

nificant since no errors were quoted with Peacock's results. It would appear that the results in this communication are typical of the pure material since there is good agreement between the cell dimensions of the natural single crystal and those of the synthetic material. Weighted means for the lattice constants of the single crystal, powdered single crystal and untreated synthetic material are $a = 4.602 \pm 0.003$, $b = 9.952 \pm 0.004$ and $c = 3.021 \pm 0.002 \text{ \AA}$. All the observations lie within two standard deviations of these mean values and there are no significant changes in the room temperature cell dimensions of the synthetic material after heat treatment. Microdensitometer traces showed no improved resolution on the films after heat treatment; this observation, together with the evidence of the unchanged unit-cell dimensions, suggests that the mechanism which produces the narrowing of the Mössbauer spec-

trum is sufficiently short-ranged to prevent its being detected in the present study.

The author is indebted to Drs J.B. Forsyth and C. Wilkinson for helpful discussion.

References

- FARQUHAR, M. C. M. & LIPSON, H. (1946). *Proc. Phys. Soc.* **58**, 200.
 FORSYTH, J. B., HEDLEY, I. G. & JOHNSON, C. E. (1968). *J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.)* **1**, 179.
 MUELLER, M. H. & HEATON, L. (1961). Argonne National Laboratory, Report ANL-6176.
 PEACOCK, M. A. (1942). *Trans. Roy. Soc. Can. Section IV*, 107.
Structure Reports (1942-44). **9**, 167.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 1685

Structure Protonique et Deutonique de l'Acide Ferrocyanhydrique

PAR M. PIERROT ET R. KERN

Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de l'Université d'Aix-Marseille, Marseille, France

(Reçu le 2 juillet 1968)

The positions of the hydrogen atoms in $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ crystals already found by the authors, with X-rays, are confirmed by neutron diffraction. There are two, non-equivalent, dissymmetric and forked hydrogen bonds. $\text{D}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ crystals which have the same unit cell within 0.01 \AA show a strong isotopic effect: the D atoms are in positions distant by 0.15 and 0.40 \AA from the proton positions. A calculation of the electrostatic energy gives approximately the same positions. Therefore the hydrogen positions are imposed by the crystalline field. The energy of the proton in the structure is $\approx 2.3 \text{ kcal.mole}^{-1}$. Zero point energy is probably responsible for the difference in the H and D positions.

Introduction

L'étude de l'acide ferrocyanhydrique $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($P2_1/a$) par diffraction des rayons X (Pierrot, Kern & Weiss, 1966) a permis de mettre en évidence dans cette structure deux ponts hydrogène non équivalents, dissymétriques et fourchus. Les protons participant à ces liaisons ont été localisés par le calcul des sections de densité électronique. Afin de confirmer ces résultats, et de préciser le caractère de ces liaisons hydrogène, nous avons entrepris une étude par diffraction des neutrons.

Mesures

Des monocristaux suffisamment gros ne pouvant être obtenus, nous avons préparé une poudre de $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et de son homologue deutérié $\text{D}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. La deutériation de $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ s'effectue par échange isotopique dans l'eau lourde (99,8%). Le taux de deutériation a été mesuré par absorption infrarouge (Ceccaldi, 1964). Dès la troisième recristallisation, un seuil de saturation

de 95% D est atteint, valeur plus élevée que celle obtenue avec une autre méthode par les spectroscopistes ayant étudié $\text{D}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Ginsberg & Koubek, 1965).

Aux rayons X, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{D}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sont isomorphes, les équidistances des plans réticulaires diffèrent de moins de $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$, les intensités diffractées sont identiques, ce qui atteste que les positions de tous les atomes sont les mêmes, à la sensibilité des rayons X près.

Les intensités diffractées par les neutrons ont été enregistrées à l'aide d'un spectromètre à haute résolution, par comptage point par point, toutes les trois minutes (en 2θ) à nombre de coups constant au moniteur ($1,1 \cdot 10^5$). Le porte échantillon est un tube en aluminium de 15 mm de diamètre et de $0,2 \text{ mm}$ d'épaisseur de paroi. Les amplitudes observées $|F_o|$ sur les deux acides sont mises à l'échelle absolue à l'aide d'un échantillon de référence de nickel (Bacon, 1962). Ces valeurs pour les raies tout à fait isolées sont rassemblées dans le Tableau 1 ainsi que l'erreur expérimentale ΔF_o . Cette erreur est due essentiellement à la correction du fond de diffusion.

