

## Étude par Diffraction de Rayons X de Complexes d'Halogénures Alcalins et de Molécules Organiques. VI. Structure de $\text{LiCl} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR F. DURANT\*, P. PIRET† ET M. VAN MEERSSCHE

*Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Belgique*

(Reçu le 28 avril 1966)

The structure of  $\text{LiCl} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been determined by a three-dimensional X-ray analysis. Space group  $P2_12_12_1$ ,  $Z=4$ ;  $a=12.30$ ,  $b=15.73$ ,  $c=6.28$  Å.  $\text{Li}^+$  is surrounded by one  $\text{Cl}^-$  (2.33 Å), one O (1.94 Å) and two N atoms (2.05, 2.06 Å). This compound is the first example of a molecular adduct formed with an alkali metal halide. The molecules of the complex are held together chiefly by  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}^-$  hydrogen bonds (3.13, 3.15 Å).

### Introduction

Les sels alcalins forment des complexes avec un grand nombre de molécules polaires ou polarisables. Étant donné l'intérêt que présentent ces composés, particulièrement pour l'étude de la liaison ion-molécule, nous avons entrepris de résoudre la structure d'un certain nombre d'entre eux. Dans une première étape, nous avons étudié des complexes d'halogénures alcalins avec des molécules comportant de l'oxygène:  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Culot, Piret & Van Meerssche, 1962),  $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{-NCHO}$  (Gobillon, Piret & Van Meerssche, 1962),  $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (Piret, Gobillon & Van Meerssche, 1963),  $\text{NaI} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  (Piret & Mesureur, 1965),  $\text{NaBr} \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$  (Piret, Rodrique, Gobillon & Van Meerssche, 1966),  $\text{LiCl} \cdot \text{dioxanne}$  (Durant, Gobillon, Piret & Van Meerssche, 1966). Dans ces composés les cations sont toujours liés aux atomes d'oxygène. Dans une deuxième étape, nous examinons des complexes d'halogénures de lithium avec des molécules organiques dans lesquelles l'azote est l'atome le plus élec-

tronégatif (pyridine, éthylènediamine). Nous décrivons ci-dessous la structure du premier composé de cette série:  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

### Détermination de la structure

Le chlorure de lithium hydraté forme avec la pyridine un complexe moléculaire dont la stoechiométrie correspond à l'association  $\text{LiCl} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Kalhenberg & Krauskopf, 1908). Nous avons cristallisé ce composé en refroidissant une solution de chlorure de lithium dans la pyridine selon la méthode indiquée par ces mêmes auteurs. Les cristaux, très hygroscopiques, se présentent sous la forme d'aiguilles incolores dont le point de fusion est voisin de  $44^\circ\text{C}$ . Nous les avons montés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann et nous les avons placés dans un courant continu d'air froid (environ  $0^\circ\text{C}$ ).

Les paramètres de la maille élémentaire ont été mesurés sur des diagrammes de rotation suivant l'axe  $c$  et de Weissenberg ( $hk0$ ) en utilisant le rayonnement filtré (Fe) d'un tube à anticathode de cobalt ( $K\alpha = 1,7902$  Å). Le spectre d'un fil d'argent a servi d'étalon ( $a = 4,086$  Å). Le cristal appartient au système orthorhombique et les paramètres de la maille valent:

\* Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'IRSIA.

† Chercheur Qualifié du FNRS.

Tableau 1. Coordonnées  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  et écarts-types  $\sigma(X)$ ,  $\sigma(Y)$ ,  $\sigma(Z)$  en dix-millièmes des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$   
Écarts-types moyens  $\sigma(\text{Å})$  en Å. Constantes de température  $B$  avec écarts-types  $\sigma(B)$  en Å<sup>2</sup>

	$X$	$\sigma(X)$	$Y$	$\sigma(Y)$	$Z$	$\sigma(Z)$	$\sigma(\text{Å})$	$B$	$\sigma(B)$
Li	4336	0014	0744	0010	6540	0032	0.018	5.70	0.34
Cl	3321	0002	1061	0002	9570	0005	0.003	6.09	0.05
C(1)	0084	0009	2803	0006	6300	0023	0.012	6.48	0.24
C(2)	0684	0009	2021	0007	6758	0023	0.012	7.00	0.25
C(3)	1291	0010	1701	0007	5248	0025	0.013	7.42	0.27
C(4)	1329	0010	2043	0007	3265	0024	0.013	7.15	0.26
C(5)	0723	0010	2792	0007	2951	0024	0.013	7.24	0.27
C(6)	4193	0011	4302	0008	8916	0025	0.014	7.95	0.30
C(7)	3444	0013	3620	0009	8401	0033	0.017	9.88	0.39
C(8)	3002	0013	3672	0010	6511	0033	0.017	9.84	0.38
C(9)	3213	0015	4284	0010	5157	0036	0.019	10.97	0.45
C(10)	4051	0011	4869	0008	5734	0026	0.014	7.99	0.30
N(1)	0097	0006	3160	0005	4411	0016	0.008	5.53	0.17
N(2)	4474	0007	4882	0005	7642	0017	0.009	6.08	0.18
O	3583	0005	0249	0004	4127	0014	0.007	6.23	0.15

