

than that around the *OX* axis, even though the moment of inertia around *OY* is twice that around *OX*. Such a result is confirmed by potential energy calculations (Sanquer & Meinnel, 1972).

Table 4. Comparison of librational, torsional and wagging frequencies of durene derived from constrained analyses with spectroscopic frequencies

OX, *OY* and *OZ* refer to the principal axes of inertia (Fig. 4).

Axis of libration	<i>I</i> (10 ⁻⁴⁰ g cm ²)	Prince <i>et al.</i>	This work	Spectroscopic frequencies
<i>OX</i>	390	50 cm ⁻¹	50 cm ⁻¹	72* cm ⁻¹
<i>OY</i>	803	65	130	103*
<i>OZ</i>	1172	34	36	32*
Methyl torsion	5.24	130	139	144 179† 134 162 162 339‡
Wagging vibration	21.5		183	

* From Sanquer & Meinnel (1972).

† From Livingston, Grant, Pugmire & Strong (1973).

‡ From Kovner's (1956) theoretical study.

References

BARTELL, L. S., KUCHITSU, K. & DE NEUI, R. J. (1961). *J. Chem. Phys.* **35**, 1211–1218.

- BAUDOUR, J. L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1649–1656.
 BROWN, G. M. & CHIDAMBARAM, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2393–2403.
 CHIDAMBARAM, R. & BROWN, G. M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2388–2392.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956*a*). *Acta Cryst.* **9**, 754–756.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956*b*). *Acta Cryst.* **9**, 1005–1009.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1970*a*). In *Thermal Neutron Diffraction*, edited by B. T. M. WILLIS, pp. 132–160. Oxford Univ. Press.
 JOHNSON, C. K. (1970*b*). In *Crystallographic Computing*, pp. 207–219. Edited by F. R. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.
 KAY, M. J. & BEHRENDT, D. R. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 157–162.
 KOVNER, M. A. (1956). *Opt. Spektrosk.* **1**, **3**, 348–363.
 LIVINGSTON, R. C., GRANT, D. M., PUGMIRE, R. J. & STRONG, K. A. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 1438–1445.
 PRINCE, E. & FINGER, L. W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 179–183.
 PRINCE, E., SCHROEDER, L. W. & RUSH, J. J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 184–191.
 SANQUER, M. & MEINNEL, J. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **274**, 1241–1244.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2378

Structure Cristalline de K₃AsS₄

PAR M. PALAZZI, S. JAULMES ET P. LARUELLE

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale (L.A. CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg, 4 Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 26 avril 1974, accepté le 9 mai 1974)

The crystal structure of K₃AsS₄ has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. Intensities were collected on an XRD-7 diffractometer with Mo K α radiation. Crystals are orthorhombic, space group *Pc2₁n*, *a* = 9.28, *b* = 10.58, *c* = 9.11 Å, and *Z* = 4. The structure has been solved by direct methods and parameters refined by the least-squares method. The final *R* value is 0.043. In the unsymmetrical cell there are four independent tetrahedra (AsS₄). In K₃AsS₄, two potassium atoms are in the centre of a K(AsS₄)₄ tetrahedron; the number of first neighbours (sulphur) is seven for one and six for the other, while for the third potassium, surrounded by five (AsS₄) tetrahedra, the number of sulphur neighbours is six.

Introduction

Dans le cadre d'une étude générale des thioarséniates et thioarsénites de métaux alcalins, nous avons, dans un premier temps, préparé ces sels par différentes méthodes (en solution et dans l'état solide) puis étudié certaines de leurs propriétés. Pour chacun d'eux, nous avons déterminé le système cristallin, les paramètres, le nombre de groupements par maille, les groupes spatiaux probables et la densité (Palazzi, 1972).

En ce qui concerne K₃AsS₄, Palazzi & Remy (1970) ont montré qu'il cristallise dans le système orthorhombique avec, pour paramètres: *a* = 9,13 ± 0,01; *b* = 9,31 ± 0,01; *c* = 10,64 ± 0,01 Å.

