

# Cristaloquímica de los compuestos del cobre

por

M. Martínez-Ripoll y S. García-Blanco

PUBLICADO EN LA REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS,  
FÍSICAS Y NATURALES, DE MADRID. TOMO LXV, CUADERNO 3.º



MADRID  
1 9 7 1

# Cristaloquímica de los compuestos del cobre

por

M. Martínez-Ripoll y S. García-Blanco

## SUMMARY

A review on the coordination types of cuprous and cupric compounds has been done. Several tables containing mean bond distances between copper and several ligands are included.

## EL COBRE EN EL SISTEMA PERIÓDICO

De forma usual, se consideran de transición aquellos elementos que poseen parcialmente ocupados los orbitales *d* o *f*. Sin embargo, algunos elementos, como el cobre o sus homólogos, aunque si bien en estado elemental poseen una capa de diez electrones *d*, en los procesos de ionización forman iones con la capa *d* incompleta, los cuales poseen propiedades muy semejantes a las de los elementos de transición, es decir, valencia variable y formación de iones coloreados paramagnéticos.

En los elementos comprendidos entre el escandio (cuya configuración electrónica es  $3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ ) y el cobre, las configuraciones electrónicas varían en el sentido de completar su orbital  $3d$  hasta contener diez electrones, lo que implica para el cobre el paso de un electrón  $4s$  al orbital  $3d$ :



La distribución electrónica en el cobre elemental explica su carácter monovalente, y es consecuencia de la marcada estabilidad que alcanzan las capas electrónicas completas. Sin embargo, el hecho de que este elemento se presente también en forma divalente y trivalente, indica claramente que la estabilidad de la capa de 18 electrones no es aún muy acusada.

Al pasar al elemento siguiente, Zn, la carga nuclear es ya suficiente para que la mencionada capa de 18 electrones quede definitivamente incorporada al resto atómico en forma de electrones tan sujetos por el núcleo que son prácticamente inalterables frente a acciones químicas externas.

#### ESTADOS DE OXIDACIÓN DEL COBRE Y SU ESTABILIDAD

Los estados de oxidación que exhibe el cobre en sus compuestos más comunes corresponden a las especies iónicas Cu(I) y Cu(II), aunque en algún caso excepcional puede oxidarse a Cu(III).

En solución acuosa, el más estable de estos iones corresponde al Cu(II) hidratado. Es bien sabido que las oxisales cuprosas se descomponen generalmente, en presencia de agua, según la reacción:



Sin embargo, los compuestos cuprosos insolubles en agua son estables, y en ellos los enlaces poseen un carácter marcadamente covalente. Tal es el caso de los haluros, los cuales, en presencia de agua, son más estables que los cúpricos. Así, el  $\text{CuI}_2$  se descompone dando lugar a la formación del correspondiente compuesto cuproso. El estado de oxidación cuproso se estabiliza por la coordinación, y los compuestos resultantes son más estables que las simples oxisales. Por ejemplo, el equilibrio anteriormente mencionado ( $2\text{Cu(I)} \rightleftharpoons \text{Cu(II)} + \text{Cu}$ ), en presencia de piridina, se desplaza marcadamente hacia la izquierda (1).

Por otra parte, las sales cúpricas estables corresponden, en general, a ácidos fuertes ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu(NO}_3)_2$ ), mientras que de ácidos débiles sólo son conocidas algunas sales básicas. Sin embargo, resulta un compuesto estable si llega a formarse un ion coordinado del tipo  $[\text{Cu}(\text{etilendiamina})_2]^{2+}$ .

Como consecuencia de todo lo expuesto, se desprende que la comparación de la estabilidad de los compuestos cuprosos y cúpricos es difícil, si ésta se realiza prescindiendo del tipo de ligandos.

#### NÚMEROS DE COORDINACIÓN DEL ION CUPROSO

La coordinación del ion cuproso, Cu(I), con los átomos vecinos puede realizarse de tres modos, a través de:

Dos enlaces colineales.

Tres enlaces dirigidos hacia los vértices de un triángulo, y

Cuatro enlaces dispuestos en forma tetraédrica distorsionada.

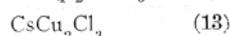
El ejemplo del primer caso está representado por la estructura cristalina del mineral cuprita,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , determinada en 1915 por Bragg (2). En este compuesto, cada átomo de oxígeno está rodeado por cuatro átomos de cobre dispuestos en forma tetraédrica, y cada átomo metálico posee dos átomos de oxígeno como vecinos más próximos; los dos átomos de oxígeno y el átomo de cobre se encuentran en línea recta. Otros ejemplos de este tipo de coordinación los constituyen las estructuras cristalinas de los compuestos:  $\text{CuFeO}_2$  (3) y  $\text{CuCrO}_2$  (4). Los complejos cuprosos con número de coordinación 2 son diamagnéticos, y el ion metálico contiene la configuración  $d^{10}$ , por lo que se les puede describir en función de los orbitales híbridos  $sp$ .

Un compuesto interesante, estudiado recientemente por Brown y Dunitz (5), es el diazoaminobenceno de cobre (I), que posee una estructura esencialmente plana, con los átomos de cobre coordinados linealmente a dos átomos de nitrógeno. Resulta curioso el hecho de que la distancia Cu-Cu en este compuesto (2.45 Å) es más corta que la de 2.56 Å del cobre metálico, aunque sin embargo, estos autores no consideran que exista interacción.

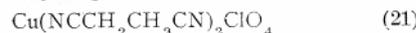
La estructura del compuesto  $\text{KCu}(\text{CN})_2$ , determinada por Cromer (6), fue el primer ejemplo que confirmó la posibilidad que posee el ion Cu(I) de formar tres enlaces coplanarios con ángulos próximos a  $120^\circ$ . En esta estructura cristalina, cada átomo de cobre se encuentra rodeado por dos átomos de carbono, a distancias de 1.92 Å, y un átomo de nitrógeno algo más separado (2.05 Å). Esta última distancia, Cu-N, es bastante elevada en comparación con el valor esperado

para un enlace sencillo ( $\sim 1.85 \text{ \AA}$ ), lo cual puede interpretarse suponiendo la existencia de tres orbitales híbridos  $sp^2$ . Una disposición atómica plana, semejante a la descrita, se presenta en el  $\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La estructura de este compuesto, (8), está formada por láminas polímeras del tipo  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3^-]_\infty$ , en las cuales los átomos de cobre se encuentran rodeados por dos átomos de nitrógeno y un átomo de carbono dispuestos triangularmente, en un caso, y por dos átomos de carbono y un átomo de nitrógeno, en otro, dispuestos del mismo modo. Por último, en las estructuras cristalinas de los compuestos  $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$  (9) y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CCuP}(\text{CH}_3)_3$  (10), se presenta también la hibridación  $sp^2$ , aunque posiblemente la situación sea más confusa si se considera que, en estos compuestos, cada átomo de cobre posee, además de los tres ligandos dispuestos triangularmente, otros extras a distancias razonables para suponer cierta interacción.

El número de coordinación más conocido del ion cuproso es el de cuatro, con disposición tetraédrica distorsionada. El ejemplo más familiar lo constituyen los haluros:



En todas estas estructuras los átomos de cobre están rodeados tetraédricamente por cuatro átomos de halógeno. La configuración electrónica del ión metálico corresponde a  $d^{10}$ , y los cuatro enlaces tetraédricos se forman por hibridación de un orbital  $4s$  y tres orbitales  $4p^3$  bien conocidos. Casos similares los constituyen las estructuras de los complejos:



(+)  $4p$ , formando los cuatro orbitales

Por otra parte, el ya citado complejo  $C_6H_5C\equiv CCuP(CH_3)_3$  (10), además de poseer átomos de cobre en dudosa hibridación  $sp^2$ , contiene otros iones cuprosos aparentemente en coordinación tetraédrica (2P a 2.23 Å y 2C a 2.16 Å), aunque con una distancia Cu-Cu de 2.45 Å, similar a la encontrada en  $CuCN.NH_3$  (9). En este último compuesto, cada átomo de cobre tiene cinco vecinos: tres átomos de nitrógeno a 2.14 Å y un átomo de carbono a 1.94 Å (distribuidos en forma tetraédrica), y otro ion cuproso a 2.42 Å.

En las tablas I (a, b, c) hemos resumido las distancias medias, descritas en la bibliografía, entre el ion cuproso y algunas especies atómicas, según los distintos tipos de coordinación.

Como caso aparte, resulta interesante citar la estructura del complejo  $\pi$ -ciclopentadienil(trietilfosfina) de cobre (I) (22), en la cual se presenta una situación completamente anormal. En este compuesto, los átomos de cobre se encuentran sobre la perpendicular al plano del anillo  $C_5H_5$ , a una distancia de 2.24 Å de los átomos de carbono del mismo, posiblemente interaccionando por medio de enlaces  $\pi$ . En la misma perpendicular existe un átomo de fósforo a 2.14 Å del átomo metálico.