Tableau 2. *Facteurs de structure observés et calculés*  
*N*: intensités inférieures au minimum observable

H	K	L	10 F <sub>o</sub>	10 F <sub>c</sub>	07 14	N	16	R	03 07	210	187	11 07	45	27	06 07	123	130	
		L=0			08 00		141	100	03 08	50	48	11 08	45	34	06 08	58	54	
00 02			118	111	08 01		77	65	03 09	138	137	11 09	43	42	06 09	86	96	
00 04			27	34	08 02		141	135	03 11	50	57	12 00	N	13	14	06 10	108	
00 06			143	98	08 03		191	145	03 12	129	119	12 01	40	37	06 11	37	42	
00 08			27	51	08 04		121	94	03 13	65	65	12 02	52	27	06 12	23	11	
00 10			326	339	08 05	N	16	h	03 14	47	59	12 03	81	70	06 13	19	12	
00 12			35	33	08 06		160	142	03 15	25	14	12 04	N	13	6	06 14	56	55
00 14			22	20	08 07		111	101	03 16	45	43	12 05	N	33	30	07 00	89	75
00 16			16	16	08 08		77	68	03 17	17	14	12 06	N	8	4	07 01	144	149
01 01			105	104	08 09		20	42	04 00	65	56	12 07	N	47	45	07 02	119	115
01 02			38	4	08 11		88	74	04 02	101	101	12 08	N	8	9	07 03	92	87
01 03			182	228	08 12	N	8	4	04 03	78	90	13 00	N	13	3	07 04	80	60
01 04			75	72	08 13		29	36	04 04	283	265	13 01	N	13	12	07 05	84	83
01 05			49	55	09 01		109	99	04 05	294	250	13 02	N	83	64	07 06	N	10
01 06			19	23	09 02		124	99	04 06	115	111					07 07	72	66
01 07			118	104	09 03		63	53	04 07	228	219					07 08	89	73
01 08			227	222	09 04		113	106	04 08	210	187	00 02		432	262	07 09	144	141
01 09			149	147	09 05		35	41	04 09	169	163	00 03		202	200	07 10	29	44
01 10			52	58	09 06		135	118	04 10	124	114	00 04		425	416	07 11	28	34
01 11			119	116	09 07	N	16	12	04 11	56	54	00 05		20	20	07 12	16	25
01 12			54	47	09 08		65	70	04 12	20	26	00 06		101	104	07 13	28	26
01 13			107	123	09 09	N	16	20	04 13	22	13	00 07		115	125	08 00	62	70
01 14			16	18	09 10		16	20	04 14	56	66	00 08		81	70	08 01	56	50
01 15			77	81	09 11	N	16	12	04 15	32	37	00 09		207	228	08 02	69	59
01 16			69	63	09 12		31	36	04 16	13	21	00 10		66	70	08 03	142	119
02 00			334	361	10 00		90	76	05 00	33	32	00 11	N	8	29	08 04	131	130
02 01			54	73	10 01		151	114	05 01	133	145	00 12		39	45	08 05	98	93
02 02			372	349	10 02		71	74	05 02	169	170	00 13		43	50	08 06	102	112
02 03			1185	1390	10 03		149	129	05 03	76	66	00 14		119	124	08 07	119	115
02 04			649	720	10 04	N	8	6	05 04	346	310	00 15		43	51	08 08	23	28
02 05			215	191	10 05		35	24	05 05	450	425	01 01		465	339	08 09	26	23
02 06			198	211	10 06		22	4	05 06	190	214	01 02		266	246	08 10	28	19
02 07			251	239	10 07		57	54	05 07	156	156	01 03		200	223	08 11	32	43
02 08			235	205	10 08		31	38	05 08	240	216	01 04		26	46	08 12	57	37
02 09			185	190	10 09		57	48	05 09	68	55	01 05		20	223	09 00	82	82
