

مطالعه شیمی ساختمانی انتیموان سه ارزشی در بعضی از انتیموناتهای مختلط فلزات قلیائی .

نوشته: دکتر نورالدین جیبی دانشیار دانشکده فنی دانشگاه تهران

چکیده:

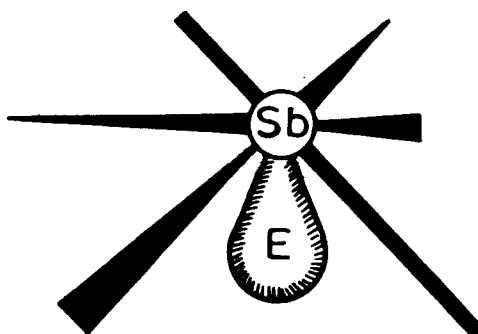
اتم انتیموان در آخرین لایه خود پنج الکترون دارد و دارای دو نوع ترکیب شیمیائی مختلف است: ترکیبات انتیموان III و ترکیبات انتیموان V. انتیموان در ترکیبات سه ارزشی خود یک زوج الکترون آزاد دارد که بر طبق نظریه لویس بایستی دارای خاصیت بازی باشد ولی انتیموان با وجود این زوج الکترون آزاد در این قبیل ترکیبات خاصیت اسیدی دارد و بخصوص گیرنده خوبی نسبت با یون فلوروروروهالوژنها است. این زوج الکترون که آنرا با حرف E نشان میدهیم در فعالیت فضائی و وضع قرار گرفتن عناصر در اطراف انتیموان نقش مهمی را داراست و برای روشن شدن این مطلب شیمی فضائی بعضی از ترکیبات انتیموان سه ارزشی را بررسی می‌کنیم.

شیمی فضائی انتیموان

یک مطالعه سیستماتیک در مورد شیمی فضائی انتیموان سه ارزشی برای روشن کردن نقش فعالیت فضائی زوج الکترون آزاد بر روی هم آرائی این قبیل ترکیبات انجام گرفته است که معرفی می‌شود. فورگاد [۱] نشان داده است که تکامل هم آرائی انتیموان سه ارزشی در فلورواتیموناتها جز با دخالت توام اتصالاتی کوتاه $2A^\circ$ و اتصالاتی طویل بین $2A^\circ$ و $3A^\circ$ و تاثیر زوج الکترون آزاد بر روی مجموعه اتصالات قابل بیان و توجیه نیست.

SbIII	شیمی فضائی انتیموان سه ارزشی
—	$2A^\circ$ اتصالاتی کوتاه
—	$2A^\circ$ اتصالاتی طویل
—	E زوج الکترون آزاد

باید دانست که امکان اتصالاتی طویل در ترکیبات انتیموان سه ارزشی مربوط بوجود زوج الکترون آزاد می‌باشد، زیرا این قبیل اتصالات در ترکیبات انتیموان پنج ارزشی وجود ندارد. برای فلورواتیمونهای سه ارزشی همیشه ساختمانی مشتق از AX_6E دیده می‌شود که در آن معمولا "سه اتصال کوتاه بوده و سه اتصال دیگر طویل می‌باشد و زوج الکترون آزاد در وضعیت (۱) از اکتاندر 331 یک راسی که بدین طریق تشکیل می‌شود قرار دارد. وضع عمومی آن در شکل شماره ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ - ساختمان فلورواتیمونات با هم آرائی SbF_6E

فعالیت فضائی زوج الکترون آزاد به طبیعت اتم مرکزی و کاتیون مربوط و همچنین به عناصر متصل به اتم مرکزی بستگی دارد. بر حسب جنس اتم متصل شده به انتیمنان فعالیت فضائی کم و بیش قابل توجه زوج الکترون آزاد یکمسک تکامل هم‌آرایی در اطراف اتم مرکزی توجیه می‌شود. برای مطالعه این تکامل و تغییرات ساختمانی بعضی از ترکیبات انتیمنان سه‌ارزشی که دارای فومول کلی $MSbF_3X$ هستند مورد بررسی قرار می‌گیرند. در این فومول NH_4^+ یا قلیائی $X=Cl$ و Br و F می‌باشد. در جدول شماره ۱ ترکیبات مطالعه شده معرفی می‌شود.

