

## SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1973). **B29**, 154.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 3087

## Nouvel Affinement de la Structure Cristalline du Thiomolybdate d'Ammonium

PAR J. LAPASSET, N. CHEZEAU ET P. BELOUGNE

Faculté des Sciences, B.P. 4322, Abidjan, Côte d'Ivoire

(Reçu le 23 février 1976, accepté le 7 avril 1976)

**Abstract.**  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , orthorhombic, *Pnma*,  $a=9.57$  (1),  $b=6.99$  (1),  $c=12.20$  (1) Å,  $V=1816$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $D_c=2.13$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu } K\alpha)=217.8$  cm<sup>-1</sup>. A new anisotropic refinement has been made with 571 reflexions collected with a diffractometer. The final *R* value is 0.067.

**Introduction.** La structure cristalline du thiomolybdate d'ammonium a été déterminée par Schäfer, Schäfer & Weiss (1964) à partir de mesures d'intensités obtenues par voie photométrique sur clichés de Weissenberg. Il nous a paru intéressant de reprendre cette étude en mesurant les intensités diffractées sur diffractomètre à compteur, en les corrigeant des effets d'absorption, puis en effectuant un affinement à matrice complète, en prenant un coefficient d'agitation thermique anisotrope pour chaque atome.

Les dimensions du cristal étaient comprises entre 0,17 et 0,03 mm pour un volume de  $0,25 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>. 709 réflexions ont été mesurées avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\theta < 65^\circ$ ) sur le diffractomètre Enraf-Nonius du laboratoire de cristallographie de l'USTL de Montpellier. Nous avons ensuite effectué les corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption.

Les valeurs des paramètres atomiques trouvés par Schäfer *et al.* (1964) nous ont donné  $R=0,17$ , avec  $R = \sum |KF_o - |F_c|| / \sum KF_o$ . Remarquons que cette valeur est semblable à celle trouvée en fin d'affinement par les auteurs précédemment cités:  $R=0,16$ .

Nous avons ensuite effectué quatre cycles d'affinement à matrice complète, sans tenir compte des atomes

d'hydrogène; nous avons pris des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes conservés, et nous avons tenu compte de la diffusion anormale des atomes de molybdène et de soufre (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962); les poids ont été pris égaux à 1, la quantité minimisée étant:  $\sum |KF_o - |F_c||^2$ .

Dans ces conditions, nous avons obtenu  $R=0,067$  pour 571 réflexions observées telles que  $I > 2\sigma(I)$ ; les réflexions 020 et 420 très intenses et entachées d'extinction secondaire ont été également exclues de l'affinement.

**Discussion.** Les valeurs finales des paramètres et les écarts types correspondants figurent dans le Tableau 1.\*

L'atome de molybdène se trouve en position particulière, sur un plan de symétrie *m*. Il est situé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes de soufre, dont deux [S(2) et S(3)] sont situés en position particulière, dans le même plan que le molybdène, et deux autres [S(1) et S'(1)] symétriques l'un de l'autre par rapport à ce même plan. Les distances et les angles de valence correspondant à cet environnement sont donnés dans le Tableau 2. Ce tétraèdre est très peu déformé par rapport au tétraèdre régulier théorique: les distances Mo-S varient de 2,171

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31793; 7 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. Paramètres de position et d'agitation thermique (multipliés par 10<sup>4</sup>)

Le facteur d'agitation thermique *T* est égal à  $\exp[-(\beta^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ . Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses. Les écarts types nuls correspondent à des paramètres constants, relatifs à des atomes placés en position particulière.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Mo	2517 (2)	2500 (0)	729 (1)	34 (2)	82 (3)	22 (1)	0 (0)	0 (1)	0 (0)
S(1)	3497 (4)	-26 (6)	1435 (3)	70 (4)	119 (8)	65 (3)	-1 (6)	-16 (3)	24 (5)
S(2)	2849 (5)	2500 (0)	8969 (4)	59 (6)	288 (18)	29 (3)	0 (0)	6 (4)	0 (0)
S(3)	285 (5)	2500 (0)	1098 (4)	55 (6)	143 (13)	41 (4)	0 (0)	9 (4)	0 (0)
N(1)	6617 (18)	2500 (0)	1078 (4)	55 (19)	182 (45)	42 (13)	0 (0)	-6 (13)	0 (0)
N(2)	4561 (19)	2500 (0)	6639 (13)	81 (21)	131 (38)	33 (12)	0 (0)	2 (13)	0 (0)

à 2,186 Å (valeur moyenne: 2,178 Å) et les distances S-S de 3,531 à 3,575 (valeur moyenne: 3,556 Å). Ces résultats infirment la conclusion de Schäfer *et al.* (1964), qui ayant trouvé des distances Mo-S variant de 2,21 à 2,15 Å et des distances S-S variant de 3,46 à 3,61 Å, en avaient déduit que le tétraèdre MoS<sub>4</sub> était peu régulier.

