

Mise en évidence de l'entité $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ dans un composé d'addition moléculaire avec l'urée étude structurale de $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2\cdot\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$

M. BOURGAULT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA

Laboratoire de Chimie Minérale D, Acides Minéraux LA n°79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

Received January 25, 1980; in revised form May 16, 1980

La détermination de la structure du composé $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2\cdot\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ révèle l'existence de groupements associés urée- $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ qui met en évidence l'entité $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ jusqu'alors inédite. La résolution structurale a été effectuée sur monocristal par diffraction des rayons X, la valeur finale de R est de 0,046. L'oxyfluorure présente l'atome d'oxygène en situation de pont $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ symétrique et court, deux atomes de fluor étant situés en position *trans* par rapport au pont $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ sur chaque atome d'antimoine. La force de la liaison de pont est attribuée à un recouvrement $p\pi d\pi$.

The X-ray structure determination of $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2\cdot\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ shows the existence of linked units urea- $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ which show the $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ entity, not yet known. Crystal structure was solved with a single-crystal X-ray diffraction study (the final R value is 0.046). The $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ unit is composed of a symmetric and short $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ bridge, and of four fluorine atoms, two being bonded to each antimony atom and situated in *trans* position relative to the $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ bridge. The bridge bond strength is assigned to a $p\pi d\pi$ overlap.

Introduction

Les propriétés acide de Lewis du trifluorure d'antimoine sont bien connues et nous avons étudié au laboratoire les conséquences structurales découlant du dualisme propriété acide et présence d'une paire électronique libre stéréoactive sur la couche de valence de l'antimoine ((1) et références citées).

Le comportement acide de SbF_3 vis-à-vis de ligands organiques, neutres ou chargés, est mal connu malgré l'usage de SbF_3 dans les processus industriels tels que la polymérisation des polytéréphtalates d'éthylène (2). Afin de combler cette lacune nous avons entrepris l'étude d'une série de com-

posés inédits dans les systèmes $\text{SbF}_3-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (3); $\text{SbF}_3-(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (4, 5) et $\text{SbF}_3-M_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M =$ alcalin) (6 à 8). Nous présentons ici la structure cristalline de $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2\cdot\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ isolé dans le système $\text{SbF}_3-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Dans ce système, l'existence d'interactions entre la paire électronique libre de Sb^{III} (nommée E en accord avec la terminologie de Gillespie (9)) et la paire π de la liaison $\text{C}=\text{O}$ s'accompagne de la formation d'oxyfluorure.

Données expérimentales

L'étude du système $\text{SbF}_3,(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ a été conduite à partir des mélanges obtenus

TABLEAU I
 DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2, \text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$

Maille monoclinique avec	$a = 19,98(1) \text{ \AA}$ $b = 8,152(3) \text{ \AA}$ $c = 15,089(7) \text{ \AA}$ $\beta = 122,32(3)^\circ$ $V = 2077,21 \text{ \AA}^3$ $Z = 8$
Masse molaire	$M = 455,5$
Masse volumique en g/cm^3 à 20°C	$\rho_{\text{calc}} = 2,91$ $\rho_{\text{exp}} = 2,90$
Groupe d'espace	$C2/c$ ou Cc
Positions équivalentes générales	$\pm (x, y, z) (a) (e); \pm (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) (f) (c);$ $\pm (\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z) (g) (b); \pm (x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z) (h) (d)$
Forme des cristaux	Losanges incolores
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 53,18 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$, $\text{MoK}\alpha$)

Note. Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

par dissolution simultanée de SbF_3 et d'urée dans une solution à 20% de HF dans H_2O puis évaporation à 20°C du solvant. Des échantillons dont les compositions molaires varient de 5% en 5% ont été pré-

parés; le solide résiduel est alors analysé par diffractométrie de poudres aux rayons X.