R_{exp} est le facteur de reliabilité des mesures expérimentales: $R_{\text{exp}} = \Sigma | \Delta F_o | / \Sigma | F_o |$.

Tableau 1. Amplitudes observées et calculées, à l'échelle absolue

$\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$			$\text{D}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$		
hkl	$ F_o \pm \Delta F_o$	F_c	hkl	$ F_o \pm \Delta F_o$	F_c
011	$0 \pm 0,1$	-0,16	011	$0,5 \pm 0,1$	0,64
-111	$3,5 \pm 0,2$	3,31	-111	$2,9 \pm 0,1$	3,23
120	$0 \pm 0,1$	-0,05	120	$0 \pm 0,1$	-0,09
021	$3,7 \pm 0,3$	3,69	021	$6,3 \pm 0,1$	6,52
-121	$0,6 \pm 0,1$	-0,69	-121	$2,7 \pm 0,2$	-2,52
111	$2,1 \pm 0,2$	2,04	111	$4,6 \pm 0,3$	4,63
131	$6,5 \pm 0,5$	6,60	131	$3,7 \pm 0,4$	3,88
141	$0 \pm 0,1$	0,01	112	$6,4 \pm 0,4$	6,06
122	$0 \pm 0,1$	0,11	221	$1,0 \pm 0,2$	1,02
-311	$2,2 \pm 0,2$	2,53			
-113	$0 \pm 0,1$	0,00			

$R_{\text{exp}} = 0,10$ $R = 0,06$

F_o et F_c sont exprimés en 10^{-12} cm par maille.

Amplitude de diffusion atomique pour les neutrons (Bacon, 1962): $b_{\text{Fe}} = 0,96$ 10^{-12} cm; $b_{\text{C}} = 0,66$; $b_{\text{N}} = 0,94$; $b_{\text{H}} = -0,38$; $b_{\text{D}} = 0,60$ (pour une substitution D/H = 0,95).

Les Tableaux 2 et 3 donnent, le premier pour $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, le second pour $\text{D}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, les valeurs de $J|F_o|^2$ correspondant aux raies composées de plusieurs réflexions, avec J le facteur de multiplicité.

Tableau 2. $J|F_o|^2$ pour $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

hkl	$J F_o ^2 \pm \Delta(J F_o ^2)$	$J F_c ^2$
001 110 020	$150 \pm 6,5$	159
200 210 130 } -201 -211 121 } 031 }	1368 ± 45	924
-131 002 -112 } 220 -221 012 } 040 }	376 ± 59	358
-122 201 022 } 140 -202 211 } 041 -212 }	372 ± 46	343
230 -231 -141	418 ± 33	350
112 221	117 ± 30	116
-132 -222 032	316 ± 46	267
310 240 231 } -241 150 -321 } -232 051 }	373 ± 95	415
320 -151 132 } -142 042 -312 }	90 ± 60	94
202 003 151 }	0 ± 20	8
212 013 -322 } -203 241 330 } -123 -243 -213 } 311 060 250 }	619 ± 60	830

J : multiplicité du plan (hkl).

JF_o^2 et JF_c^2 sont exprimés en barns par maille (1 barn = 10^{-24} cm²).

Tableau 3. $J|F_o|^2$ pour $\text{D}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

hkl	$J F_o ^2 \pm \Delta(J F_o ^2)$	$J F_c ^2$
001 110 020	$14,5 \pm 1,5$	17
200 210 130 } -201 -211 121 } 031 }	1749 ± 19	1739
-131 002 -112 } 220 -221 012 } 040 }	355 ± 25	337
-202 211 041	37 ± 9	47
-212 230 -231 } -141 }	142 ± 15	156
-122 201 022 } 140 }	112 ± 14	134

J : multiplicité du plan (hkl).

Positions H et D

Etant donné le nombre limité d'informations univoques (1 pour $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 9 pour $\text{D}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, Tableau 1), notre dépouillement devait être restreint. Pour l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6$, nous conservons les positions trouvées par diffraction X; nous rechercherons les positions de H et D.