Pour compléter ces données cristallographiques obtenues à l'aide de diagrammes de poudre, nous envisageons de déterminer la structure cristalline de quelques thioarséniates et de quelques thioarsénites. Dans la présente note, nous étudions l'orthotétrathioarséniate tripotassique anhydre.

Préparation

K_3AsS_4 est préparé à partir d'une solution de KOH parcourue par un courant de H_2S , dans laquelle on ajoute As_2S_5 .

On fait passer un courant de H_2S durant 1 heure, dans un mélange de 10 g d'eau et de 50 g de KOH en pastilles. La potasse se dissout rapidement en même temps que la solution brunit. Dans cette dernière, maintenue au bain-marie à $80^\circ C$, nous ajoutons 13 g de As_2S_5 , par petites quantités, en maintenant une agitation continue. Toujours à la même température, on fait barboter du sulfure d'hydrogène dans la solution jusqu'à l'apparition des premiers cristaux. L'analyse chimique de ceux-ci, après séchage sur plaque poreuse, donne les résultats suivants:

	S%	As%	[S/As]at.
Théo.	40	23,4	4
Exp.	39,4	23,2	3,98

Données cristallographiques

Le cristal utilisé est un monocristal de forme parallélépipédique de $500\mu m$ de longueur, $140\mu m$ de largeur et environ $30\mu m$ d'épaisseur. La mesure des paramètres a été effectuée sur des diagrammes d'oscillation et de Weissenberg obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Afin d'éviter les risques d'hydrolyse toujours à redouter avec les thioarséniates, le cristal est isolé dans un tube de Pyrex scellé aux extrémités. $a=9,28 \pm 0,01$; $b=10,58 \pm 0,01$; $c=9,11 \pm 0,01$ Å, $D_m=2,34$ g cm^{-3} , $D_x=2,36$ g cm^{-3} , $Z=4$, groupes spatiaux $Pc2_1n$ et $Pcmn$.

Pour lever l'ambiguïté entre ces deux possibilités, nous avons fait appel à la méthode statistique globale de Wilson et à la répartition des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité. Les valeurs obtenues sont caractéristiques d'un groupe spatial non-centrosymétrique c'est-à-dire que le groupe $Pcmn$ est à exclure. Le coefficient d'absorption linéaire est égal à $61,1$ cm^{-1} pour la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Détermination de la structure

Les mesures d'intensité sont effectuées au diffractomètre XRD-7 General Electric avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Elles sont corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation, puis mises en échelle absolue par la méthode de Wilson qui donne pour coefficient d'agitation thermique moyen $B=0,61$.

Avec ces données on calcule les facteurs de structure normalisés. Les 167 E dont la valeur absolue est supérieure à 1,3 sont introduits dans le programme de multi-solution *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971) pour obtenir leurs phases.

Les trois réflexions retenues par le programme pour fixer l'origine sont les suivantes: 592 ($E=5,26$), 511 ($E=1,88$) et 107 ($E=1,65$). L'énantiomorphe est fixé en assignant à la réflexion 592 une phase située dans le premier quadrant.

En prenant en outre, pour compléter le groupe de départ, trois autres réflexions dont les phases prendront, pour chacune, les différentes valeurs possibles, le programme fournit trente deux solutions dont les seize retenues présentent une figure de mérite comprise entre 1,22 et 1,25. Parmi ces dernières, en dépit des précautions prises, la moitié donne l'énantiomorphe *A* tandis que les huit autres donnent l'énantiomorphe *B*.

La série de Fourier correspondante à l'une d'entre elles définie par les phases de départ 592 ($\varphi=45^\circ$), 930 ($\varphi=225^\circ$), 132 ($\varphi=315^\circ$), 902 ($\varphi=0^\circ$), 511 ($\varphi=0^\circ$), 107 ($\varphi=0^\circ$) et dont la figure de mérite est égale à 1,24 nous fournit la position des cinq atomes du tétraèdre AsS_4 et des trois atomes de potassium.

Nous avons vérifié, une fois le travail terminé, que plusieurs des autres solutions de haute figure de mérite donnaient aussi la structure, avec un décalage de l'origine, et dans certains cas, avec une moindre précision. La solution décrite ci-dessus a été prise au hasard parmi les seize semblables. Le succès du programme *MULTAN* est donc total dans ce cas. Il doit être rapproché du fait que tous les atomes sont dans la position générale $4(a)$ du groupe d'espace, qui ne comporte pas de positions spéciales.

