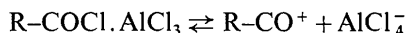


COCl montre, qu'à l'état solide, le complexe formé par le chlorure d'aluminium avec le chlorure d'acétyle présente une structure ionique alors que le complexe formé par le chlorure d'aluminium avec le chlorure de propionyle présente une structure moléculaire.

Ces résultats s'opposent aux conclusions obtenues par spectroscopie infrarouge dans l'étude des composés formés par les chlorures d'acides aliphatiques avec l'acide de Lewis $AlCl_3$ (Bertoluzza, Bertoluzza-Morelli & Castellari, 1966).

En réalité, l'existence, en solution ou à l'état liquide, d'un équilibre entre les deux formes structurales:



exclut une comparaison directe des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X.

La recristallisation du complexe permet de déplacer l'équilibre précédent et d'isoler la forme structurale la plus stable à l'état solide.

Les spectres infrarouge sont enregistrés à partir de dispersions dans le Nujol. Les interactions complexe dispersif ou une modification partielle de l'état physique du complexe peuvent entraîner un déplacement d'équilibre, responsable de la présence simultanée des deux espèces structurales ionique et moléculaire.

Le complexe $AlCl_3 \cdot CH_3CH_2COCl$ illustre ce qui précède: sa structure cristalline montre qu'à l'état solide il présente une structure moléculaire, alors que son

spectre infrarouge, enregistré à partir de monocristaux dispersés dans le nujol, prouve l'existence des deux formes structurales, ionique et moléculaire, absorbant respectivement à 2300 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} (Fig. 3).

Références

- BERTOLUZZA, A., BERTOLUZZA-MORELLI, M.-A. & CASTELLARI, C. (1966). *Atti. Acad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* **40** (3), 435.
- CHEVRIER, B., LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1972). A paraître.
- COOK, D. (1959). *Canad. J. Chem.* **40**, 480.
- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778.
- HORNSTRA, J. (1965). N. V. Philips Gloeil. Fabr. Nat. Lab. Report 4021.
- JOHNSON, C. K. (1965). Programme ORTEP, Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B 28**, 1421.
- LIDE, D. R. & MANN, D. E. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 868.
- PREWITT, C. T. (1966). A Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, SFLS 5.
- RASMUSSEN, S. E. & BROCH, N. C. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1351.
- SUSZ, B.-P. & WUHRMANN, J.-J. (1957). *Helv. Chim. Acta*, **40**, 971.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1442

Etude de Complexes Acide de Lewis-Halogénure d'Acide. IV. Structure Cristalline du Composé Moléculaire Pentachlorure d'Antimoine-Chlorure de Succinyle

PAR J.-M. LE CARPENTIER ET R. WEISS

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, BP 296 R/8, 67 Strasbourg, France*

(Reçu le 23 septembre 1971)

Succinyl chloride forms with antimony pentachloride a molecular addition compound $2SbCl_5 \cdot COClCH_2CH_2COCl$. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with unit-cell dimensions $a=7.997$, $b=10.061$, $c=12.824$ Å and $\beta=92.34^\circ$. Three-dimensional X-ray data were collected on a linear diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation). The structure was solved by Patterson methods and refined by full-matrix least-squares analysis to a reliability index $R=0.058$ for 1434 observed reflexions. The adduct molecule (symmetry C_i) is composed of two $SbCl_5$ groups coordinated with the two oxygen atoms of the dicarboxylic acid chloride. The donor-acceptor complex nature is discussed.

