

Erwin Weiss und Uwe Joergens

Die Kristallstrukturen der Alkalimethylmercaptide CH_3SM ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 7. Oktober 1971)

Die Kristallstrukturen der Alkalimethylmercaptide CH_3SM ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) wurden aus Pulverdaten ermittelt. Alle Verbindungen kristallisieren tetragonal (Raumgruppe $P 4/nmm$); dabei sind CH_3SLi und CH_3SNa isotyp mit CH_3OLi , während CH_3SK vom CH_3OK -Typ ist. In beiden Typen liegen Schichtstrukturen vor. Die CH_3S -Gruppen sind antiparallel zueinander in Richtung der c -Achse angeordnet. Jede Schicht ist damit außen von Methylgruppen bedeckt, während die Alkali-Ionen im Schichtinneren von vier ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) bzw. fünf ($\text{M} = \text{K}$) Schwefel-Ionen koordiniert sind.

The Crystal Structures of Alkali Methane Thiolates CH_3SM ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

The crystal structures of the alkali methane thiolates CH_3SM ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) have been determined from X-ray powder data. All compounds have tetragonal lattices (space group $P 4/nmm$). CH_3SLi and CH_3SNa are of the same type as CH_3OLi and CH_3ONa , whereas CH_3SK is of the CH_3OK -type. Both types represent layer structures with CH_3S groups having an antiparallel arrangement to each other along the c axis. In this way each layer is covered by methyl groups on both sides. The alkali ions are located in the central part of the layer, being co-ordinated by four ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) or five ($\text{M} = \text{K}$) sulfur ions.

Nach früheren Strukturuntersuchungen der Methylate des Lithiums¹⁾, Natriums²⁾, Kaliums^{3,4)}, Rubidiums⁴⁾ und Cäsiums⁴⁾ erschien es von Interesse, die thioanalogen Methylmercaptide CH_3SM ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$) in den Kreis dieser Untersuchungen einzubeziehen.

Darstellung der Präparate und röntgenographische Untersuchungen

Die Alkalimercaptide wurden durch Umsetzung von in verflüssigtem Ammoniak gelöstem Alkalimetall mit Methylmercaptan dargestellt⁵⁾. Nach Abdampfen der flüchtigen Bestandteile und Trocknen bei $20^\circ/10^{-3}$ Torr wurden analysenreine, feinkristalline Präparate erhalten, die wegen ihrer Hydrolysenempfindlichkeit unter getrocknetem Reinstickstoff in Präparatehalter übergeführt und mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers (Cu-K_α -Strahlung) vermessen wurden. CH_3SNa und CH_3SK ergaben Beugungsdiagramme mit besonders scharfen Linien ($\text{K}_{\alpha_1}/\text{K}_{\alpha_2}$ -Aufspaltung); bei CH_3SLi war eine solche Aufspaltung nicht feststellbar, weshalb hier mit dem Mittelwert $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ gerechnet wurde.

Die Diagramme der drei untersuchten Verbindungen ließen sich tetragonal indizieren mit Zellparametern der Tab. 1.

¹⁾ P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] 1961, 4270; H. Dunken und J. Krausse, Z. Chem. 1, 27 (1961).

²⁾ E. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 332, 197 (1964); Angew. Chem. 75, 1116 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 152 (1964).

³⁾ E. Weiss, Helv. chim. Acta 46, 2051 (1963).

⁴⁾ E. Weiss und H. Alsdorf, Z. anorg. allg. Chem. 372, 206 (1970).

⁵⁾ H. Plieninger, Chem. Ber. 83, 266 (1950).

Tab. 1. Zellkonstanten und Dichten der Alkalimethylmercaptide

	CH ₃ SLi	CH ₃ SNa	CH ₃ SK
<i>a</i> [Å]	4.36 ₇	5.27 ₂	4.53 ₄
<i>c</i> [Å]	8.70 ₃	5.67 ₄	9.62 ₁
<i>c/a</i>	1.99	1.07	2.22
Zellinhalt [Å ³]	166.0	157.7	197.8
<i>Z</i>	2	2	2
Röntgendichte [gcm ⁻³]	1.056	1.442	1.411
Pyknometr. Dichte [gcm ⁻³]		1.43	

