

Fig. 2. Projection onto the (010) plane of the  $\text{CuO}_6$  coordination polyhedra, the nitrate ions and water-molecule O atoms.

pseudo-fourfold axes are almost collinear, the angle between them being  $2.2(3)^\circ$ . This result means that the  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_6]^{2+}$  ions pack in what may be termed a pseudo-ferrodistortive fashion with all coordination polyhedra axes approximately parallel. Since the packing of complex ions within any one (001) plane closely resembles that for the low-temperature ferrodistortive forms of the trigonal complexes, the magnetic exchange between nearest neighbors within these planes is expected to be very similar to the intralayer exchange in the latter. This explains the disappearance of the Cu hyperfine splitting in all EPR spectra. While the interlayer exchange is not known for the trigonal complexes, it is expected to be small (van Kalkeren, Keijzers, Srinivasan, de Boer & Wood, 1983). EPR measurements for this monoclinic form at both *X*- and *Q*-band frequency indicate that there is in fact no magnetic exchange between the two magnetically inequivalent molecules in the unit cell. Two distinct signals are seen with a *g*-value separation that is consistent with an exchange constant no larger than

$10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . In summary, these crystallographic results again demonstrate the sensitivity of the cooperative Jahn–Teller coupling forces to the presence of solvent molecules in the lattice and to the nature of the counterions. In the present example, the water molecule appears to be instrumental in giving the pseudo-ferrodistortive arrangement since the low-temperature anhydrous form adopts the energetically more favorable antiferrodistortive arrangement (Keijzers *et al.*, 1982).

The support of this research by the Scientific Affairs Division of NATO (Grant 1432) is gratefully acknowledged.

#### References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P. & LEHMANN, M. S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1777–1784.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- DAY, R. O. & WOOD, J. S. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 255–258.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KALKEREN, G. VAN, KEIJZERS, C. P., SRINIVASAN, R., DE BOER, E. & WOOD, J. S. (1983). *Mol. Phys.* **48**, 1–11.
- KEIJZERS, C. P., McMULLAN, R. K., WOOD, J. S., VAN KALKEREN, G., SRINIVASAN, R. & DE BOER, E. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 4275–4284.
- REINEN, D. & KRAUSE, S. (1979). *Solid State Commun.* **29**, 691–699.
- WOOD, J. S., KEIJZERS, C. P., DE BOER, E. & BUTTAFAVA, A. (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 2213–2225.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 406–409

### Exemple d'une Caractérisation par Rayons X d'un Composé Moléculaire du Fer(III) Contenant Trois Ligands Chlorure: *mer*-Trichlorotris(isonicotinonitrile)fer(III), $[\text{FeCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_3]$

PAR JEAN-CLAUDE DARAN, YVES JEANNIN ET LILIANA MARTIN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, ERA 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 16 mai 1983, accepté le 22 novembre 1983)

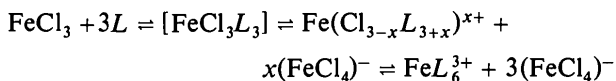
**Abstract.**  $M_r = 474.5$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 10.152(11)$ ,  $b = 12.216(4)$ ,  $c = 16.906(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.4(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 2079(12) \text{ \AA}^3$ ,  $D_m = 1.53(1)$ ,  $D_x = 1.52 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $\mu(\text{Mo}$

$K\alpha) = 1.15 \text{ mm}^{-1}$ , room temperature,  $F(000) = 1164$ ,  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.05$  for 2324 reflexions. Ligand geometry around Fe is meridional; pyridine rings are in a propeller-like arrangement.

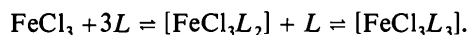
0108-2701/84/030406-04\$01.50

© 1984 International Union of Crystallography

**Introduction.** Lors de l'étude de la solvation du chlorure ferrique par les cyanopyridines (cpy), le premier complexe pentacoordiné à base triangulaire du fer(III),  $\text{FeCl}_3(4\text{-cpy})_2$ , a été isolé et caractérisé par rayons X (Daran, Jeannin & Martin, 1980). Ce résultat permet de compléter les équilibres postulés par Meek & Drago (1961):



en mettant en évidence l'existence d'une étape intermédiaire dans cette suite d'équilibre:



Poursuivant cette étude et cherchant à vérifier la suite des réactions, le complexe  $[\text{FeCl}_3(4\text{-cpy})_3]$  a pu être isolé à l'état solide; son étude structurale par diffraction des rayons X fait l'objet de cet article.