Introduction

Les chlorures d'acides aliphatiques forment avec le pentachlorure d'antimoine des sels, où les cations oxocarbonium $[R-CO]^+$ sont associés aux anions $SbCl_6^-$ (Le Carpentier & Weiss, 1967, 1968). Olah & Comisarow

(1966) ont étudié les complexes résultant de l'action du pentafluorure d'antimoine sur les fluorures d'acides dicarboxyliques. Ils ont montré par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire la formation de dications oxocarbonium $^+OC-(CH_2)_n-CO^+$ lorsque n est supérieur ou égal à 3. Le fluorure de succinyle adopte un comportement différent dû à la proximité de ses deux groupements fonctionnels. L'étude

* Laboratoire de Cristallogénie associé au C.N.R.S.

structurale du complexe $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{COClCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ rend compte de sa stéréochimie, et permet d'analyser le comportement du chlorure de succinyle vis-à-vis de SbCl_5 .

Partie expérimentale

Préparation et recristallisation

Le composé d'addition $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{COClCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$, comme tous les intermédiaires des réactions de Friedel et Crafts, doit être soustrait à l'action de l'humidité atmosphérique. Toutes les manipulations ont été réalisées dans une boîte sèche de marque 'V.A.C.' permettant d'obtenir une atmosphère contenant moins de 1 ppm d'eau.

Ce composé a été préparé par action d'une solution de 5 g de SbCl_5 dans 5 ml de tétrachlorure de carbone sur une solution de 1 g de chlorure de succinyle dans 5 ml de tétrachlorure de carbone à 10°C. Par évaporation lente du mélange, on obtient des cristaux jaunes, répondant à la formule $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{COClCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ qui ont été utilisés directement pour l'étude structurale.

Données cristallographiques et enregistrement des intensités

Les études radiocristallographiques ont été réalisées sur des cristaux scellés dans des capillaires en verre de Lindemann.

Les dimensions de la maille élémentaire et le groupe de symétrie ont été déterminés sur chambre de précession étalonnée, à la longueur $K\bar{\alpha}$ du molybdène. Les extinctions systématiques des réflexions $l=2n+1$ dans le plan $h0l$ et $k=2n+1$ sur l'axe $0k0$ conduisent sans ambiguïté au groupe spatial $P2_1/c$ ($n^\circ 14$). Les paramètres cristallins ont les valeurs suivantes:

$$\begin{array}{ll} a = 7,997 \pm 0,005 \text{ \AA} & V = 1031 \text{ \AA}^3 \\ b = 10,061 \pm 0,007 \text{ \AA} & M = 753 \\ c = 12,824 \pm 0,007 \text{ \AA} & Z = 2 \\ \beta = 92,34 \pm 0,08^\circ & \end{array}$$

Ce dérivé étant très instable et très réactif, nous n'avons pas mesuré sa densité. La densité calculée pour deux molécules par maille vaut $2,425 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique PAILRED à la longueur d'onde $K\bar{\alpha}$ du molybdène ($\lambda K\bar{\alpha} = 0,71069 \text{ \AA}$). Le faisceau primaire était monochromatisé par une lame de silicium réfléchissant suivant le plan (111). Le fond continu était mesuré pendant 20 secondes de part et d'autre de chaque réflexion. Nous avons choisi une vitesse de balayage en ω de 2,5 degrés par minute et une ouverture de 1,5 degré pour le compteur à scintillation. Le discriminateur d'énergie, centré sur le pic $K\bar{\alpha}$ du molybdène, laissait passer 98% du faisceau transmis.

Le cristal utilisé pour la mesure des intensités se présentait sous forme d'un prisme de dimensions $0,15 \times 0,13 \times 0,17 \text{ mm}$ délimité par les faces $\{100\}$, $\{\bar{1}00\}$, $\{011\}$, $\{0\bar{1}\bar{1}\}$, $\{01\bar{1}\}$ et $\{0\bar{1}1\}$. Nous avons enregistré les

strates $h0l$ à $h9l$. 1434 réflexions indépendantes satisfaisant la condition $\sigma(I)/I < 0,40$ (Mathern & Weiss, 1971) et correspondant à une élévation du compteur à scintillation $\gamma < 60^\circ$ ont été recueillies.