Si on définit à partir des mesures du Tableau 1 les quantités $F_o(\text{H})$ et $F_o(\text{D})$, avec $F_o(\text{H}) = F_o[\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] - F_c[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et de même pour D, on constate que les rapports $F_o(\text{H})/F_o(\text{D})$, ou $\ln [-F_o(\text{H})/F_o(\text{D})]$ sont fortement dispersés (Tableau 4). Ceci ne peut être compris

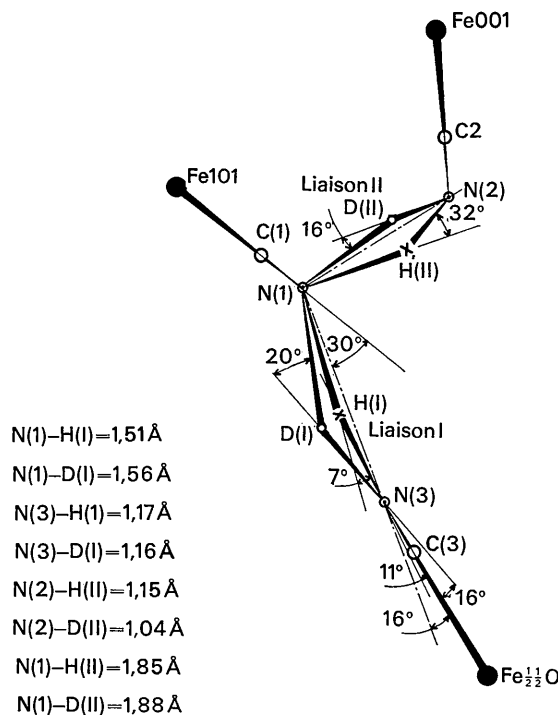


Fig. 1. Schéma donnant les positions des protons H(I), H(II) et des deutons D(I), D(II) localisés par l'analyse aux neutrons.

que si les protons et les deutons occupent dans leurs structures respectives, des positions différentes. En effet, l'intervalle de mesure est trop restreint ($5^\circ < \theta < 18^\circ$) pour que des coefficients d'agitation thermique, distincts pour chaque atome H ou D, puissent rendre compte de cette dispersion. Nous avons de ce fait choisi arbitrairement un coefficient d'agitation thermique moyen de $B=3 \text{ \AA}^{-2}$.

Tableau 4. Les rapports $F_o(\text{H})/F_o(\text{D})$

hkl	$F_o(\text{H})/F_o(\text{D})$
011	$\pm 1,8; \pm 0,4$
-111	-0,4
120	$\pm 1,0$
021	-0,8
-121	0,5; 0,2; -0,7; -1,7
111	-0,6
131	-1,0

En partant des coordonnées des protons trouvées par diffraction X, des itérations par moindres carrés con-

duisent aux positions de H et D. Dès la cinquième itération, la convergence est obtenue. Les coordonnées finales de l'affinement sont données dans le Tableau 5. Elles conduisent à un facteur de reliabilité $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ de 6% pour $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et de 5% pour $\text{D}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Ce facteur, au départ, était respectivement de 12% et 15%. Les facteurs de structure calculés F_c sont reportés dans les dernières colonnes du Tableau 1. Les intensités calculées pour les raies correspondant à plusieurs plans réflecteurs figurent dans les Tableaux 2 et 3. Pour $\text{D}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, il a été tenu compte de la teneur résiduelle d'hydrogène.

Tableau 5. Coordonnées atomiques

	X	Y	Z
H(I): R. X.	0,114	0,297	0,446
H(I): neutrons	0,126	0,291	0,442
D(I): neutrons	0,147	0,286	0,440
H(II): R. X.	0,558	-0,103	0,296
H(II): neutrons	0,567	-0,124	0,299
D(II): neutrons	0,560	-0,086	0,291