#### ESTEREOQUÍMICA DEL COBRE DIVALENTE

Siguiendo las sugerencias de Pauling, no resulta extraño considerar para el ion cúprico (y para los iones divalentes de los elementos Ni, Pd y Pt) la formación de cuatro orbitales híbridos  $dsp^2$ , dirigidos hacia los vértices de un cuadrado plano. Sin embargo, una revisión de las estructuras cristalinas de los compuestos cúpricos demuestra que la distribución de ligandos alrededor del ion Cu(II) en forma de cuadrado plano está muy lejos de ser la característica. Los números de coordinación que, para este ion, se describen en la bibliografía corresponden a cinco distribuciones atómicas distintas, según se citan a continuación por orden decreciente de su frecuencia:

- 1) Seis enlaces dirigidos hacia los vértices de un octaedro distorsionado.
- 2) Cinco enlaces dirigidos hacia los vértices de una pirámide de base cuadrada.
- 3) Cuatro enlaces dirigidos hacia los vértices de un cuadrado plano.

TABLA I (a)  
Distancias medias Cu(I)-(N, O), en Å

Coordinación lineal

		N	O
Cu <sub>2</sub> O	(24) ... ..		1.84
CuFeO <sub>2</sub>	(4) ... ..		1.85
CuCrO <sub>2</sub>	(4) ... ..		1.85
Cu(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(5) ... ..	1.92	

TABLA I (b)  
Distancias medias Cu(I)-(C, N, S), en Å

Coordinación triangular

		C	N	S
KCu(CN) <sub>2</sub>	(6) ... ..	1.92	2.05	
KCu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	(8) ... ..	1.88	1.98	
CuCl(SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(23) ... ..			2.27

TABLA I (c)  
Distancias medias Cu(I)-(C, N, S, Cl), en Å

Coordinación tetraédrica

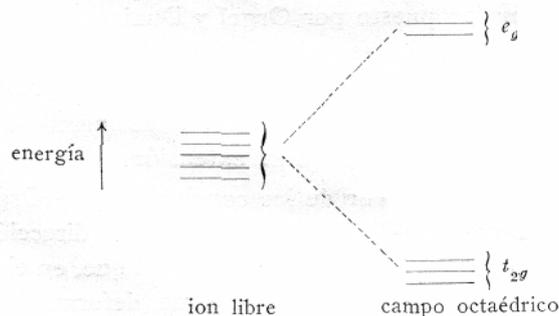
		C	N	S	Cl
K <sub>2</sub> CuCl <sub>3</sub>	(11) ... ..				2.37
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CuCl <sub>3</sub>	(12) ... ..				2.39
CsCu <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	(13) ... ..				2.34
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	(14) ... ..		1.99		2.41
CuCl(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	(15) ... ..			2.36	
CuCN·N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	(16) ... ..	1.93	2.09		
Na <sub>4n</sub> (Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> (Cu <sub>n</sub> (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2n</sub> ) <sub>2</sub>	(17) ... ..			2.36	
K <sub>3</sub> Cu(CN) <sub>4</sub>	(25, 26) ... ..	2.00			
PbCuAsS <sub>3</sub>	(27) ... ..			2.33	
Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	(20) ... ..			2.34	
Cu(NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	(21) ... ..		1.99		

- 4) Cuatro enlaces tetraédricos, y
- 5) Cinco enlaces dirigidos hacia los vértices de una bipirámide trigonal.

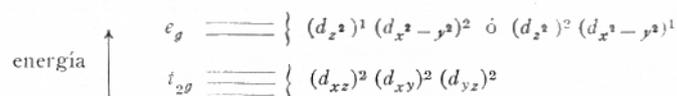
1) *Coordinación octaédrica*

Este tipo de coordinación está constituido por cuatro enlaces aproximadamente coplanarios, y dos enlaces, generalmente de mayor longitud, que completan el octaedro. Las teorías de Pauling explican la hibridación  $dsp^2$ , pero nada dicen acerca de los compuestos octaédricos distorsionados. Para este autor, teniendo en cuenta que la configuración electrónica del ion cúprico es  $d^9$ , y puesto que sólo existen cuatro orbitales  $3d$  para albergar los nueve electrones, el electrón extra ocupará el orbital  $4p_z$ . Wells (28) sugirió que el electrón impar  $4p$  puede ser el responsable de los dos enlaces adicionales que completan la coordinación octaédrica, pero, por otra parte, la presencia de un electrón no apareado es incompatible con los estudios ópticos de Orgel (29) y Bjerrum, Ballhausen y Jorgensen (30), y de resonancia paramagnética: Bleaney y Stevens (31), Bowers y Owen (32). No debe olvidarse tampoco, a este respecto, la gran dificultad que presenta la oxidación del ion cúprico para pasar a la especie Cu(III).

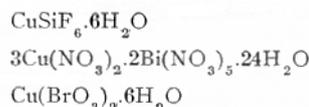
Las conclusiones de Orgel y Dunitz sobre la estereoquímica del ion cúprico son las más aceptadas actualmente. En su trabajo (33) tratan de explicar la coordinación octaédrica distorsionada en función de la teoría del enlace-valencia y del efecto Jahn-Teller. Sus razonamientos pueden resumirse del modo siguiente. En un campo octaédrico, el conjunto de orbitales  $3d$  se desdobra en dos grupos, un triplete de baja energía ( $t_{2g}$ ) constituido por los orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  y  $d_{yz}$ , con alta densidad en la línea Cu-ligando, y un doblete de mayor energía ( $e_g$ ), formado por los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ :



Tal desdoblamiento se explica como consecuencia de la tendencia que poseen los electrones del metal a evitar las regiones en donde el campo de los ligandos que se aproximan es grande. De este modo el ion cúprico, situado en un campo octaédrico, podrá distribuir sus nueve electrones  $3d$  en la forma siguiente:



Por otra parte, Jahn y Teller (34), demostraron que si el estado electrónico de una molécula no lineal está degenerado, existe siempre una vibración a través de la cual la molécula puede disminuir su energía. Aplicando esta idea al ion Cu(II), resultará que los complejos cúpricos podrán estabilizarse mediante deformaciones en cualquier dirección. En el caso de un complejo octaédrico aislado, las deformaciones de estabilización ocurrirían alternativamente en cada una de las direcciones, pero en el caso de un cristal, si la distorsión es grande, la red se adapta a una conformación determinada y «atrapa» las moléculas en una de las configuraciones posibles. A este respecto, resulta interesante el caso de los compuestos:



en los que, según Bleaney y Bowers (35), dicho atrapamiento ocurre a bajas temperaturas, pero no a altas.

En general, los resultados estructurales sobre compuestos cúpricos, obtenidos mediante difracción de rayos X, se explican muy bien según el esquema propuesto por Orgel y Dunitz, pero, habida cuenta que en estas teorías sólo se toman en consideración las energías de los orbitales  $3d$ , no debe resultar extraño que, en presencia de ciertos factores (quelación, enlaces dobles, impedimento estérico, etc.), puedan no ser aplicables en toda su extensión.

Debemos añadir en favor de las conclusiones de Orgel y Dunitz, que el teorema de Jahn-Teller no determina la dirección en la cual ocurrirá la distorsión de estabilización; de ahí que, en el caso que nos ocupa, deban esperarse distintos tipos de deformación octaédrica,

tanto en lo que se refiere a variaciones en las longitudes de enlace, como en lo que respecta a la desviación de la simetría octaédrica. En efecto, de los compuestos cúpricos cuyas estructuras han sido determinadas, algunos presentan la configuración apuntada anteriormente, es decir, cuatro enlaces coplanarios, fuertes, y dos uniones extras, de mayor longitud, en la dirección aproximadamente perpendicular al plano formado por los cuatro primeros. Los ejemplos de este tipo son quizá los más numerosos, y entre ellos se puede observar una gradación paulatina de alejamiento de los dos vecinos extras:

$\text{CuBa}_2(\text{HCOO})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(36);	4(O) a 2.00 Å,	2(O) a 2.18 Å
$\text{CuSO}_4$	(37);	1.94	2.37
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(38);	1.97	2.41
$\text{CuPbSO}_4(\text{OH})_2$	(39);	1.95	2.53
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	(40);	1.93	2.63

Todos estos compuestos constituyen ejemplos de lo que generalmente se denomina coordinación (4 + 2).