Au cours de l'enregistrement, nous avons vérifié la stabilité du cristal par la mesure périodique de 3 réflexions. Les intensités relevées pour ces réflexions n'ont montré aucune décomposition significative du cristal pendant la mesure des intensités diffractées.

Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de corrections d'absorption ($\mu = 40,3 \text{ cm}^{-1}$). Les variations du facteur de transmission sont faibles, et la détermination précise de la géométrie du cristal scellé en capillaire s'avérait hasardeuse.

Détermination et affinement de la structure

Le groupe spatial $P2_1/c$ comprend quatre unités asymétriques par maille élémentaire, chacune des deux molécules contenues dans la maille possède donc un centre de symétrie confondu avec l'un des centres d'inversion du groupe $P2_1/c$. Les coordonnées de l'atome d'antimoine ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson. Les autres atomes ont été localisés sur les sections de densité électronique, calculées en utilisant les signes déterminés par la contribution de l'atome d'antimoine.

L'indice de reliabilité, portant sur l'ensemble des 1434 mesures, calculé en introduisant tous les atomes contenus dans la maille, à l'exception des atomes d'hydrogène, vaut alors 0,25. Les facteurs de structure ont été calculés par la formule de Vand, Eiland & Pepinsky (1957):

$$f_{0j} = A \cdot \exp \left[- \frac{a \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] + B \cdot \exp \left[- \frac{b \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] + C.$$

Nous avons utilisé les constantes déterminées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées à l'atome d'antimoine:

$$f_i = f_{0j} + \Delta f' + i \Delta f''.$$

Les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme SFLS 5 (Prewitt, 1966). La pondération utilisée pour minimiser l'expression $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ a été définie par Corfield, Doedens & Ibers, (1967). Nous avons utilisé un facteur de stabilité égal à 0,05 en accord avec les écarts observés sur l'intensité des réflexions de référence.

L'hypothèse de structure a été affinée en affectant à chaque atome des facteurs d'agitation thermique isotrope. Après trois cycles d'affinement, l'indice de reliabilité R a pris la valeur 0,087.

Nous avons alors introduit des facteurs d'agitation thermique anisotrope de la forme $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ pour chaque atome, et

exclu de l'affinement les taches ne répondant pas au critère $\Delta F < 5\sigma(F_o)$. Après quatre cycles d'affinement les déplacements sur les paramètres atomiques étaient inférieurs au centième de l'écart-type correspondant, et sur les 1434 mesures utilisées pour la résolution de la structure, 1424 étaient introduites dans l'affinement. Les indices de reliabilité $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ et $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ portant sur l'ensemble des mesures étaient respectivement égaux à 0,058 et 0,070; ceux portant sur les 1424 mesures introduites dans l'affinement valaient respectivement 0,055 et 0,062.

Nous n'avons pas cherché à localiser les atomes d'hydrogène des groupements méthylène du chlorure de succinyle.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupées dans les Tableaux 1 et 2. Les écarts-type sur les différents paramètres, calculés à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice des équations normales, sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients B_{eq} sont les facteurs de température isotrope équivalents (en Å^2) calculés à partir des β_{ij} .

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) et facteurs d'agitation thermique isotrope

	x	y	z	B_{eq}
Sb	26184 (8)	09900 (6)	83219 (4)	2,87
Cl(1)	19816 (48)	16551 (38)	99733 (21)	5,56
Cl(2)	55021 (38)	09351 (36)	86174 (26)	5,17
Cl(3)	28993 (52)	31139 (31)	76484 (24)	5,83
Cl(4)	-01001 (40)	09365 (29)	76053 (29)	5,67
Cl(5)	25259 (51)	-12737 (41)	85811 (25)	5,73
Cl(6)	13898 (42)	-12997 (33)	57567 (26)	5,12
O	34635 (98)	03970 (72)	65886 (52)	3,82
C(1)	31434 (13)	-03251 (108)	58507 (74)	3,19
C(2)	42510 (143)	-04751 (119)	49331 (76)	3,89

Les valeurs des facteurs de structure calculées et observées sont indiquées au Tableau 3.