Deux composés ont été isolés: $(\text{NH}_2)_2\text{CO}, \text{SbF}_3$ qui a fait l'objet d'une

 TABLEAU II
 INDEXATION DU DIAGRAMME DE RAYONS X SUR POUDRES DE $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2, \text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$

$h \ k \ l$	d_{calc}	d_{obs}	I	$h \ k \ l$	d_{calc}	d_{obs}	I
2 0 0	8,442	8,466	tf	3 1 1	3,844	3,85	tf
1 1 0	7,341	7,369	F	-2 2 1	3,768	3,77	tf
-2 0 2	7,300			2 2 0	3,671	3,671	m
-1 1 1	7,118	7,155	F	-4 0 4	3,650	3,65	m
0 0 2	6,376	6,39	F	-2 2 2	3,559	3,56	tf
1 1 1	5,805	5,81	f	-5 1 3	3,459	3,46	m
-1 1 2	5,486	5,495	f	-5 1 1	3,449	3,42	f
-3 1 1	5,139	5,15	f	0 2 2	3,434		
-4 0 2	4,939	4,94	m	-3 1 4	3,421		
-3 1 2	4,914			1 1 3	3,356	3,356	m
3 1 0	4,632	4,638	tf	-6 0 2	3,310	3,31	tf
1 1 2	4,340	4,34	f	0 0 4	3,189	3,19	F
4 0 0	4,221	4,227	f	3 1 2	3,146	3,14	f
-3 1 3	4,179			-4 2 2	3,144	3,135	f
2 0 2	4,135	4,137	f	-5 1 4	3,130	3,13	f
-1 1 3	4,117			-4 2 1	3,120	3,12	f
0 2 0	4,076	4,11	tf	-6 0 4	3,079	3,08	tf
0 2 1	3,882	3,88	m	-4 2 3	2,987	2,99	tf

étude structurale (3) et $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2$, $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ qui cristallise dans les milieux riches en urée. C'est toujours le composé d'addition 1-1 qui est isolé dans le domaine des faibles concentrations en urée, jusqu'à 50% où il apparaît alors seul.

Le composé $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2$, $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ a fait l'objet d'une étude préliminaire à l'aide d'une chambre de Weisseberg; les données radiocristallographiques sont rassemblées dans le Tableau I. L'indexation des principales raies du diffractogramme de poudres est donnée dans le Tableau II.

Détermination et affinement de la structure

Les intensités des différents plans de diffraction hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre NONIUS CAD 4 pour la radiation $K\alpha_1$ du molybdène jusqu'à une valeur de $\sin \theta/\lambda = 0,71$. La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de situer les deux atomes lourds du composé: Sb(1) et Sb(2); trois affinements tenant compte de la contribution de ces deux atomes ainsi que de leur agitation thermi-

que isotrope donne une valeur de facteur R de 0,23 avec

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

Des séries différences de Fourier nous ont alors permis de situer les deux atomes de carbone, les quatre atomes d'azote ainsi que les deux atomes d'oxygène des molécules d'urée. A ce stade, cinq pics représentatifs des quatre atomes de fluor et de l'atome d'oxygène de l'oxyfluorure restent à attribuer. Des essais successifs sur l'attribution des pics aux atomes de fluor et à l'oxygène conduisent tous, après affinement, à $R = 0,082$ mais à un facteur d'agitation thermique de l'oxygène élevé et à un facteur très faible, voire négatif, pour le fluor situé alors en pont entre les deux atomes d'antimoine; la solution pour laquelle c'est l'atome d'oxygène qui est en situation de pont conduit par contre à des facteurs d'agitation thermique isotrope homogènes. Des considérations sur les distances de liaison qui seront faites lors de la discussion confirment cette hypothèse. Vues la faible valeur du coefficient d'absorption ($\mu = 53,18 \text{ cm}^{-1}$) et la forme

TABLEAU III
PARAMÈTRES FINAUX RELATIFS À $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2$, $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$

