pm) et deux liaisons longues de pont $Sb-O$ ($246,6$ et $253,9$ pm) plus la paire électronique libre de l'antimoine III occupant la position octaédrique vacante dirigée vers l'intérieur du cycle. Cet environnement de type AX_3Y_2E (Fig. 3) a déjà été mis en évidence par l'un

d'entre nous dans $K_2SO_4SbF_3$ (10) mais les enchaînements SO_4 et SbF_3 adoptaient alors une configuration en chaîne hélicoïdale.

Une autre description de cette géométrie octaédrique déformée peut être décrite en complétant le motif SbF_3O_2E avec deux atomes d'oxygène supplémentaires $O(3)$ et $O(4)$ à 331 et 332 pm. Ces interactions sont certes faibles mais significatives car bien inférieures à la somme des rayons de van der

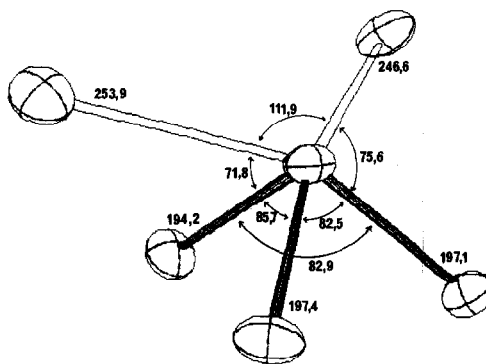
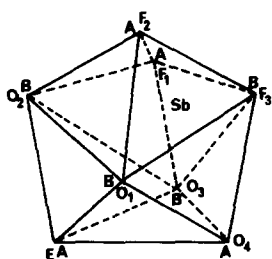


FIG. 3. Représentation de l'environnement de type AX_3Y_2E .

FIG. 4. Schématisation du dodécaèdre $\text{SbF}_3\text{O}_4\text{E}$.

Waals des atomes Sb et O ($222 + 140 = 362$ pm). La géométrie de l'ensemble suggère la position de la paire électronique libre E dans la huitième direction d'un dodécaèdre $\text{SbF}_3\text{O}_4\text{E}$ déformé (Fig. 4). Cette géométrie correspondrait à l'hybridation sp^3d^4 dans laquelle l'orbitale $dx^2 - y^2$ n'intervient pas (14). Elle est alors susceptible de provoquer des recouvrements π (15) avec les seuls atomes situés en position B. Effectivement la distance $\text{Sb}-\text{F}(3)$ est la plus courte des trois liaisons $\text{Sb}-\text{F}$.

En ce qui concerne la géométrie des deux motifs SeO_4^{2-} , les atomes de sélénium sont situés dans le plan de symétrie des tétramères, les séléniates sont moins déformés que leurs homologues sulfates (10), surtout pour les motifs $\text{Se}(2)$ avec quatre distances $\text{Se}-\text{O}$ comprises entre 162 et 166 pm et des angles $\text{O}-\text{Se}-\text{O}$ très proches de 109° , tout à fait comparables à ce qui est observé dans les séléniates alcalins eux-même.

La cohésion entre les cycles anioniques est amenée essentiellement par deux familles de cations potassium dans des environnements déformés de huit atomes d'oxygène et de fluor avec des longueurs de liaison comprises entre 270 et 288 pm pour $\text{K}(1)$ et 270 et 300 pour $\text{K}(2)$.

La molécule d'eau très peu liée, et seulement avec les ions $\text{K}^+(1)$, est logée dans les cavités des cycles. L'atome d'oxygène est situé dans le plan de symétrie des tétramères.

Les principales distances et les princi-

TABLEAU V
DISTANCES (EN Å) ET ANGLES (EN $^\circ$) RELATIFS À
 $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{SbF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

