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:

$$R-COCl.AlCl_3 \rightleftharpoons R-CO^+ + AlCl_4^-$$

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 entrainer un déplacement d'équilibre, responsable de la présence simultanée des deux espèces structurales ionique et moléculaire.

Le complexe AlCl₃. CH₃CH₂COCl 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. & CASTEL-LARI, 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.
- Соок, 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
- Goldstein, P., Seff, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1908). 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 $2SbCl_5.COClCH_2CH_2COCl$. The crystals are monoclinic, space group $P_{2_1/c}$, 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 $K\bar{\alpha}$ 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 *Ci*) is composed of two SbCl₅ 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 Cristallochimie associé au C.N.R.S.

structurale du complexe $2SbCl_5$.COClCH₂CH₂COCl 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 2SbCl₅.COClCH₂CH₂COCl, 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 boite 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 SbCl₅ 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 $2SbCl_5.COClCH_2CH_2COCl$ 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° 14). Les paramètres cristallins ont les valeurs suivantes:

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 g.cm⁻³.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique PAILRED à la longueur d'onde $K\bar{\alpha}$ du molybdène ($\lambda K\bar{\alpha} = 0,71069$ Å). 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 $0,15 \times 0,13 \times 0,17$ mm délimité par les faces {100}, { $\overline{100}$ } {011}, { $0\overline{11}$ }, { $0\overline{11}$ } et { $0\overline{11}$ }. 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 (μ =40,3 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 posséde 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 utili sant 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 anomale 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 Å²) calculés à partir des β_{ij} .

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

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

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 $2SbCl_5.COClCH_2CH_2COCl$.

Chacun des deux groupements chlorure d'acide du

coordinat réagit avec une molécule de $SbCl_s$ 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 Sb–Cl est égale à 2,31 Å. Des valeurs légèrement supérieures ont été observées dans les composés SbCl₅.PO(CH₃)₃ et SbCl₅.POCl₃ (Brändén & Lind-qvist, 1963) respectivement 2,34 et 2,33 Å. La distance Sb–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 la liaison Sb–O varie dans un très large domaine (de 1,94 Å dans le composé SbCl₅.PO(CH₃)₃ à 2,42 Å dans le composé

 $2SbCl_5.COClCH_2CH_2COCl$), 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 (SbCl₅O). 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 2SbCl₅. COClCH₂CH₂COCl.

Та	bleau	2.	Facteurs	d	'agitation	thermi	que	anisotro	pe ($(\times$	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)
0	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)

rabattement est fonction de la longueur de la liaison Sb–O et du rayon de van der Waals des atomes de chlore et d'oxygène. En effet, la position des quatre atomes de chlore contenus dans le plan perpendiculaire à la direction $O \cdots Cl^*$ (Cl* étant l'atome de chlore opposé à l'atome d'oxygène), est fixée par l'égalité des répulsions Cl*–Cl et Cl–O. Lorsque la liaison Sb–O s'allonge, les interactions Cl–O diminuent, pour rétablir l'équilibre, les interactions Cl*–Cl varient dans le même sens et accusent le rabattement des atomes de chlore sur l'atome d'oxygène. Le Tableau 4 montre clairement que la distorsion de l'octaèdre (SbCl₅O) augmente lorsque la liaison Sb–O s'allonge.

D'autre part, les interactions stériques entre l'atome de chlore Cl(6) du groupement chlorure d'acide et les atomes de chlore Cl(4) et Cl(5) interviennent également dans la déformation du polyèdre de coordination de l'antimoine (Tableau 6). L'angle de liaison Sb-O-C(1), formé par l'atome accepteur et le coordinat organique est égal à 143,59(0,36)°. Sa valeur est voisine de celle observée dans les complexes SbCl₅.PO(CH₃)₃ et SbCl₅POCl₃ (Brändén & Lindqvist, 1963) ou les complexes du type SbCl₅.ArCOCl (Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972), mais elle est nettement supérieure à celle déterminée dans le composé d'addition

SbCl₅.HCON(CH₃)₃ (Brun & Brändén, 1966). Les ré-

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés $(\times 10)$ pour le composé 2SbCl₅.COClCH₂CH₂COCl