02 10			71	56	10 10		27	25	05 10	25	20	01 06		66	74	09 01	78	69
02 11			108	108	10 11	N	8	13	05 11	47	37	01 07		155	146	09 02	89	93
02 12			52	30	11 01		84	69	05 12	17	9	01 08		46	46	09 03	93	73
02 13			101	113	11 02		74	69	05 13	25	37	01 09		129	146	09 04	58	57
02 14			74	70	11 03		50	43	05 14	35	42	01 10		76	86	09 05	39	41
02 15			16	4	11 04		80	65	05 15	35	34	01 11		71	59	09 06	83	83
02 16			8	17	11 05		60	48	06 00	17	25	01 12		102	127	09 07	16	25
03 01			176	176	11 06		25	12	06 01	45	66	01 13		37	46	09 08	23	16
03 02			231	173	11 07		27	16	06 02	108	109	01 14		28	39	09 09	37	42
03 03			378	308	11 08		50	45	06 03	202	196	01 15		60	59	09 10	11	49
03 04			663	675	11 09		33	37	06 04	211	201	01 16		16	17	09 11	49	38
03 05			71	63	11 10	N	8	3	06 05	167	138	02 00	N	16	17	09 12	N	16
03 06			257	259	12 00		113	91	06 06	118	104	02 01		396	324	10 00	8	10
03 07			89	89	12 01	N	8	4	06 07	255	233	02 02		478	404	10 01	N	8
03 08			69	56	12 02		19	5	06 08	76	53	02 03		217	232	10 02	98	88
03 09			93	101	12 03	N	16	5	06 09	60	57	02 04		247	242	10 03	28	25
03 10			124	155	12 04		65	52	06 10	83	86	02 05		62	54	10 04	59	49
03 11			8	5	12 05	N	8	13	06 11	70	55	02 06		181	195	10 05	72	59
03 12			174	182	12 06		86	57	06 12	33	36	02 07		200	178	10 06	50	43
03 13			39	53	12 07		16	19	06 13	33	36	02 08		106	126	10 07	50	43
03 14			33	43	12 08	N	8	8	06 14	33	36	02 09		200	178	10 08	49	53
03 15			8	2	13 01	N	8	8	07 00	129	122	02 10		76	71	10 09	19	27
03 16			25	39	13 02		46	36	07 01	141	142	02 11		144	150	10 10	32	31
04 00			574	628	13 03		8	1	07 02	353	304	02 12		89	111	11 00	53	47
04 01			600	655	13 04		8	1	07 03	60	64	02 13		28	38	11 01	62	55
04 02			362	327					07 04	115	127	02 14		26	28	11 02	40	40
04 03			187	160					07 05	447	189	02 15	N	10	10	11 03	N	16
04 04			96	84					07 06	83	78	02 16		16	17	11 04	40	40
04 05			185	176	00 02		202	190	07 07	86	64	03 00		30	30	11 05	32	24
04 06			8	8	00 03		536	589	07 08	93	115	03 01		141	139	11 06	22	23
04 07			235	250	00 04		147	189	07 09	8	13	03 02		99	101	11 07	56	41
04 08			80	80	00 05		156	179	07 10	25	25	03 03		193	202	11 08	35	40
04 09			16	36	00 06		47	54	07 11	70	45	03 04		343	306	12 00	69	60
04 10			50	50	00 07		510	624	07 12	58	60	03 05		170	168	12 01	N	16
04 11			165	150	00 08		235	229	07 13	20	9	03 06		105	105	12 02	33	28
04 12			8	9	00 09		2	3	07 14	15	23	03 07		188	214	12 03	N	16
04 13			8	4	00 10		124	141		15	23	03 08		65	63	12 04	32	21
04 14			8	27	00 11		29	31	08 00	204	172	03 09		154	155	12 05	23	25
04 15			49	40	00 12	N	7	10	08 01</									