Description de la structure cristalline et moléculaire

Structure moléculaire

La Fig. 1, obtenue à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965) représente la structure moléculaire du composé $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{COCICH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$.

Chacun des deux groupements chlorure d'acide du

coordinat réagit avec une molécule de SbCl_5 pour former une liaison de type donneur-accepteur. Le dérivé formé est situé sur un centre de symétrie de la maille cristalline.

Le polyèdre de coordination de l'antimoine est un octaèdre déformé. Cinq des positions de coordination sont occupées par les atomes de chlore, la sixième par l'atome d'oxygène d'un groupement fonctionnel du chlorure de succinyle. La longueur moyenne de la liaison $\text{Sb}-\text{Cl}$ est égale à 2,31 Å. Des valeurs légèrement supérieures ont été observées dans les composés $\text{SbCl}_5 \cdot \text{PO}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ (Brändén & Lindqvist, 1963) respectivement 2,34 et 2,33 Å. La distance $\text{Sb}-\text{O}$ déterminée dans cette étude vaut 2,428 (7) Å, elle correspond à une liaison antimoine-oxygène très faible.

Dans le Tableau 4 nous avons relevé les données relatives à différents complexes oxo du pentachlorure d'antimoine. Ces résultats nous permettent de constater que la longueur de la liaison $\text{Sb}-\text{O}$ varie dans un très large domaine (de 1,94 Å dans le composé $\text{SbCl}_5 \cdot \text{PO}(\text{CH}_3)_3$ à 2,42 Å dans le composé $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{COCICH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$), selon la nature de la base associée à l'acide de Lewis SbCl_5 .

Le Tableau 5, où nous indiquons les longueurs et angles de liaison de la molécule étudiée, met en évidence une déformation importante de l'octaèdre (SbCl_5O). Cette déformation stérique a deux origines:

Elle correspond au rabattement des atomes de chlore Cl(2), Cl(3), Cl(4) et Cl(5) sur l'atome d'oxygène. Ce

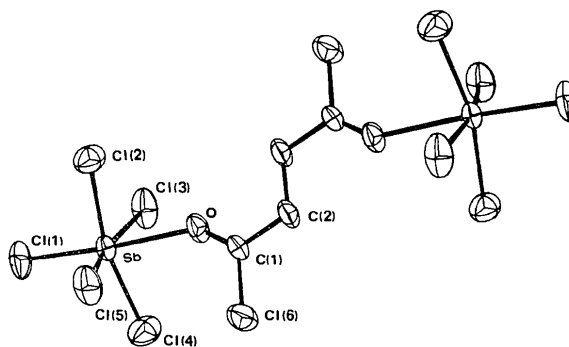


Fig. 1. Structure moléculaire du complexe $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{COCICH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$.

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sb	1394 (12)	0689 (32)	344 (3)	084 (8)	113 (4)	-003 (4)
Cl(1)	2858 (80)	1685 (58)	392 (16)	558 (49)	256 (28)	-111 (22)
Cl(2)	1474 (52)	1557 (56)	817 (23)	139 (41)	-078 (27)	-262 (26)
Cl(3)	4018 (103)	0679 (44)	608 (20)	049 (43)	131 (35)	115 (19)
Cl(4)	1439 (52)	1880 (60)	928 (26)	339 (48)	-082 (29)	-403 (53)
Cl(5)	3618 (99)	0828 (42)	700 (23)	-163 (42)	194 (37)	191 (22)
Cl(6)	1978 (64)	1286 (54)	789 (23)	-542 (38)	390 (33)	-249 (23)
O	2044 (156)	0853 (91)	435 (44)	-182 (93)	326 (64)	-124 (64)
C(1)	1399 (188)	0827 (127)	407 (60)	-065 (124)	187 (82)	118 (68)
C(2)	1849 (225)	1091 (144)	397 (62)	-242 (132)	350 (97)	-057 (71)