Affinement

L'ensemble des paramètres des huit atomes a été ensuite introduit dans l'affinement de la structure par le programme de Busing, Martin & Levy (1962) après que les facteurs de structure furent corrigés de l'absorption. Pour les 329 réflexions correspondant, pour la presque totalité, aux $|F|$ les plus élevés, les valeurs du facteur R sont 0,049, si l'on garde les facteurs d'agitation thermique isotrope, et 0,043 si l'on prend des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Il paraît donc assuré que l'agitation thermique est sensiblement isotrope dans le cristal.

Les paramètres de la structure ont été affinés sur ces 329 réflexions pour lesquelles, l'écart $F_o - F_c$ est relativement plus petit que pour les réflexions faibles observées. Pour ces dernières, nous avons vérifié que le calcul leur donnait, à toutes, des valeurs F_c petites mais elles n'ont pas été introduites dans l'affinement.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope sont groupées

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope de K_3AsS_4

	x	y	z	B
As	5193 (2)	2031	2187 (2)	0,35 (0,04)
S(1)	7494 (7)	2228 (16)	1910 (6)	0,62 (0,11)
S(2)	4639 (16)	0415 (16)	3424 (21)	1,18 (0,22)
S(3)	4124 (6)	2212 (21)	69 (9)	0,97 (0,12)
S(4)	4540 (18)	3761 (17)	3355 (24)	1,19 (0,23)
K(1)	7948 (12)	15 (14)	4418 (13)	1,13 (0,23)
K(2)	8033 (16)	4146 (17)	4488 (19)	2,04 (0,25)
K(3)	824 (6)	2246 (20)	1422 (8)	1,38 (0,12)

dans le Tableau 1. Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.†

Description de la structure

(1) Tétrahédre AsS_4

Dans la maille, on trouve quatre tétraédres AsS_4 (Fig. 1) n'ayant pas de soufre en commun.

Les distances As-S, S-S et les angles S-As-S (Tableau 2) ont respectivement pour valeur moyenne: 2,165; 3,528 Å; et 109,3°. Ces valeurs sont très légèrement inférieures à celles trouvées par Adiwidjaja & Löhn (1970), dans Cu_3AsS_4 .

Si dans les arsénates, les groupements AsO_4 forment des tétraédres assez réguliers (Ghose, Fehlmann & Sundaralingam, 1965; Jost, Worzala & Thilo, 1966; Ferraris, 1969; Ferraris & Chiari, 1970; Khan, Straumanis & James, 1970,) il en est de même des groupements AsS_4 dans K_3AsS_4 . Dans tous les tableaux les écarts-type, sur les distances interatomiques ($\times 10^{-2}$) et les angles ($\times 10^{-1}$) sont indiqués entre parenthèses.

(2) Motif K_3AsS_4

Environnement des atomes de potassium: L'atome de potassium K(1) (Fig. 2) est lié à sept atomes de soufre dont les distances interatomiques K-S sont mentionnées dans le Tableau 3. Ces sept atomes appartiennent aux quatre tétraédres (A, B', C'', D) AsS_4 dont les centres forment sensiblement un tétraédre régulier. Pour K(1) le tétraédre B' ne fournit qu'un seul soufre à une distance inférieure à 3,37 Å, tandis que les trois autres A, C'' et D en fournissent chacun deux. Pour K(2) la disposition des atomes de soufre est pratiquement la même que pour K(1).

En ce qui concerne l'environnement de K(1), on remarque que la distance $[K(1)-S(3'')]$ * est nettement plus grande que les six autres. Pour cette raison, nous pensons que S(3'') n'est probablement pas lié au potassium K(1). Dans cette optique, K(1) et K(2) ont des environnements semblables géométriquement mais des coordinences différentes: six pour K(1) et sept pour K(2).