Tableau 2 (suite)

02 09	98	121	06 00	N	14	2	10 02	N	14	28	02 00	50	55	05 11	44	39
02 10	46	44	06 11		133	122	10 03		20	37	02 01	75	57	05 12	23	25
02 11	28	36	06 02		140	155	10 04		49	42	02 02	417	196	06 00	50	36
02 12	42	42	06 03		127	124	10 05	N	14	14	02 03	85	66	06 01	78	60
02 13	40	48	06 04		44	44	10 06		34	43	02 04	102	90	06 02	44	55
02 14	59	62	06 05		80	87	10 07		20	5	02 05	65	68	06 03	N	20
02 15	20	33	06 06		45	56	10 08		28	32	02 06	88	100	06 04	89	87
03 00	125	111	06 07		105	102	10 09		21	35	02 07	68	70	06 05	144	158
03 01	243	196	06 08		74	77	11 00		78	80	02 08	28	37	06 06	57	64
03 02	108	105	06 09		45	38	11 01		34	34	02 09	46	20	06 07	47	43
03 03	105	95	06 10	N	9	18	11 02		77	70	02 10	30	38	06 08	N	17
03 04	157	138	06 11		31	48	11 03		29	20	02 11	54	55	06 09	50	46
03 05	184	170	06 12		40	47	11 04		31	17	02 12	81	76	06 10	26	30
03 06	182	169	06 13		26	26	11 05		21	19	02 13	41	33	06 11	26	14
03 07	53	53	07 00		14	4	11 06		19	27	03 00	23	30	07 00	120	113
03 08	149	120	07 01		46	45	12 00	N	14	14	03 01	167	106	07 01	N	20
03 09	34	42	07 02		120	110	12 01		16	23	03 02	81	87	07 02	N	20
03 10	77	74	07 03		84	94	12 02		25	31	03 03	105	98	07 03	60	54
03 11	75	75	07 04		80	70	12 03		13	18	03 04	31	28	07 04	68	63
03 12	20	14	07 05		51	38					03 05	52	55	07 05	30	46
03 13	45	47	07 06		54	51					03 06	57	65	07 06	37	46
03 14	N	14	07 07		113	106					03 07	28	24	07 07	N	17
03 15	16	32	07 08		33	33					03 08	88	88	07 08	17	20
04 00	231	222	07 09		26	32					03 09	52	54	07 09	44	30
04 01	44	45	07 10		31	35	00 01		144	246	03 10	44	46	07 10	52	46
04 02	64	47	07 11		31	24	00 02		26	37	03 11	81	86	07 11	34	41
04 03	108	91	07 12		26	34	00 03		93	106	03 12	21	11	08 00	50	45
04 04	43	43	08 00		63	54	00 04		70	57	03 13	33	47	08 01	65	62
04 05	188	193	08 01		86	93	00 05		118	100	04 00	37	18	08 02	83	96
04 06	124	125	08 02		34	19	00 06	N	17	12	04 01	118	113	08 03	76	81
04 07	20	38	08 03		31	41	00 07	N	17	21	04 02	120	150	08 04	37	34
04 08	135	130	08 04		80	80	00 08		30	42	04 03	81	82	08 05	17	17
04 09	54	54	08 05		81	80	00 09		167	140	04 04	57	47	08 06	23	16
04 10	78	83	08 06		33	37	00 10		34	46	04 05	72	42	08 07	47	49
04 11	58	66	08 07		20	17	00 11		17	9	04 06	20	32	08 08	57	43
04 12	38	40	08 08	N	9	10	00 12		2	8	04 07	72	42	08 09	41	28
04 13	33	38	08 09		45	53	00 13	N	7	14	04 08	101	80	09 00	N	17
04 14	20	26	08 10		60	50	00 14		26	37	04 09	54	68	09 01	47	48
05 00	100	105	08 11		16	19	01 00		125	128	04 10	52	37	09 02	34	30
05 01	81	75	09 00		34	25	01 01		30	46	04 11	28	25	09 03	63	57
05 02	123	117	09 01		93	83	01 02		81	94	04 12	23	33	09 04	23	33
05 03	93	75	09 02	N	14	14	01 03		123	152	04 13	21	23	09 05	N	15
05 04	118	98	09 03		40	30	01 04		107	115	05 00	96	68	09 06	34	22
05 05	107	100	09 04		89	98	01 05		107	112	05 01	78	68	09 07	50	30
05 06	60	76	09 05		84	78	01 06		86	107	05 02	86	108	09 08	33	31
05 07	98	93	09 06		65	77	01 07		96	97	05 03	75	83	10 00	44	26
05 08	94	76	09 07		21	15	01 08		63	65	05 04	30	21	10 01	33	40
05 09	63	79	09 08		19	15	01 09		30	23	05 05	30	20	10 02	33	30
05 10	77	74	09 09		28	31	01 10		44	44	05 06	70	77	10 03	37	27
05 11	39	32	09 10		16	24	01 11	N	17	14	05 07	70	77	10 04	60	50
05 12	16	16	10 00		21	19	01 12		23	12	05 08	76	94	10 05	N	13
05 13	35	35	10 01		54	54	01 13	N	13	14	05 09	46	42	10 06	50	16
05 14	26	40					01 14		39	47	05 10	31	37			53

$$a = 12,30 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 15,73 \pm 0,03$$

$$c = 6,28 \pm 0,02$$

La densité mesurée par 'flottation' dans un mélange  $\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_6$  ( $1,17 \pm 0,05$ ) est en accord avec la densité théorique calculée pour une maille contenant 4 molécules complexes ( $1,17 \pm 0,02$ ).

Le réseau réciproque dans son ensemble a été étudié au moyen de diagrammes de Weissenberg effectués en équi-inclinaison. Deux séries de diagrammes ont été obtenues en faisant tourner le cristal successivement autour des axes [001] (axe d'allongement) et [010]. Les réflexions  $hkl$ , au nombre de 838, ont été enregistrées pour  $l$  variant de 0 à 4 par la technique des films superposés au moyen d'une caméra intégrante (Nonius). L'intensité de chaque réflexion a été mesurée par comparaison visuelle à une échelle de référence, corrigée par les facteurs de Lorentz et de polarisation et portée à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson (1942). Étant donné la faible section du cristal ( $\pm 0,2$  mm de diamètre), nous n'avons apporté aucune correction d'absorption. Seules, les réflexions  $h00$  pour  $h=2n+1$ ,  $0k0$  pour  $k=2n+1$  et  $00l$  pour  $l=2n+1$  sont absentes; ces conditions d'extinction systématique correspondent à celles du groupe spatial  $P2_12_12_1$ .

Les positions atomiques (hydrogènes exceptés) et les facteurs de température ont été déterminés par la méthode de l'atome lourd. Nous avons relevé les coordonnées de l'atome de chlore au moyen d'une fonction de Patterson développée dans l'espace et ponctualisée (en

divisant les intensités par le carré du produit du facteur atomique du chlore par le facteur de température moyen). Une synthèse de Fourier, calculée en soustrayant des facteurs de structure observés la contribution de l'atome de chlore, a révélé les positions des autres atomes à l'exception du lithium. Nous avons entamé l'affinement de la structure en calculant trois séries de Fourier successives. La position de l'atome de lithium est apparue dès la première synthèse.