**Partie expérimentale. Préparation.** La synthèse peut être effectuée de trois façons différentes. (1) Addition d'un excès de  $\text{FeCl}_3$  (2 mmol) à une solution de 4-cyanopyridine (isonicotinonitrile) (8 mmol) dans 10 ml de trichlorométhane sous courant d'azote. Si la solution est maintenue entre 293 et 298 K, des cristaux rouges de formule  $[\text{FeCl}_3(4\text{-cpy})_3]$  apparaissent au bout de quelques jours. (2) Si la 4-cyanopyridine est dissoute dans le dichlorométhane, la solution donne naissance à un mélange de produits parmi lesquels des cristaux rouges de formule  $[\text{FeCl}_3(4\text{-cpy})_3]$ . (3) Dissolution du complexe  $[\text{FeCl}_3(4\text{-cpy})_2]$  (1 mmol) dans 10 ml de méthanol, puis évaporation lente de la solution qui conduit au composé  $[\text{FeCl}_3(4\text{-cpy})_3]$ . L'identité des cristaux obtenus par ces différentes voies est mise en évidence par spectrométrie infrarouge. Les cristaux ont été broyés avec du bromure de potassium et comprimés sous forme de pastille. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 200  $\text{cm}^{-1}$  avec un appareil Perkin-Elmer 283.

Le cristal sélectionné est de forme parallélépipédique (0,6 × 0,3 × 0,2 mm). La maille cristalline déterminée à partir de clichés pris suivant la méthode de précession, et la masse spécifique déterminée par flottation dans un mélange tétrachlorure de carbone-dichlorométhane. Le cristal est orienté autour de l'axe [100]. Les paramètres cristallins et la matrice d'orientation du cristal obtenus à partir de neuf réflexions centrées manuellement ( $8^\circ < \theta < 13^\circ$ ). 2901 réflexions indépendantes ( $h, k, \pm l$ ) enregistrées ( $\sin\theta/\lambda < 0,5498 \text{ \AA}^{-1}$ ) avec les conditions suivantes: monochromateur en graphite orienté placé devant le détecteur; angle de 'take-off'  $3^\circ$ ; mode de balayage  $\theta-2\theta$ ; largeur de balayage  $(1,1 + 0,345t\theta)^\circ$  en  $\theta$ ; vitesse de balayage  $1,25^\circ \text{ min}^{-1}$  en  $\theta$ ; étalons 040 et 406 mesurés toutes les 100 réflexions sans variation significative. Les intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais pas de l'absorption. 577

réflexions [ $F < 3\sigma(F)$ ] rejetées. Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans le calcul des facteurs de structure proviennent des tables publiées par Cromer & Waber (1965); dans le cas du fer, ils ont été corrigés de la dispersion anormale (Cromer & Liberman, 1970). Les positions des atomes de fer sont déduites de la fonction de Patterson. Une série de Fourier révèle l'environnement complet du métal. L'affinement (basé sur  $F$ ) des coordonnées des 28 atomes avec des facteurs de température isotropes puis anisotropes amène à  $R = 0,057$ . Les coordonnées des atomes d'hydrogène sont calculées *a priori* et introduites dans l'affinement en position fixe [ $d(\text{C}-\text{H}) = 1,0 \text{ \AA}$ ;  $\text{C}-\text{C}-\text{H} = 120^\circ$ ] avec des facteurs de température isotropes fixes et supérieurs de  $1 \text{ \AA}^2$  à ceux des atomes de carbone auxquels ils sont liés.  $R$  devient égal à 0,049. D'importants écarts  $F_o - F_c$  pour les réflexions de faible angle de Bragg suggèrent une extinction secondaire non négligeable corrigée suivant la méthode de Larson & Cromer (1971). La valeur du facteur  $R$  descend à 0,045 et le paramètre d'extinction est égal à  $0,37 \times 10^{-6}$ . Le dernier affinement des 40 atomes (dont 12 hydrogènes en position fixe) avec 254 paramètres variables a été effectué en utilisant 2324 observations.  $R = 0,045$ ;  $R_w = 0,05$ , ou  $w = \sigma(I)/2F$ ;  $S = 1,25$ . Une série de Fourier 'différence' ne laisse apparaître que des pics d'intensité inférieure à  $0,15 \text{ e \AA}^{-3}$ .  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,003$ . Les programmes utilisés: une version locale du programme *FORDAP* (Ibers, Hamilton & Muir, 1973), une version locale du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962), une version modifiée du programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964), le programme *ORTEP* (Johnson, 1971).