Tableau 4. Géométrie comparée de l'octaédre (SbCl₅O) dans différents complexes oxo du pentachlorure d'antimoine

Composé	Sb-Cl	Sb-O	Cl-Sb-O	Cl*-Sb-Cl	Cl-Sb-Cl	C=O
SbCl ₅ ·(CH ₃) ₃ PO†	2,34	1,94	88,3	91,8	90,0	
SbCl ₅ ·(CH ₃) ₂ NCHO‡	2,34	2,05	87,0	93,0	89,8	1,30
SbCl ₅ ·Cl ₃ PO†	2,33	2,18	85,3	94,7	89,6	
SbCl ₅ ·C ₆ H ₅ COCl§	2,32	2,32	83,8	96,2	89,3	1,24
2SbCl ₅ ·(COClCH ₂) ₂	2,31	2,42	82,9	97,0	89,1	1,21

† Brändén & Lindqvist (1963)

‡ Brun & Brändén (1966)

§ Chevrier, Le Carpentier & Weiss (1971)

Tableau 5. Géométrie du complexe 2SbCl₅·COClCH₂CH₂COCl

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Longueurs de liaisons (Å)			
Sb-Cl(1)	2,298 (3)	Sb-O	2,428 (7)
Sb-Cl(2)	2,322 (3)	C(1)-O	1,211 (12)
Sb-Cl(3)	2,319 (3)	C(1)-Cl(6)	1,713 (11)
Sb-Cl(4)	2,325 (3)	C(1)-C(2)	1,508 (14)
Sb-Cl(5)	2,303 (3)	C(2)-C(2')	1,541 (15)
Angles de liaison (°)			
Cl(1)-Sb-O	175,78 (0,20)	Cl(5)-Sb-Cl(2)	89,47 (0,12)
Cl(2)-Sb-Cl(4)	165,86 (0,12)	O---Sb-Cl(2)	80,25 (0,20)
Cl(3)-Sb-Cl(5)	165,71 (0,12)	O---Sb-Cl(3)	81,40 (0,20)
Cl(1)-Sb-Cl(2)	96,46 (0,12)	O---Sb-Cl(4)	85,64 (0,20)
Cl(1)-Sb-Cl(3)	95,94 (0,12)	O---Sb-Cl(5)	84,31 (0,20)
Cl(1)-Sb-Cl(4)	97,61 (0,13)	O---C(1)-Cl(6)	123,08 (0,39)
Cl(1)-Sb-Cl(5)	98,35 (0,12)	O---C(1)-C(2)	123,88 (0,87)
Cl(2)-Sb-Cl(3)	88,40 (0,12)	Cl(6)-C(1)-C(2)	113,04 (0,42)
Cl(3)-Sb-Cl(4)	88,70 (0,12)	C(1)-C(2)-C(2')	109,16 (0,78)
Cl(4)-Sb-Cl(5)	89,93 (0,12)	Sb-O---C(1)	143,59 (0,26)

Tableau 6. Contacts intramoléculaires

Cl(1)···Cl(2)	3,44 Å	Cl(5)···Cl(2)	3,25 Å
Cl(1)···Cl(3)	3,49	O·····Cl(2)	3,06
Cl(1)···Cl(4)	3,48	O·····Cl(3)	3,09
Cl(1)···Cl(5)	3,48	O·····Cl(4)	3,23
Cl(2)···Cl(3)	3,24	O·····Cl(5)	3,19
Cl(3)···Cl(4)	3,25	Cl(6)···Cl(4)	3,51
Cl(4)···Cl(5)	3,27	Cl(6)···Cl(5)	3,70

bone-oxygène dans le composé d'addition reste voisin de celui du carbonyle dans le coordinat isolé. Le transfert électronique de l'atome d'oxygène vers l'atome d'antimoine qui caractérise l'interaction donneur-accepteur est peu important, ce qui est en accord avec la liaison Sb-O très faible que nous avons observée.

