

Tableau 4. Interactions courtes  $< 4 \text{ \AA}$ 

Interaction	$d(A \cdots B)$ en $\text{\AA}$	Hydrogène impliqué	$d(A \cdots H)$ en $\text{\AA}$	$d(B \cdots H)$ en $\text{\AA}$	H		$\Sigma$ des rayons de VDW des atomes A et B	$\Sigma$ des rayons de VDW des atomes A et H
					Angle A	B		
O(1) $\cdots$ C(6)	3,635 (4)	H'(C6)	2,86 (4)	0,92 (5)	144 (3)°		3,4	2,40
O(1)–C(3)	3,551 (4)	H(C3)	2,73 (4)	1,06 (5)	134 (3)		3,4	2,40
O(2)–C(11)	3,654 (4)	H(C11)	2,71 (4)	0,96 (5)	168 (3)		3,4	2,40
O(3)–C(4)	3,564 (4)	H(C4)	3,11 (4)	1,00 (5)	90 (3)		3,4	2,40
O(3)–C(5)	3,833 (4)	H(C5)	3,56 (4)	0,94 (5)	100 (3)		3,4	2,40
C(5)–C(6)	3,649 (4)	H(C5)	3,86 (4)	0,94 (5)	70 (3)		4	3
		H(C6)	3,31 (4)	1,02 (5)	101 (3)		4	3
		H'(C6)	3,19 (4)	0,92 (5)	114 (3)		4	3
C(2)–C(12)	3,871 (4)	H(C12)	3,64 (4)	0,94 (5)	94 (3)		4	3
		H'(C12)	3,68 (4)	1,00 (5)	90 (3)		4	3
		H''(C12)	3,54 (4)	0,92 (5)	100 (3)		4	3
C(3)–C(9)	3,874 (4)	H(C9)	3,42 (4)	1,14 (5)	105 (3)		4	3
		H'(C9)	3,59 (5)	1,10 (5)	97 (3)		4	3
		H''(C9)	3,98 (5)	0,83 (5)	77 (3)		4	3
		H(C3)	3,62 (4)	1,06 (5)	96 (3)		4	3
C(1)–C(12)	3,527 (4)	H(C12)	3,03 (4)	0,94 (5)	144 (3)		4	3
		H'(C12)	3,51 (4)	1,00 (5)	83 (3)		4	3
		H''(C12)	3,53 (4)	0,92 (5)	82 (3)		4	3
		H(C1)	3,43 (4)	0,96 (5)	88 (3)		4	3

Les atomes d'hydrogène du cycle sont au maximum à 0,06  $\text{\AA}$  de ce plan. L'atome de carbone du groupement méthyl en  $\beta$  et l'atome de cuivre lié à l'azote sont respectivement à 0,08 et 0,04  $\text{\AA}$  du plan moyen. Les moyennes des angles de liaisons sont de 119,40° dans le cycle et de 109,2° dans les groupements méthylène et méthyl; la moyenne des distances C–H est de 0,98  $\text{\AA}$ .

La cohésion de la structure est assurée par des liaisons de van der Waals. Le Tableau 4 fournit les caractéristiques des contacts inférieurs à 4  $\text{\AA}$ . Nous constatons que les atomes d'hydrogène ne s'approchent pas à moins de 2,71  $\text{\AA}$  des atomes d'oxygène et à moins de 3,03  $\text{\AA}$  des atomes de carbone. La somme des rayons de van der Waals O + H, O + CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> + H,

CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> étant respectivement de 2,4; 3,4; 3, 0 et 4,0  $\text{\AA}$  (Baur, 1972; Weast, 1974), les atomes d'hydrogène n'interviennent pas dans les contacts de van der Waals. L'interaction se fait d'atome à atome entre les atomes d'oxygène et de carbone ou les atomes de carbone entre eux.