La situación inversa, es decir, coordinación (2 + 4), consistente en dos enlaces fuertes, y cuatro coplanarios de mayor longitud, está representada por la estructura del oxinitrato de mercurio y cobre, trihidratado:



en el cual, cada átomo de cobre está rodeado por cuatro átomos de oxígeno a distancias de 2.14 Å, y otros dos átomos de la misma clase a 2.02 Å.

Otro tipo de distorsión octaédrica corresponde a la llamada coordinación (4 + 1 + 1), que consta de cuatro ligandos coplanarios y dos vecinos extras, a mayor distancia, pero con diferentes longitudes de enlace. En muchos de los complejos de coordinación (4 + 2), las distancias entre el ion Cu(II) y los dos vecinos más alejados no son siempre idénticas, y así por ejemplo, en el compuesto  $\text{Cu}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (42), el octaedro de coordinación lo forman cuatro átomos de oxígeno a 1.97 Å, otro vecino del mismo tipo a 2.61 Å, y un sexto átomo de oxígeno a 2.75 Å. Como consecuencia de estas diferencias, en muchos casos resulta difícil establecer un límite de separación entre los dos tipos de coordinación (4 + 2) y (4 + 1 + 1), y posible-

mente los únicos casos en donde no existe duda a este respecto son las estructuras de los compuestos:

$\alpha\text{-Cu(NO}_3)_2$	(43);	4(O) a 1.98 Å,	1(O) a 2.43 Å,	1(O) a 2.68 Å.
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	(44);	1.98	2.39	2.70
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(45);	3(O) a 1.98	2.30	2.59
		1(N) 2.00		
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	(46);	2(O) a 1.96 Å,	1(O) a 2.46 Å,	1(O) a 2.78 Å.
		2(N) 1.98		
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SeO}_4$	(47);	4(N) a 2.00 Å,	1(O) a 2.45 Å,	1(O) a 2.60 Å.
$\text{Cu}(\text{N}_3)_2$	(48);	4(N) a 2.00 Å,	1(N) a 2.54 Å,	1(N) a 2.71 Å.
$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	(49);	2(O) a 1.95 Å,	1(O) a 2.40 Å,	1(O) a 2.74 Å.
		2(N) 2.00		

y del mineral azurita,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (50), en el cual existe una familia de átomos de cobre cuya coordinación está satisfecha por cuatro átomos de oxígeno a distancias de 1.99 Å y dos átomos de oxígeno extras a 2.38 y 2.83 Å respectivamente.

Por último, son conocidos algunos compuestos que, conteniendo la conformación octaédrica, pueden describirse en términos de una coordinación (2 + 2 + 2), es decir, seis enlaces octaédricos, pero con longitudes crecientes por parejas. Son ejemplos de este tipo, las estructuras de los siguientes compuestos:

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(51);	2(O) a 2.09 Å,	2(O) a 2.16 Å,	2(O) a 2.28 Å.
$\text{Cu}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(52);	1.96	2.10	2.22
$\text{Cu}_3(\text{OH})\text{AsO}_4$	(53);	1.96	2.12	2.34
$\text{CuSO}_4$	(37);	1.89	2.00	2.37
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$	(176);	1.87	2.07	2.52

Un caso anormal de coordinación se presenta en la estructura del compuesto  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (54), en el cual los iones cúpricos poseen siete átomos de oxígeno más próximos, y todos ellos a distancias razonables para suponer interacción. Cuatro de estos ligandos están dispuestos en los vértices de un cuadrado plano a distancias de

1.97 Å. Una de las posiciones apicales del octaedro está ocupada por otro átomo de oxígeno a 2.39 Å, pero la posición simétrica está vacante, y en su lugar existen dos átomos de oxígeno, desviados simétricamente de la perpendicular al cuadrado plano, a distancias de 2.65 y 2.67 Å respectivamente. Una situación análoga se presenta en el complejo de nitrato cúprico y nitrometano, de fórmula  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)$  (55), en el cual la esfera de coordinación del cobre está formada por siete vecinos: cuatro átomos de oxígeno en forma de cuadrado plano a 1.95 Å, un átomo de oxígeno apical a 2.31 Å, y en situación similar a la descrita en el anterior compuesto, un átomo de oxígeno a 2.75 Å y un átomo de nitrógeno a 2.74 Å.

En las tablas II (a, b, c) hemos resumido las distancias medias, encontradas en la bibliografía, entre el cobre divalente y algunos ligandos, en el caso de coordinación octaédrica distorsionada. En estas tablas se han agrupado los compuestos según el tipo de ligandos que coordinan al ion cúprico. Las columnas de la izquierda (separadas de las de la derecha por una doble línea) corresponden, mientras no se indique lo contrario en el vértice inferior derecho de la casilla, a los cuatro ligandos más próximos. De modo similar, las columnas de la derecha representan las distancias a los ligandos más lejanos. En estas tablas, y las siguientes, las abreviaturas (en) y (Py) significan etilendiamina y piridina, respectivamente.

Por otra parte, existen compuestos cúpricos cuya coordinación, si bien es octaédrica distorsionada, uno de los ligandos más alejados del ion  $\text{Cu}(\text{II})$  es otro átomo de la misma clase. Nos referimos a las estructuras de los sólidos que figuran en la tabla II (d). Todos estos compuestos poseen unidades binucleares, que contienen dos átomos de cobre situados en la base de sendas pirámides tetragonales opuestas por sus bases, y cuyos vértices ocupan átomos de nitrógeno y oxígeno. Para esta geometría de coordinación del ion cúprico, existen dos esquemas de hibridación consistentes. El primero de ellos implicaría los cuatro híbridos  $dsp^2$ , bien conocidos, y un orbital  $4p_z$  vacante, que aceptaría densidad electrónica proporcionada por el átomo apical. Este esquema está de acuerdo con la existencia de cuatro enlaces coplanarios, aproximadamente iguales, y uno de mayor longitud, sobre la perpendicular a los cuatro primeros. Por otra parte, de acuerdo con Figgis y Martin (106), el desplazamiento que presenta el cobre del plano que forman sus cuatro vecinos más cercanos, puede atribuirse a la repulsión entre los orbitales  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$ , comple-

TABLA II (a)  
 Distancias medias Cu(II)-(N, O, F, Cl, Br), en Å  
 Coordinación octaédrica distorsionada

	N	O	F	Cl	Br	O	F	Cl	Br
CuF <sub>2</sub> (110) ... ..			1.93				2.27		
CuCl <sub>2</sub> (56) ... ..				2.30				2.95	
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (57) ... ..		2.01 <sub>x2</sub>		2.31 <sub>x2</sub>				2.98	
CuBr <sub>2</sub> (58) ... ..					2.40				3.18
CuF <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (59) ... ..		1.93 <sub>x2</sub>	1.89 <sub>x2</sub>				2.47		
CsCuCl <sub>3</sub> (60) ... ..				2.30				2.65	
KCuF <sub>3</sub> (61) ... ..			1.96 <sub>x2</sub>			2.60 <sub>x1</sub>	2.07 <sub>x4</sub>		
LiCuCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (62) ... ..				2.29				2.92 <sub>x1</sub>	
K <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub> (63) ... ..			1.95 <sub>x2</sub>				2.08 <sub>x4</sub>		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> (64) ... ..				2.32				2.79	
K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (65) ... ..		1.97 <sub>x2</sub>		2.29 <sub>x2</sub>				2.90	
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl (66) ... ..		2.00				2.36 <sub>x1</sub>		2.76	
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br (67) ... ..		2.00						2.75 <sub>x1</sub>	3.00
		2.02				2.30 <sub>x1</sub>			2.80 <sub>x1</sub>
		2.00							

T A B L A I I (a) (continuación)

		N	O	F	Cl	Br	O	F	Cl	Br
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(68)	...	1.98	...	...	...	...	...	2.80	...
$\text{CuTiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(69)	...	1.96	...	...	...	...	2.31	...	...
$\text{NH}_4\text{CuTiF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(70)	...	1.95	...	...	...	...	2.23	...	...
$\alpha\text{-Cu}(\text{NH}_3)_{3/2}\text{Br}_2$	(71)	1.93 <sub>x2</sub>	...	...	...	2.54 <sub>x2</sub>	...	...	...	3.08
$\beta\text{-Cu}(\text{NH}_3)_{3/2}\text{Br}_2$	(72)	2.02 <sub>x2</sub>	...	...	...	...	...	...	...	2.88 <sub>x1</sub>
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(73)	1.99 <sub>x2</sub>	1.98 <sub>x2</sub>	...	...	...	...	...	2.89	...
$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_2$	(74)	2.02	...	...	...	...	...	2.56	...	...
$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CONHCONH})_2\text{Cl}_2$	(75)	...	1.94	...	...	...	...	...	2.96	...
$\text{Cu}(\text{OC}(\text{NH}_2)\text{NHNH})_2\text{Cl}_2$	(76)	1.99 <sub>x2</sub>	1.97 <sub>x2</sub>	...	...	...	...	...	2.84	...
$\text{CuCl}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)$	(77)	1.98 <sub>x2</sub>	...	...	2.34 <sub>x2</sub>	...	...	...	2.77	...
$\text{Cu}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$	(78)	2.02 <sub>x2</sub>	...	...	2.28 <sub>x2</sub>	...	...	...	3.05	...