جدول شماره ۱- فلئوئانتیمنانهای مختلف که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند

$M SbF_4$	$MSbClF_3$	$MSbBrF_3$
$NaSbF_4$	$NaSbClF_3 \cdot H_2O$	$NaSbBrF_3 \cdot H_2O$
$KSbF_4$	$KSbClF_3$	$KSbBrF_3^*$
$RbSbF_4$	$RbSbClF_3$	$RbSbBrF_3$
$CsSbF_4$	$CsSbClF_3$	$CsSbBrF_3$
NH_4SbF_4	NH_4SbClF_3	NH_4SbBrF_3

در این ترکیبات املاح سدیم با یک مولکول آب تبلور همراه می‌باشند. $KSbBrF_3$ از نظر تهیه دارای اشکالات بیشتری نسبت به سایر ترکیبات یاد شده است و نمیتوان آنرا در محلولهای آبی تهیه کرد و بایستی از حلالهای بدون آب مثل CS_2 یا SO_2 استفاده کرد و یا بهتر است آنرا توسط فعل و انفعال در فاز جامد تهیه کرد در هر دو روش ترکیب مورد نظر بدست می‌آید ولی تک بلور ایجاد نمی‌شود و به همین دلیل در مورد این ترکیب مطالعات کریستالوگرافی انجام نشده است. برای سایر ترکیبات اندازه‌گیری ثابتهای شبکه اولیه و گروه بندی فضائی بلورهای مربوط مشخص گردیده است و نتیجه کلی بدست آمده در جدول شماره (۲) داده شده است.

برای ترکیباتیکه فقط محتوی فلئوئورورویاها لوزن هستند همشکلی دیده شده است در حالیکه در مورد کلر و فلئوئور و انتیمنان همشکلی عمودی وافقی دیده می‌شود.

و همچنین $NH_4SbClF_3, RbSbClF_3, KSbClF_3$ و همچنین NH_4SbF_4 همشکل هستند.

$RbSbBrF_3$ و $CsSbBrF_3$ نیز همشکل بوده و در سیستم تری کلینک متبلور می‌شوند.

$CsSbClF_3$ از دیگران متمایز بوده و دارای تقارن کوادراتیک است و بالاخره دو نمک سدیم بیکدیگر مشابهت کاذب دارند. $NaSbBrF_3 \cdot H_2O$ در سیستم منوکلینیک با گروه فضائی $P 21/C$ متبلور می‌شود و دارای واحد شبکه بلوری برابر با نصف $NaSbClF_3$ است که در سیستم اورتورومبیک متبلور می‌شود و دارای گروه فضائی $PbCa$ است.

ساختمان بعضی از این ترکیبات اندازه‌گیری و محاسبه شده و بطور جداگانه معرفی شده است.

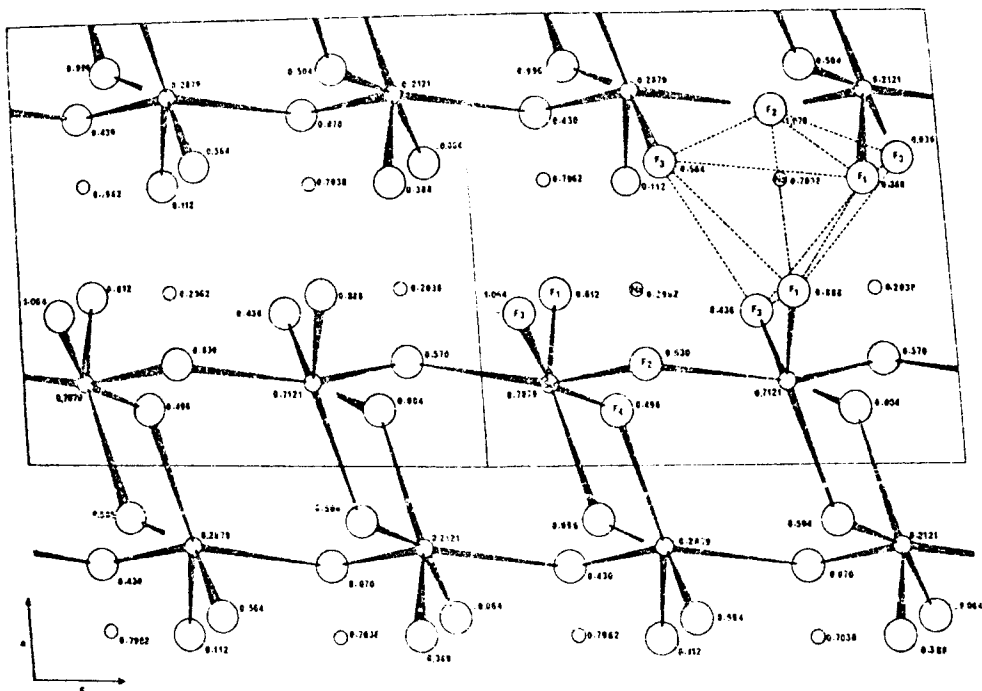
ساختمان $NaSbF_4$ و $KSbF_4$ که قبلاً توسط Bystrom ۳ و ۲ در سال ۱۹۵۰ تعیین شده بود ولی وضع فلئوئورورانها رضایت بخش نبوده است مجدداً مورد بررسی قرار گرفته ۵ و ۴ است که ابتداءً این احسام بررسی می‌شوند.