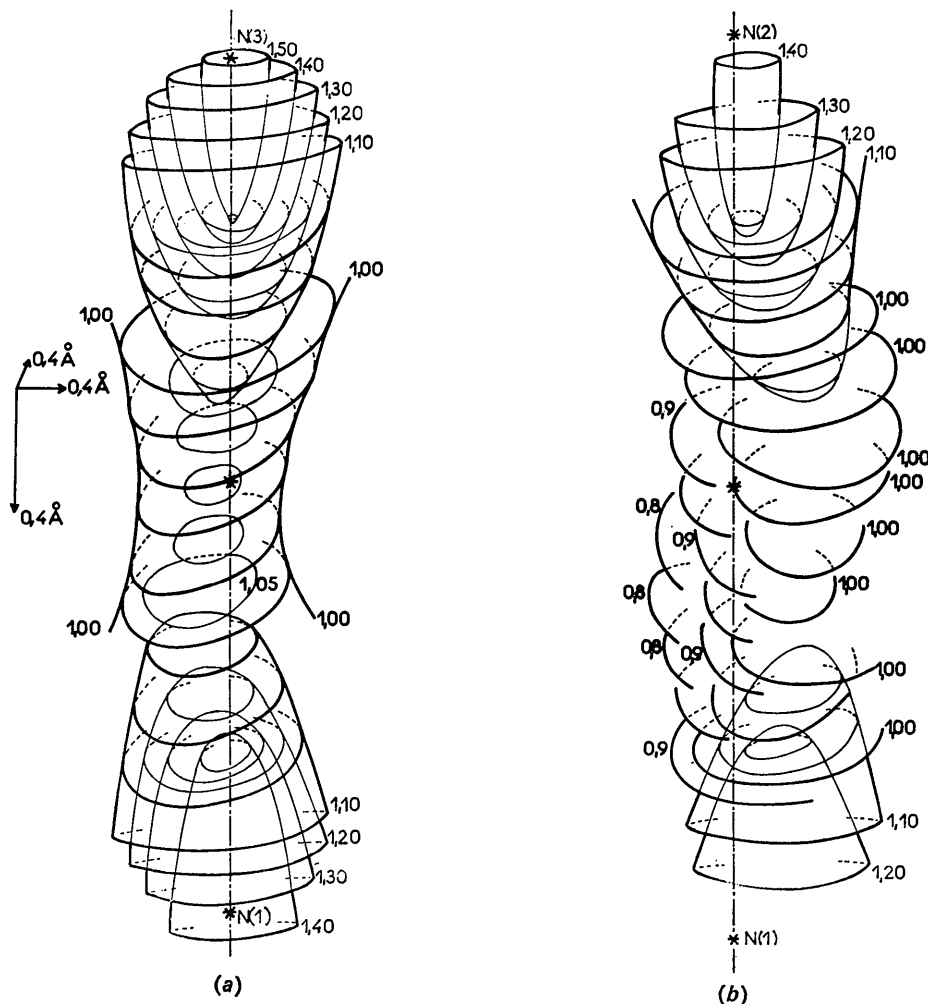


Fig. 2. Surfaces d'égal énergie coulombienne, (a) autour de la liaison I, (b) autour de la liaison II. Niveau 1,00 égal à $-0,09 \text{ eV}$.

Les protons et les deutons occupent donc des positions différentes. Les distances H(I)-D(I) et H(II)-D(II) sont égales respectivement à 0,15 Å et 0,40 Å. Elles sont largement significatives par rapport à l'erreur maximale évaluée lors des cycles d'affinement: $|\Delta|_{\text{H-D}} \leq 0,05 \text{ \AA}$.

Liaisons H et D

Dans la Fig. 1, on a représenté les atomes Fe-C-N de trois octaèdres $\text{Fe}(\text{CN})_6$ différents. L'atome d'azote N(1) porte deux ponts H ou D tandis que les atomes d'azote N(2) et N(3) n'en portent qu'un seul. Les liaisons sont fortement dissymétriques, les protons et les deutons sont plus proches des atomes d'azote non partagés, N(2) et N(3).

La première liaison H(I) ou D(I) prolonge approximativement la liaison Fe-C₃-N₃, tandis que la seconde liaison H(II) ou D(II) n'est pas du tout alignée sur les lignes FeCN des azotes N(1), N(2).

La liaison H(I) ou D(I) est moins fourchue que H(II) ou D(II). Pour chaque liaison I et II, les protons et les deutons se situent approximativement dans un plan normal aux N(1)-N(3) et N(1)-N(2).

(a) Avant d'évoquer le problème des positions différentes qu'occupent les protons et les deutons, cherchons les raisons qui permettraient de comprendre la disposition générale des liaisons hydrogène dans cette structure, telle qu'elle est donnée dans la Fig. 1.

Pour la liaison H(I) ou D(I) s'alignant sur Fe-C₃-N₃, on pourrait penser que l'azote N(3) possède une particularité électronique, par rapport aux azotes N(1) et N(2). Cependant, l'étude par diffraction X avait montré que les octaèdres $\text{Fe}(\text{CN})_6$ sont parfaitement réguliers aux erreurs expérimentales près. Cet argument est donc d'un faible poids, d'autant plus que la liaison H(II) ou D(II) possède une disposition tout à fait différente par rapport aux atomes d'azote N(1) et N(2).