La longueur de la liaison C(1)-C(2) est égale à 1,51 Å; elle n'est pas significativement différente de la distance observée entre atomes de carbone hybridés *sp*² et *sp*³ (Lide & Mann, 1957). La longueur de la liaison C(2)-C(2'), égale à 1,54 Å, est caractéristique de la liaison carbone-carbone simple.

Nous avons déterminé par une méthode de moindres carrés (Schomaker, Waser, Marsh & Bergman, 1959), l'équation des plans moyens contenant le groupement chlorure d'acide (plan *A*) et le squelette carboné du chlorure de succinyle (plan *B*). Dans le repère défini par:

$$\mathbf{X} = \mathbf{a}; \mathbf{Y} = \mathbf{a} \wedge \mathbf{c}^*; \mathbf{Z} = \mathbf{c}^*$$

ces plans ont pour équation:

$$\begin{aligned} \text{plan (A)} & -0,4767X + 0,7424Y + 0,4708Z - 4,8066 = 0 \\ \text{plan (B)} & -0,5009X + 0,7117Y + 0,4925Z - 5,0058 = 0. \end{aligned}$$

Le squelette carboné, situé sur un centre de symétrie de la maille cristalline, a nécessairement ses quatre atomes contenus dans le plan (*B*). Les écarts des atomes du groupement chlorure d'acide à leur plan moyen (*A*) sont indiqués dans le Tableau 7.

Tableau 7. Ecart des atomes du groupement chlorure d'acide à leur plan moyen

Atome	Cl(6)	O	C(1)	C(2)
Ecart (Å)	0,000	-0,001	0,005	-0,002

L'angle dièdre formé par les plans (*A*) et (*B*) vaut 2,6° dans le composé d'addition, et 11,3° dans la forme β de l'acide succinique (Broadley, Cruickshank, Robertson & Shearer, 1959). La complexation du chlorure de succinyle ne modifie pas sa conformation. Cette conformation éclipsée est généralement observée dans les dérivés comportant une double liaison C=C ou C=O (Eliel, Allinger, Angyal & Morrison, 1967).

Cohésion cristalline

L'empilement des molécules 2SbCl₅·COClCH₂CH₂COCl dans la maille monocli-

nique est représenté sur la Fig. 2. Les molécules, situées sur un centre de symétrie, sont disposées parallèlement à la direction cristallographique [101]. Le Tableau 8, où nous indiquons les contacts de van der Waals les plus courts (inférieurs à 3,60 Å), montre que la cohésion cristalline est assurée par des interactions chlore-chlore entre chaque molécule et celles de son entourage.

Tableau 8. *Contacts de van der Waals*

	Position*	Distance (Å)
Cl(1)···Cl(3)	3/000	3,48
Cl(1)···Cl(6)	4/001	3,49
Cl(2)···Cl(3)	4/111	3,53
Cl(3)···Cl(1)	3/111	3,48
Cl(3)···Cl(2)	4/101	3,53
Cl(6)···Cl(1)	4/011	3,49

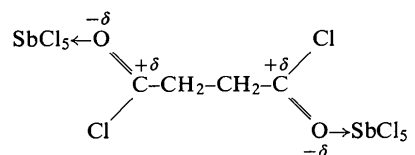
* Le premier atome appartient à la molécule en position x, y, z . Le second se trouve dans la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position, les trois autres correspondent aux translations, en unités relatives selon les axes a, b et c . Codification des positions équivalentes: (1) x, y, z ; (2) $-x, -y, -z$; (3) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (4) $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

Conclusion

L'étude des composés d'addition du type $R-COCl \cdot SbCl_5$ nous a montré qu'en série aliphatique avec $R = CH_3-, CH_3CH_2-$ et $(CH_3)_2CH-$ (Le Carpentier & Weiss, 1968, 1967; Le Carpentier, Chevrier & Weiss, 1968) l'énergie de formation de l'anion complexe $SbCl_6^-$ était suffisante pour permettre l'ionisation des chlorures d'acides.