**Discussion.** Les coordonnées atomiques des atomes de fer, chlore, carbone et azote ainsi que les valeurs des facteurs d'agitation thermiques équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.\*

L'atome de fer est environné octaédriquement par trois atomes de chlore et trois molécules d'isonicotinonitrile liées par l'azote suivant une disposition méridionale (Fig. 1). Ce résultat est en accord avec l'examen du spectre infrarouge qui compte trois bandes  $\nu(\text{Fe}-\text{Cl})$  à 390, 330, 310  $\text{cm}^{-1}$  et trois bandes  $\nu(\text{Fe}-\text{N})$  à 256, 236, 225  $\text{cm}^{-1}$ . En effet les complexes de formules  $[\text{MX}_3L_3]$  peuvent avoir soit une géométrie méridionale ( $C_{2v}$ ), soit une géométrie faciale ( $C_{3v}$ ). Le nombre de bandes  $\text{Fe}-\text{Cl}$  (ou  $\text{Fe}-\text{N}$ ) actives en infrarouge est égal à deux ( $A_1 + E$ ) pour la forme faciale et à trois ( $2A_1 + B_2$ ) pour

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotropes et le tableau des contacts intermoléculaires entre Cl, N et les atomes d'hydrogène en  $\alpha$  des cycles pyridiniques 2 et 3 ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39042: 19 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

la forme méridionale. Si une telle disposition a été suggérée pour d'autres composés du fer(III) ayant la formule brute  $[\text{FeCl}_3\text{L}_3]$  (Cotton & Gibson, 1971), la présente étude est à notre connaissance l'une des premières déterminations structurales par diffraction des rayons X établissant cette géométrie.

La liaison Fe—Cl(3) [2,262 (2) Å], en position *trans* par rapport à l'azote, est plus courte que les deux liaisons Fe—Cl(2) [2,330 (3)] et Fe—Cl(1) [2,326 (3) Å] (Fig. 1). Ce résultat peut s'interpréter en considérant le caractère faiblement donneur  $\pi$  du chlore: lorsque deux atomes de chlore sont en position *trans* l'un par rapport à l'autre, cas de Cl(1) et Cl(2), les caractères donneurs  $\pi$  s'opposent par l'intermédiaire d'une orbitale *d* du fer. Par contre lorsque l'atome de chlore est en *trans* par rapport à l'azote pyridinique, le don  $\pi$  peut s'exercer librement d'où le raccourcissement observé de la liaison Fe—Cl(3). Un résultat analogue a été observé par Brenčič (1974) dans le composé  $[\text{MoCl}_3(\text{pyridine})_3]$ . Cet effet influe sur les longueurs fer—azote: la distance Fe—N(1) [2,280 (4) Å] est nettement plus longue que les valeurs 2,223 (4) et 2,202 (4) Å observées respectivement pour Fe—N(3) et Fe—N(2).

Dans l'octaèdre  $[\text{FeCl}_3\text{L}_3]$ , les valeurs des angles N—Fe—N, Cl—Fe—Cl, Cl—Fe—N (Tableau 2) mettent en évidence une déformation. En effet les angles Cl—Fe—Cl sont supérieurs à  $90^\circ$ :  $96,5 (1)$  et  $93,8 (1)^\circ$ , alors que les angles Cl—Fe—N(1) sont respectivement égaux à  $84,3 (1)$  et  $85,5 (1)^\circ$ . Cet effet peut être attribué

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents

$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ . Les écarts types sont entre parenthèses et affectent le dernier chiffre significatif