Quant à l'atome de potassium K(3) il est lié à six soufre provenant de cinq tétraédres AsS_4 différents (A, A', D', D'', C) dont les arsenic sont disposés

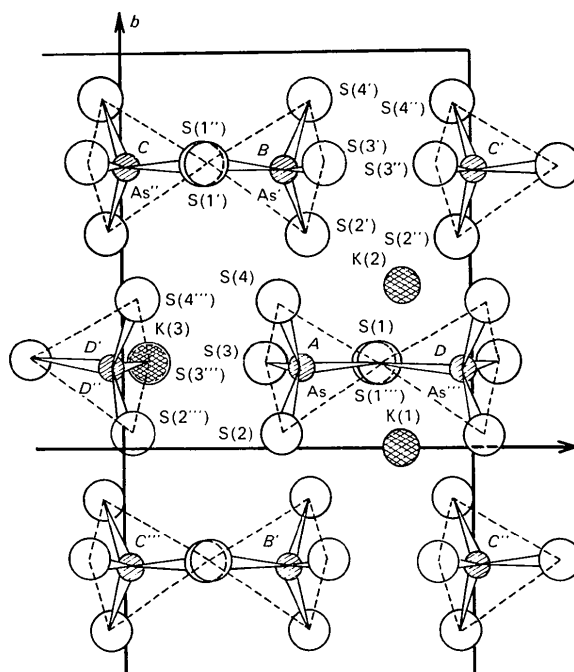


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe c .

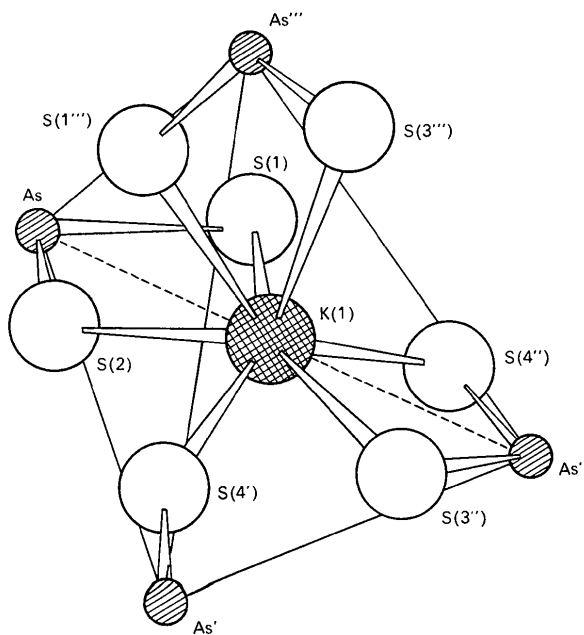


Fig. 2. Environnement du potassium K(1). Tétrahédre $K(1)[AsS_4]_4$ (atomes hachurés).

†La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30475, 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1 NZ, Angleterre.

Tableau 2. Distances interatomiques et angles dans les tétraédres AsS_4 , avec leurs écarts-type

As-S(1)	2,16 (1) Å	S(1)-S(2)	3,55 (2) Å	S(1)-As-S(2)	112,4 (6)°
As-S(2)	2,11 (2)	S(1)-S(3)	3,55 (1)	S(1)-As-S(3)	109,8 (3)
As-S(3)	2,18 (1)	S(1)-S(4)	3,45 (2)	S(1)-As-S(4)	104,3 (6)
As-S(4)	2,20 (2)	S(2)-S(3)	3,66 (2)	S(2)-As-S(3)	117,7 (6)
		S(2)-S(4)	3,55 (1)	S(2)-As-S(4)	110,4 (3)
		S(3)-S(4)	3,44 (2)	S(3)-As-S(4)	103,4 (7)

Tableau 3. Distances interatomiques K-S pour les atomes de potassium K(1), K(2) et K(3) du motif K_3AsS_4 , avec leurs écarts-type