Atomes	x/a	y/b	z/c	β (Å^2)	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$\text{Sb}_{(1)}$	0,17936(4)	0,29998(9)	0,34455(6)	1,64(3)	0,0036	0,0164	0,0246	0,0011	0,0129	-0,0018
$\text{Sb}_{(2)}$	0,99721(4)	0,40868(9)	0,12234(6)	1,63(3)	0,0043	0,0168	0,0210	0,0007	0,0122	0,0059
$\text{F}_{(1)}$	0,1275(4)	0,8870(9)	0,8699(6)	2,7(2)	0,007	0,0245	0,046	0,0064	0,039	-0,014
$\text{F}_{(2)}$	0,1961(4)	0,6147(8)	0,9756(6)	2,5(2)	0,0066	0,029	0,024	-0,005	0,014	0,0076
$\text{F}_{(3)}$	0,4709(5)	0,8607(9)	0,6277(7)	2,8(2)	0,010	0,014	0,056	-0,009	0,046	-0,021
$\text{F}_{(4)}$	0,0748(4)	0,497(1)	0,5958(6)	2,6(2)	0,0064	0,041	0,038	-0,0015	0,038	-0,022
$\text{O}_{(1)}$	0,0763(5)	0,5898(9)	0,7740(6)	1,5(2)	0,0041	0,019	0,020	-0,006	0,008	0,001
$\text{O}_{(2)}$	0,0858(5)	0,171(1)	0,1443(8)	2,5(2)	0,0068	0,016	0,047	-0,006	0,037	-0,014
$\text{O}_{(3)}$	0,2366(6)	0,559(1)	0,3469(8)	2,9(2)	0,0062	0,021	0,062	-0,011	0,039	0,012
$\text{N}_{(1)}$	0,333(1)	0,744(1)	0,632(1)	3,1(3)	0,0091	0,025	0,055	0,006	0,048	0,005
$\text{N}_{(2)}$	0,117(1)	0,091(1)	0,633(1)	2,9(3)	0,0098	0,031	0,044	-0,024	0,055	-0,006
$\text{N}_{(3)}$	0,996(1)	0,964(2)	0,371(1)	3,6(3)	0,0084	0,034	0,066	0,010	0,065	0,003
$\text{N}_{(4)}$	0,212(1)	0,312(1)	0,115(1)	2,9(3)	0,0084	0,030	0,058	0,022	0,048	0,011
$\text{C}_{(1)}$	0,270(1)	0,205(2)	0,133(1)	1,7(3)	0,0051	0,027	0,025	0,003	0,026	-0,007
$\text{C}_{(2)}$	0,069(1)	0,981(2)	0,636(1)	2,0(3)	0,0067	0,019	0,023	0,010	0,011	0,003

Note. Le facteur de température anisotrope est de la forme: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})]$. Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