#### Références

- BAUR, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.  
 BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1976). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 235–238.  
 ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.  
 WEAST, R. C. (1974). *Handbook of Chemistry and Physics*, 54th ed., D-157. Cleveland: C.R.C. Press.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 1275

## Etude des Propionates Métalliques. V. Détermination de la Structure du Bis-propionato Cuivre(II) 0,5 Dioxanne

PAR M. M. BOREL ET A. LECLAIRE

Laboratoire de Chimie Minérale B et Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (E.R.A. 305), U.E.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

(Reçu le 13 novembre 1975, accepté le 2 décembre 1975)

**Abstract.** Cu(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub> · 0,5C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 9,009$  (2),  $b = 8,137$  (2),  $c = 15,121$  (4)  $\text{\AA}$ ,  $\beta = 109,92$  (5)°,  $Z = 4$ . The compound has a binuclear structure with carboxyl bridges and a Cu–Cu bond = 2,5634 (4)  $\text{\AA}$ .

**Introduction.** Dans le cadre d'une étude thermochimique et structurale du propionate de cuivre solvato,

un certain nombre de composés ont été préparés et étudiés (Borel, Busnot & Leclaire, 1975a). La valeur des moments magnétiques de ces solvates est voisine de celle obtenue pour l'acétate de cuivre monohydraté à structure binucléaire avec ponts carboxyles et interaction Cu–Cu. Peu d'études ayant été faites sur le propionate de cuivre, nous avons entrepris une étude structurale de ce composé solvato par la pyridine, les

picolines (Borel, Busnot & Leclaire, 1975*b, c*) et le dioxanne.

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 0,5$  dioxanne a été préparé par action de l'acide propionique sur le carbonate de cuivre dans le dioxanne par chauffage à reflux. Après filtration, la solution est mise à évaporer à température ambiante. Au bout de quelques jours, le produit cristallise sous forme d'aiguille bleu-vert de formule  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , en accord avec l'analyse chimique.

Les diagrammes de Bragg, Weissenberg et Buerger ont permis de déterminer le groupe de symétrie et les valeurs approchées des paramètres cristallins (Borel *et al.*, 1975*b*) que nous avons précisés à l'aide du diffractomètre. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques

$a = 9,009$ (2) Å	$V = 1042$ Å <sup>3</sup>
$b = 8,137$ (2)	$D_{\text{mes}} = 1,59 \pm 0,03$ g cm <sup>-3</sup>
$c = 15,121$ (4)	$D_{\text{calc}} = 1,60$
$\beta = 109,92$ (5)°	$Z = 4$
Groupe spatial $P2_1/c$	$\mu_1(\text{Mo } K\alpha) = 14,9$ cm <sup>-1</sup>

Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique 4 cercles CAD 4 Enraf-Nonius avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å) fourni par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 35^\circ$ . La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les heures a montré qu'il n'y avait aucune décomposition du cristal sous les rayons X. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation, mais nous n'avons pas fait de correction d'absorption ( $\mu_r = 0,22$ ). Sur 3271 réflexions, seules 2653 satisfaisant au test  $I > 4\sigma(I)$  ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

Les coordonnées du cuivre ont été déterminées par l'étude de la fonction de Patterson. Les atomes autres que les hydrogènes ont été localisés par la méthode de l'atome lourd. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique anisotropes ainsi trouvés ont été affinés par une méthode de moindres carrés avec une matrice complète. La pondération a été ajustée aux deux der-

niers cycles d'affinement par l'étude de la courbe  $\langle w|F_o - F_c| \rangle$  en fonction de  $F_o$  (Rollett, 1965).  $R$  est alors de 0,05 et  $R_w = 0,06$ .

Les sections de Fourier différence calculées après affinement ont permis de localiser tous les atomes d'hydrogène. L'affinement des atomes d'hydrogène a conduit aux facteurs  $R$  suivants:

$$R = \frac{\sum ||F_o - F_c||}{\sum |F_o|} = 0,041,$$

$$R_w = \left[ \frac{\sum w(|F_o - F_c|)^2}{(\sum w|F_o|^2)^{1/2}} \right]^{1/2} = 0,049.$$

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont résumés dans le Tableau 2.\*

**Discussion.** Le propionate de cuivre 0,5 dioxanne se présente sous forme de chaînes  $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  parallèles à l'axe  $a$  qui est la direction d'allongement