A l'opposé de cette idée d'essence chimique, on peut penser que la disposition des liaisons est imposée par

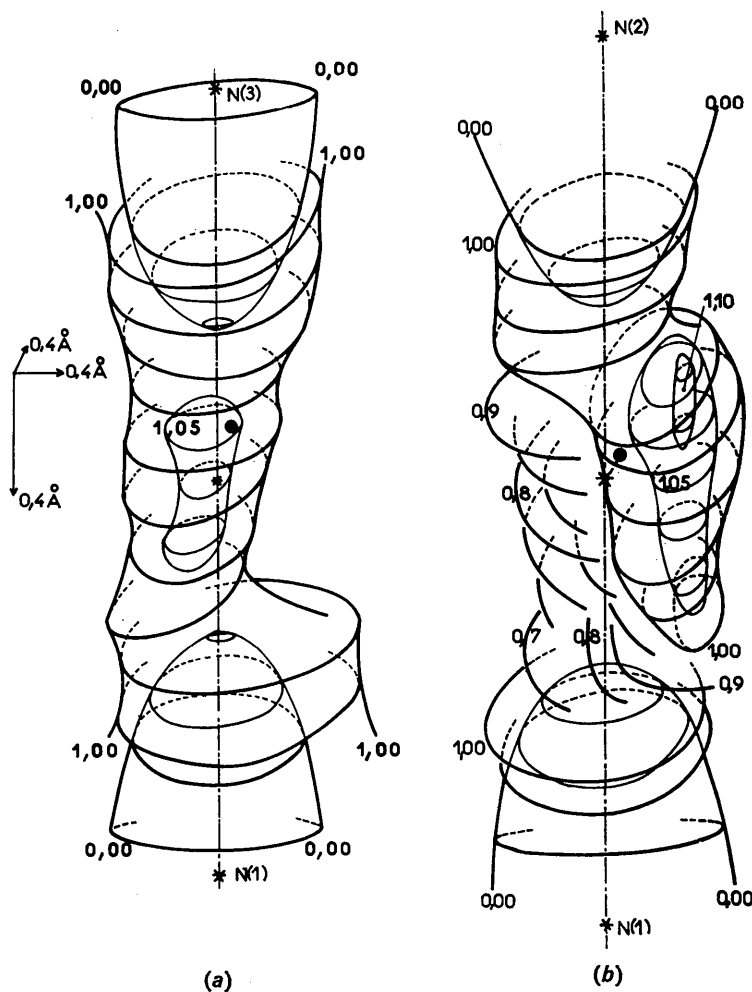


Fig. 3. Surfaces d'égal énergie potentielle, potentiel de Born r^{-12} compris, (a) autour de la liaison I, (b) autour de la liaison II. Niveau 1,00, égal à $-0,09 \text{ eV}$.

le champ cristallin et pour s'en assurer, nous avons effectué quelques calculs énergétiques.

Autour de l'axe de chaque liaison N(1)-N(2), N(1)-N(3) (Fig. 1), nous avons calculé dans un volume de $1,2 \times 1,2 \times 1,7 \text{ \AA}^3$ le potentiel coulombien $-\sum z_i/r_i$ en 540 points régulièrement espacés. Les charges z_i attribuées aux différents atomes sont celles que Millie (Millie & Veillard, 1965) a calculées par la mécanique quantique dans l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, c'est-à-dire $\text{Fe}^{+0,30}$, $\text{C}^{-0,27}$, $\text{N}^{-0,44}$.

Un calcul de ce genre avait déjà donné des résultats intéressants pour la prévision des énergies de surface des cristaux de $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Pierrot, 1967). Les charges formelles z_i ont été groupées en multipôles d'ordre élevé pour obtenir une convergence rapide de la série alternée ci-dessus (Frank, 1950) et les sommations ont pu être limitées à 600 voisins pour la liaison I et 450 pour la liaison II.

Les surfaces d'égale énergie coulombienne sont représentées sur la Fig. 2, en 2(a) pour la liaison I, en 2(b), pour la liaison II. La surface notée 1,00 vaut $-0,09 \text{ eV}$,

soit $2,07 \text{ kcal. mole}^{-1}$. La dissymétrie est bien plus accusée pour la liaison II [N(1)-N(2)] que pour la liaison I [N(1)-N(3)].

Ce calcul simple en principe restitue donc les caractères trouvés expérimentalement. L'hypothèse que les ponts hydrogène sont dictés par le champ cristallin, est donc appuyée par ce calcul.

