

Acta Cryst. (1974). B30, 2777

Thioéthanoate de Potassium

PAR M. M. BOREL ET M. LEDÉBERT

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

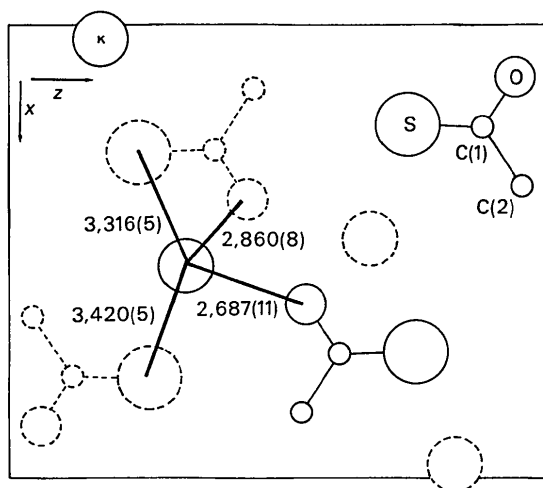
(Reçu le 12 juin 1974, accepté le 20 juin 1974)

Abstract. KCH_3COS , orthorhombic, $Pnma$, $Z=4$, $a=9.702$ (4), $b=4.212$ (5), $c=11.756$ (7) Å, $V=408.4$ Å³, $D_{\text{calc}}=1.57$ $D_{\text{obs}}=1.58$ (2) g cm⁻³. The coordination number of the potassium is 7: four sulphur atoms and three oxygen atoms.

Introduction. Les cristaux de KCH_3COS ont été obtenus par l'action de l'acide thioéthanoïque avec le carbonate de potassium en solution aqueuse (Borel & Ledébert, 1973). Le cristal utilisé était une aiguille allongée suivant b et de section moyenne 0,1 mm. Il était enfermé dans un tube en verre de Lindemann. Les réflexions $h0l$ à $h3l$ ont été recueillies à l'aide d'une chambre de Weissenberg (équi-inclinaison, intégration et films multiples, avec la radiation $K\alpha$ du cuivre).

Les extinctions systématiques sont $0kl$ pour $k+l$ impair et $hk0$ pour h impair.

Parmi les 491 réflexions de la sphère, 288 ont été observées et 229 avaient une intensité suffisante pour être mesurées avec un microdensitomètre.

Fig. 1. Projection suivant l'axe b de la structure de KCH_3COS .

Les intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ($\mu_1=121$ cm⁻¹).

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée par moindres carrés. Tous les atomes sont situés dans les miroirs m comme le laissait prévoir la similitude de distribution des intensités pour les strates $h0l$ et $h2l$ d'une part, $h1l$ et $h3l$ d'autre part. L'indice R final est 0,061 pour les 229 réflexions mesurées.* Les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques sont donnés dans le Tableau 1.

Discussion. La substitution des atomes d'oxygène dans le radical fonctionnel de l'acide éthanoïque conduit aux acides thioéthanoïque et dithioéthanoïque dont quelques sels ont été signalés et étudiés. Avec les métaux alcalino-terreux, nous avons également mis en évidence (Bernard & Borel, 1972) deux composés originaux $(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS})\text{M}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}$).

Par ailleurs peu d'études structurales ont été faites sur les thio et dithioéthanoates ainsi que sur la géométrie des anions correspondants si l'on excepte une étude de Gordy (1946) par diffraction électronique sur l'acide thioéthanoïque gazeux. Ceci nous a amené à entreprendre une étude systématique, thermo-chimique et structurale, des thioéthanoates métalliques et en premier lieu des thioéthanoates alcalins (Borel & Ledébert, 1973).

Les longueurs de liaison et les angles de valence dans l'ion thioéthanoate CH_3COS^- sont indiqués dans le Tableau 2, les distances dans le polyèdre de coordination autour du potassium sur la Fig. 1.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30540: 2 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres thermiques ($\times 10^4$)

Le facteur de température anisotrope est de la forme: $f=f_0 \exp [-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2kl\beta_{23}+2hl\beta_{13})]$, $\beta_{12}=\beta_{23}=0$.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}
K	362 (4)	2500	1642 (3)	83 (3)	357 (27)	62 (3)	-3 (3)
S	2160 (5)	2500	-2603 (3)	70 (4)	494 (36)	61 (3)	6 (2)
O	1135 (11)	2500	-553 (9)	105 (15)	764 (95)	59 (9)	13 (9)
C(1)	2174 (16)	2500	-1155 (14)	88 (18)	256 (120)	64 (11)	9 (10)
C(2)	3560 (19)	2500	-537 (18)	95 (21)	1638 (272)	95 (17)	-18 (16)