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31553: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

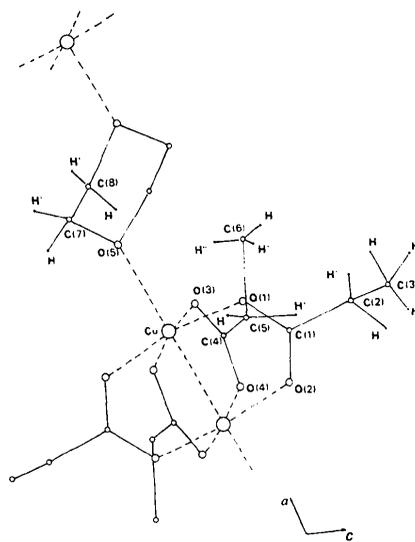


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan  $ac$ .

Tableau 2. Coordonnées atomiques ( $\times 10^5$ ) et facteurs d'agitation thermique ( $\times 10^5$ )

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cu	13086 (3)	-3448 (4)	-1174 (2)	576 (3)	1140 (5)	298 (1)	-36 (4)	166 (1)	-39 (2)
O(1)	19677 (23)	-11810 (31)	11702 (14)	937 (25)	1914 (44)	340 (9)	232 (27)	198 (12)	119 (16)
O(2)	-3090 (24)	-5789 (32)	13714 (15)	957 (25)	2164 (51)	363 (9)	130 (28)	221 (13)	216 (17)
O(3)	19884 (23)	18396 (29)	4085 (18)	877 (24)	1293 (36)	669 (14)	-169 (23)	335 (16)	-228 (18)
O(4)	-3052 (22)	24411 (28)	5953 (16)	924 (23)	1304 (34)	545 (12)	-167 (24)	307 (14)	-226 (17)
O(5)	35688 (21)	-8846 (30)	-3528 (15)	660 (21)	1762 (40)	485 (11)	-203 (23)	250 (12)	-140 (17)
C(1)	10980 (31)	-10843 (38)	16607 (18)	916 (31)	1153 (42)	309 (11)	-59 (30)	160 (15)	30 (18)
C(2)	18021 (39)	-15240 (46)	26877 (21)	1333 (44)	1814 (64)	332 (13)	158 (42)	196 (20)	178 (23)
C(3)	22240 (52)	-53 (64)	32786 (27)	1652 (60)	2794 (99)	405 (17)	-122 (60)	107 (25)	-169 (31)
C(4)	11125 (30)	27482 (36)	6859 (19)	880 (29)	1015 (41)	366 (12)	-40 (28)	147 (16)	-1 (18)
C(5)	17746 (40)	43433 (41)	11660 (29)	1173 (42)	1183 (55)	688 (21)	-196 (35)	179 (25)	-302 (26)
C(6)	35235 (47)	44986 (56)	14849 (33)	1487 (53)	2073 (82)	757 (25)	-746 (55)	419 (30)	-532 (38)
C(7)	41132 (31)	1572 (55)	-9423 (21)	707 (27)	3077 (90)	337 (12)	-25 (42)	196 (15)	159 (27)
C(8)	50925 (34)	15203 (43)	-3915 (27)	892 (34)	1418 (52)	747 (22)	283 (34)	463 (24)	395 (27)

Tableau 2 (suite)

	x ( $\times 10^4$ )	y ( $\times 10^4$ )	z ( $\times 10^4$ )	B
H(C2)	-1130 (43)	2787 (51)	2122 (27)	2.11
H'(C2)	-2689 (46)	2821 (50)	2201 (29)	2.52
H(C3)	-2683 (61)	4770 (61)	1087 (36)	3.99
H'(C3)	2911 (49)	712 (51)	3111 (29)	2.31
H''(C3)	1327 (55)	702 (57)	3173 (32)	3.33
H(C5)	-1394 (61)	228 (67)	4352 (37)	4.38
H'(C5)	1453 (77)	4681 (73)	1618 (44)	5.77
H(C6)	-3815 (51)	540 (54)	3205 (30)	2.85
H'(C6)	3928 (63)	3453 (71)	1938 (38)	5.36
H''(C6)	3876 (72)	4462 (71)	1033 (44)	5.58
H(C7)	3180 (51)	4414 (51)	3566 (30)	2.73
H'(C7)	-4645 (52)	581 (54)	1282 (31)	3.16
H(C8)	4450 (45)	2713 (50)	4865 (28)	2.21
H'(C8)	-4407 (51)	2773 (57)	4265 (31)	3.30