جدول شماره ۲ - مشخصات کریستالوگرافی بعضی از فلورواتیمونانها

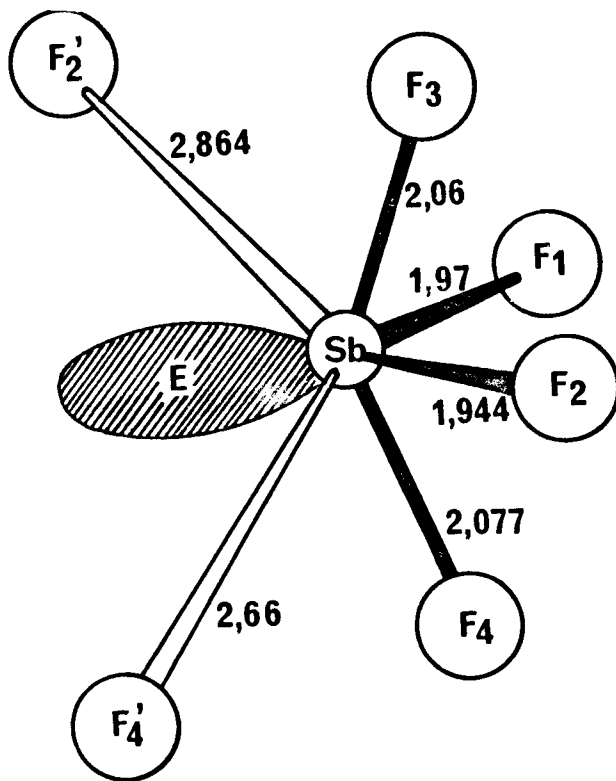
	SbF_4^-	$SbClF_3^-$	$SbBrF_3^-$
Na^+	Monoclinique $P2_1/c$ a = 8,068 A b = 5,530 A $\beta = 94,15$ c = 8,570 A Z = 4	Orthorhombique P_{bca} a = 11,239 A b = 5,707 A c = 16,146 A Z = 8	Monoclinique $P2_1/c$ a = 8,323 A b = 11,365 A $\beta = 91,88$ c = 5,765 A Z = 4
K^+	Orthorhombique P_{mmm} a = 16,276 A b = 11,459 A c = 4,543 A Z = 8	Orthorhombique P_{bca} a = 8,117 A b = 14,755 A c = 8,012 A Z=8	
Rb^+	Monoclinique $P_m P_{2/m}$ a = 23,46 A b = 6,109 A $\beta = 99,83$ c = 4,558 A Z = 6	Orthorhombique P_{bca} a = 8,375 A b = 15,085 A c = 8,132 A Z = 8	Triclinique P_1 a = 7,767 A $\alpha = 100,31$ b = 4,452 A $\beta = 109,82$ c = 8,940 A $\gamma = 104,35$ Z = 2
Cs^+	Orthorhombique $P2_122$ a = 9,569 A b = 15,817 A c = 6,370 A Z = 8	Quadratique I_{42m} a = b = 9,920 A c = 11,606 A Z = 8	Triclinique P_1 a = 8,043 A $\alpha = 99,77$ b = 4,571 A $\beta = 111,01$ c = 9,191 A $\gamma = 102,69$ Z = 2
NH_4^+	Monoclinique $P2_1/c$ a = 8,226 A b = 6,959 A $\beta = 104,30$ c = 16,33 A Z = 8	Orthorhombique P_{bcz} a = 8,237 A b = 15,215 A c = 8,121 A Z = 8	Orthorhombique P_{bca} a = 8,479 A b = 15,492 A c = 8,362 A Z = 8

در شکل (۲) تصویر ساختمان $NaSbF_4$ بر روی سطح ac نشان داده شده است. بطوریکه مشاهده می شود موتیف های SbF_4 وجود دارد که دارای ۴ اتصال Sb-F کوتاه هستند این موتیف ها بیکدیگر با واسطه اتصال پل های غیر متقارن Sb - F - Sb مربوط می باشند و مجموعه تشکیل سطوح موازی با سطح bc را می دهند. ارتباط این سطوح بیکدیگر بوسیله چند وجهی های هم آرا کننده مربوط به سدیم که یکی از آنها در شکل مشخص شده است تامین می گردد که نتیجه کلی مربوط به هم آرائی در اطراف اتم انتیموان III است.

در شکل (۳) مجموعه اتم های فلور که بیک اتم انتیموان متصل اند نشان داده شده است بعضی از آنها اتصال طولیل و برخی دیگر اتصال کوتاه دارند. وضعیت زوج الکترون آزاد نیز در شکل مشخص شده است.