Tableau 2. *Environnement du molybdène*

Les distances sont exprimées en Å, les angles en degrés décimaux, les écarts types portant sur la dernière décimale sont indiqués entre parenthèses. L'atome S'(1) se déduit de S(1) par l'opération de symétrie:  $x, \frac{1}{2} - y, z$ .

## Distances

Mo-S(1)	2,177 (5)	S(1)-S'(1)	3,531 (10)
Mo-S'(1)	2,177 (5)	S(1)-S(3)	3,543 (6)
Mo-S(2)	2,171 (5)	S(1)-S(4)	3,572 (6)
Mo-S(3)	2,186 (6)	S'(1)-S(3)	3,543 (6)
		S'(1)-S(4)	3,572 (6)
		S(3)-S(4)	3,575 (8)

## Angles de valence

S(1)-Mo-S'(1)	108,40 (15)
S(1)-Mo-S(2)	109,15 (15)
S(1)-Mo-S(3)	109,91 (15)
S'(1)-Mo-S(2)	109,15 (15)
S'(1)-Mo-S(3)	109,91 (15)
S(2)-Mo-S(3)	110,29 (20)

*Acta Cryst.* (1976). B32, 3088

**cis-2,3,4a,6,7,8a-Hexamethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthoquinone**

BY SIMON E. V. PHILLIPS AND JAMES TROTTER

*Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada V6T 1W5*

(Received 1 March 1976; accepted 29 April 1976)

**Abstract.** C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, monoclinic,  $P2_1/c$ ;  $a=7.312$  (3),  $b=11.540$  (4),  $c=16.674$  (3) Å,  $\beta=92.26$  (3)°;  $d_m=1.16$  (flotation),  $d_x=1.163$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z=4$ ;  $\mu(\text{Cu K}\alpha)=6.0$  cm<sup>-1</sup>. The conformation of the molecule is twisted such that the bridgehead methyl groups are staggered with a torsion angle of 60.0°. Bond lengths and angles are close to normal values.

**Introduction.** Small, colourless, well formed crystals were obtained by slow crystallization from acetone. Unit-cell and intensity data were measured on a Datex-automated G.E. XRD 6 diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation and the  $\theta$ - $2\theta$  scan technique. Unit-cell parameters were refined by least squares from the observed  $2\theta$  values of 15 reflexions. Of the 2786 independent reflexions with  $2\theta < 145^\circ$ , 1385 had intensities greater than  $3\sigma(I)$  above background [ $\sigma^2(I) = S + B + (0.04S)^2$ , where  $S$ =scan and  $B$ =background count].

Tableau 3. *Distances molybdène-azote*

Les distances sont exprimées en Å, les écarts types portant sur la dernière décimale sont indiqués entre parenthèses; les atomes d'azote se déduisent de ceux donnés dans le Tableau 1 par les opérations de symétrie suivantes:

i	$x$	$y$	$z$	v	$x - \frac{1}{2}$	$y$	$\frac{1}{2} - z$
ii	$x - 1$	$y$	$z$	vi	$\frac{1}{2} - x$	$-y$	$z - \frac{1}{2}$
iii	$1 - x$	$-y$	$-z$	vii	$\frac{1}{2} - x$	$1 - y$	$z - \frac{1}{2}$
iv	$1 - x$	$1 - y$	$-z$				
Mo-N(1 <sup>i</sup> )	3,950 (18)	Mo-N(2 <sup>v</sup> )	4,046 (18)				
Mo-N(1 <sup>ii</sup> )	3,990 (17)	Mo-N(2 <sup>vi</sup> )	4,172 (11)				
Mo-N(1 <sup>iii</sup> )	4,215 (10)	Mo-N(2 <sup>vii</sup> )	4,172 (11)				
Mo-N(1 <sup>iv</sup> )	4,215 (10)						

Les distances entre le molybdène et les atomes d'azote les plus proches sont données dans le Tableau 3.

Nous remercions les membres du laboratoire de cristallographie de Montpellier pour les possibilités de mesure qu'ils nous ont offertes. Nous remercions également la direction de l'O.C.M. à Abidjan qui nous a permis d'effectuer les calculs sur ses ordinateurs 370-145.

## Références

- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
SCHÄFER, H., SCHÄFER, G. & WEISS, A. (1964). *Z. Naturforsch.* 19b, 76.

Lorentz and polarization corrections were applied and the structure amplitudes derived. Crystal dimensions were 0.015 × 0.020 × 0.020 cm and no absorption correction was applied.

The structure was solved by direct methods with the multiresolution procedure (Long, 1965). Complications arose as a result of the pseudo  $C$ -centring of the lattice and only five of the 326  $E$  values greater than 1.5 had indices with  $h+k$  odd. Several of the most probable  $E$  maps were examined and all contained multiple images of the molecule and a pseudo twofold axis. The correct position of the molecule was found to be the average of the two images in one of the  $E$  maps. This located the molecule such that its approximate twofold axis coincided with the crystallographic pseudo twofold axis. All the non-hydrogen atoms were found in this way and were refined by the full-matrix least-squares procedure where the function minimized