$\text{Sb}-\text{F}(1)$	1,974(5)	$\text{F}(1)-\text{Sb}-\text{F}(2)$	85,7(2)
$\text{Sb}-\text{F}(2)$	1,971(5)	$\text{F}(1)-\text{Sb}-\text{F}(3)$	82,8(2)
$\text{Sb}-\text{F}(3)$	1,942(4)	$\text{F}(2)-\text{Sb}-\text{F}(3)$	86,8(2)
$\text{Sb}-\text{O}(1)$	2,466(6)	$\text{F}(1)-\text{Sb}-\text{O}(2)$	82,5(2)
$\text{Sb}-\text{O}(2)$	2,539(6)	$\text{F}(2)-\text{Sb}-\text{O}(1)$	79,4(2)
		$\text{F}(2)-\text{Sb}-\text{O}(2)$	71,8(2)
		$\text{F}(3)-\text{Sb}-\text{O}(1)$	75,6(2)
		$\text{O}(1)-\text{Sb}-\text{O}(2)$	111,9(2)
$\text{Se}(1)-\text{O}(1)$	1,661(5)	$\text{O}(1)-\text{Se}(1)-\text{O}'(1)$	107,9(4)
$\text{Se}(1)-\text{O}'(1)$	1,661(5)	$\text{O}(1)-\text{Se}(1)-\text{O}(5)$	109,9(4)
$\text{Se}(1)-\text{O}(6)$	1,607(1)	$\text{O}'(1)-\text{Se}(1)-\text{O}(5)$	109,9(4)
$\text{Se}(1)-\text{O}(5)$	1,647(1)	$\text{O}(1)-\text{Se}(1)-\text{O}(6)$	108,6(4)
		$\text{O}'(1)-\text{Se}(1)-\text{O}(6)$	108,6(4)
		$\text{O}(5)-\text{Se}(1)-\text{O}(6)$	111,9(1)
$\text{Se}(2)-\text{O}(2)$	1,654(7)	$\text{O}(2)-\text{Se}(2)-\text{O}'(2)$	108,6(5)
$\text{Se}(2)-\text{O}'(2)$	1,654(7)	$\text{O}(2)-\text{Se}(2)-\text{O}(3)$	109,3(4)
$\text{Se}(2)-\text{O}(3)$	1,666(1)	$\text{O}'(2)-\text{Se}(2)-\text{O}(3)$	109,3(4)
$\text{Se}(2)-\text{O}(4)$	1,621(1)	$\text{O}(2)-\text{Se}(2)-\text{O}(4)$	109,9(4)
		$\text{O}'(2)-\text{Se}(2)-\text{O}(4)$	109,9(4)
		$\text{O}(3)-\text{Se}(2)-\text{O}(4)$	109,7(1)

paux angles de liaison sont rassemblés dans le Tableau V.

Conclusion

Dans ce complexe, nous avons pu mettre en évidence un environnement $\text{AX}_3\text{Y}_4\text{E}$ (dodécaèdre) distordu pour l'antimoine III avec cependant un caractère octaédrique de type $\text{AX}_3\text{Y}_2\text{E}$ marqué, ce que confirme la spectroscopie Mössbauer. La déformation des ions séléniates est très faible et la molécule d'eau peu liée comme le montre la spectroscopie de vibration infrarouge.

References

1. R. FOURCADE, Thèse d'Etat n° 11726, Montpellier (1975).
2. N. W. ALCOCK, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1 (1972).
3. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, D. MASCHERPA-CORRAL, ET R. FOURCADE, *J. Fluorine Chem.* **17**, 215 (1981).
4. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, D. MAS-

- CHERPA-CORRAL, ET R. FOURCADE, *J. Fluorine Chem.* **17**, 305 (1981).
5. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, ET R. FOURCADE, *J. Solid State Chem.* **50**, 79 (1983).
 6. D. COUDREAU-DUCOURANT, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **476**, 229 (1981).
 7. P. ESCANDE, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **465**, 34 (1980).
 8. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, B. BONNET, ET R. FOURCADE, *J. Solid State Chem.* **36**, 183 (1981).
 9. B. BONNET, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Miner.* **17**, 88 (1980).
 10. T. BIRCHALL, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2313 (1982).
 11. D. MASCHERPA-CORRAL, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *J. Solid State Chem.* **63**, 52 (1986).
 12. K. RUEBENBAUER ET T. BIRCHALL, *Hyperfine Interact.* **7**, 125 (1979).
 13. N. HABIBI, B. DUCOURANT, B. BONNET, ET R. FOURCADE, *J. Fluorine Chem.* **12**, 63 (1978).
 14. G. E. KIMBALL, *J. Chem. Phys.* **8**, 188 (1940).
 15. S. U. LIPPARD, *Progr. Inorg. Chem.* **8**, 109 (1967).
 16. T. BIRCHALL ET B. DUCOURANT, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 131 (1979).
 17. J. G. BALLARD, T. BIRCHALL, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2409 (1976).
 18. L. S. RUBY, "Mössbauer effect methodology," (I. J. Gruverman et C. W. Seidel, Eds.), Vol. 8, p. 263, Plenum, New York, 1973.