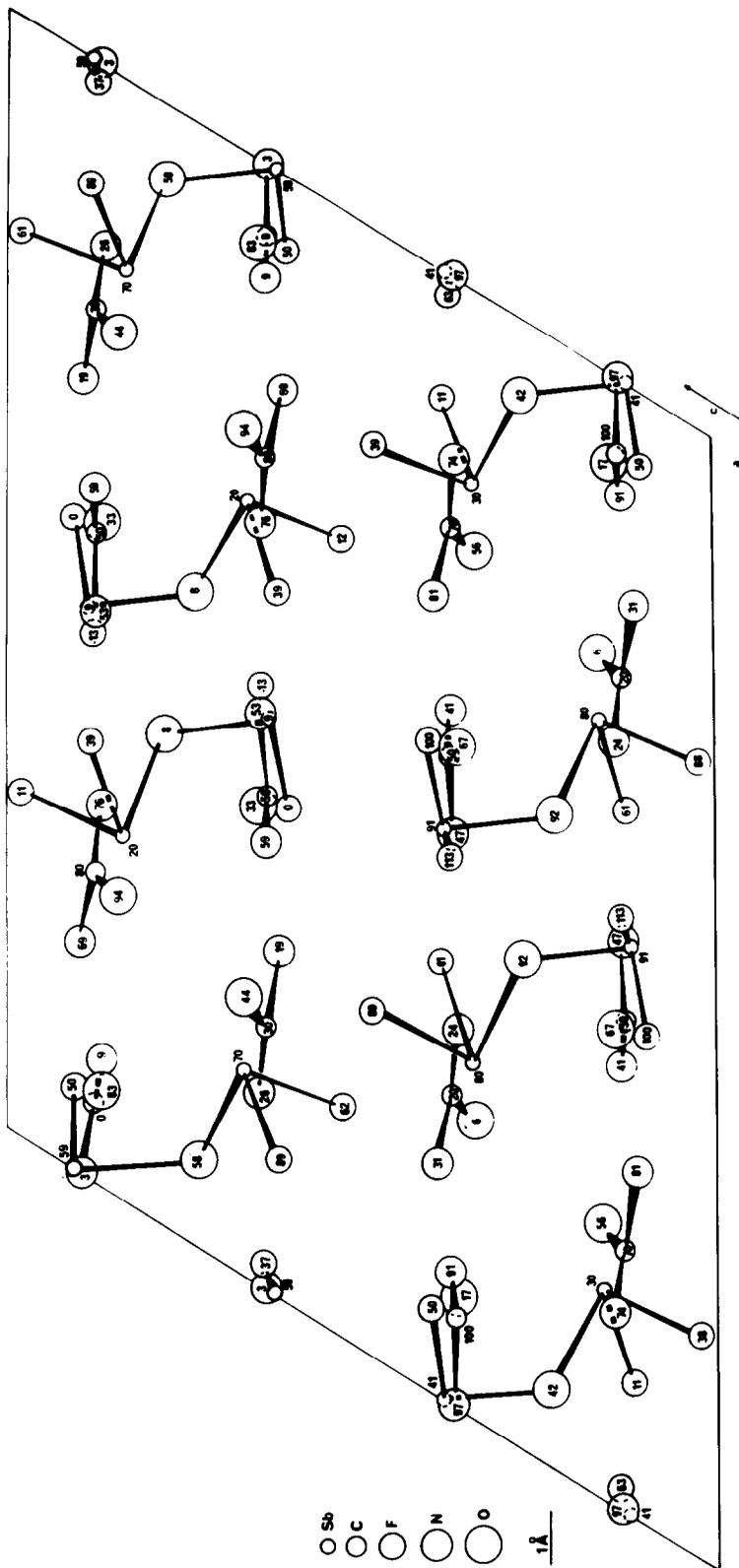


FIG. 1. Projection de la structure de $[(\text{NH}_4)_3\text{CO}]_2\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ sur le plan (a,c) . (Les cotes des atomes sont à multiplier par 10^{-2} .)

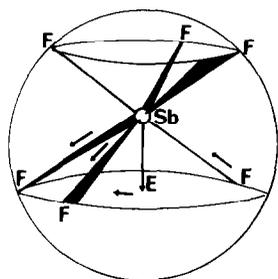


FIG. 2. Mécanisme d'évolution de la coordination 7 (AX_6E) à la coordination 5 (AX_4E).

quelconque du cristal (éclat d'un losange) nous n'avons pas effectué de corrections géométriques d'absorption. Une série de trois affinements tenant compte de la contribution de tous les atomes et de leur agitation thermique anisotrope conduit à un facteur $R = 0,046$ pour les 1938 plans non nuls utilisés. Nous avons rassemblé dans le Tableau III les coordonnées atomiques portées en fraction de maille et les paramètres thermiques isotropes et anisotropes. Nous avons utilisés les facteurs de diffusion de Doyle et Turner (10). Les calculs ont été effectué sur un ordinateur IBM 360/65 à l'aide d'un ensemble de programmes adaptés (11).

Description et discussion de la structure

Nous avons représenté sur la Fig. 1 une projection de la structure sur le plan (a, c) seules les liaisons courtes sont représentées. On distingue les molécules d'urée

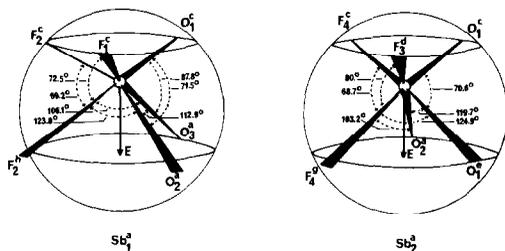


FIG. 3. Environnement de Sb(1) et Sb(2) dans $[(NH_2)_2CO]_2 \cdot Sb_2F_4O$.