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Fe	0,21771 (6)	0,29163 (5)	-0,05682 (4)	3,32 (2)
Cl(1)	0,4463 (1)	0,2910 (1)	-0,05915 (7)	4,48 (3)
Cl(2)	-0,0024 (1)	0,31407 (9)	-0,03437 (8)	4,51 (3)
Cl(3)	0,1729 (1)	0,2164 (1)	-0,17959 (8)	5,71 (4)
N(1)	0,2705 (4)	0,3610 (3)	0,0684 (2)	3,85 (9)
N(2)	0,2214 (4)	0,1317 (3)	0,0035 (2)	4,3 (1)
N(3)	0,2094 (4)	0,4622 (3)	-0,1030 (2)	3,84 (9)
C(11)	0,2151 (4)	0,4545 (3)	0,0896 (3)	3,8 (1)
C(12)	0,2599 (5)	0,5116 (4)	0,1587 (3)	4,2 (1)
C(13)	0,3638 (5)	0,4681 (4)	0,2093 (3)	4,2 (1)
C(14)	0,4174 (5)	0,3679 (4)	0,1906 (3)	4,8 (1)
C(15)	0,3692 (4)	0,3185 (4)	0,1198 (3)	4,3 (1)
C(131)	0,4166 (6)	0,5273 (5)	0,2818 (3)	5,2 (1)
N(131)	0,4581 (6)	0,5736 (5)	0,3377 (3)	6,6 (1)
C(21)	0,1519 (6)	0,1146 (4)	0,0647 (4)	5,9 (2)
C(22)	0,1628 (7)	0,0192 (5)	0,1088 (4)	6,3 (2)
C(23)	0,2478 (5)	-0,0616 (4)	0,0891 (3)	4,6 (1)
C(24)	0,3149 (5)	-0,0472 (4)	0,0233 (3)	4,7 (1)
C(25)	0,2995 (5)	0,0508 (4)	-0,0175 (3)	4,4 (1)
C(231)	0,2716 (5)	-0,1565 (4)	0,1404 (3)	4,7 (1)
N(231)	0,2933 (5)	-0,2261 (4)	0,1857 (3)	5,8 (1)
C(31)	0,2943 (4)	0,5421 (3)	-0,0752 (3)	4,1 (1)
C(32)	0,2746 (5)	0,6503 (4)	-0,0953 (3)	4,4 (1)
C(33)	0,1647 (4)	0,6786 (4)	-0,1491 (3)	4,0 (1)
C(34)	0,0804 (5)	0,5954 (4)	-0,1814 (3)	4,5 (1)
C(35)	0,1062 (5)	0,4892 (4)	-0,1563 (3)	4,3 (1)
C(331)	0,1352 (5)	0,7915 (4)	-0,1691 (3)	4,7 (1)
N(331)	0,1085 (5)	0,8809 (4)	-0,1833 (3)	5,0 (1)

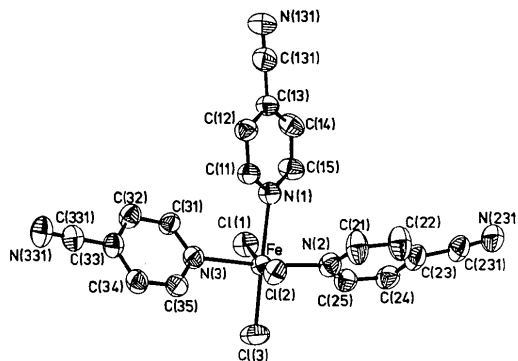


Fig. 1. Vue ORTEP de la molécule avec la numérotation des atomes. Les ellipsoïdes représentent 50% de probabilité.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ( $^\circ$ )