TABLA II (b)  
Distancias medias Cu(II)-(N, O), en Å  
Coordinación octaédrica distorsionada

		N	O	N	O
$\text{Na}_{4n}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)_n(\text{Cu}_n(\text{S}_2\text{O}_3)_{2n})_2$	(17)	1.99		2.88	
$\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$	(79)	2.01		2.62	
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$	(80)	2.00			2.62
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2$	(81)	1.99 <sub>x2</sub>	1.98 <sub>x2</sub>		2.31-2.80
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONCH}_2\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(82)	2.00			2.77
$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$	(83)	2.00			2.62
$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(84)	1.99 <sub>x2</sub>	2.00 <sub>x2</sub>		2.45
$\text{Cu}(\text{en})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$	(85)	2.10		2.81	
		2.04		2.81	
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(86)	1.99 <sub>x2</sub>	2.03 <sub>x2</sub>		2.52
$\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2)$	(87)	2.01 <sub>x2</sub>	1.96 <sub>x2</sub>		2.54
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(45)	2.00 <sub>x1</sub>	1.98 <sub>x3</sub>		2.30-2.59
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4)$	(89)	1.98 <sub>x2</sub>	2.01 <sub>x2</sub>		2.49
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	(46)	1.98 <sub>x2</sub>	1.96 <sub>x2</sub>		2.46-2.78
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SeO}_4$	(47)	2.00			2.45-2.60
$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(49)	2.02 <sub>x2</sub>	1.95 <sub>x2</sub>		2.40-2.74
$\text{Cu}(\text{N}_3)_2$	(48)	2.00		2.63	
$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{SCN})_2$	(90)	2.00			3.27 (S)

TABLA II (c)  
Distancias medias Cu(II)-(O), en Å  
Coordinación octaédrica distorsionada

		O	O
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	(40)	1.94	2.63
$\text{CuSO}_4$	(37)	1.95	2.37
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$	(176)	1.97	2.52
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(91)	1.96	2.42
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(38)	1.97	2.41
$\text{Cu}(\text{NaSO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(180)	1.97	2.41
$\text{CuPbSO}_4(\text{OH})_2$	(39)	1.96	2.53

TABLA II (c) (continuación)

			O	O
Cu(NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	(52)	...	2.03	2.22
			2.06	2.23
Ca(Cu, Zn) <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	(92)	...	1.96	2.52
			1.96	2.43
			2.11 <sub>×6</sub>	
α-Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(43)	...	1.98	2.43-2.68
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HgO·3H <sub>2</sub> O	(41)	...	2.10 <sub>×6</sub>	
			2.04	2.35
Cu <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	(93)	...	2.05	2.23
CuWO <sub>4</sub>	(94)	...	1.98	2.40
CuUO <sub>4</sub>	(95)	...	1.95	2.59
CuCrO <sub>4</sub>	(109)	...	2.05	2.15
Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	(51)	...	2.13	2.28
CuIO <sub>3</sub> (OH)	(96)	...	1.98	2.59
			1.97	2.58
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(97)	...	2.00	2.36
Cu <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(50)	...	1.99	2.38-2.83
Cu <sub>2</sub> (OH)PO <sub>4</sub>	(98)	...	2.07	2.28
			1.98	2.69
Cu <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	(44)	...	1.96	2.36-2.51
			1.98	2.39-2.70
Cu <sub>2</sub> (OH)AsO <sub>4</sub>	(53)	...	2.04	2.34
Cu <sub>6</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub> )·6H <sub>2</sub> O	(42)	...	1.97	2.68
			2.00	2.30
Cu(HCOO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	(99)	...	2.01	2.37
			2.00	2.30
Cu(HCOO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	(100)	...	2.00	2.30
CuBa <sub>2</sub> (HCOO) <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	(36)	...	2.00	2.18
Cu(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	(101)	...	1.95	2.68

tamente llenos, de los dos iones cúpricos. El otro esquema de hibridación consistente con esta geometría sería la distribución distorsionada de cuatro enlaces *dsp<sup>3</sup>*.

En relación con la interacción Cu-Cu en estos compuestos, Figgis y Martin (106) sugieren que la distribución de cuatro enlaces Cu-O, aproximadamente coplanarios, permitiría cierto solapamiento entre

los orbitales  $3d_{x^2-y^2}$ , dando lugar a un enlace  $\delta$  que sería responsable del acoplamiento de los spines de los electrones desapareados de los átomos metálicos. La confirmación de estas teorías, parece que la proporciona el hecho de que todos estos compuestos poseen momentos magnéticos de spin comprendidos entre 1.1 y 1.6 MB (= magnetones de Bohr), valores que son inferiores al 1.73 teórico ( $\sim 1.8$  experimental). A este respecto, pueden consultarse los trabajos de Figgis y Lewis (107) y Kato, Jonassen y Fanning (108).

TABLA II (d)

*Distancias medias Cu(II)-(N, O, Cu), en Å*

Coordinación octaédrica distorsionada

		O	N	O	Cu
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(102) ... ..	1.97		2.20 <sub>x1</sub>	2.64 <sub>x1</sub>
$\text{Cu}(\text{OOCCH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(103) ... ..	1.97		2.10 <sub>x1</sub>	2.61 <sub>x1</sub>
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{Py})_2$	(104) ... ..	1.96	2.18 <sub>x1</sub>		2.64 <sub>x1</sub>
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{Py})_2$	(105) ... ..	1.98	2.12 <sub>x1</sub>		2.63 <sub>x1</sub>

2) *Coordinación piramidal de base cuadrada*

La distribución de cinco ligandos alrededor del ion cúprico, en este tipo de coordinación, forma una pirámide tetragonal, en cuya base se encuentra el átomo metálico, y por similitud con la coordinación octaédrica distorsionada (4 + 2), descrita anteriormente, se denomina coordinación (4 + 1). La situación puede considerarse como el caso límite de separación de uno de los ligandos más alejados de la disposición octaédrica.

De modo similar a como ocurre en la coordinación (4 + 2), en la distribución de pirámide tetragonal, la distancia existente entre el átomo metálico y el vecino más lejano, apical, no es constante en toda la serie de compuestos que la presentan. Así, en la lista siguiente puede observarse un estiramiento progresivo de la pirámide de coordinación, en la dirección de su eje cuaternario:

$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(111); ... ..	4(N) a 2.02 Å,	1(O) a 2.19 Å
$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(112); ... ..	4(O) 1.96	2.27
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2)$	(113); ... ..	2(N) 1.98	2.36
		2(O) 1.96	
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2$	(114); ... ..	4(O) 1.96	2.44
$\text{Cu}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(115); ... ..	4(N) 2.03	2.57

Como caso extremo de alejamiento, puede citarse el complejo de 8-hidroxiquinolina y cobre (II), en el cual (116) cada ion cúprico posee a su alrededor cuatro vecinos ocupando los vértices de un cuadrado plano (2(N) a 1.97 Å, y 2(O) a 1.93 Å), y un átomo de oxígeno, situado en la perpendicular a dicho plano, a 2.83 Å, que completa la pirámide de coordinación.

Generalmente, los compuestos cúpricos que presentan la coordinación (4 + 1), poseen la peculiaridad de que el átomo de cobre no está exactamente en el plano que definen los cuatro ligandos más próximos, sino que se encuentra ligeramente desplazado en el sentido de la posición apical de la pirámide de coordinación. En relación con esto, parece probable que una separación Cu-O (según el eje cuaternario de la pirámide) menor de 2.4 Å, aproximadamente, produce una interacción suficiente para desplazar el átomo de cobre del plano de los cuatro vecinos más cercanos. Así, en los compuestos:

		Cu-O (apical)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)$	(55); ... ..	2.31 Å
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(117); ... ..	2.35
$\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_4(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(118); ... ..	2.34
$\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(119); ... ..	2.30
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(47); ... ..	2.34

el átomo de cobre está desplazado sensiblemente del citado plano, y por el contrario, el desplazamiento es despreciable en los compuestos:

		Cu-O (apical)
$\text{Cu}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(115); ... ..	2.57 Å
$\text{Cu}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(115); ... ..	2.52
$\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2)$	(120); ... ..	2.53
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$	(116); ... ..	2.83
$\text{Cu}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(121); ... ..	2.48

En las tablas III (a, b) se han resumido las distancias medias entre el ion cúprico y algunos ligandos, en el caso de coordinación piramidal de base cuadrada. Los valores de las columnas de la derecha corresponden al enlace de mayor longitud.