10 0 -1 230 243	4 c-10 -346 341	1 0 10 -2+9 274	6 1-11 -337 344	4 1 -1 530 514	2 1 -2 -29 140
10 0 2 -192 124	• 0 -6 1123 1146	1 0 14 421 363	0 1-10 -10- 103	• 1 0 -408 Jav	2 1 -1 -665 690
	A G G LOOD LOOT	0 0 12 1041 1043	6 1 - 9 171 367		
4 3 4 11 11	· · · · · · · · · · · · ·	3 5 10 -612 543	6 1 - 6 - 36 1 171	· · · · · · · · · ·	2 1 2 -157 721
4 C e -1et 144		0 7 5 250 244	A 1 -? 764 761	4 L 4 - 174 578	2 1 3 1045 1004
		5 % 6 1461 1411	6 1 -1 -192 2.2	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2 1 4 415 401
	A C 10 -4-1 1/5				
5 C-16 1-5 171	· 0 16 -++1 +1*	10 1 -2 60 103	9 1 3 995 971		2 1 2 -365 892
 ++12 202 205 	* 5 1 2/3 /12	10 2 1 -1-4 274	6 i 6 376 321	1 13 257 245	2 1 4 -415 464
* 1 6 - 465 434	~ 0 12 333 287	10 1 2 -161 140	e 1 5 -11e 157	+ 1 14 210 213	2 1 9 733 711
	1 11 12 2 16 742				7 1 10 744 774
6 4 C sta 3.e	3 0 4 -442 045	9 1 5 -215 228		3 1 11 300 1/0	2 1 13 -244 239
e 5 4 -243 210	1 5 4 1492 1415	< 1 < 117 167	6 1 14 -101 171	1 1 9 -125 125	2 1 14 -348 334
4 10 -202 743	3 3 3 3 4 2 4 2	1 1 110 113	5 1 13 255 225	1 4 -ler 13	2 1 15 251 202
7 0 4 447 159	3 0 -2 111 164	5 1 -1 -4-0 225	3 1 15 134 131	1 1 6 6 2 612	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
7 8 2 444 844	3 011/1 1/30	4 1 - 4 154 151	5 1 9 163 174	1 1 3 1156 1157	1 1 12 -492 441
7 0 1 1 1 0/6	- e	9 1 - 9 1 - 0 1 - 1	5 1 * 257 272	1 1 4 4199 101	1 1 11 -543 447
1 0 - 1 1	3 0 -9 B21 P12	5 1-1, 251 244	5 1 7 305 215	3 1 3 -216 226	1 1 7 4-7 693
7 6 1 11 115	. C-1- 140 1	1 1 23 125 175	1 1 2 -167 141	1 1 1 -15 5 17.5	1 1 5 -775 761
7 6-11 -414 464	. 0-1641 -:0	· 1 · 4 // /15	5 1 6 101 103	3 1 0 1 17/ 14/2	1 1 4 -417 474
1 0-12 17 140	0 16 181	3 2 - 3 - 3 - 3 - 3 - 3 - 6	5 1 1 202 203	2 1 -1 11-2 1201	1 1 3 1107 1151
	. 0.12 -687 100		5 1 5 -105 44	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1 1 2 377 415
		A 1 3 1.4 1.6	5 1 - 1 1 1 1	1 1 4 416 515	1
e 1 - 1 - 1 - 1 0	4 0 N -1111 1712	a 1 / -156 147	ديه وهه الحال و	1 1 ** +121 - 1247	1 1 -4 -1065 1148
L C C -111 /04	1044.8.5	7 1 1 1 1 1 0 1 0 1 0 1 0 1	5 1 -5 493 497		1 1 -5 1764 1827
6 6 7 217 211	2 0 0 -210-11.5	1 1 6 146 214	5 7 . 17. 24.	3 1-11 -3-5 341	1 1 -7 -1744 1177
e = = els ise	2 0 - 2 414 447	7 1 5 55 45	5 A . 5 . 444	1 1-17 517 415	1 1 -8 141 127
4 7 4 Cd	2 0 93/ 103/	1 1 1 - 11 11	2111.321.02	1 1:11 112 22	1 1 - 2 356 353
	2 6 - 4 - 111 11-1		5 1-12 -355 100	1 1-10 -1/4 143	1 1-16 103 131
1 5 14 1/1 /11	C-17. 6/	2 1 1 241 212	3 1-19 219 217	1 1-17 -129 159	1 1-12 -373 598
5 1 10 -151 -172	2 0-14 7 2:0	7 1 -1 551 541	5 1-15 177 171	2 1-11 -268 245	1 1-11 - 1+5 332
5 B /10 /:	1 0-1- +3/ +0/	1 -7 -517 539	 1-16 339 251 	2 1-10 -16/ 313	1 1-14 142 19/
2 6 0 -1/5 135	1 6-17 467 111	1 1 -5 -2-3 255	5 1-13 205 1tv	2 1-15 216 219	0 1-17 17 205
5 6/+- / 11	1 -0 -1092 1144-	7 1 - 6 1/ 1/1	- 1-11 IST 1-1	1 1-11 1/9 1.4	0 1-10 2/4 215
5 6 - 5 11/2 11'2	1 6 - 115 114	7 1 -7 431 416	4 1-15 406 414	2 1-11 -574 618	0 1-15 -745 187
2 r - 164 144	1 9 - 18-6 / 19	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	4 1 - 4 - 691 211	2 1-13 -627 639	0 1-14 -163 365
3 1-1eat est	1 0 6 110 14/3	1 1 1 - 2 1 2 1	4 1 -7 133 134	2 1 - 2 - 5 - 6 12	6 1-10 367 344
5 (-16 345 1.7	1 9 4 -1-19 12-1	7 1-14 111 170	4 1 -5 925 358	2 1 -5 -1055 1200	6 1 -9 -508 602
4 2-14 -214 216	1 0 4 -110 022	/ 1-14 -197 183	 1 -4 1074 1116 	2 1 -4 -6-7 700	3 1 -0 -151 1/6