Le chlorure de succinyle possède deux fonctions chlorure d'acide qui ne sont séparées que par deux groupements méthylène. La formation d'un dication devient, dès lors, improbable à cause de l'effet répulsif des charges positives localisées sur deux atomes de carbone situés en γ .

La proximité des deux groupements fonctionnels du chlorure de succinyle justifie son comportement de base faible vis-à-vis de $SbCl_5$. Le composé peut être schématisé de la façon suivante:



La basicité du groupement fonctionnel $-COCl$ est directement liée à l'hétéropolarité de la liaison carbone-oxygène, c'est-à-dire à la possibilité d'augmenter le transfert de charge δ . L'effet inductif accepteur de l'atome de chlore, joint à l'effet répulsif des charges $+\delta$ sur les carbones des groupements fonctionnels, n'autorise qu'un très faible transfert de charge, donc impose au chlorure de succinyle le comportement de base faible que nous avons observé.

Références

- BRÄNDÉN, C. I. & LINDQVIST, I. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 353.
 BROADLEY, J. S., CRUICKSHANK, D. W. J., MORRISON, J. D., ROBERTSON, J. M. & SHEARER, H. M. M. (1959). *Proc. Phys. Soc. A* **251**, 441.

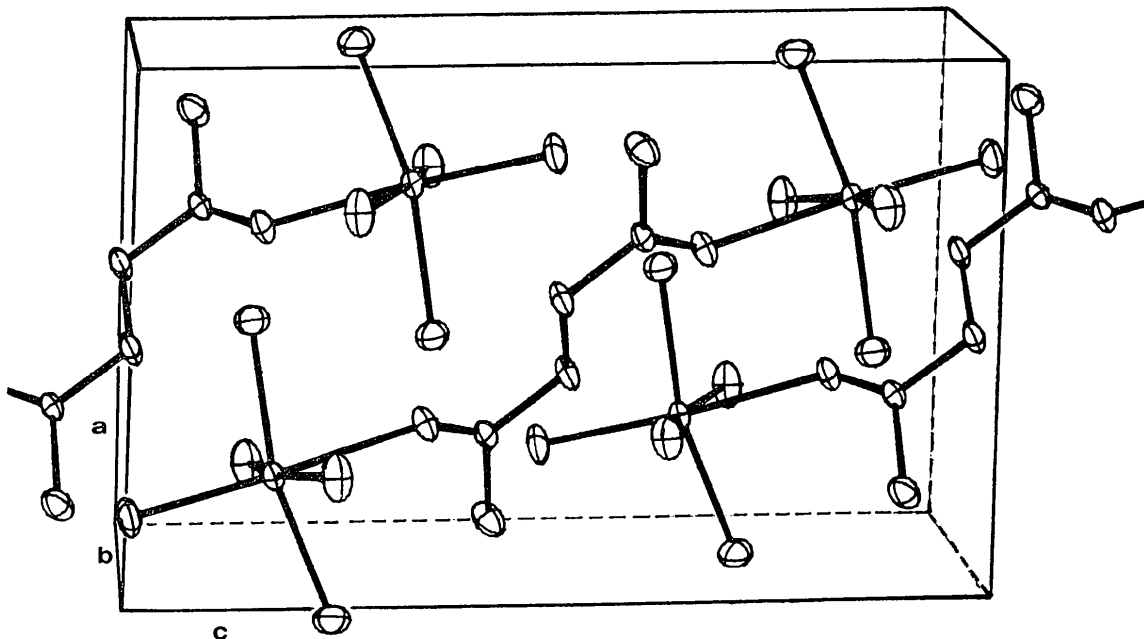


Fig. 2. Empilement des molécules dans la maille cristalline.