grossièrement parallèles à l'axe b et des entités Sb_2F_4O . Nous avons montré (1) que la stéréochimie de Sb^{III} ne pouvait être comprise qu'en tenant compte de l'ensemble des liaisons courtes et longues ou secondaires autour de l'antimoine, de la paire électronique libre et de son influence sur l'ensemble des liaisons courtes et longues. En utilisant cette méthode il apparaît que les deux atomes d'antimoine Sb(1) et Sb(2) sont environnés par deux atomes de fluor et l'atome O(1) reliés par des liaisons courtes et trois atomes F(4) O(1) O(2) ou F(2) O(3) O(2) reliés par des liai-

TABLEAU IV
PRINCIPALES DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) DANS
 $[(NH_2)_2CO]_2 \cdot Sb_2F_4O$

Environnement des deux atomes d'antimoine cristallographiquement indépendants			
$Sb_{(1)}^a-F_{(2)}^c$	1,948(8)	$Sb_{(2)}^a-F_{(4)}^c$	1,958(7)
$Sb_{(1)}^a-O_{(1)}^d$	1,958(8)	$Sb_{(2)}^a-F_{(3)}^d$	1,965(8)
$Sb_{(1)}^a-F_{(1)}^c$	1,991(7)	$Sb_{(2)}^a-O_{(1)}^d$	1,969(8)
$Sb_{(1)}^a-O_{(3)}^a$	2,393(9)	$Sb_{(2)}^a-O_{(2)}^a$	2,526(8)
$Sb_{(1)}^a-O_{(2)}^a$	2,77(1)	$Sb_{(2)}^a-O_{(1)}^d$	2,654(8)
$Sb_{(1)}^a-F_{(2)}^h$	2,94(1)	$Sb_{(2)}^a-F_{(4)}^c$	2,891(8)
$F_{(2)}^c-Sb_{(1)}^a-O_{(1)}^d$	87,0(3)	$F_{(4)}^c-Sb_{(2)}^a-F_{(3)}^d$	83,8(4)
$F_{(2)}^c-Sb_{(1)}^a-F_{(1)}^c$	84,5(3)	$F_{(4)}^c-Sb_{(2)}^a-O_{(1)}^d$	90,3(3)
$F_{(2)}^c-Sb_{(1)}^a-O_{(3)}^a$	81,3(4)	$F_{(4)}^c-Sb_{(2)}^a-O_{(2)}^a$	75,5(3)
$F_{(2)}^c-Sb_{(1)}^a-O_{(2)}^a$	153,1(3)	$F_{(4)}^c-Sb_{(2)}^a-O_{(1)}^d$	150,3(3)
$F_{(2)}^c-Sb_{(1)}^a-F_{(2)}^h$	69,2(3)	$F_{(4)}^c-Sb_{(2)}^a-F_{(4)}^c$	68,7(3)
$O_{(1)}^d-Sb_{(1)}^a-F_{(1)}^c$	87,2(3)	$F_{(3)}^d-Sb_{(2)}^a-O_{(1)}^d$	90,8(3)
$O_{(1)}^d-Sb_{(1)}^a-O_{(3)}^a$	87,8(3)	$F_{(3)}^d-Sb_{(2)}^a-O_{(2)}^a$	155,9(3)
$O_{(1)}^d-Sb_{(1)}^a-O_{(2)}^a$	71,5(3)	$F_{(3)}^d-Sb_{(2)}^a-O_{(1)}^d$	74,2(3)
$O_{(1)}^d-Sb_{(1)}^a-F_{(2)}^h$	149,6(3)	$F_{(3)}^d-Sb_{(2)}^a-F_{(4)}^c$	80,0(3)
$F_{(1)}^c-Sb_{(1)}^a-O_{(3)}^a$	165,1(3)	$O_{(1)}^d-Sb_{(2)}^a-O_{(2)}^a$	77,3(3)
$F_{(1)}^c-Sb_{(1)}^a-O_{(2)}^a$	78,6(3)	$O_{(1)}^d-Sb_{(2)}^a-O_{(1)}^d$	70,6(4)
$F_{(1)}^c-Sb_{(1)}^a-F_{(2)}^h$	72,5(3)	$O_{(1)}^d-Sb_{(2)}^a-F_{(4)}^c$	157,7(3)
$O_{(3)}^a-Sb_{(1)}^a-O_{(2)}^a$	112,9(3)	$O_{(2)}^a-Sb_{(2)}^a-O_{(1)}^d$	119,7(3)
$O_{(3)}^a-Sb_{(1)}^a-F_{(2)}^h$	106,1(3)	$O_{(2)}^a-Sb_{(2)}^a-F_{(4)}^c$	103,2(3)
$O_{(2)}^a-Sb_{(1)}^a-F_{(2)}^h$	123,8(2)	$O_{(1)}^d-Sb_{(2)}^a-F_{(4)}^c$	124,9(2)