		1 2 2 -101 101	1 2 3 -137 167	1 1 -1 107 013	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	5 2 10 - 31 113	3 2 1 12.4 412	1 2 4 65 1.1	7 5 0 517 517	4 1 6 -370 385
1 1 14 511 195	· · · · · · · · · ·	3 2 4 373 357	1 4 1 -644 053	1 2 1 21 25	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -			1 2 3 -644 640	1 3 1 167 176	
1	3 2 3 112 122	1 7 - 1 - 116 - 531	1 / -/ -+/1 5+5	7 3 6 775 115	A 1 2 744 700
1 11 10	6 2 -2 -677 5.6	1 2 -5 -54 -617	1 2 -3 1200 1364	1 3 10 -220 200	4 1 1 -212 234
40 Z -1 10 1-1	5 2 - 5 517 - 41	1 2 -1 5 0 524	1 2 -4 5/4 (35	6 3 14 -27 ¢ 273	4 3 0 -448 459
		1 /	1 / - 0 - /93 11	6 1 8 -162 117	
1 2 4 AL 244	9 7 -6 -711 . 14	3 4-1" -1-0 211	1 2 -1 -24 134	6 3 8+1 313	4 3 - 1 244 244
5 2 7 -175 277	5 2 +8 +1+4 1 c 1	3 2-11 376 333	1 2 -8 -352 314	0 3 4 121 200	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
		1 2-11 -127 Ka	1 2-1 253 235	A 1 2 -655 64	
· · · · · · · · · · ·	5 2-11 -425 445	5 2-12 2-1 2/3	1 2-11 -434 457	6 3 1 152 155	4 1 - 8 - 533 522
< 7 - 1 - D. D.	102 (0)	2 2-17 -217 212	1 2-12 -172 107	6 5 -7 7-4 252	• 3 -9 230 2+1
	5 2-15 117 2 44				1 1 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2
1 2 1 1 1 1 1 1 1	• 2-1+ • 1% Z-1	2 2111 -155 352	1	6 1 5 100 152	3-13 -142 147
0 2 - 7 - 1.00 L fr	 1-11 NO NO 	2 2 44 4614 451	9 2-17 239 197	6 3 -6 213 211	* 1-1* -31* 273
1 1 1 1 1 1 1	4 2 - 4 2 - 4 3 -	2 2	2-11 -334 3/-	6 3 -8 151 175	
		2	1 (11 -19) 114	6 1-12 127 176	1 11/ 159 11
e e 11 - 115 - 155	- 2 - 6 213 2-1	2 2 -1 -61 112	0 7 -4 -1ae 151	5 3-15 -253 222	3 1-10 -119 173
7 1 12 145 144	 2 -> ->	2 2 4 10 161 162	2 2 - 1 - 2/5 335	5 3-14 517 275	1 1 -9 245 279
1	121 - 155	1 1 2 2 2 2 2		3 3-17 -357 355) + - 5 - 476 516
		2 4 1 411 215			3 3 - 6 775 813
1 . 2	S 2 -1 -1 34 143	2 4 2 -616 354	2 2 - 4 - 214 - 211	5 3 -1 162 152	3 1 -5 1124 1199
3. 2. 1. 586, 557.	A 2 4 204 235	2 4 . 186 117		5 2 -6 -545 578	3 3 - 4 - 294 301
	• 2 4 100 100	2 2 3 -244 254			1 1 -1 209 201
a a state of a		2 2 1 11 1 114	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1	5 3 - 1 - 355 153	3 1 -1 -392 387
1 7 5 7 555	6 2 6 -2-6 733	2 2 6=> 505	1. 1 -4 -157 187	5 3 - 2 527 515	N B C 1377 1238
1 2-12 223 225	• 2 3 -414 APL	2 2 7 -1217 1265	4 3 -	5 3 0 -403 447	1 1 1 11 11
			3 3 6 -134 167	5 1 5 102 10	1 1 1 458 477
1 1 1 11 11	11 -117 144	2 2 16 70 111	2 2 6 -222 220	5 5 6 276 202	1 1 4 -755 757
6 2 . e . ist 11.	6 2 13 34 151	2 2 11 110 100	8 3 6 167 173	5 1 5 174 140	3 1 3 -217 213
1 2 -: -+++ ++ 1	1 6 10 - 60 63	2 2 12 -107 140	0 2 6 250 251	5 3 6 -351 363	3 6 1029 1032
6 2 1 6 610 6 16 1	1 2 12 123 133	2 2 11 211 257	a 1 -1 21e 70h		3 1 0 -105 104
• • • • • · · · · · · ·	3 6 10 631 641	1 2 12 -214 210	a 3 - 4 474 413	5 5 9 -217 215	3 1 4 107 189
1 4 3 - 356 353	1 2 9 -125 115	1 2 15 215 135	0 1 -0 -3/0 5=1	5 5 10 215 317	3 1 10 -312 328
2 1 2 12 12	3 2 4 - 313 365	1 2 11 -100 751	a 1-1, 783 284	2 3 12 - 112 124	3 3 11 -146 167
1 1 1 101 101	1 2 6 25 251	1 2 4 424 633	1 1-14 242 241		2 1 16 279 211
6 . 3 -ter 13t	1 2 5 110 110	1 2 8 244 247	2 3 -4 -102 261	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2 1 14 -331 343
0 11 1.9 2.	3 2 4 310 365	1 1	451 Col 0- 1 7	1 1 1 1 1 1 1 1	3 11 115 320
3 4 45 446 447	3 Z 3 -11.0+ 1964	1 2 6 -342 406	, 3 - 3 100 103	- > 0 > (> >)/	