Les coordonnées atomiques, les facteurs de température et les facteurs d'échelle ont été précisés par la méthode des moindres carrés. Dans l'application de celle-ci, nous avons attribué à chaque atome un facteur de température isotrope; nous avons négligé la contribution des atomes d'hydrogène. Dans un premier programme (Germain, Piret, Van Meersehe & De Kerf, 1962), tous les paramètres ont été affinés séparément. Un poids statistique artificiel a été choisi pour accélérer l'affinement d'après la méthode de Hughes telle qu'elle est décrite par Lavine & Rollett (1956). L'indice de désaccord entre facteurs de structure observés et calculés:  $(R = \sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$  décroît durant les trois premiers passages ( $R=0,179$ ) mais s'élève ensuite, les coefficients de température des atomes augmentant de plus en plus, du fait que l'on néglige la corrélation entre facteurs d'échelle et de température. Dans un second programme (G.S.D. King, IBM 1620 L.S. Refinement Programme, European Research Associates, Bruxelles 18, 1963) il est tenu compte de cette corrélation; le coefficient de désaccord minimum obtenu après 7 nouvelles itérations

donne  $R=0,130$ . Les réflexions trop faibles pour être observées ont été incluses, leur facteur de structure étant posé égal à la moitié du facteur observé minimum, pour les réflexions  $hk0$ ,  $h0l$ ,  $0kl$ , aux deux-tiers pour les autres. Les facteurs atomiques utilisés sont ceux de la Table 3.3.1A des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) pour C, N, O,  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

Les valeurs définitives des coordonnées atomiques, des constantes de température, et des écarts-types (calculés à partir des matrices inverses) sont consignés dans le Tableau 1. Le Tableau 2 rassemble les facteurs observés, et calculés correspondant aux coordonnées finales.

### Description et discussion de la structure

A. L'entourage de l'ion lithium est tétraédrique. Il se compose de deux atomes d'azote provenant de deux molécules de pyridine, d'un ion chlore et d'un atome d'oxygène ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Fig. 1). Les distances interatomiques et angles de valence entre l'ion  $\text{Li}^+$  et ses voisins immédiats sont consignés dans le Tableau 3.

Les liaisons  $\text{Li}-\text{N}$  (2,06; 2,05 Å) et  $\text{Li}-\text{O}$  (1,94 Å) sont légèrement inférieures à la somme (2,10; 2,00 Å)

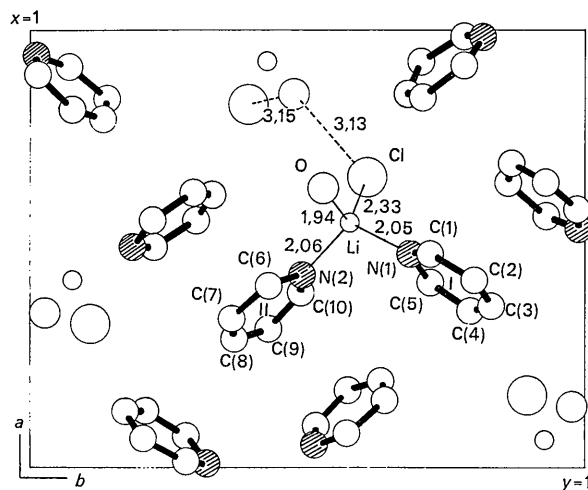


Fig. 1. Structure du complexe en projection (001). Distances en Å.

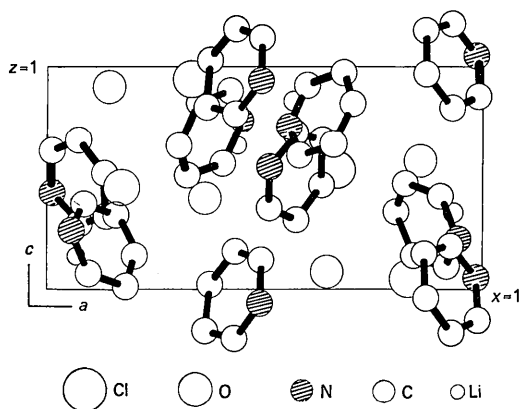


Fig. 2. Structure du complexe en projection (010).