(b) Encouragés par ce résultat, nous avons calculé *a priori* les positions d'équilibre des hydrogènes. Pour cela, il a fallu introduire une énergie répulsive de Born que nous avons choisie de la forme $+A \sum_i r_i^{-n}$, avec A

une constante et n posé *a priori* comprise entre 12 et 9, valeurs significatives pour les cristaux ioniques. Le calcul de ces termes peut être ramené simplement à la contribution des deux atomes d'azote (r_1, r_2), voisins immédiats du point de calcul; l'erreur ainsi introduite est tout à fait négligeable. De ce fait, ce potentiel de Born est symétrique autour des axes N(1)-N(2), N(1)-N(3) et centré sur ces segments. Ce n'est donc pas lui qui pourra être rendu responsable de la dissymétrie

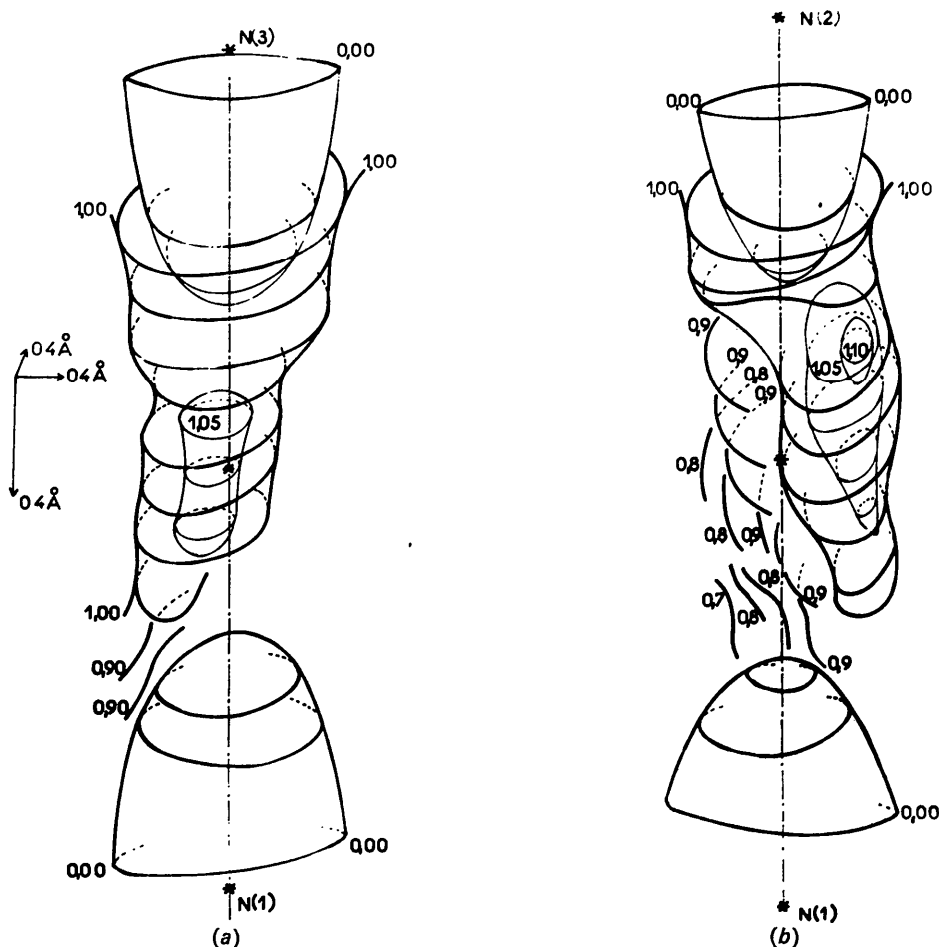


Fig. 4. Identique à Fig. 3, sauf que le potentiel de Born est en r^{-9} .

que l'on trouvera forcément dans l'énergie potentielle totale:

$$E = -\frac{1}{2} \sum z_i/r_i + A(r_1^{-n} + r_2^{-n}).$$

La constante A reste à déterminer. La condition $dE/dr = 0$ la fixe, si on se donne *a priori* une position d'équilibre. Ne disposant que de ce moyen pour évaluer A , nous avons utilisé les positions d'équilibre expérimentales. Notons expressément que l'introduction de cette valeur expérimentale, ou de toute autre, n'implique pas que l'on se soit donné la solution du problème par avance. On évalue ainsi seulement la part de la répulsion de Born par rapport à l'énergie coulombienne; elle vaut environ 20%.

La Fig. 3 donne les surfaces d'égalité d'énergie potentielle obtenues avec $n=12$.