Tableau	3	(suite)
rabicau	5	(Suic)

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	kerkseryerserserserserserserserserserserserserse	
1、 きままました。 おんとししん とうちょう シングラウト キャイル スキャイル スキャイ メッシーム スティー・ファイ 日本		
	* 1448 *********************************	
H 331333333343434343434344344434444444444		
	" A ANN AN	
H 111111111111111111111111111111111111		
13 13 13 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14	≈ sister state and a state ≈ sister state and a state and a state and a state and and a state a	
4 5)3555757575764444444444444444444444444444		
1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 1 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 <	a stil sa statististististististista sa statististististististististististististist	
K 89,1880787777788777777787878787888878887888		
40 -212 -2145 -242 2145 -242 242 -242 244 -142 -24	***************************************	
70 21974 21977 2004 21974	和,而我们认为为你能和我们是我的一种有的人的是我们是我们的人的是你的是我们是不是不是这个,我们不是这个,我们不是这些是我们的人们是不是我们是不是我们的人们们们不是我们的是我们的是我们的是我们的是我们的,我们是不是不是不是不是不是不是不是不是不是不是不是不是不是不是不是不是不是不是不	

sultats contenus dans le Tableau 4 montrent que l'on ne peut pas corréler directement la valeur de cet angle avec la longueur de la liaison Sb–O, car le facteur déterminant est l'encombrement du coordinat lié au pentachlorure d'antimoine. La dissymétrie géométrique observée dans la coordination du ligand R–COCI à l'acide de Lewis SbCl₅, impose une déformation supplémentaire à l'octaèdre (SbCl₅O) mise en évidence par la valeur des angles Cl(2)–Sb–O et Cl(3)–Sb–O égaux à 80,25 et 81,40°, et celle des angles Cl(4)–Sb–O et Cl(5)– Sb–O égaux à 85,64 et 84,31°.