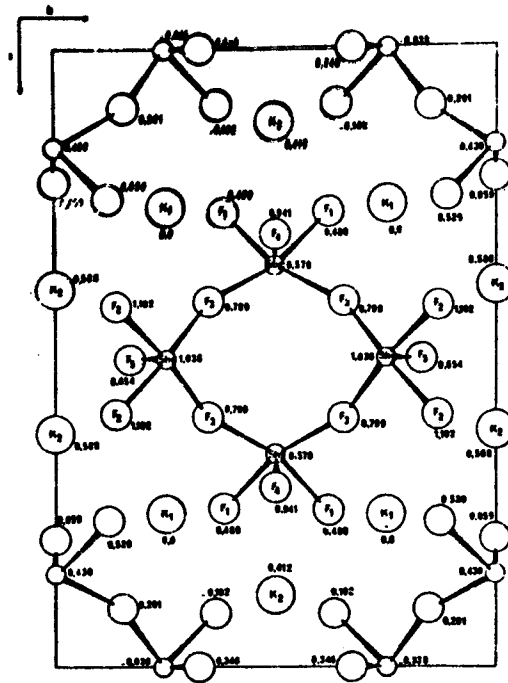
شکل شماره ۲ - تصویر ساختمان NaSbF_6 - بر روی سطح ac



شکل شماره ۳ - چگونگی اتصال فسفور در تترافلوئواتیمونات سدیم

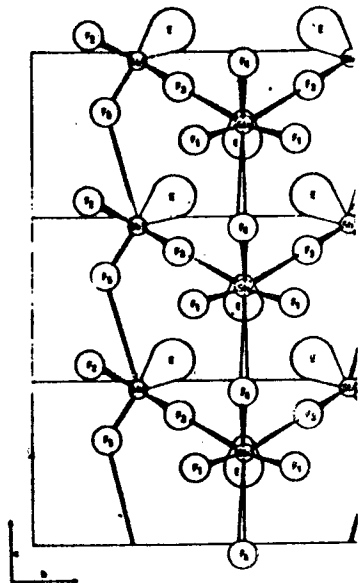
بطوریکه دیده می شود مجموعه اتصالات کوتاه و زوج الکترون آزاد تشکیل موتیف ایداهال $A \times 4E$ را میدهند که دارای دواتصال افقی کوتاه ترازدواتصال عمودی است باوجوداین حضور دو اتم فلورور F_4 که دارای فواصل $2/86 \text{ \AA}$ و $2/66 \text{ \AA}$ می باشند باعث تغییر جزئی نسبت بوضع ایده آل می گردد و باعث ایجاد گروه فضائی 2221 با هم آرائی γ در اطراف اتم انتیموان می گردد.

تصویر ساختمان $KSbF_4$ بر روی سطح ab در شکل (۴) نشان داده شده است در این شکل چهارموتیف SbF_4 با اتصالات $Sb-F$ کوچکتر از 2 \AA دیده می شود که بین خودشان بوسیله چهاراتصال پل $Sb-F-Sb$ کوتاه و غیرمتقارن باطول نزدیک به $2/20 \text{ \AA}$ متصل می گردند. این اتصالات کاملاً "تشکیل یک مجموعه چهارتائی (تترامر) با فرمول Sb_4F_{16} میدهند. این مجموعه ها بیکدیگر بوسیله پل $Sb-F-Sb$ طویل و غیر متقارن بکمک اتمهای F_4 و F_5 متصل می شود که رویهم رفته تشکیل کانالهائی را میدهند که عمود بر سطح شکل می باشند. اتصال این کانالها بوسیله چند وجهی هم آرا کننده پتاسیم که در اطراف مجموعه های چهارتائی واقع شده است تامین می گردد. زوجهای الکترون آزاد در داخل این کانالها قرار دارند.



شکل ۴ - تصویر ساختمان $KSbF_4$ بر روی سطح ab

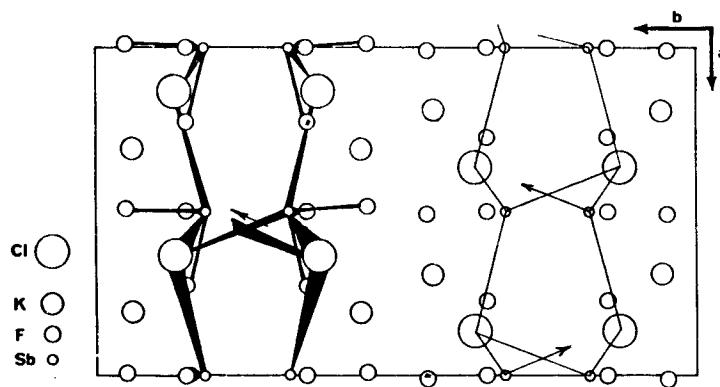
تصویر ساختمان این جسم بر روی سطح bc در شکل (۵) نشان داده شده است. یکی از اتمهای انتیموان که در پشت اتم Sb_2 قرار گرفته است دیده نمی شود بالعکس پلهای غیر متقارن $Sb-F_5-Sb$ و $Sb-F_4-Sb$ و همچنین زوج الکترونهای آزاد E که در داخل کانالها قرار دارند دیده می شود.