Tableau 3. Entourage du lithium. Distances interatomiques et angles de valence

Li—Cl	2,329 ± 0,018 Å
Li—O	1,939 ± 0,019
Li—N(1)	2,050 ± 0,020
Li—N(2)	2,060 ± 0,020
O—Cl	3,663 ± 0,008
O—N(1)	3,251 ± 0,011
O—N(2)	3,187 ± 0,011
Cl—N(1)	3,538 ± 0,009
Cl—N(2)	3,567 ± 0,009
N(1)—N(2)	3,316 ± 0,012
N(1)—Li—N(2)	107,5 ± 0,9°
Cl—Li—O	117,9 ± 0,9
Cl—Li—N(1)	107,6 ± 0,8
Cl—Li—N(2)	108,5 ± 0,8
O—Li—N(1)	109,2 ± 0,9
O—Li—N(2)	105,7 ± 0,9
Li—O—Cl'	126,6 ± 0,3
Li—O—Cl''	123,5 ± 0,3
C(1)—N(1)—Li	128,1 ± 0,9
C(5)—N(1)—Li	115,5 ± 0,9
C(6)—N(2)—Li	120,8 ± 1,0
C(10)—N(2)—Li	121,5 ± 1,0

du rayon ionique du lithium (0,60 Å) et du rayon van der Waals de l'azote (1,50 Å) ou de l'oxygène (1,40 Å) tels qu'ils sont indiqués par Pauling (1960). Les valeurs des moments dipolaires permanents des molécules de pyridine (2,20 D) et d'eau (1,87 D) suggèrent que les interactions ion-dipôle doivent jouer un rôle prépondérant dans la formation des liaisons  $\text{Li}-\text{N}$  et  $\text{Li}-\text{O}$ . A cet égard il est significatif que les vecteurs  $\text{Li}-\text{N}$  soient approximativement dans le prolongement des plans pyridiniques (leur inclinaison par rapport à ces plans est respectivement de  $7,5^\circ$  (pyridine I) et  $5,1^\circ$  (pyridine II)). C'est en effet pour cette position relative de l'ion et du dipôle que l'énergie d'interaction est la plus forte.

La distance  $\text{Li}-\text{O}$  (1,94 Å) est intermédiaire entre les valeurs rencontrées dans d'autres structures contenant un lithium entouré tétraédriquement et qui s'étagent depuis 1,80 Å dans  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (Zachariasen & Plettinger, 1961) jusqu'à 2,10 Å dans  $\text{CH}_2\text{OHCO}_2\text{Li} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Colton & Henn, 1965). Elle est comparable aux distances observées dans le complexe  $\text{LiCl} \cdot \text{dioxanne}$  (1,88; 1,95 Å) (Durant, Gobillon, Piret & Van Meerssche, 1966).

L'angle que forme le vecteur  $\text{Li}-\text{O}$  avec le plan hypothétique de la molécule d'eau calculé en supposant que les liaisons  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$  sont en ligne droite, est de  $18^\circ$ . Cet angle semble indiquer qu'il existe en plus de l'interaction ion-dipôle (qui serait maximum pour un angle nul) une influence des paires électroniques libres de l'oxygène sur la directivité de la liaison  $\text{Li}-\text{O}$ . L'hybridation de l'atome d'oxygène dans la molécule d'eau étant du type  $sp^3$ , l'angle que l'on observerait dans le cas d'une liaison  $\text{Li}-\text{O}$  covalente serait de  $55^\circ$ .

La distance  $\text{Li}-\text{Cl}$  (2,33 Å) est inférieure à la somme (2,41 Å) des rayons ioniques du chlore (1,81) et du lithium (0,60) indiqués par Pauling. L'écart-type sur cette distance étant de 0,018 Å, la différence est significative. On peut l'expliquer partiellement si l'on admet

que le rayon de  $\text{Li}^+$  donné par Pauling est légèrement surestimé. En effet, pour les composés dans lesquels le lithium a un entourage tétraédrique, les déterminations de structure récentes montrent que les distances  $\text{Li}-\text{O}$ ,  $\text{Li}-\text{N}$  et  $\text{Li}-\text{Cl}$  (valeurs moyennes: 1,96, 2,06 et 2,38 Å) correspondent à un rayon de 0,56 Å pour  $\text{Li}^+$ . De plus il faut remarquer que dans le complexe que nous décrivons le lithium n'est lié qu'à un seul anion, situation très particulière qui est peut-être à l'origine de la réduction de la distance  $\text{Li}-\text{Cl}$ .

Les angles entre les vecteurs joignant les sommets du tétraèdre à l'ion lithium sont voisins de l'angle tétraédrique théorique ( $109,5^\circ$ ). La divergence plus marquée de l'angle  $\text{Cl}-\text{Li}-\text{O}$  ( $117,9^\circ$ ) doit être attribuée aux tensions importantes développées dans les liaisons hydrogène ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ) entre l'oxygène et le chlore de deux molécules complexes superposées (Fig. 4). Les angles valentiels de l'azote sont assez proches de  $120^\circ$  (Tableaux 3 et 4) et correspondent à un entourage trigonal presque régulier.