Note. Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

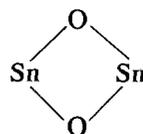
sons longues. L'ensemble constitue un octaèdre monocapé déformé 3.3.1, la paire électronique libre E étant située entre les trois liaisons longues. Par rapport à l'octaèdre monocapé idéal observé dans SbF_3 (12), la déformation s'inscrit dans le mécanisme d'évolution coordination 7 (6 liaisons + E) coordination 5 type AX_4E que nous avons mis en évidence (1) et que nous rappelons dans la Fig. 2; ce caractère est plus fort pour Sb(1) que pour Sb(2) comme nous pouvons le voir sur la Fig. 3 et sur le Tableau IV où nous avons reporté les principales distances Sb-F; Sb-O ainsi que les angles F-Sb-F, F-Sb-O et O-Sb-O.

La cohésion de la structure est assurée par ces liaisons secondaires et par des liaisons hydrogènes faibles $\text{NH} \dots \text{F}$ identiques à celles observées dans $(\text{NH}_2)_2\text{CS}, \text{SbF}_3$ (5).

La géométrie des molécules d'urée appelle peu de commentaires, nous avons rassemblé dans le Tableau V les distances C-O, C-N et angles O-C-N et N-C-N, ils sont comparés avec les valeurs observées dans l'urée (13) et dans le complexe $(\text{NH}_2)_2\text{CO}, \text{SbF}_3$ (3); comme dans ce dernier composé, la complexation faible sur Sb n'a pas d'effet notable sur la double liaison C=O de l'urée.

L'aspect le plus intéressant de cette détermination structurale réside dans la mise en évidence de l'oxyfluorure, à notre connaissance inédit, $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ que nous avons schématisé dans la Fig. 4.

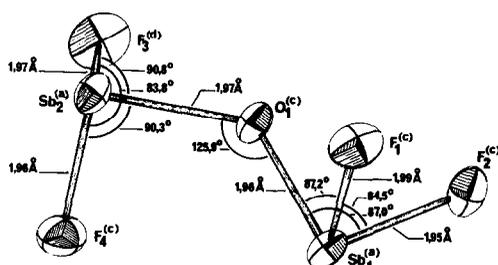
Cet oxyfluorure se compose de deux entités SbF_2 reliées par un pont Sb-O-Sb court et symétrique. La comparaison avec l'anion Sb_2F_7^- de CsSb_2F_7 (14) dans lequel le pont Sb-F-Sb est également symétrique est éloquente, en effet dans ce dernier les distances Sb-F du pont (2,24 Å) sont nettement plus longues que dans Sb-O-Sb. Cette remarque confirme l'hypothèse que nous avons émise lors de la détermination structurale à l'aide des valeurs des facteurs d'agitation thermique. La liaison de pont est très courte, ceci est à rapprocher de ce qui est observé dans l'acide trioxotétrafluoroditellurique $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$ (15) où existe un pont simple Te-O-Te symétrique et court ou dans $(\text{Sn}_2\text{O}_3\text{F}_4)\text{Sn}_2$ (16) où existe un pont double



symétrique et court. Tant dans $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$

TABLEAU V
DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) DU MOTIF $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ DANS $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2, \text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$

	$[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2, \text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$			
C-O	1,26 (2)	1,24 (2)	1,32 (2)	1,27
C-N	$\text{C}_{(2)}\text{N}_{(3)}$ 1,33 (2) $\text{C}_{(2)}\text{N}_{(2)}$ 1,32 (2)	$\text{C}_{(1)}\text{N}_{(1)}$ 1,34 (2) $\text{C}_{(1)}\text{N}_{(4)}$ 1,37 (2)	1,37 (3) 1,35 (5)	1,33 1,33
O-C-N	$\text{N}_{(3)}$ 123 (1) $\text{N}_{(2)}$ 121 (1)	$\text{N}_{(1)}$ 122 (1) $\text{N}_{(4)}$ 119 (1)	118 (2) 121 (2)	121 121
N-C-N	117 (1)	120 (1)	121 (2)	118

FIG. 4. Entité $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$.

que dans $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ l'angle du pont M-O-M est voisin de 120° ce qui est favorable à un recouvrement $p\pi d\pi$, la force de la liaison de pont peut être due à ce recouvrement π ; ce phénomène a déjà été observé avec l'antimoine(III) dans $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ (17).