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

Coordination du cuivre			
Cu-O(1)	1,954 (2)	Cu-O(4)	1,950 (2)
Cu-O(2)	1,951 (2)	Cu-O(5)	2,227 (2)
Cu-O(3)	1,958 (2)	Cu-Cu'	2,5634 (4)
Groupements propionates			
C(1)-O(1)	1,252 (4)	O(1)-C(1)-O(2)	125,0 (3)
C(1)-O(2)	1,261 (4)	O(1)-C(1)-C(2)	117,8 (3)
C(1)-C(2)	1,507 (5)	O(2)-C(1)-C(2)	117,10 (3)
C(2)-H(C2)	0,94 (4)	C(1)-C(2)-C(3)	110,6 (3)
C(2)-H'(C2)	0,93 (4)	C(1)-C(2)-H(C2)	111 (2)
C(2)-C(3)	1,496 (5)	C(1)-C(2)-H'(C2)	111 (2)
C(3)-H(C3)	0,93 (4)	H(C2)-C(2)-H(C2)	102 (2)
C(3)-H'(C3)	0,95 (4)	C(2)-C(3)-H(C3)	113 (2)
C(3)-H''(C3)	0,96 (4)	C(2)-C(3)-H'(C3)	114 (2)
		C(2)-C(3)-H''(C3)	111 (2)
		H(C3)-C(3)-H'(C3)	107 (2)
		H(C3)-C(3)-H''(C3)	110 (2)
		H'(C3)-C(3)-H''(C3)	100 (2)
C(4)-O(3)	1,253 (4)	O(3)-C(4)-O(4)	125,2 (3)
C(4)-O(4)	1,262 (4)	O(3)-C(4)-C(5)	118,6 (3)
C(4)-C(5)	1,507 (5)	O(4)-C(4)-C(5)	116,3 (3)
C(5)-H(C5)	1,03 (4)	C(4)-C(5)-C(6)	115,5 (3)
C(5)-H'(C5)	0,87 (4)	C(4)-C(5)-H(C5)	105 (2)
C(5)-C(6)	1,488 (5)	C(4)-C(5)-H'(C5)	118 (2)
C(6)-H(C6)	0,96 (4)	H(C5)-C(5)-H'(C5)	105 (2)
C(6)-H'(C6)	1,07 (4)	C(5)-C(6)-H(C6)	108 (2)
C(6)-H''(C6)	0,85 (4)	C(5)-C(6)-H'(C6)	103 (2)
		C(5)-C(6)-H''(C6)	112 (2)
		H(C6)-C(6)-H'(C6)	114 (2)
		H'(C6)-C(6)-H''(C6)	110 (2)
		H(C6)-C(6)-H''(C6)	108 (2)
Molécule de dioxanne			
O(5)-C(7)	1,432 (4)	C(7)-O(5)-C(8)	109,0 (3)
C(7)-C(8)	1,484 (5)	O(5)-C(7)-C(8)	110,9 (3)
C(7)-H(C7)	0,98 (4)	O(5)-C(7)-H(C7)	107 (2)
C(7)-H'(C7)	1,00 (4)	O(5)-C(7)-H'(C7)	107 (2)
C(8)-H(C8)	1,01 (4)	H(C7)-C(7)-H'(C7)	105 (2)
C(8)-H'(C8)	0,98 (4)	C(7)-C(8)-H(C8)	111 (2)
		C(7)-C(8)-H'(C8)	115 (2)
		H(C8)-C(8)-H'(C8)	105 (2)
		H(C7)-C(7)-C(8)	110 (2)
		H'(C7)-C(7)-C(8)	115 (2)

du cristal (Fig. 1). Les distances et les angles caractérisant les maillons de cette chaîne sont rassemblés dans le Tableau 3.