TABLA III (a)

*Distancias medias Cu(II)-(N, O, Cl, S), en Å*

Coordinación piramidal de base cuadrada

		N	O	Cl	S	O	Cl	S
$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)$ (122)					2.31			2.85
$3\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_4) \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (123)		1.99 <sub>x1</sub>	1.95 <sub>x2</sub>	2.24 <sub>x1</sub>		2.30		
$\text{CuCl}_2(\text{NNO}(\text{CH}_3)_2)$ (124)				2.30		2.29		
$\text{CuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})$ (125)			2.03 <sub>x1</sub>	2.27 <sub>x2</sub>	2.41 <sub>x1</sub>	2.28		
$\text{CuCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (126)		2.00					2.43	

TABLA III (b)

*Distancias medias Cu(II)-(N, O), en Å*

Coordinación piramidal de base cuadrada

		N	O	O
			1.95	2.62
			2.01	2.41
$\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (127)	... ..		2.04	2.60
			1.92	2.49
$\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (128)	... ..		1.95	2.32
$\text{CuHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (129)	... ..		1.98	2.35
$\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (130)	... ..		1.92	2.35
$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (112)	... ..		1.96	2.27
$\text{Cu}_8\text{Mg}_8(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (131)	... ..		2.00	2.23
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ (132)	... ..		1.95	2.40
		2.01 <sub>x2</sub>	1.97 <sub>x2</sub>	2.40
$\text{Cu}_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (133)	... ..	2.02 <sub>x2</sub>	1.06 <sub>x2</sub>	2.36
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (47)	... ..	2.03		2.34
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (134)	... ..	1.92 <sub>x2</sub>	1.95 <sub>x2</sub>	2.31

T A B L A I I I (b) (continuación)

		N	O	O
$\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4)$	(135) ... ..	1.94		2.43
$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(118) ... ..	2.01		2.34
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{PyO})_2$	(114) ... ..		1.96	2.44
$\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N})$	(136) ... ..		1.95	2.27 (N)
$\text{Cu}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(115) ... ..	2.03		2.57
$\text{Cu}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(115) ... ..	2.03		2.52
$\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2)$	(119) ... ..	1.90 <sub>x2</sub>	1.95 <sub>x2</sub>	2.29
$\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2)$	(120) ... ..	1.86 <sub>x2</sub>	1.91 <sub>x2</sub>	2.53
$\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)$	(137) ... ..	2.01 <sub>x2</sub>	1.97 <sub>x2</sub>	2.41
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2)$	(113) ... ..	1.98 <sub>x2</sub>	1.96 <sub>x2</sub>	2.36
$\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	(138) ... ..	1.99 <sub>x2</sub>	1.96 <sub>x2</sub>	2.48
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(117) ... ..	1.91 <sub>x1</sub>	1.95 <sub>x3</sub>	2.35
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(139) ... ..	1.96 <sub>x1</sub>	1.94 <sub>x3</sub>	2.41
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	(140) ... ..	1.95 <sub>x1</sub>	1.97 <sub>x3</sub>	2.33
$\text{Cu}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(121) ... ..	1.98 <sub>x3</sub>	1.93 <sub>x1</sub>	2.48
$\text{CuNa}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	(141) ... ..	1.98 <sub>x3</sub>	1.93 <sub>x1</sub>	2.57 (N)
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$	(116) ... ..	1.97 <sub>x2</sub>	1.93 <sub>x2</sub>	2.83
$\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	(142) ... ..	2.00 <sub>x3</sub>	2.01 <sub>x1</sub>	2.46
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(111) ... ..	2.02		2.19
$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONCH}_2\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(143) ... ..	1.94 <sub>x2</sub>	1.97 <sub>x2</sub>	2.39

### 3) Coordinación cuadrada plana

La distribución de cuatro ligandos (solamente) alrededor del ion cúprico, puede considerarse como el caso límite de separación de los dos vecinos más alejados de la coordinación octaédrica distorsionada. En algunos de los casos, la presencia de átomos en las cercanías de las dos posiciones adicionales del octaedro, marca la continuidad entre estos dos tipos de coordinación. Así, en la estructura cristalina del CuO (144), cada átomo de cobre posee a su alrededor cuatro átomos de oxígeno coplanarios, a distancias de 1.96 Å, y, desviados 17° de la perpendicular a dicho plano, se encuentran dos átomos de oxígeno a 2.78 Å del elemento metálico.

Casos similares, pero incluyendo una separación mayor de los dos vecinos más alejados, se presentan en los compuestos:

$\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})_2$	(167);	...	2(O) a 1,93 Å,	2(O) a 3.00 Å
			2(N) 2.01	
$\text{Cu}(\text{OC}_6\text{H}_5\text{ClCHNOH})_2$	(153);	...	4(O) 1.94	3.01
$\text{CuB}_2\text{O}_4$	(145);	...	1.94	3.07

En la tabla IV se describen las distancias medias, en Å, entre el cobre (II) y los elementos nitrógeno y oxígeno, en el caso de coordinación cuadrada plana.

TABLE IV  
Distancias medias Cu(II)-(N, O), en Å  
Coordinación cuadrada plana

		N	O
$\text{CuO}$	(144) ...		1.96
$\text{CuB}_2\text{O}_4$	(145) ...		2.00
			1.94
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	(50) ...		1.93
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(146) ...	1.93	
$\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{PyO})_2$	(147) ...	2.21 <sub>x2</sub> (Cl)	2.01 <sub>x2</sub>
$\text{Cu}(\text{PyO})_4(\text{BF}_4)_2$	(148) ...		1.92
$\text{Cu}(\text{PyO})_4(\text{ClO}_4)_2$	(149) ...		1.92
$\text{Cu}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNCH}_3)_2$	(150) ...	1.99 <sub>x2</sub>	1.09 <sub>x2</sub>
$\text{Cu}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHCNH}_5)_2$	(151) ...	1.99 <sub>x2</sub>	1.88 <sub>x2</sub>
$\text{Cu}(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(152) ...		1.88
$\text{Cu}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{ClCHNOH})_2$	(153) ...		1.94
$\text{CuCl}_2(\text{C}_6\text{N}_{10}\text{OH}_{18})$	(154) ...	1.96	
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_2(\text{OH})_2\text{Br}_2$	(155) ...	2.03 <sub>x2</sub>	1.90 <sub>x2</sub>
$\text{CuNa}_2(\text{C}_8\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{15})$	(156) ...	1.95	
$\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4)_2$	(157) ...	1.92	
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	(158) ...	1.98 <sub>x2</sub>	1.94 <sub>x2</sub>
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4)$	(159) ...	1.95 <sub>x2</sub>	1.93 <sub>x2</sub>
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2$	(160) ...	1.98 <sub>x2</sub>	1.87 <sub>x2</sub>
$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO})_2$	(161) ...	1.92 <sub>x2</sub>	1.95 <sub>x2</sub>
$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO})_2$	(162) ...	1.99 <sub>x2</sub>	1.86 <sub>x2</sub>

T A B L A I V (continuación)

		N	O
Cu(C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> )	(163) ... ..	1.97 <sub>x1</sub>	1.96 <sub>x3</sub>
		2.00 <sub>x1</sub>	1.95 <sub>x3</sub>
Cu(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> NO) <sub>2</sub>	(164) ... ..	2.00 <sub>x2</sub>	1.89 <sub>x2</sub>
Cu(C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	(165) ... ..	2.00 <sub>x2</sub>	2.23 <sub>x2</sub> (Cl)
Cu(C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	(166) ... ..	1.90 <sub>x2</sub>	1.91 <sub>x2</sub>
Cu(C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	(167) ... ..	2.01 <sub>x2</sub>	1.93 <sub>x2</sub>

Como consecuencia de la falta de discontinuidades en la secuencia de distancias Cu(II)-(ligandos más alejados), citadas en todos los anteriores tipos de coordinación, la clasificación realizada no es absoluta, de ahí que algunos de los compuestos incluidos en las tablas, posiblemente no se correspondan de un modo estricto con la leyenda que figura en la cabecera de las mismas. Una clasificación más exacta debería incluir probablemente cálculos de solapamiento entre orbitales, lo cual está fuera de nuestro propósito.

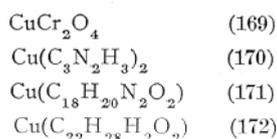
#### 4) *Coordinación tetraédrica distorsionada*

Según acabamos de describir en el apartado anterior, en los compuestos de cobre (II) tetracoordinado, la distribución de ligandos alrededor del ion cúprico, forma generalmente un cuadrado aproximadamente plano. Sin embargo, en algunos casos se presenta cierta desviación de la planaridad, originándose una situación que asemeja un tetraedro muy aplastado.