La longueur de la liaison carbone-oxygène, égale à 1,211 Å, n'est pas significativement différente de la valeur correspondant à la molécule de chlorure de succinyle libre. En conséquence, l'ordre de la liaison car-

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)

SbCl(1)	2,298 (3)	SbO	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)
	Angle	es de liaison (°)	
l(1)-Sb-O	175,78 (0,20)	Cl(5)-Sb-Cl(2)	89,47 (0,12)
l(2)-Sb-Cl(4)	165,86 (0,12)	OSbCl(2)	80,25 (0,20)
(3) - Sb - Cl(5)	165,71 (0,12)	O - Sb - Cl(3)	81,40 (0,20)

l(2)-Sb-Cl(4)	165,86 (0,12)	OSbCl(2)	80,25 (0,20)
l(3)-Sb-Cl(5)	165,71 (0,12)	O - Sb - Cl(3)	81,40 (0,20)
(1)-Sb-Cl(2)	96,46 (0,12)	OSbCl(4)	85,64 (0,20)
(1)-Sb-Cl (3)	95,94 (0,12)	O - Sb - Cl(5)	84,31 (0,20)
(1)-Sb-Cl(4)	97,61 (0,13)	O - C(1) - Cl(6)	123,08 (0,39)
(1)-Sb-Cl(5)	98,35 (0,12)	O C(1) - C(2)	123,88 (0,87)
(2)-Sb-Cl(3)	88,40 (0,12)	Cl(6)-C(1)-C(2)	113,04 (0,42)
l(3)-Sb-Cl(4)	88,70 (0,12)	C(1) - C(2) - C(2')	109,16 (0,78)
l(4)-Sb-Cl(5)	89,93 (0,12)	SbC(1)	143,59 (0,26)

Tableau 6. Contacts intramoléculaires

CCCCCCCCCC

$Cl(1) \cdots Cl(2)$	3,44 Å	$Cl(5) \cdots Cl(2)$	3,25 Å
$Cl(1) \cdots Cl(3)$	3,49	$O \cdots Cl(2)$	3,06
$Cl(1) \cdots Cl(4)$	3,48	$O \cdots Cl(3)$	3,09
$Cl(1) \cdots Cl(5)$	3,48	$O \cdots Cl(4)$	3,23
$Cl(2) \cdots Cl(3)$	3,24	$O \cdots Cl(5)$	3,19
$Cl(3) \cdots Cl(4)$	3,25	$Cl(6) \cdots Cl(4)$	3,51
$Cl(4) \cdots Cl(5)$	3,27	$Cl(6) \cdots Cl(5)$	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:

$$X=a; Y=a \land c^*; Z=c^*$$

ces plans ont pour équation:

plan (A) -0.4767X + 0.7424Y + 0.4708Z - 4.8066 = 0plan (B) -0.5009X + 0.7117Y + 0.4925Z - 5.0058 = 0.

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. Ecarts des atomes du groupement chlorure d'acide à leur plan moyen

Atome	Cl(6)	0	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)
$Cl(1) \cdots Cl(3)$	3/000	3,48
$Cl(1) \cdots Cl(6)$	4/001	3,49
$Cl(2) \cdots Cl(3)$	$4/1\overline{1}1$	3,53
$Cl(3) \cdots Cl(1)$	$3/11\overline{1}$	3,48
$Cl(3) \cdots Cl(2)$	4/101	3,53
$Cl(6)\cdots Cl(1)$	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.SbCl₅ nous a montré qu'en série aliphatique avec $R = CH_{3-}, CH_{3}CH_{2-}$ et $(CH_{3})_{2}CH-$ (Le Carpentier & Weiss, 1968, 1967; Le Carpentier, Chevrier & Weiss, 1968) l'énergie de formation de l'anion complexe SbCl₆était 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 y.

La proximité des deux groupements fonctionnels du chlorure de succinyle justifie son comportement de base faible vis-à-vis de SbCl₅. Le composé peut être schématisé de la façon suivante:



La basicité du groupement fonctionnel – COCl est directement liée à l'hétéropolarité de la liaison carboneoxygène, 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.* A251, 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. & MORRI-SON, 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 MgSO₄. 5H₂O crystallizes in space group PT, 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 α radiation) to R = 0.057 for 1366 observed structure factors. The Mg coordination octahedra and sulfate tetrahedra form chains of composition $Mg(OH_2)_4SO_4$ 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 [Mg(OH₂)₄SO₄]. H₂O. 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 MgCrO₄. $5H_2O$ were calculated on the basis of geometrical arguments. $MgSO_4.5H_2O$ is isostructural with $CuSO_4.5H_2O$, 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 MgSO₄ 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 (pentahydrite). Magnesium and divalent copper only rarely form strictly isostructural pairs of compounds; one pair is MgSO₄. $5H_2O$ and CuSO₄. $5H_2O$. 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.* MgCO₃ is known, but CuCO₃ 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