شکل ۵- تصویر ساختمان $KsbF_4$ بر روی سطح a,e

اطراف انتیموان III را شش اتم فلوئور و یک E (زوج الکترون آزاد) محاصره کرده اند که در نتیجه ایجاد هم آرائی ۷ می شود.

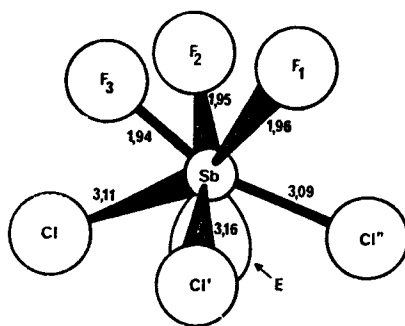
اینک از ساختمان $KsbClF_3$ بحث میکنیم که با املاح روبیدیم و آمونیم و همچنین NH_4SbBrF_3 همشکل است. در شکل (۶) تصویر ساختمان این جسم در روی سطح ab نشان داده شده است. در این شکل موتیفهای SbF_3 دیده می شود که دارای سه اتصال $Sb-F$ کوتاه تر از $2A^\circ$ است. این رادیکالها به یکدیگر بوسیله اتم کلر که در وضعیت پل دو طرفه طویل و متقارن قرار دارد متصل شده اند و مجموعه تشکیل سطوح موازی را میدهند که عمود بر سطح تصویر است. کاتیونها در بین این سطوح و یا در اطراف آن با واسطه اتمهای فلوئور قرار گرفته اند.



شکل ۶- تصویر ساختمان $K SbF_3Cl$ بر روی سطح a و b

در شکل (۷) وضع قرار گرفتن اتمها در اطراف انتیموان در این ترکیبات نشان داده شده است. در اینجا نیز هشت وجهی های یک راسی ۳۳۱ دیده می شود که در آن سه اتصال طویل $Sb-F$ بوسیله سه اتصال $Sb-Cl$ جانشین شده است.

زوج الکترون آزاد E بین اتصالهای طویل جایگزین شده است.

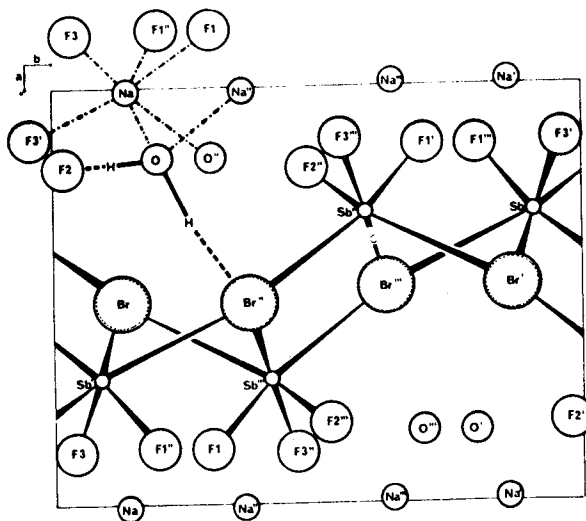


شکل شماره ۷ - چگونگی قرار گرفتن فلوئور و کلر در اطراف انتیموان

در ترکیب SbF_3Cl_3E (فاصله برحسب انگسترم)

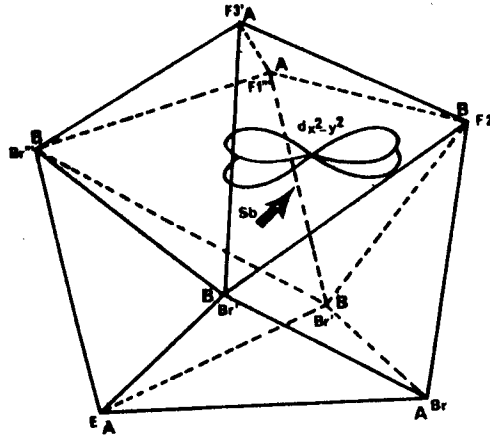
در مورد دو ترکیب شیدراته $NaSbClF_3 \cdot H_2O$ و $NaSbBrF_3 \cdot H_2O$ ساختمان آنها مورد بررسی قرار گرفته است. موتیف های SbF_3 در دو طرف سطح قرار گرفته اند بعلاوه تمام اتصالات $Sb-Cl$ طول می‌باشند و در مجموع تشکیل سطوح مضاعفی را می‌دهند که بین آنها حفره‌هایی ایجاد شده و کاتیونهای سدیم و مولکولهای آب در آنها قرار گرفته است.

در شکل (۸) تصویر ساختمان ترکیب مشابه برم دار معرفی شده است. مطالبی که در مورد جسم قبلی بیان شد در مورد این جسم نیز صادق است. زیرا بطوریکه قبلاً بیان شده است یک شباهت کاذب بین این دو جسم در مورد هم آرائی وجود دارد.