Esta alteración de la coordinación cuadrada plana puede explicarse como consecuencia de una distorsión según el efecto Jahn-Teller, discutido en páginas anteriores, probablemente estabilizada por repulsión entre los ligandos (168).

El tipo de coordinación tetraédrica distorsionada se presenta, ge-

neralmente, en los compuestos que contienen el anión  $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ , pero ha sido encontrada también en las estructuras de los sólidos:



En la tabla V se han incluido las distancias medias, descritas en la bibliografía, entre el ion cúprico y algunos tipos de ligandos coordinados en forma tetraédrica distorsionada.

T A B L A V  
*Distancias medias Cu(II)-(N, O, Cl), en Å*  
Coordinación tetraédrica distorsionada

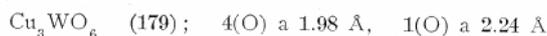
		N	O	Cl
$\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2)$	(171) ... ..	1.96 <sub>x2</sub>	1.89 <sub>x2</sub>	
$\text{Cu}(\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2)$	(172) ... ..	1.98 <sub>x2</sub>	1.90 <sub>x2</sub>	
$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$	(173) ... ..			2.20
$\text{CuCl}_4(\text{N}_2(\text{CH}_3)_8)$	(173) ... ..			2.23
$\text{CuCl}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)$	(174) ... ..			2.25
$\text{CuCl}_2(\text{PyO})$	(175) ... ..			2.22

### 5) *Coordinación de bipirámide trigonal*

La disposición de cinco ligandos alrededor del ion cúprico, en forma de bipirámide trigonal, es posiblemente el tipo de coordinación menos frecuente.

En la tabla VI hemos resumido las distancias interatómicas correspondientes a los enlaces Cu(II)-ligando, de algunos de los compuestos que presentan la citada coordinación. La abreviatura TPPO significa óxido de trifenilfosfina.

Citaremos, por último, el compuesto  $\text{Cu}_3\text{WO}_6$ , en el cual, si bien se presenta la coordinación de bipirámide trigonal, uno de los ligandos se encuentra sensiblemente más alejado que los otros cuatro:



T A B L A V I

*Distancias medias Cu(II)-(N, O, Cl, Br), en Å*

Coordinación de bipirámide trigonal

		N	O	Cl	Br
Cu <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> )	(176) ... ..		2.01		
Cu <sub>2</sub> (OH)AsO <sub>4</sub>	(53) ... ..		2.00		
Cu <sub>2</sub> (OH)PO <sub>4</sub>	(98) ... ..		1.96		
Cu <sub>4</sub> OCl <sub>6</sub> (TPPO) <sub>4</sub>	(177) ... ..		1.90 <sub>×2</sub>	2.38 <sub>×3</sub>	
Cu(N(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N) <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub>	(178) ... ..	2.12 <sub>×4</sub>			2.39 <sub>×1</sub>

Se han calculado, a efectos comparativos, los promedios de las longitudes, en Å, de los enlaces Cu(II)-N y Cu(II)-O del plano cuadrado, en los tipos de coordinación octaédrica distorsionada, piramidal de base cuadrada y cuadrada plana. Se han excluido del cálculo los valores que, en las tablas correspondientes, aparecen marcados con un asterisco. Los resultados se indican a continuación,

COORDINACIÓN	N	O
Octaédrica distorsionada ... ..	1.99 <sub>0</sub>	1.98 <sub>4</sub>
Piramidal de base cuadrada ... ..	1.97 <sub>6</sub>	1.96 <sub>0</sub>
Cuadrada plana ... ..	1.97 <sub>0</sub>	1.92 <sub>6</sub>

y parecen indicar que, en general, como consecuencia de la desaparición progresiva de los dos ligandos más alejados de la coordinación octaédrica, los átomos del plano cuadrado se aproximan ligeramente al ion cúprico.

B I B L I O G R A F Í A

- (1) GUPTA, A. K.: «J. Chem. Soc.», 3473 (1952).
- (2) BRAGG, W. H. y BRAGG, W. L.: «X-Rays and Crystal Structure», London: Bell (1915).
- (3) SOLLER, W. y THOMPSON, A. J.: «Bull. Amer. Phys. Soc.», 10, 17 (1935).
- (4) DANNHAUSER, W. y VAUGHAN, P. A.: «J. Amer. Chem. Soc.», 77, 896 (1955).

- (5) BROWN, I. D. y DUNITZ, J. D.: «Acta Cryst.», *14*, 480 (1961).
- (6) CROMER, D. T. «J. Phys. Chem.», *61*, 1388 (1957).
- (7) FISHER, P. J., TAYLOR, N. E. y HARDING, M. M.: «J. Chem. Soc.», 2303 (1960).
- (8) CROMER, D. T. y LARSON, A. C.: «Acta Cryst.», *15*, 397 (1962).
- (9) — — LARSON, A. C. y ROOF, R. B. Jr.: «Acta Cryst.», *19*, 192 (1965).
- (10) CORFIELD, P. W. R. y SHEARER, H. M. M.: «Acta Cryst.», *21*, 957 (1966).
- (11) BRINK, C. y MacGILLAVRY, C. H.: «Acta Cryst.», *2*, 158 (1949).
- (12) — — y VAN ARKEL, A. E.: «Acta Cryst.», *5*, 506 (1952).
- (13) — — BINNENDIJK, N. F. y VAN DE LINDE, J.: «Acta Cryst.», *7*, 176 (1954).
- (14) BROWN, I. D. y DUNITZ, J. D.: «Acta Cryst.», *13*, 28 (1960).
- (15) OKAYA, Y. y KNOBLER, C. B.: «Acta Cryst.», *17*, 928 (1964).
- (16) CROMER, D. T., LARSON, A. C. y ROOF, R. B.: «Acta Cryst.», *20*, 279 (1966).
- (17) MOROSIN, B. y LARSON, A. C.: «Acta Cryst.», *B25*, 1417 (1969).
- (18) COX, E. G. et al.: «J. Chem. Soc.», 775 (1936).
- (19) WELLS, A. F.: «Z. Krist.», *94*, 447 (1936).
- (20) ADIWIDJAJA, G. y LÖHN, J.: «Acta Cryst.», *B26*, 1878 (1970).
- (21) BLOUNT, J. F., FREEMAN, H. C., HEMMERICH, P. y SIGWART, C.: «Acta Cryst.», *B25*, 1518 (1969).
- (22) DELBAERE, L. T. J., McBRIDE, D. W. y FERGUSON, R. B.: «Acta Cryst.», *B26*, 515 (1970).
- (23) SPOFFORD, W. A. y AMMA, E. L.: «Acta Cryst.», *B26*, 1474 (1970).
- (24) WYCKOFF, R. W. G.: «Crystal Structures» Intersci. Pub., Inc., New York (1948).
- (25) ROOF, R. B., LARSON, A. C. y CROMER, D. T.: «Acta Cryst.», *B24*, 269 (1968).
- (26) GIUSEPPETTI, G. y TADINI, C.: «Periodico di Mineralogia», *25*, 34 (1966).
- (27) TAKEUCHI, Y. y HAGA, N.: «Z. Krist.», *130*, 254 (1969).
- (28) WELLS, A. F.: «Struc. Inorg. Chem.», 2.<sup>a</sup> ed., Oxford Univ. Press., 622 (1950).
- (29) ORGEL, L. E.: «J. Chem. Phys.», *23*, 1004 (1955).
- (30) BJERRUM, J., BALLHAUSEN, C. J. y JORGENSEN, C. I.: «Acta Chem. Scand.», *8*, 1275 (1954).
- (31) BLEANEY, B. y STEVENS, K. W. H.: «Rep. Prog. Phys.», *16*, 108 (1953).
- (32) BOWERS, K. D. y OWEN, J.: «Rep. Prog. Phys.», *18*, 304 (1955).
- (33) ORGEL, L. E. y DUNITZ, J. D. «Nature», *179*, 462 (1957).