Les écarts standards entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

Fe—Cl(1)	2,326 (3)	N(2)—C(21)	1,340 (8)
Fe—Cl(2)	2,330 (3)	C(21)—C(22)	1,381 (9)
Fe—Cl(3)	2,262 (2)	C(22)—C(23)	1,380 (8)
Fe—N(1)	2,280 (4)	C(23)—C(24)	1,388 (8)
Fe—N(2)	2,202 (4)	C(24)—C(25)	1,380 (7)
Fe—N(3)	2,223 (4)	C(25)—N(2)	1,343 (6)
		C(23)—C(231)	1,449 (7)
		C(231)—N(231)	1,147 (7)
N(1)—C(11)	1,341 (6)		
C(11)—C(12)	1,387 (6)		
C(12)—C(13)	1,377 (6)	N(3)—C(31)	1,346 (5)
C(13)—C(14)	1,393 (7)	C(31)—C(32)	1,374 (6)
C(14)—C(15)	1,373 (6)	C(32)—C(33)	1,389 (6)
C(15)—N(1)	1,345 (6)	C(33)—C(34)	1,394 (6)
C(13)—C(131)	1,464 (7)	C(34)—C(35)	1,380 (7)
C(131)—N(131)	1,135 (7)	C(35)—N(3)	1,332 (6)
		C(33)—C(331)	1,443 (7)
		C(331)—N(331)	1,143 (7)
Cl(1)—Fe—Cl(2)	169,36 (5)	Fe—N(2)—C(21)	121,1 (3)
Cl(1)—Fe—Cl(3)	93,8 (1)	Fe—N(2)—C(25)	120,4 (3)
Cl(1)—Fe—N(1)	84,3 (1)	C(21)—N(2)—C(25)	118,4 (4)
Cl(1)—Fe—N(2)	92,7 (1)	N(2)—C(21)—C(22)	122,3 (6)
Cl(1)—Fe—N(3)	89,4 (1)	C(21)—C(22)—C(23)	118,9 (6)
Cl(2)—Fe—Cl(3)	96,5 (1)	C(22)—C(23)—C(24)	119,2 (5)
Cl(2)—Fe—N(1)	85,5 (1)	C(23)—C(24)—C(25)	118,4 (5)
Cl(2)—Fe—N(2)	89,3 (1)	C(24)—C(25)—N(2)	122,6 (5)
Cl(2)—Fe—N(3)	87,3 (1)	C(22)—C(23)—C(231)	119,3 (5)
Cl(3)—Fe—N(1)	177,2 (1)	C(24)—C(23)—C(231)	121,3 (5)
Cl(3)—Fe—N(2)	93,1 (1)	C(23)—C(231)—N(231)	174,8 (6)
Cl(3)—Fe—N(3)	93,7 (1)		
N(1)—Fe—N(2)	84,9 (1)	Fe—N(3)—C(31)	124,3 (3)
N(1)—Fe—N(3)	88,4 (1)	Fe—N(3)—C(35)	117,4 (3)
N(2)—Fe—N(3)	172,7 (1)	C(31)—N(3)—C(35)	118,0 (4)
		N(3)—C(31)—C(32)	123,0 (4)
Fe—N(1)—C(11)	120,5 (3)	C(31)—C(32)—C(33)	118,7 (4)
Fe—N(1)—C(15)	121,6 (3)	C(32)—C(33)—C(34)	118,5 (4)
C(11)—N(1)—C(15)	117,4 (4)	C(33)—C(34)—C(35)	118,8 (4)
N(1)—C(11)—C(12)	123,4 (4)	C(34)—C(35)—N(3)	122,9 (4)
C(11)—C(12)—C(13)	118,1 (4)	C(32)—C(33)—C(331)	121,1 (4)
C(12)—C(13)—C(14)	119,3 (4)	C(34)—C(33)—C(331)	120,4 (4)
C(13)—C(14)—C(15)	118,6 (4)	C(33)—C(331)—N(331)	177,6 (6)
C(14)—C(15)—N(1)	123,1 (4)		
C(12)—C(13)—C(131)	119,9 (4)		
C(14)—C(13)—C(131)	120,8 (4)		
C(13)—C(131)—N(131)	179,6 (1,3)		

Tableau 3. Valeurs des angles ( $^{\circ}$ ) entre le vecteur Cl(1)—Cl(2) et les vecteurs Ca—Ca' des cycles pyridiniques

Cl(1)—Cl(2)/C(11)—C(15)	47,6 (2)
Cl(1)—Cl(2)/C(21)—C(25)	38,1 (2)
Cl(1)—Cl(2)/C(31)—C(35)	47,1 (2)

à des répulsions plus importantes entre les atomes de chlore qu'entre les atomes de chlore et ceux d'azote, du fait de la plus grande dimension du chlore. Toutefois, si l'angle N(1)—Fe—N(2), égal à  $84,9 (1)^{\circ}$ , est normalement le plus petit de tous, il est surprenant de constater que l'angle N(1)—Fe—N(3),  $88,4 (1)^{\circ}$ , lui est nettement supérieur alors que ces deux angles correspondent *a priori* à des dispositions identiques; l'explication peut être trouvée dans l'examen des contacts Cl...H et N...H, cet hydrogène étant celui du carbone en  $\alpha$  par rapport à l'azote de la pyridine.