Cas de la liaison H(II); Fig. 3(b)

Il existe deux minima, non équivalents, de l'énergie potentielle se distinguant de $5 \cdot 10^{-3}$ eV. Le minimum le plus bas, la position stable, se situe du côté de l'atome N(2) et s'écarte de l'axe de 0,6 Å. Il vaut $\approx 0,10$ eV, soit $\approx 2,30$ kcal. mole⁻¹. Cette valeur correspond à ce qui est estimé habituellement pour les liaisons H.

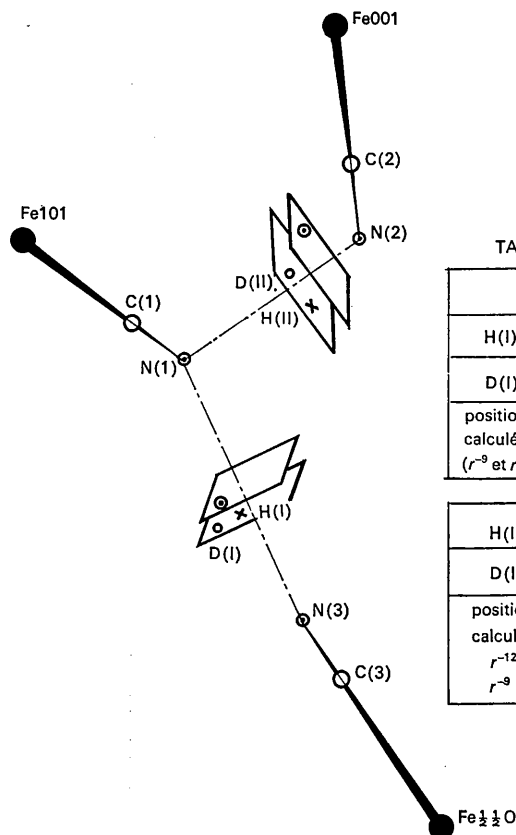
Cas de la liaison H(I); Fig. 3(a)

Les deux minima sont très rapprochés et de valeur très voisine $\approx 0,09$ eV soit $\approx 2,07$ kcal. mole⁻¹. La position d'équilibre est voisine du plan médiateur de la droite joignant N(1)-N(3), mais cependant du côté de N(3); elle s'écarte un peu de cet axe.

Dans la Fig. 4, nous donnons les surfaces d'égalité d'énergie potentielle pour $n=9$; l'allure générale est semblable au cas précédent $n=12$ (Fig. 3), sauf, bien sûr, au voisinage des pôles azote. Quantitativement, les résultats sont les mêmes autour des positions d'équilibre. Le choix de la constante du potentiel de Born importe donc peu dans notre calcul.

(c) Dans la Fig. 3, nous avons reporté par deux gros ronds pleins les positions d'équilibre trouvées expérimentalement, mais la perspective ne donne pas une idée exacte des positions. Dans la Fig. 5 sont données les coordonnées expérimentales xyz des liaisons H(I), H(II), D(I), D(II) et les positions calculées *a priori*.

On voit que le calcul reflète bien la situation trouvée expérimentalement. Vu la simplicité de nos calculs et surtout le fait d'avoir négligé entièrement l'aspect dynamique du problème, il est normal que les positions calculées ne correspondent que sensiblement aux posi-



DISTANCES

A LA POSITION CALCULÉE

$$H(I); D(I) : \approx 0,2 \text{ \AA}$$

$$H(II) : \approx 0,8 \text{ \AA}$$

$$D(II) : \approx 0,7 \text{ \AA}$$

TABLEAU des COORDONNÉES

	X	Y	Z
H(I)	0,114	0,297	0,446
D(I)	0,125	0,290	0,441
position calculée (r^{-9} et r^{-12})	0,15	0,29	0,47
H(II)	0,433	0,134	-0,298
D(II)	0,440	0,086	-0,291
position calculée			
r^{-12}	0,52	0,10	-0,19
r^{-9}	0,51i	0,08	-0,19

Fig. 5. Schéma donnant comme dans la Fig. 1 les positions expérimentales et les positions calculées (rond plein).

tions expérimentales. On peut donc conclure que les positions hydrogène sont essentiellement imposées par le champ cristallin.