K(1)-S(1)	3,30 (2) Å	K(2)-S(1)	3,14 (2) Å	K(3)-S(1)	3,12 (1) Å
K(1)-S(1''')	3,29 (2)	K(2)-S(1''')	3,04 (2)	K(3)-S(2'')	3,53 (3)
K(1)-S(2)	3,23 (2)	K(2)-S(2)	3,40 (2)	K(3)-S(2''')	3,38 (2)
K(1)-S(3')	3,20 (2)	K(2)-S(2')	3,33 (3)	K(3)-S(3)	3,30 (1)
K(1)-S(4')	3,35 (2)	K(2)-S(3'')	3,43 (2)	K(3)-S(3''')	3,32 (1)
K(1)-S(4'')	3,21 (2)	K(2)-S(3''')	3,38 (2)	K(3)-S(4''')	3,24 (2)
K(1)-S(3''')	3,63 (2)*	K(2)-S(4)	3,43 (2)		

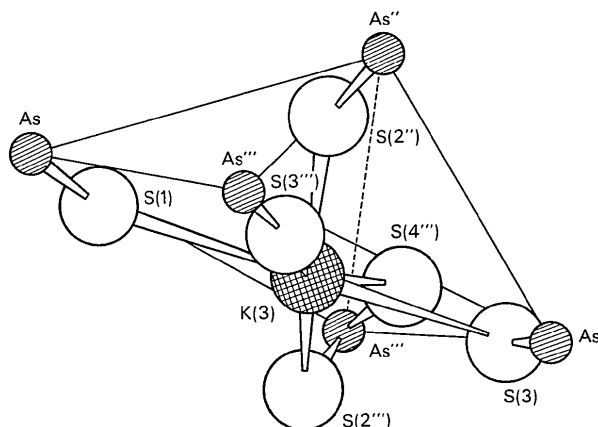


Fig. 3. Environnement du potassium K(3).

suivant une pyramide à base quasi carrée (Fig. 3). Parmi ces tétraèdres, seul D'' fournit deux atomes de soufre $S(2'')$ et $S(4''')$, les quatre autres en fournissent chacun un.

Il existe donc trois types d'environnement pour le potassium.

Nous remercions M. A. Mazurier dont le concours a été très précieux pour la partie expérimentale.

Références

- ADIWIDJAJA, G. & LÖHN, J. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1878-1879.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. D. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- FERRARIS, G. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1544-1550.
- FERRARIS, G. & CHIARI, G. (1970). *Acta Cryst.* B26, 403-410.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-376.
- GHOSE, S., FEHLMANN, M. SUNDARALINGAN, M. (1965). *Acta Cryst.* 18, 777-787.
- JOST, K.-H., WORZALA, H. & THILO, E. (1966). *Acta Cryst.* 21, 808-813.
- KHAN, A. A., STRAUMANIS, M. E. & JAMES, W. J. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1889-1892.
- PALAZZI, M. (1972). Thèse Doctorat d'Etat, Orsay.
- PALAZZI, M. & REMY, F. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 22-24.

Acta Cryst. (1974). B30, 2381

The Crystal Structure of *N*-methyl-2-(*N*-methylamino)-3,5-dinitrobenzamide

BY M. MATHEW AND GUS J. PALENIK

Center for Molecular Structure, Department of Chemistry, University of Florida,
Gainesville, Florida 32611, U.S.A.

(Received 22 February 1974; accepted 27 May 1974)

The crystal and molecular structure of *N*-methyl-2-(*N*-methylamino)-3,5-dinitrobenzamide, $C_9H_{10}N_4O_5$, at -160°C has been determined by X-ray diffraction techniques. The crystal is orthorhombic with $a=9.248$ (8), $b=11.792$ (10) and $c=9.807$ (7) Å. The space group is $Pna2_1$ with 4 molecules per unit cell. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares methods to a final R index of 0.045 for the 1154 reflections measured by the moving-crystal moving-counter method. The benzene ring is distorted to a boat shape, probably due to overcrowding. An intramolecular $N-H\cdots O$ (nitro) and an intermolecular $C-H(\text{ring})\cdots O$ (nitro) hydrogen bond appear to exist in the crystal.

Introduction

Structural investigation of a large number of aromatic nitro compounds (Holden & Dickinson, 1969, and

the references therein) has indicated that the orientation of the nitro group is probably governed by a balance between steric interactions with *ortho* substituents and the mesomeric interaction with the aromatic nucleus.