*B. Les molécules de pyridine* sont planes. L'écart des positions atomiques au plan de référence moyen est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales ( $\bar{\Delta}$  (pyridine I) = 0,010 Å;  $\bar{\Delta}$  (pyridine II) = 0,028 Å). Les distances et angles entre atomes dans les cycles pyridiniques sont indiqués au Tableau 4. Leurs valeurs moyennes sont [si on représente par  $\text{C}'$  les atomes  $\text{C}(3)$  et  $\text{C}(8)$ ]:

NC 1,302 Å	CNC 117,0°
CC 1,437	NCC 123,4
CC' 1,321	CCC' 116,5
	CC'C 122,9

On peut comparer ces valeurs à celles trouvées pour la pyridine à l'état gazeux (Back, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen) qui correspondent bien à la moyenne des distances et des angles observés dans les composés de la pyridine de structure connue (voir par exemple le Tableau V de l'article de Serewicz, Robertson & Meyers, 1965):

NC 1,340 Å	CNC 116,8°
CC 1,395	NCC 123,9
CC' 1,394	CCC' 118,5
	CC'C 118,3

L'écart avec nos valeurs est probablement significatif, du moins pour la distance  $\text{CC}'$ . Nous ne pensons pas qu'il soit principalement dû à une réelle variation des longueurs consécutives à la formation du complexe cristallin. Nous l'attribuons plutôt au fait que nous n'avons pas appliqué de correction pour les mouvements moléculaires, alors que l'agitation thermique est très élevée ( $B$  varie de 5,5 à 11,0 Å<sup>2</sup>). A titre d'exemple on peut calculer qu'une oscillation de  $20^\circ$  des molécules de pyridine autour de l'axe  $\text{NC}'$ , donnerait, si on adopte un schéma simple (Cruickshank, 1956), les distances corrigées suivantes:  $\text{NC} = 1,361$ ;  $\text{CC} = 1,437$ ;  $\text{CC}' = 1,385$  Å.

*C. Les interactions* entre l'ion lithium et les éléments qui lui sont liés assurent la cohésion de la molécule

Tableau 4. Distances interatomiques et angles de valence dans les molécules de pyridine

N(1)-C(1)	1,312 ± 0,012 Å
N(1)-C(5)	1,329 ± 0,015
N(2)-C(6)	1,261 ± 0,016
N(2)-C(10)	1,306 ± 0,016
C(1)-C(2)	1,463 ± 0,017
C(2)-C(3)	1,307 ± 0,018
C(3)-C(4)	1,357 ± 0,018
C(4)-C(5)	1,408 ± 0,018
C(6)-C(7)	1,450 ± 0,022
C(7)-C(8)	1,308 ± 0,024
C(8)-C(9)	1,310 ± 0,026
C(9)-C(10)	1,428 ± 0,024
C(1)-N(1)-C(5)	116,4 ± 0,9°
C(6)-N(2)-C(10)	117,5 ± 1,1
N(1)-C(1)-C(2)	122,1 ± 1,1
N(1)-C(5)-C(4)	125,0 ± 1,3
N(2)-C(10)-C(9)	122,0 ± 1,4
N(2)-C(6)-C(7)	124,6 ± 1,5
C(1)-C(2)-C(3)	118,0 ± 1,3
C(3)-C(4)-C(5)	116,2 ± 1,2
C(2)-C(3)-C(4)	122,2 ± 1,2
C(6)-C(7)-C(8)	114,8 ± 1,5
C(7)-C(8)-C(9)	123,5 ± 1,7
C(8)-C(9)-C(10)	116,8 ± 1,8

complexe. Le composé  $\text{LiCl} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  est le premier exemple connu de composé d'addition moléculaire formé avec un sel alcalin (voir Lindqvist, 1963); les molécules de solvant (pyridine, eau) et l'ion chlore sont reliés chacun à un seul ion lithium.

La cohésion des molécules suivant l'axe d'allongement du cristal est assurée par des liaisons hydrogène  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$  (Fig. 4). Chaque atome d'oxygène est lié aux deux ions chlore voisins. L'angle entre les vecteurs interatomiques  $\text{O}-\text{Cl}$  est de  $105,7^\circ$  et correspond à l'angle de valence de la molécule d'eau; il est donc probable que la liaison  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$  soit en ligne droite. Elle a pour longueurs 3,13, et 3,15 Å. Ces valeurs s'accordent aux résultats trouvés dans d'autres structures; elles sont comparables à la somme des rayons de liaison hydrogène prévus par Wallwork (1962):  $r.\text{OH} (1,30) + r.\text{Cl}^- (1,79) = 3,09$  Å.

Les ponts hydrogène engendrent la formation de colonnes moléculaires parallèles à l'axe  $[001]$  (axe d'al-

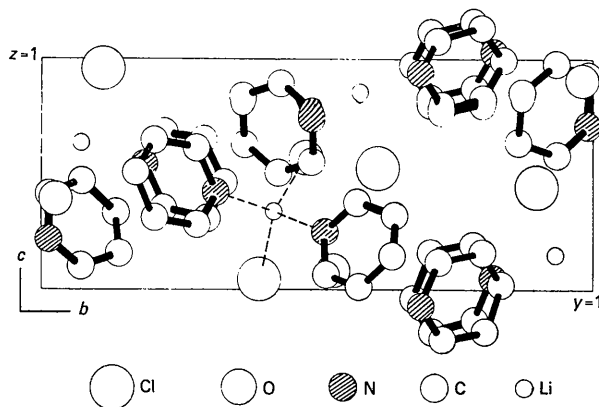


Fig. 3. Structure du complexe en projection (100).