Chaque atome de cuivre est relié à un autre atome de cuivre et à cinq atomes d'oxygène. La distance Cu-Cu=2,5634 (4) Å est parmi les plus courtes trouvées dans les composés de ce type (Tableau 4). Elle est à rapprocher de la distance Cu-Cu=2,583 Å déterminée dans l'acétate de cuivre pyrazine (Morosin, Hughes & Soos, 1975) où le coordinat est aussi bidentate.

Tableau 4. Distance Cu-Cu dans les composés dimères

	Cu-Cu (Å)
Cette étude	2,5634 (4)
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> . $\alpha$ -picoline	2,647 (4) (a)
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> . $\beta$ -picoline	2,6312 (4) (b)
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> .pyridine	2,642 (4) (c)
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	2,616 (1) (d)
	2,614 (2) (e)
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .pyridine, forme $\alpha$	2,645 (3) (f)
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .pyridine, forme $\beta$	2,630 (3) (g)
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .0,5 pyrazine	2,583 (1) (h)

(a) Borel, Busot & Leclaire, 1975c; (b) Borel & Leclaire, 1976; (c) Borel & Leclaire, 1975; (d) Meester, Fletcher & Skapski, 1973; (e) Brown & Chidambaram, 1973; (f) Hanic, Stempelova & Hancicova, 1964; (g) Barclay & Kennard, 1961; (h) Morosin, Hughes & Soos, 1975.

La différence des longueurs des liaisons entre le cuivre et les oxygènes des groupements propionates ( $\langle \text{Cu-O} \rangle = 1,953$  Å) d'une part et l'oxygène du dioxanne (Cu-O = 2,227 Å) d'autre part, et par suite les énergies de ces liaisons sont en accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique.

La distance moyenne de la liaison C-H et la moyenne des angles H-C-H sont respectivement de 0,94 (4) Å et 110 (2)°.

Les distances intramolécules du dioxanne sont conformes à celles indiquées dans la littérature (Frey, 1970; Frey & Monier, 1971). Dans cette structure, le cycle du dioxanne a une conformation chaise.

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des contacts de van der Waals entre les chaînes parallèles à l'axe d'allongement a. Le Tableau 5 résume les distances inférieures à 4 Å entre les chaînes. Nous constatons que les atomes d'hydrogène ne se rapprochent pas à moins de 2,62 Å des atomes d'oxygène et à moins de 2,96 Å des atomes de carbone. La somme des rayons de van der Waals O + H, O + CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> + H, CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> étant respectivement de 2,4; 3,4; 3,0 et 4,0 Å (Baur, 1972; Weast, 1974). Les atomes d'hydrogène ne sont pas impliqués dans les liaisons de van der Waals.

La détermination des structures du propionate de cuivre solvaté par la pyridine et la  $\gamma$ -picoline est en cours. L'ensemble des résultats obtenus permettra une étude comparative des distances des différentes liaisons.

## Références

- BARCLAY, G. A. & KENNARD, C. H. L. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 5244-5251.