Les cycles pyridiniques sont disposés en hélice (Fig. 1); ils se déduisent approximativement l'un de l'autre par une rotation de  $\pi/2$  autour de l'axe Cl(1)—Cl(2) (Tableau 3). Les cycles en position *trans* l'un par rapport à l'autre, font un angle dièdre de  $93,5 (3)^{\circ}$ ; de plus, la projection de ces cycles sur le plan équatorial [Cl(1),Cl(2),Cl(3),N(1)] montre que leurs plans sont orientés de telle sorte qu'ils contiennent les bissectrices des angles définis par les directions Cl(3)—N(1) et Cl(1)—Cl(2) (Fig. 2). Une telle disposition, déjà observée dans les composés similaires [MoCl<sub>3</sub>L<sub>3</sub>] (Brenčič & Leban, 1980) vise à diminuer les interactions liées à l'encombrement stérique entre les atomes Cl(1),Cl(2),Cl(3),N(1) d'une part et les atomes d'hydrogène situés sur les carbones en  $\alpha$  par rapport aux azotes pyridiniques N(2) et N(3) d'autre part. La position la plus stable est celle pour laquelle ces interactions sont minimales, c'est à dire lorsque chacun de ces atomes d'hydrogène est le plus loin possible de ses voisins immédiats soit deux chlores, soit un chlore et un azote.

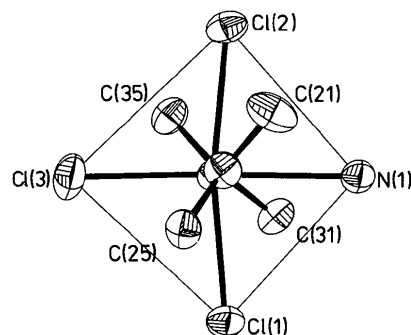


Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan Cl(1),Cl(2),Cl(3),N(1). Pour des raisons de clarté du dessin seul les atomes de carbone en  $\alpha$  des atomes d'azote 2 et 3 ont été représentés.

### Références

- BRENČIČ, J. V. (1974). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **403**, 218–224.  
 BRENČIČ, J. V. & LEBAN, I. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **465**, 173–178.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 COTTON, S. A. & GIBSON, J. F. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1696–1699.  
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 DARAN, J. C., JEANNIN, Y. & MARTIN, L. (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 2935–2940.  
 IBERS, J. A., HAMILTON, W. C. & MUIR, K. (1973). *FORDAP*. Fourier Summation Program. Northwestern Univ., Illinois.  
 JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEPII*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1875–1879.  
 MEEK, D. V. & DRAGO, R. S. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4322–4325.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 409–412

## Tetra- $\mu$ -nitrito(*O,N*)-tetrakis[nitro(tri-*n*-propylphosphine)palladium(II)], [Pd<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(ONO)<sub>4</sub>{P(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>4</sub>

BY G. BOMBIERI, G. BRUNO, M. CUSUMANO AND G. GUGLIELMO

*Dipartimento di Chimica Inorganica e Struttura Molecolare, Università di Messina, Via dei Verdi, 98100 Messina, Italy*

(Received 11 July 1983; accepted 16 November 1983)

**Abstract.**  $M_r = 1434.6$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 12.870 (6)$ ,  $b = 27.642 (10)$ ,  $c = 8.565 (5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.0 (1)^{\circ}$ ,  $U = 2991 (3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$  tetrameric units,  $D_x = 1.59 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 12.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $F(000) = 1456$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , final  $R = 0.052$  and  $R_w = 0.063$  for 1997 reflections. The tetramer consists of an approximate square of Pd atoms joined together by nitro–nitrito bridges. The coor-