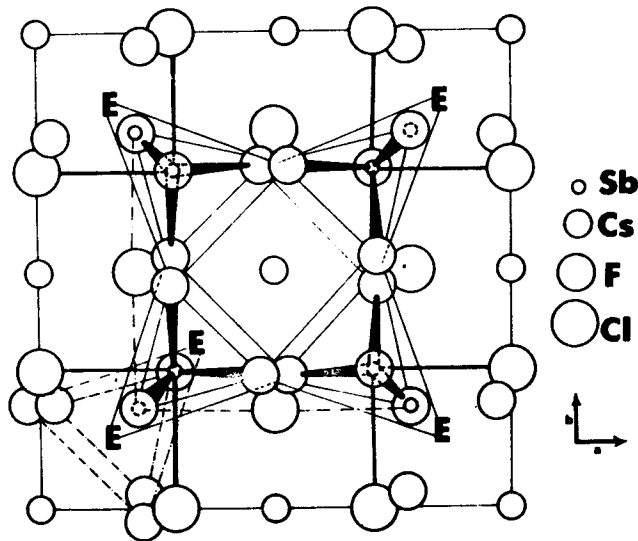


شکل ۸- تصویر ساختمان $NaSbBrF_3 \cdot H_2O$ بر روی سطح a و b

بطوریکه در شکل ۹ دیده می شود هم آرائی در این جسم ۷ نیست بلکه ۸ است که از سه اتم فلوئور مربوط به موتیف SbF_3 که قبلاً "بدان اشاره شده است و ۴ اتم برم و E تشکیل می گردد. مجموعه وضع فضائی ۱۲ وجهی را نشان می دهد. اتم انتیموان III مرکز این دوازده وجهی را اشغال می کند. در چنین آرائشی اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ اتم انتیموان قادر است که پوششی با مشخصات π را با اتمهاییکه در وضعیت β دوازده وجهی قرار دارند ایجاد کند. با توضیح داده شده میتوان گفت که اتصال $Sb-F_2$ بین اتصالات $Sb-F$ از همه کوتاه تر و اتصال $Sb-Br$ - طولی ترین اتصال $Sb-Br$ می باشد.

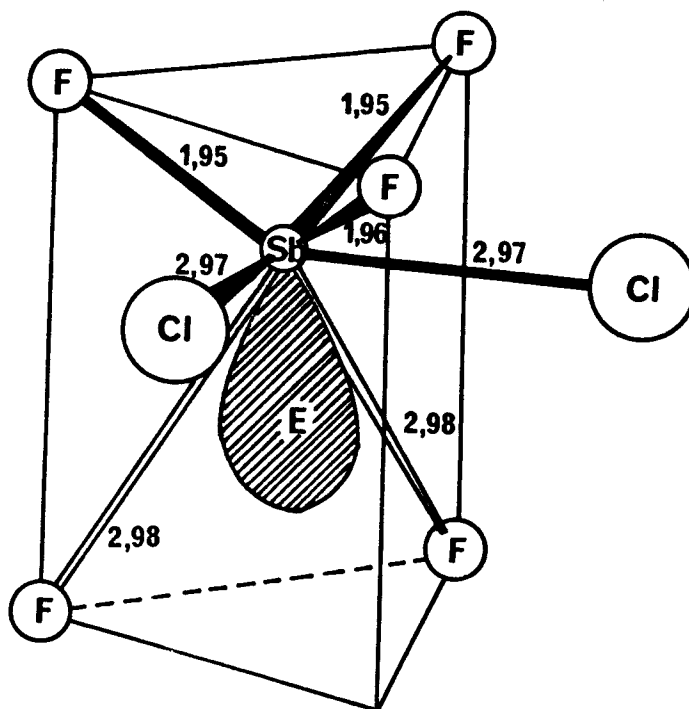


شکل ۹ - وضع ۱۲ ضلعی در $SbBr_4F_3E$
 مطالعه املاح سدیم ترکیبات فوق الذکر افزایش هم آرائی در اطراف انتیموان III را روشن می کند. در این حالت هشت وجهی های یک راسی یا نوع ۲۲۲۱ به نفع تشکیل ۱۲ وجهی از بین میروند.
 اینک به مطالعه ساختمان $CsSbClF_3$ می پردازیم. در شکل (۹) تصویر ساختمان این جسم بر روی سطح ab نشان داده شده است.