Tableau 2. Distances (Å) et angles dans l'ion thioéthanoate CH_3COS^-

Les écarts types sont entre parenthèses.			
C(1)–S	1,703 (16)	O—C(1)–S	124° 37 (50)'
C(1)–O	1,231 (19)	C(2)–C(1)–S	118° 48 (49)'
C(1)–C(2)	1,528 (25)	C(2)–C(1)–O	116° 58 (34)'

L'ion thioéthanoate est plan, les distances obtenues dans KCH_3COS sont voisines de celles données par Gordy (1946) pour l'acide thioéthanoïque [$\text{C}–\text{S} = 1,78(2)$, $\text{C}–\text{O} = 1,24(4)$ Å].

Le potassium est entouré par trois atomes d'oxygène et quatre atomes de soufre. Le polyèdre de coordination est un prisme trigonal dont une face rectangulaire

est remplacée par une pyramide qui a pour sommet un atome d'oxygène. Un environnement à sept atomes a été également trouvé par Philippot & Lindqvist (1970) dans la structure de $\text{K}_2\text{CS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec un atome d'oxygène à 2,74 Å et une valeur moyenne de 3,289 Å pour les six distances $\text{K}–\text{S}$.

Références

- BERNARD, M. A. & BOREL, M. M. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 1743–1745.
 BOREL, M. M. & LEDÉBERT, M. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 181–183.
 GORDY, W. (1946). *J. Chem. Phys.* **14**, 560–562.
 PHILIPPOT, E. & LINDQVIST, O. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 877–881.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2778

μ -Dinitrogen-bis{(π -mesitylene)[1,2-bis(dimethylphosphino)ethane]molybdenum}

BY ROGER A. FORDER AND KEITH PROUT

Chemical Crystallography Laboratory, Oxford University, South Parks Road, Oxford OX1 3QS, England

(Received 26 June 1974; accepted 28 June 1974)

Abstract. $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{P}_4$, $M = 760.6$, orthorhombic, $Pbca$ (D_{2h}^{15} , No. 61), $a = 13.309$ (7), $b = 16.582$ (9), $c = 16.438$ (9) Å, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.39$ g cm^{-3} . $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å. The molecules lie on centres of symmetry and consist of a dinitrogen bridge between two molybdenum-mesitylene-phosphine groups.

Introduction. Single crystals of octahedral habit were obtained by the method of Silverthorn & Green (1974) and mounted under dry nitrogen in Lindemann glass capillary tubes. A crystal of dimensions approximately $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm was selected for intensity measurements, and was set up about $[10\bar{1}]$ on a Hilger and Watts PDP8-controlled four-circle diffractometer. Accurate cell dimensions and orientation matrix were obtained by a least-squares fit to the setting angles of 20 reflexions.

The intensities of two equivalents of each independent reflexion with $\sin \theta/\lambda < 0.7$ were measured with an $\omega/2\theta$ scan and the ordinate analysis method (Watson, Shotton, Cox & Muirhead, 1970). $\text{Mo K}\alpha$ radiation was used with a graphite monochromator. Reflexions with intensity less than 4σ , where σ is the standard deviation derived from simple counting statistics, or whose apparent centre was more than 0.2° from the predicted position were not included in subsequent calculations. Lorentz and polarization corrections, and an empirical absorption correction (North, Phillips & Mathews, 1968), were applied, leading to a final set of 3291 independent structure amplitudes.

The structure (Fig. 1) was solved by Patterson and Fourier techniques; hydrogen atoms were located from difference syntheses. Refinement was by the least-squares method, with a large block approximation to the normal matrix: a 2×2 block was calculated from the derivatives of the scale and dummy overall temperature factor, two blocks from those of the positional parameters of the mesitylene ligand and the remainder of the molecule respectively, and two blocks from those of the corresponding temperature factors. In the final

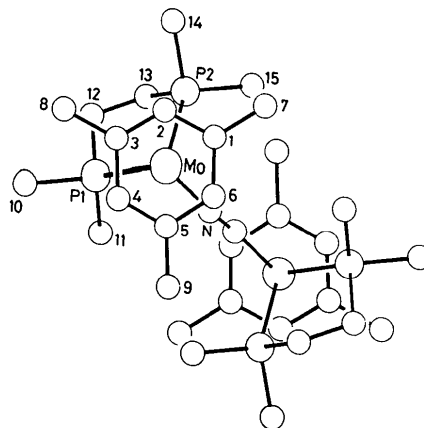


Fig. 1. The molecule in projection onto the best plane of the mesitylene ring. There is a centre of symmetry midway between the two nitrogen atoms.