- BRUN, L. & BRÄNDÉN, C. I. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 749.
 CHEVRIER, B., LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1972).
 A paraître.
 CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967).
Inorg. Chem. **6**, 197.
 ELIEL, E. L., ALLINGER, N. L., ANGYAL, S. J. & MORRISON, G. A. (1967). *Conformational Analysis*, p. 19. London: Interscience.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). Program *ORTEP*. Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **245**, 797.
 LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1968). *Chem. Commun.* **2**, 596.
 LE CARPENTIER, J.-M., CHEVRIER, B. & WEISS, R. (1968). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **91**, 544.
 LIDE, D. R. & MANN, D. E. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 868.
 MATHERN, G. & WEISS, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1571.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 OLAH, G. A. & COMISAROW, M. B. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3313.
 PREWITT, C. T. (1966). A Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, *SFLS* 5.
 SCHOMAKER, V., WASER, S., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1448

Salt Hydrates. IX. The Comparison of the Crystal Structure of Magnesium Sulfate Pentahydrate with Copper Sulfate Pentahydrate and Magnesium Chromate Pentahydrate

BY WERNER H. BAUR AND JOHN L. ROLIN

Department of Geological Sciences, University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois 60680, U.S.A.

(Received 16 August 1971)

The salt $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in space group $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=6.314(5)$, $b=10.505(18)$, $c=6.030(6)$ Å, $\alpha=81^\circ 7'(12)'$, $\beta=109^\circ 49'(12)'$, $\gamma=105^\circ 5'(3)'$. The crystal structure was refined using three-dimensional X-ray data (precession camera, Mo $K\alpha$ radiation) to $R=0.057$ for 1366 observed structure factors. The Mg coordination octahedra and sulfate tetrahedra form chains of composition $\text{Mg}(\text{OH}_2)_4\text{SO}_4$ extending parallel to $[110]$. The chains are connected to each other by hydrogen bonds, donated by the water oxygen atoms in the chain and by the fifth water molecule, which is not coordinated to an Mg atom. The salt should be formulated as $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_4\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. The hydrogen atom positions were determined from difference syntheses and were confirmed by a calculation of the positions of least electrostatic energy. The hydrogen atom positions in $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were calculated on the basis of geometrical arguments. $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is isostructural with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, this being one of the few cases where a Cu salt and a Mg salt crystallize in the same structure type and in the same space group. The lengths of the hydrogen bonds in all three pentahydrates conform well with the extended electrostatic valence rule, which predicts that hydrogen bonds formed by water molecules bonded to a Cu ion in the square-planar coordination should be shorter than those donated by water molecules bonded to Mg ions. The comparison of the sulfate pentahydrates and of the difluorides of Mg and Cu suggests that the Jahn-Teller effect is not a sufficient condition for explaining the low lattice symmetries of Cu salts as compared with analogous Mg salts.

Introduction

Magnesium sulfate can be crystallized out of aqueous solution as the mono-, five-fourth-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- and hepta-hydrate (Hodenberg & Kühn, 1967). Only the mono-, the hexa- and the hepta-hydrate, however, are stable in contact with their solutions. Pentahydrate crystals are metastable in contact with an MgSO_4 solution at all temperatures, but they can be stored for a prolonged time when separated from their solution and shielded from the atmosphere. Magnesium sulfate pentahydrate has even been reported (Palache, Berman & Frondel, 1951) to occur as a

mineral (pentahydrate). Magnesium and divalent copper only rarely form strictly isostructural pairs of compounds; one pair is $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. By 'strictly isostructural', we mean in this context that two compounds have the same crystal structure and crystallize in the same space group. In many cases, Cu compounds analogous to an Mg compound do not exist (e.g. MgCO_3 is known, but CuCO_3 is not). When an analogous Cu compound does exist, usually either it has a completely different structure from that of the Mg compound, as in the case of CuO and MgO, or at least its crystal structure represents a distortion from the structure of the Mg compound, as in the case of