En ce qui concerne le fait trouvé expérimentalement que H et D n'occupent pas les mêmes positions, il faut signaler que le champ cristallin possède autour des positions d'équilibre calculées des gradients peu accusés. De ce fait, un effet de masse (isotopique) peut jouer. Cet effet peut trouver son origine dans l'énergie vibrationnelle de point zéro qui n'est certainement pas négligeable pour fixer les positions moyennes des protons et des deutons. Un calcul sérieux de ce phénomène ne peut être entamé par nous pour le moment.

Conclusion

A notre connaissance, cette étude montre d'une manière nette l'effet isotopique de H et D dans une structure cristalline. Dans la littérature, on connaît trois composés pour lesquels les structures protonique et deutonique ont été déterminées simultanément. Pour $\text{NaHF}_2\text{-NaDF}_2$ (McGaw & Ibers, 1963) et pour l'acide oxalique dihydraté (Delaplane & Ibers, 1966), les auteurs ne signalent aucune différence sensible entre les positions H et D. Hamilton & Ibers (1963) ont étudié les acides HCrO_2 et DCrO_2 . La liaison O-D-O est sans aucun doute dissymétrique, par contre, pour la liaison O-H-O, le modèle symétrique est celui qui présente le meilleur accord avec l'expérience. Les mesures par absorption infrarouge confirment d'ailleurs ces résultats, (Snyder & Ibers, 1962). L'acide chromique constitue donc le seul exemple semblable à celui étudié ici.

Le calcul électrostatique que nous avons mené nous apparaît comme le premier exemple traité dans un cristal. Il est étonnant de voir combien il rend compte des faits expérimentaux, la dissymétrie des liaisons. L'énergie des liaisons hydrogène calculée est également raisonnable.

Nous tenons à remercier chaleureusement M.P. Mériel (C.E.N. Saclay), pour les mesures neutroniques et ses conseils; M. Ceccaldi (C.E.N. Saclay) pour la détermination des taux de deutération; MM. K. Weber et A. Julg (Marseille) pour les discussions fructueuses; le Centre de Calcul de notre Faculté pour l'accès à l'ordinateur.

Références

- BACON, G. E. (1962). *Neutron diffraction*. Oxford Univ. Press.
 CECCALDI, M. (1964). Rapport C.E.A. 2441.
 DELAPLANE, R. G. & IBERS, J. A. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 3451.
 FRANK, F. C. (1950). *Phil. Mag.* **41**, 1289.
 GINSBERG, A. P. & KOUBEK, E. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1186.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1209.
 MCGAW, B. L. & IBERS, J. A. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 2677.
 MILLIE, P. & VEILLARD, A. (1965). *J. Chim. Phys.* **20**, 425.
 PIERROT, M., KERN, R. & WEISS, R. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 425.
 PIERROT, M. (1967). *Croissance Cristalline*, Vol. 7, p. 183. *Acad. Sci. URSS, Inst. Cristall.*
 SNYDER, R. G. & IBERS, J. A. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 1356.

Acta Cryst. (1969). B25, 1691

The Crystal Structure of *N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridinium Tetrachlorocuprate

BY J. H. RUSSELL* AND S. C. WALLWORK

Department of Chemistry, University of Nottingham, England

(Received 5 August 1968)

$(\text{CH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH}_3)^{2+}[\text{CuCl}_4]^{2-}$ forms orthorhombic crystals, space group *Pbcn*, and each unit cell of dimensions $a=12.63$, $b=16.18$, $c=7.52$ Å, all ± 0.01 Å, contains four bipyridinium ions and four tetrachlorocuprate ions arranged in layers perpendicular to the *b* axis. The tetrachlorocuprate ions have a flattened tetrahedral structure and the bipyridinium ions are planar. Each nitrogen atom has two neighbouring chlorine atoms, one on either side of the bipyridinium plane but not directly above and below it, so that the $\text{N} \cdots \text{Cl}$ distances are 3.51 and 3.55 Å and the $\text{Cl} \cdots \text{N} \cdots \text{Cl}$ angle is 144° .

Introduction

Some *N,N'*-dimethyl-4,4'-bipyridinium salts have powerful herbicidal properties (Boon, 1964), many are highly coloured, suggesting the possibility of charge transfer between the component ions, and many form

complexes with a wide variety of organic molecules. In view of these interesting properties, the crystal structures of a number of these salts have been determined and that of a complex between the dichloride and hydroquinone is under investigation. In this paper the crystal structure is reported of what was originally thought to be a complex between *N,N'*-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride and copper(II) chloride but which soon turned out to be *N,N'*-dimethyl-4,4'-

* Present address: Agricultural Division, Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham, Teesside, England.