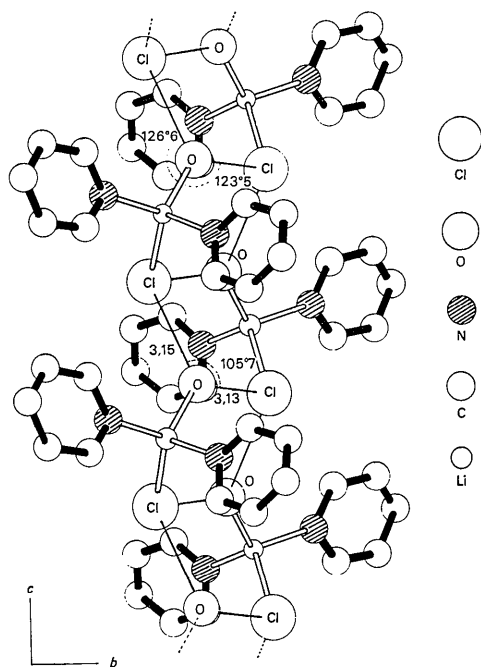


Fig. 4. Colonne moléculaire parallèle à l'axe [001].

longement) et dont l'extension suivant cet axe est infinie (Fig. 4). Le contact entre ces chaînes est établi par de faibles interactions du type van der Waals-London produites entre molécules de pyridine plus ou moins parallèles entre elles (Fig. 5).

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à MM. G. S. D. King et J. De Kerf pour l'aide qu'ils nous ont apportée lors de l'affinement de la structure. Nos remerciements vont également au F.N.R.S. et à l'I.R.S. I.A. pour les mandats accordés à deux d'entre nous ainsi qu'au Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour le soutien financier dont a bénéficié cette recherche.

#### Références

- BACK, B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN J., (1958). *J. Mol. Spect.* **2**, 361.  
 COLTON, R. H. & HENN, D. E. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 820.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 757.  
 CULOT, J. P., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1962). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **85**, 282.  
 DURANT, F., GOBILLON, Y., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1966). *Bull. Soc. chim. Belges*, **75**, 52.

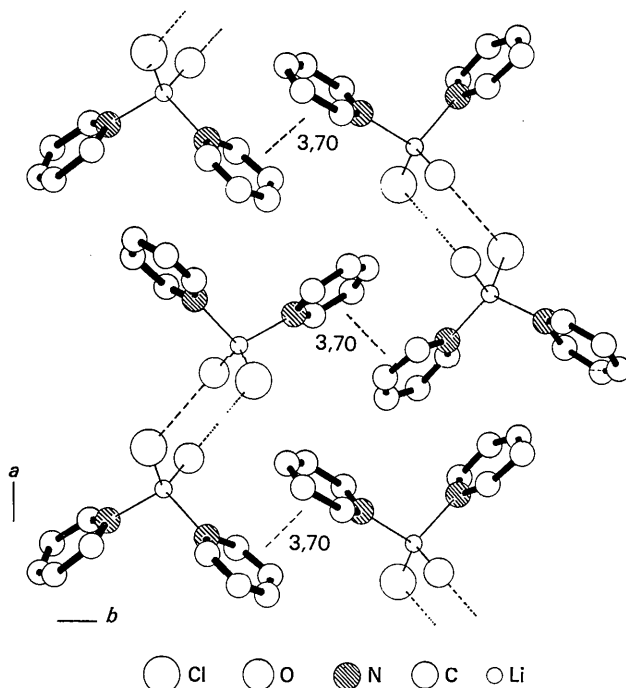


Fig. 5. Cohésion cristalline entre les différentes colonnes moléculaires.

- GERMAIN, G., PIRET, P., VAN MEERSSCHE, M. & DE KERF, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 373.  
 GOBILLON, Y., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1962). *Bull. Soc. chim. France*, p. 1407.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KALHENBERG, L. & KRAUSKOPF, F. C. (1908). *J. Amer. Chem. Soc.* **30**, 1104.  
 LAVINE, L. R. & ROLLETT, J. D. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 269.  
 LINDQVIST, I. (1963). *Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds*. p. 4, Berlin: Springer-Verlag.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 PIRET, P., GOBILLON, Y. & VAN MEERSSCHE, M. (1963). *Bull. Soc. chim. France*, p. 205.  
 PIRET, P. & MESUREUR, C. (1965). *J. Chim. Phys.* **62**, 287.  
 PIRET, P., RODRIQUE, L., GOBILLON, Y. & VAN MEERSSCHE, M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 482.  
 SEREWICZ, J., ROBERTSON, B. K. & MEYERS, E. A. (1965). *J. Phys. Chem.* **69**, 1915.  
 WALLWORK, S. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 758.  
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151.  
 ZACHARIASEN, W. H. & PLETINGER, H. A. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 229.