- (34) JAHN, H. A. y TELLER, E.: «Proc. Roy. Soc.», *A161*, 220 (1937).
- (35) BLEANEY, B. y BOWERS, K. D.: «Proc. Phys. Soc.», *A65*, 667 (1952).
- (36) SUNDARA RAU, R. V. G., SUNDARAMMA, K. y SIRASANKARA, R.: «Z. Krist.», *110*, 231 (1958).
- (37) RAMA RAO, B.: «Acta Cryst.», *14*, 321 (1961).
- (38) BACON, G. E. y CURRY, N. A.: «Proc. Roy. Soc.», *A266*, 95 (1962).
- (39) BACHMANN, H. G. y ZEMANN, J.: «Acta Cryst.», *14*, 747 (1961).
- (40) JAGGI, H. y OSWALD, H. R.: «Acta Cryst.», *14*, 1041 (1961).
- (41) KAMENAR, B.: «Acta Cryst.», *B25*, 800 (1969).
- (42) HEIDE, H. G. y BOLL-DORNBERGER, K.: «Acta Cryst.», *8*, 425 (1955).
- (43) WALLWORK, S. C. y ADDISON, W. E.: «J. Chem. Soc.», 2925 (1965).
- (44) GHOSE, S.: «Acta Cryst.», *16*, 124 (1963).
- (45) GRAMACCIOLI, C. M. y MARSH, R. E.: «Acta Cryst.», *21*, 594 (1966).
- (46) EVERTSSON, B.: «Acta Cryst.», *B25*, 30 (1969).
- (47) MOROSIN, B.: «Acta Cryst.», *B25*, 19 (1969).
- (48) SÖDERQUIST, R.: «Acta Cryst.», *B24*, 450 (1968).
- (49) FREEMAN, H. C., SNOW, M. R., NITTA, I. y TOMITA, K.: «Acta Cryst.», *17*, 1463 (1964).
- (50) GATTOW, G. y ZEMANN, J.: «Acta Cryst.», *11*, 866 (1958).
- (51) MANI, N. V. y RAMASESHAN, S.: «Z. Krist.», *115*, 97 (1961).
- (52) MONTGOMERY, H. y LINGAFELTER, E. C.: «Acta Cryst.», *20*, 659 (1966).
- (53) HERITSCH, H.: «Z. Krist.», *99*, 466 (1938).
- (54) MOROSIN, B.: «Acta Cryst.», *B26*, 1203 (1970).
- (55) DUFFIN, B. y WALLWORK, S. C.: «Acta Cryst.», *20*, 210 (1966).
- (56) WELLS, A. F.: «J. Chem. Soc.», 1670 (1947).
- (57) HARKER, D.: «Z. Krist.», *93*, 136 (1936).
- (58) HELMHOLTZ, L.: «J. Amer. Chem. Soc.», *69*, 886 (1947).
- (59) GELLER, S. y BOND, W. L.: «J. Chem. Phys.», *29*, 925 (1958).
- (60) WELLS, A. F.: «J. Chem. Soc.», 1662 (1947).
- (61) EDWARDS, A. J. y PEACOCK, R. D.: «J. Chem. Soc.», 4126 (1959).
- (62) VOSSOS, P. H., FITZWATER, D. R. y RUNDLE, R. E.: «Acta Cryst.», *16*, 1037 (1963).
- (63) KNOX, K.: «J. Chem. Phys.», *30*, 991 (1959).
- (64) WILLET, R. D.: «J. Chem. Phys.», *41*, 2243 (1964).
- (65) CHIDAMBARAM, R., NAVARRO, Q. O., GARCÍA, A., LINGGOAT-MODJO, K., SHI-CHIEN, L. e IL-HWAN, S.: «Acta Cryst.», *B26*, 827 (1970).
- (66) WELLS, A. F.: «Acta Cryst.», *2*, 175 (1949).
- (67) AEBI, F.: «Acta Cryst.», *3*, 370 (1950).

- (68) COLLIN, R. L.: «Acta Cryst.», 4, 204 (1951).
- (69) FISCHER, J., KEIB, G. y WEISS, R.: «Acta Cryst.», 22, 338 (1967).
- (70) DECIAN, A., FISCHER, J. y WEISS, R.: «Acta Cryst.», 22, 340 (1967).
- (71) HANIC, F.: «Acta Cryst.», 12, 739 (1959).
- (72) HANIC, F. y ČAKAJDOVA, I. A.: «Acta Cryst.», 11, 610 (1958).
- (73) GUHA, S. y SAHA, N. N.: «Acta Cryst.», B26, 2073 (1970).
- (74) BROWN, D. S., LEE, J. D. y MELSOM, B. G. A.: «Acta Cryst.», B24, 730 (1968).
- (75) FREEMAN, H. C. y SMITH, J. E. W. L.: «Acta Cryst.», 20, 153 (1966).
- (76) NARDELLI, M., FAVA, G., BOLDRINI, P. y GIRALDI, G.: «Acta Cryst.», 19, 491 (1965).
- (77) JARVIS, J. A. J.: «Acta Cryst.», 15, 964 (1962).
- (78) DUNITZ, J. D.: «Acta Cryst.», 10, 307 (1957).
- (79) AGRELL, I.: «Acta Chem. Scand.», 20, 1281 (1966).
- (80) BONNET, J. J. y JEANNIN, Y.: «Acta Cryst.», B26, 318 (1970).
- (81) CINGI, M. B., GUASTINI, C., MUSATTI, A. y NARDELLI, M.: «Acta Cryst.», B26, 1836 (1970).
- (82) SUGIHARA, A., ASHIDA, T., SASADA, Y. y KAKUDO, M.: «Acta Cryst.», B24, 203 (1968).
- (83) KOMIYAMA, Y. y LINGAFELTER, E. C.: «Acta Cryst.», 17, 1145 (1964).
- (84) BRYAN, R. F., POLJAK, R. J. y TOMITA, K.: «Acta Cryst.», 14, 1125 (1961).
- (85) SCOULOUDI, H.: «Acta Cryst.», 6, 651 (1953).
- (86) MATHIESON, A. McL. y WELSH, H. K.: «Acta Cryst.», 5, 599 (1952).
- (87) LARCHÈRES, G. y PIERROT, M.: «Acta Cryst.», B27, 442 (1971).
- (88) JARSKI, M. A. y LINGAFELTER, E. C.: «Acta Cryst.», 17, 1109 (1964).
- (89) SANTORO, A., MIGHELL, A. D. y REIMANN, C. W.: «Acta Cryst.», B26, 979 (1970).
- (90) BROWN, B. W. y LINGAFELTER, E. C.: «Acta Cryst.», 17, 254 (1964).
- (91) ZAHROBSKY, R. F. y BAUR, W. H.: «Acta Cryst.», B24, 508 (1968).
- (92) SABELLI, C. y ZANAZZI, P. F.: «Acta Cryst.», B24, 1214 (1968).
- (93) NOWACKI, W. y SCHEIDEGGER, R.: «Helv. Chim. Acta», 35, 375 (1952).
- (94) KIHNBORG, L. y GEBERT, E.: «Acta Cryst.», B26, 1020 (1970).
- (95) SIEGEL, S. y HOEKSTRA, H. R.: «Acta Cryst.», B24, 967 (1968).
- (96) GHOSE, S.: «Acta Cryst.», 15, 1105 (1962).
- (97) SÜSSE, P.: «Acta Cryst.», 22, 146 (1967).
- (98) HERITSCH, H.: «Z. Krist.», 102, 1 (1939).