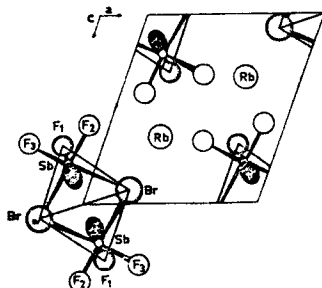
شکل ۱۰ - تصویر ساختمان $CsSbClF_3$ بر روی سطح a, b

در اینجا نیز موتیف SbF_3 که از اتصالهای کوتاه تشکیل شده است وجود دارد و در شکل بوسیله خطوط پرو سیاه نشان داده شده است. این موتیف های SbF_3 به یکدیگر اولاً "بوسیله اتصالهای پل $Sb-Cl-Sb$ طویل و متقارن و خطی و از طرف دیگر بوسیله اتصالهای پل غیر متقارن $Sb-F-Sb$ متصل می‌باشند که می‌توان در شکل آنها را مشاهده کرد. این مجموعه تشکیل کانالهایی را میدهند که عمود بر سطح شکل است ولی در قسمت داخلی با آنچه در مورد $Ksbf_4$ دیده شد متفاوت است زیرا در مورد $Ksbf_4$ زوجهای الکترون آزاد E در داخل کانالها قرار دارند در صورتیکه در اینجا کاتیون Cs جایگزین آنها شده است. موقعیت زوجهای الکترون آزاد در شکل با حرف E مشخص شده است که طبق معمول اطراف اتم انتیموان را اشغال کرده است. وضع قرار گرفتن اتمها در اطراف انتیموان در شکل (۱۱) مشخص گردیده است و دارای هم آرائی ۸ می‌باشند. در هر واحد شبکه ۵ اتم فلورور و دو اتم کلر وجود دارد.



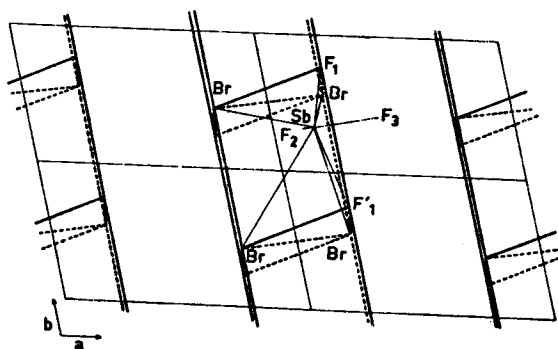
شکل ۱۱ - ساختمان منشوری در $CsSbClF_3$

شکل فضائی این مجموعه دارای تقارن منشور دو سره بوسیله دو اتم کلر می‌باشد که در نتیجه لازم می‌شود که زوج الکترون E در داخل حفره چند وجهی هم آراء قرار گیرد. و این وضعیت یک یازده وجهی بوجود می‌آورد. نوع دیگر ساختمان که لازم است مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد ترکیب $RbSbBrF_3$ است که با نمک سدیم آن همشکل است و در سیستم تری کلینیک متبلور می‌گردد. در شکل (۱۲) تصویر این جسم بر روی سطح نشان داده شده است. بطوریکه ملاحظه می‌شود کاتیونها بین موتیفهایی قرار دارد که از اتم انتیموان تشکیل شده و اطراف آنها اتمهای هالوزن احاطه کرده است.



شکل ۱۲ - تصویر ساختمان $RbSbBrF_3$ بر روی سطح $a.c$

مثل حالات قبل سه اتم فلوئور به انتیموان نزدیک تر و اتم F در تشکیل پل Sb-F-Sb شرکت داشته و چهار اتم برم نیز انتیموان را در برگرفته اند. وضع زوج الکترون E که با رنگ سیاه مشخص گردیده بعداً "مورد بررسی قرار می گیرد. این مجموعه تشکیل زنجیره ای رامیده که از اتصال دو چند وجهی هم آرای انتیموان تشکیل یافته و بوسیله ۴ اتم برم از یک طرف و از طرف دیگر بوسیله اتم F به یکدیگر متصل میگردند. این زنجیر در جهت محور y ها ادامه می یابد. که در شکل (۱۳) نشان داده شده است.



شکل ۱۳ - تصویر ساختمان $RbSbBrF_3$ بر روی سطح a, b

اتمهای روبیدیم یا سزیم که محل آنها در شکل مشخص نشده است در بین این زنجیرها قرار گرفته اند. در مورد هم آرای در اطراف اتم انتیموان III ملاحظه می شود که هم آرای ۸ وجود ندارد و ۴ اتم فلوئور و ۴ اتم برم و زوج الکترون E بصورت منشور مثلثی سه راسی که کمی تغییر شکل داده در آمده است. زوج الکترون آزاد در محل خالی در راس چند وجهی بین ۴ اتم برم قرار گرفته است.