Tableau 5. *Interactions courtes* < 4 Å

Liaison	Distance <i>A-B</i>	Hydrogène impliqué	Distance <i>A...H</i>	Distance <i>B-H</i>	∑ des rayons de VDW des atomes <i>A</i> et <i>B</i>	∑ des rayons de VDW des atomes <i>A</i> et <i>H</i>
O(1)···C(5)	3,646 (4)	H(C5)	3,02 (3)	1,03 (4)	3,40	2,40
O(1)···C(6)	3,754 (4)	H(C6)	3,12 (3)	0,96 (4)	3,40	2,40
O(4)···C(2)	3,414 (4)	H(C2)	2,67 (3)	0,94 (4)	3,40	2,40
O(4)···C(3)	3,494 (4)	H(C3)	3,13 (3)	0,93 (4)	3,40	2,40
O(4)···C(5)	3,645 (4)	H(C5)	2,61 (3)	1,03 (4)	3,40	2,40
O(4)···C(8)	3,971 (4)	H'(C8)	3,56 (3)	0,98 (4)	3,40	2,40
O(5)···C(2)	3,542 (4)	H'(C2)	3,07 (3)	0,93 (4)	3,40	2,40
O(5)···C(3)	3,902 (4)	H(C3)	3,36 (3)	0,93 (4)	3,40	2,40
C(1)···C(5)	3,884 (4)	H(C5)	3,42 (3)	1,03 (4)	4,00	3,00
		H'(C5)	3,46 (3)	0,81 (4)	4,00	3,00
C(2)···C(7)	3,798 (4)	H'(C2)	3,08 (3)	0,93 (4)	4,00	3,00
		H'(C7)	3,44 (3)	1,01 (4)	4,00	3,00
C(3)···C(6)	3,746 (4)	H''(C6)	3,34 (3)	0,85 (4)	4,00	3,00
		H'(C3)	3,21 (3)	0,95 (4)	4,00	3,00
C(3)···C(8)	3,902 (4)	H(C8)	3,37 (3)	1,04 (4)	4,00	3,00
		H'(C3)	3,32 (3)	0,95 (4)	4,00	3,00
C(9)···C(5)	3,904 (4)	H(C5)	2,96 (3)	1,03 (4)	4,00	3,00

BAUR, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1975a). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2455–2457.BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1975b). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 235–238.BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1975c). *J. Inorg. Nucl. Chem.* A paraître.BOREL, M. M. & LECLAIRE, A. (1975). *J. Inorg. Nucl. Chem.* A paraître.BOREL, M. M. & LECLAIRE, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1273–1275.BROWN, G. M. & CHIDAMBARAM, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2393–2403.

FREY, M. (1970). Thèse d'Etat, Caen.

FREY, M. & MONIER, J. C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2487–2490.HANIC, F., STEMPELOVA, D. & HANICOVA, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 633–639.MEESTER, P. DE, FLETCHER, S. R. & SKAPSKI, A. C. (1973). *J. Chem. Soc.* pp. 2575–2578.MOROSIN, B., HUGHES, R. C. & SOOS, Z. G. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 762–770.ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.WEAST, R. C. (1974). *Handbook of Chemistry and Physics*, 54th ed., D-157. Cleveland: C.R.C. Press.*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 1278

## The Structure of Two Crystals of Rubidium Lead Hexanitrocuprate(II)

BY SHOZO TAKAGI AND MELVIN D. JOESTEN

*Department of Chemistry, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee 37235, U.S.A.*

AND P. GALEN LENHERT

*Department of Physics, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee 37235, U.S.A.*

(Received 16 June 1975; accepted 1 December 1975)

**Abstract.**  $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ , orthorhombic,  $Fmmm$ ,  $a = 10.8296$  (7),  $b = 10.8196$  (7),  $c = 10.6113$  (7) Å at 295 K ( $\lambda = 0.70926$  Å),  $Z = 4$ ,  $D_x = 3.834$  g cm<sup>-3</sup>. The hexanitrocuprate(II) ion is compressed along one axis. The average Cu–N distances from two independent structure determinations are 2.063 (3), 2.173 (4), and 2.173 (4) Å. A phase transition to a cubic space group is observed by e.p.r. at 317 K.

**Introduction.** A preliminary communication described the compressed tetragonal environment of Cu<sup>II</sup> in

$\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  (Takagi, Joesten & Lenhert, 1975a). The present paper contains detailed structural information from two crystals for this compound at 295 K. In addition to the X-ray results we also report a phase transition from the orthorhombic form to a cubic space group, probably  $Fm\bar{3}$ , at 317 K as observed by e.p.r.

Greenish-black crystals of  $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  were grown by slow cooling (1° h<sup>-1</sup>) of a saturated solution at 50°C (Reinen, Friebel & Reetz, 1972). Crystals of  $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ , like  $\text{K}_2\text{CaCu}(\text{NO}_2)_6$  (Takagi, Lenhert & Joesten, 1974) and  $\text{K}_2\text{BaCu}(\text{NO}_2)_6$  (Takagi, Joesten