- (99) KAY, M. I., ALMODOVAR, I. y KAPLAN, S. F.: «Acta Cryst.», *B24*, 1312 (1968).
- (100) KIRIYAMA, R., IBAMOTO, H. y MATSUO, K.: «Acta Cryst.», *7*, 482 (1954).
- (101) CINGI, M. B., GUASTINI, C., MUSATTI, A. y NARDELLI, M.: «Acta Cryst.», *B25*, 1833 (1969).
- (102) NIEKERK, J. N. y SCHOENING, F. R. L.: «Acta Cryst.», *6*, 227 (1953).
- (103) O'CONNOR, B. H. y MASLEN, E. N.: «Acta Cryst.», *20*, 824 (1966).
- (104) HANIC, F., ŠTEMPELOVÁ, D. y HANICOVÁ, K.: «Acta Cryst.», *17*, 633 (1964).
- (105) BARCLAY, G. A. y KENNARD, C. H. L.: «J. Chem. Soc.», 5244 (1961).
- (106) FIGGIS, B. N. y MARTIN, R. L.: «J. Chem. Soc.», 3837 (1956).
- (107) — — y LEWIS, J.: «Progr. Inorg. Chem.», *6*, 37 (1964).
- (108) KATO, M., JONASSEN, H. B. y FANNING, J. C.: «Chem. Rev.», *64*, 99 (1964).
- (109) BRANDT, K.: «Ark. Kemi. Min. Geol.», *A17*, 13 (1948).
- (110) BILLY, C. y HAENDLER, H. M.: «J. Amer. Chem. Soc.», *79*, 1049 (1957).
- (111) SLETTEN, E.: «Acta Cryst.», *B25*, 1480 (1969).
- (112) GATTOW, G.: «Acta Cryst.», *11*, 377 (1958).
- (113) VAN DER HELM, D. y FRANKS, W. A.: «Acta Cryst.», *B25*, 451 (1969).
- (114) ŠČAVNIČAR, S. y MATKOVIĆ, B.: «Acta Cryst.», *B25*, 2046 (1969).
- (115) MOROSIN, B. y HOWATSON, J.: «Acta Cryst.», *B26*, 2062 (1970).
- (116) PALENIK, G. J.: «Acta Cryst.», *17*, 687 (1964).
- (117) UEKI, T., ASHIDA, T., SASADA, Y. y KAKUDO, M.: «Acta Cryst.», *B25*, 328 (1969).
- (118) HUSSAIN, M. S. y HOPE, H.: «Acta Cryst.», *B25*, 1866 (1969).
- (119) HALL, D., MORGAN, H. J. y WATERS, T. N.: «J. Chem. Soc.», 677 (1966).
- (120) LLEWELLYN, F. J. y WATERS, T. N.: «J. Chem. Soc.», 2639 (1960).
- (121) FREEMAN, H. C. y SZYMANSKI, J. T.: «Acta Cryst.», *22*, 406 (1967).
- (122) BONAMICO, M., DESSY, G., MUGNOLI, A., VACIAGO, A. y ZAMBONELLI, L.: «Acta Cryst.», *19*, 886 (1965).
- (123) FREEMAN, H. C., ROSINSON, G. y SCHOONE, J. C.: «Acta Cryst.», *17*, 719 (1964).
- (124) KLEMENT, U.: «Acta Cryst.», *B25*, 2460 (1969).
- (125) COETZER, J.: «Acta Cryst.», *B26*, 1414 (1970).
- (126) SLETTEN, E.: «Acta Cryst.», *B26*, 1609 (1970).
- (127) BERGERHOFF, G. y KASPER, H.: «Acta Cryst.», *B24*, 388 (1968).
- (128) ROBERTSON, B. E. y CALVO, C.: «Acta Cryst.», *22*, 665 (1967).
- (129) HANDLOVIČ, M.: «Acta Cryst.», *B25*, 227 (1969).

- (130) ZEMANN, A. y ZEMANN, J.: «Acta Cryst.», 15, 698 (1962).
- (131) BRUNTON, G., STEINFINK, H. y BECK, C. W.: «Acta Cryst.», 11, 169 (1958).
- (132) BARCLAY, G. A. y KENNARD, C. H. L.: «J. Chem. Soc.», 3289 (1961).
- (133) IITAKA, Y., SHIMIZU, K. y KWAN, T.: «Acta Cryst.», 20, 803 (1966).
- (134) DUFFIN, B.: «Acta Cryst.», B24, 396 (1968).
- (135) FRASSON, E., BARDI, R. y BEZZI, S.: «Acta Cryst.», 12, 201 (1959).
- (136) DUCKWORTH, V. F. y STEPHENSON, N. C.: «Acta Cryst.», B25, 2245 (1969).
- (137) HALL, D. y WATERS, T. N.: «J. Chem. Soc.», 2644 (1960).
- (138) WEEKS, C. M., COOPER, A. y NORTON, D. A.: «Acta Cryst.», B25, 443 (1969).
- (139) UEKI, T., ASHIDA, T., SASADA, Y. y KAKUDO, M.: «Acta Cryst.», B24, 1361 (1968).
- (140) UEKI, T., ASHIDA, T., SASADA, Y. y KAKUDO, M.: «Acta Cryst.», 22, 870 (1967).
- (141) FREEMAN, H. C., SCHOONE, J. C. y SIME, J. G.: «Acta Cryst.», 18, 381 (1965).
- (142) BLOUNT, J. F., FRASER, K. A., FREEMAN, H. C., SZYMANSKI, J. T. y WANG, C. H.: «Acta Cryst.», 22, 396 (1967).
- (143) STRANDBERG, B., LINDQVIST, I. y ROSENSTEIN, R.: «Z. Krist.», 116, 266 (1961).
- (144) ÅSBRINK, S. y NORRBY, L. J.: «Acta Cryst.», B26, 8 (1970).
- (145) MARTÍNEZ-RIPOLL, M., MARTÍNEZ-CARRERA, S. y GARCÍA-BLANCO, S.: «Acta Cryst.», B27, 677 (1971).
- (146) FREEMAN, H. C., SMITH, J. E. W. L. y TAYLOR, J. C.: «Acta Cryst.», 14, 407 (1961).
- (147) SAGER, R. S., WILLIAMS, R. J. y WATSON, W. H.: «Inorg. Chem.», 6, 951 (1967).
- (148) LEE, J. D., BROWN, D. S. y MELSOM, B. G. A.: «Acta Cryst.», B25, 1595 (1969).
- (149) — — BROWN, D. S. y MELSOM, B. G. A.: «Acta Cryst.», B25, 1378 (1969).
- (150) LINGAFELTER, E. C., SIMMONS, G. L., MOROSIN, B., SCHERINGER, C. y FREIBURG, C.: «Acta Cryst.», 14, 1222 (1961).
- (151) WEI, L., STOGSDILL, R. M. y LINGAFELTER, E. C.: «Acta Cryst.», 17, 1058 (1964).
- (152) HANIC, F. y MICHALOV, J.: «Acta Cryst.», 13, 299 (1960).
- (153) ORIOLI, P. L., LINGAFELTER, E. C. y BROWN, B. W.: «Acta Cryst.», 17, 1113 (1964).
- (154) MATTHEW, M. y KUNCHUR, N. R.: «Acta Cryst.», B26, 2054 (1970).
- (155) MITCHELL, T. P., BERNARD, W. H. y WASSON, J. R.: «Acta Cryst.», B26, 2096 (1970).

- (156) FREEMAN, H. C. y TAYLOR, M. R.: «Acta Cryst.», 18, 939 (1965).
- (157) BEZZI, S., BUA, E. y SCHIAVINATO, G.: «Gazz. Chim. Ital.», 81, 856 (1951).
- (158) HOY, R. C. y MORRIS, R. H.: «Acta Cryst.», 22, 476 (1967).
- (159) WILLIAMS, R. M. y WALLWORK, S. C.: «Acta Cryst.», 23, 448 (1967).
- (160) BOYKO, E. R., HALL, D., KINLOCH, M. E. y WATERS, T. N.: «Acta Cryst.», 21, 614 (1966).
- (161) GURR, G. E.: «Acta Cryst.», B24, 1511 (1968).
- (162) BOMBIERI, G., PANATTONI, C., FORSELLINI, E. y GRAZIANI, R.: «Acta Cryst.», B25, 1208 (1969).
- (163) BARCLAY, G. A. y HOSKINS, B. F.: «J. Chem. Soc.», 1979 (1965).
- (164) GHILARDI, C. A. y LINGAFELTER, E. C.: «Acta Cryst.», B26, 1807 (1970).
- (165) DUCKWORTH, V. F. y STEPHENSON, N. C.: «Acta Cryst.», B25, 1795 (1969).
- (166) BAKER, E. N., HALL, D. y WATERS, T. N.: «J. Chem. Soc.», 680 (1966).
- (167) JARVIS, J. A. J.: «Acta Cryst.», 14, 961 (1961).
- (168) FELSENFELD, G.: «Proc. Roy. Soc.», 236, 506 (1956).
- (169) PRINCE, E.: «Acta Cryst.», 10, 554 (1957).
- (170) JARVIS, J. A. J. y WELLS, A. F.: «Acta Cryst.», 13, 1027 (1960).
- (171) PANATTONI, C., BOMBIERI, G. y GRAZIANI, R.: «Acta Cryst.», 23, 537 (1967).
- (172) CHEESEMAN, T. P., HALL, D. y WATERS, T. N.: «J. Chem. Soc.», 685 (1966).
- (173) MOROSIN, B. y LINGAFELTER, E. C.: «J. Phys. Chem.», 65, 50 (1961).
- (174) RUSSELL, J. H. y WALLWORK, S. C.: «Acta Cryst.», B25, 1691 (1969).
- (175) SCHÄFER, H. L., MORROW, J. C. y SMITH, H. M.: «J. Chem. Phys.», 42, 504 (1965).
- (176) FLÜGEL-KAHLER, E.: «Acta Cryst.», 16, 1009 (1963).
- (177) BERTRAND, J. A.: «Inorg. Chem.», 6, 495 (1967).
- (178) DI VAIRA, M. y ORIOLI, P. L.: «Acta Cryst.», B24, 595 (1968).
- (179) GEBERT, E. y KIHNBORG, L.: Acta Chem. Scand., 23, 221 (1969).
- (180) RAMA RAO, B.: «Acta Cryst.», 14, 738 (1961).