در صورتیکه مدل های مختلف هم آرای را که تاکنون بررسی کرده ایم خلاصه کنیم ملاحظه می شود که هم آرای ۷ ایجاد هشت وجهی یک راسی یا نوع ۲۲۲۱ و هم آرای ۸ ایجاد دوازده وجهی و هم آرای ۹ تشکیل منشور مثلثی سه راسی میدهد. از طرف دیگر ملاحظه می شود که این افزایش هم آرای همراه با افزایش اندازه لیگاندها می باشد. این پدیده از یک طرف مربوط به فعالیت فضائی E (زوج الکترون آزاد) و از طرف دیگر بستگی به اندازه لیگاندهای متصل به انتیموان است و یا بهتر مربوط به حالتی است که الکترونگاتیویته کم می گردد.

برای هم آرای ۷ جای مشخصی برای زوج الکترون در تترافلوئوروانتیموناتها وجود ندارد ولی به تدریج که به ترکیبات کلردار و برم میرسیم جای آن ثابت تر می گردد.

وضع مشابهی در جهت افزایش اندازه کایتون وجود دارد. یک کایتون پلاریزان باعث افزایش الکترونگاتیویته هالوژن وابسته به انتیموان می گردد و این مشاهدات با هم آرای ۹ تایید می گردد. در مورد هم آرای ۸ املاح ثیدراته سدیم از این قاعده پیروی نمیکنند و آنهم معقول است زیرا مشکل است که قدرت قطبی کنندگی یک مجموعه $Na \cdot H_2O$ را در مقابل یک قلیائی بدون آب در این ترکیبات یکسان دانست.

فهرست منابع

- [1]- R. Fourcade et G. Mascherpa, Rev.Chim Mine, (Sous Presse) "Coordination de l'antimoine dans les antimonates III,
- [2]- A.Bystrom, S.Backlund et K.A. Wilhelmi, Arkiv Kemi., "Des différents Composés de fluoantimonates III", Vol.4, tome.8, 1951, PP.77.

- [3]- A. Bystrom, S. Backlund et K.A. Wilhelni, Arkiv kemi., "Des différents Composés de fluoantimonates", Vol.6, 1952, PP. 77.
- [4]- N. Habibi, B. Bonnet et B. Ducourant, J. of Fluorine Chem, " Redetermination de structure de Na SbF₄", Vol.12, tome.3, 1978.
- [5]- N. Habibi, B. Ducourant, B. Bonnet et R. Fourcade. J. of Fluorine chem, "Structure de KSbF₃Cl", Vol.1, 1979, PP. 65.
- [6] B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, Rev. Chim. Mine., "Structure de KSbF₃Cl", Vol.12, 1975, PP. 553.
- [7]- B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, Rev. Chim. Mine, " Structure de KSbF₃ Br" , Vol.12, 1975, PP. 482.

STEREOCHIMIE DE L'ANTIMOINE III DANS LES FLUOROHALOGENOANTIMONATES III
DE METAUX ALCALINS

Par: N.Habibi

Résumé

Les études structurales par diffraction de rayons X et spectroscopie Mössbauer nous ont permis de mettre en évidence la stéréoactivité de la paire électronique libre de l'antimoine III dans les fluoroantimonates III: M_2SbF_5 , $MSbF_4$, MSb_2F_7 , MSb_3F_{10} , MSb_4F_{13} et la "réalité" des liaisons secondaires longues dans la coordination de l'antimoine. Celui-ci est alors dans un environnement AX_6E selon l'arrangement octaédrique monocapé 3.3.1 plus ou moins déformé. La paire électronique libre occupant la position 1 entre les trois liaisons secondaires, c'est elle qui est responsable de l'allongement de ces dernières empêchant par sa stéréoactivité l'arrangement octaédrique régulier que l'on observe dans les fluoroantimonates V dépourvus de paire libre.

Mais la stéréoactivité de la paire libre dépend aussi du nombre et de l'électronégativité des coordinats. Nous avons donc substitué à un atome de fluor un autre atome d'halogène dans la série des tétrafluoroantimonates III et isolé les complexes mixtes $MSbF_3X$ ($X = Cl, Br$).

La diminution de l'électronégativité s'accompagne alors d'une augmentation de la coordinence:

7 suivant l'arrangement 3.3.1 de l'octaèdre monocapé dans $KSbClF_3$, $RbSbClF_3$, NH_4SbClF_3 et NH_4SbBrF_3 ;

8 selon deux types de coordination : le dodécaèdre (SbF_3X_4E) dans $NaSbXF_3 \cdot H_2O$ et l'hendécaèdre SbF_5Cl_2E dans $CsSbClF_3$;

9 avec le prisme tricapé (SbF_4Br_4E) dans $CsSbBrF_3$ et $RbSbBrF_3$.

Une étude par spectroscopie Mössbauer permet de corrélier l'augmenta-

tion de la coordinence avec la diminution de la stéréoactivité de la paire libre.

Ces composés lorsqu'ils ne sont pas centrosymétriques présentent des propriétés optiques intéressantes, l'étude en optique linéaire et non linéaire en cours permettra de rendre compte de l'influence des caractères spécifiques du fluor et de l'activité de la paire libre sur ces propriétés.