Le dernier aspect intéressant de cette structure réside dans la coexistence de densités électroniques stéréoactives, liaison π et paire E ; leurs interactions ne s'accompagnent pas de distorsion notable de la géométrie du ligand organique comme ceci est le cas dans $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{SbF}_3)_2$ (7). Cependant, comme dans le système $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-SbF}_3$, le système $(\text{NH}_2)_2\text{CO-SbF}_3$ n'est plus un binaire vrai pour des compositions riches en urée contrairement à ce qui est observé dans le système $\text{SbF}_3\text{-thiourée}$ ou pour les compositions riches en thiourée, c'est le composé d'addition $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_2, \text{SbF}_3$ qui cristallise (4). Des réactions de double décomposition apparaissent qui conduisent à la formation d'oxyfluorure SbOF avec l'oxalate et $\text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$ avec l'urée. Dans le système $\text{SbF}_3\text{-Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, il nous a été possible de préciser le mécanisme réactionnel conduisant à la formation de l'oxyfluorure $\text{Na}_3\text{H}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \text{SbOF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8) par contre, dans le binaire $\text{SbF}_3\text{-urée}$ pour des compositions riches en urée, nous n'avons pu caractériser que $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2, \text{Sb}_2\text{F}_4\text{O}$, aucun autre composé ne cristallisant dans le milieu. Ce

comportement du trifluorure d'antimoine n'avait jamais été observé avec les fluoroantimonates ou les halogénoantimonates mixtes. La relation, si elle existe, entre la présence simultanée de densités π et E et la formation d'oxyfluorure devra être précisée.

Bibliographie

1. R. FOURCADE, Thèse, Montpellier n°11726 (1975).
2. F. PETILLON, J. E. GUERCHAIS, J. C. DEWAN, ET A. J. EDWARDS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 167 (1976).
3. M. BOURGAULT, R. FOURCADE, B. DUCOURANT, ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Miner.* **16**, 151 (1979).
4. M. BOURGAULT ET R. FOURCADE, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **286**, 655 (1978).
5. M. BOURGAULT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 233 (1978).
6. P. ESCANDE, D. TICHIT, B. DUCOURANT, ET R. FOURCADE, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **284**, 925 (1977).
7. P. ESCANDE, D. TICHIT, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Ann. Chim. Sci. Mater.* **3**, 117 (1978).
8. R. FOURCADE, P. ESCANDE, B. DUCOURANT, ET G. MASCHERPA, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **465**, 34 (1980).
9. R. J. GILLESPIE, "Molecular Geometry," Series in Inorganic Chemistry, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, N.J. (1972).
10. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 390 (1968).
11. Les programmes DATAP 2 (P. COPPENS, L. LEISEROWITZ, ET D. RABINOVITCH), D.R.F. (A. ZALKIN), LINUS (P. COPPENS ET W. C. HAMILTON), et DISTAN (A. ZALKIN) ont été adaptés par E. PHILIPPOT.
12. A. J. EDWARDS, *J. Chem. Soc. A*, 2751 (1970).
13. A. F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," Oxford Univ. Press (Clarendon), London (1975).
14. R. R. RYAN, S. H. MASTIN, ET A. C. LARSON, *Inorg. Chem.* **10**(12), 2793 (1971).
15. J. C. JUMAS, M. MAURIN, ET E. PHILIPPOT, *J. Fluorine Chem.* **8**, 329 (1976).
16. B. DARRIET ET J. GALY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1489 (1977).
17. R. FOURCADE, G. MASCHERPA, ET E. PHILIPPOT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 2322 (1975).