Aus den beobachteten Auslöschungen (Reflexe *hk0* nur mit $h + k = 2n$ vorhanden) folgt als Raumgruppe *P 4/n* oder *P 4/nmm* mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die weiteren Untersuchungen ergaben, daß den Alkalimethylaten völlig analoge Strukturen vorliegen, und zwar kristallisieren CH₃SLi und CH₃SNa wie CH₃OLi und CH₃ONa, während CH₃SK vom CH₃OK-Typ ist. Alle Atome, mit Ausnahme der H-Atome, liegen auf Gittergeraden parallel zur *c*-Achse mit *z* als einzigen freien Parameter (zweizählige Punktlagen 0, 1/2, *z* und 1/2, 0, \bar{z}). Im Falle von CH₃SLi und CH₃SNa befinden sich darüber hinaus die Alkali-Ionen auf den speziellen Punktlagen 0, 0, 1/2 und 1/2, 1/2, 1/2. Es waren somit nur wenige Parameter aus den Reflexintensitäten festzulegen. Ihre Verfeinerung erfolgte nach dem Verfahren von *Bhuiya* und *Stanley*⁶⁾ mit Hilfe eines von *Visser*⁷⁾ verfaßten und von *Sauermann*⁷⁾ überarbeiteten Rechenprogramms. Die mit Hilfe von Pulverdaten nicht lokalisierbaren H-Atome wurden durch einen entsprechend korrigierten Streufaktor des Methylkohlenstoffs berücksichtigt⁸⁾.

Es ergaben sich die in Tab. 2 aufgeführten Atomlagen und Abstände bei *R*-Werten ($R = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$) von 0.11 (CH₃SLi); 0.12 (CH₃SNa); 0.15 (CH₃SK). Die Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Intensitäten geht aus Tab. 3 hervor.

Tab. 2. Parameter und kürzeste Atomabstände [Å] der Alkalimethylmercaptide

	CH ₃ SLi	CH ₃ SNa	CH ₃ SK
Atomlagen			
<i>z</i> _M	1/2	1/2	0.35 ₀
<i>z</i> _S	0.61 ₉	0.68 ₄	0.67 ₇
<i>z</i> _C	0.82 ₇	0.00 ₃	0.86 ₅
Abstände			
M(1)–S(1)	2.4 ₂	2.8 ₀	3.1 ₅
M(1)–S(2)	2.4 ₂	2.8 ₀	3.2 ₂
S(1)–S(2)	3.7 ₇	4.2 ₇	4.6 ₈
C(1)–C(2')	4.3 ₃	3.7 ₃	4.1 ₃
C(1)–S(1)	1.8 ₁	1.8 ₁	1.8 ₁

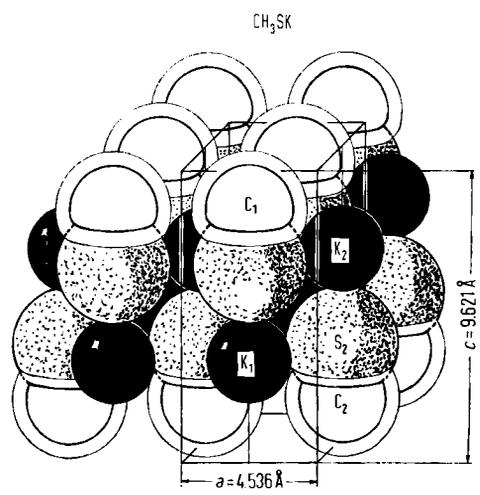
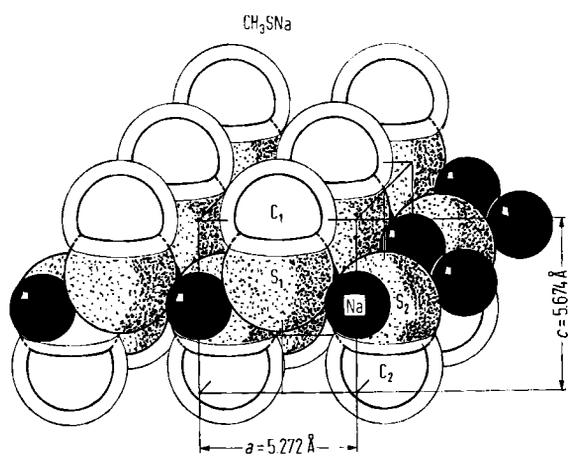
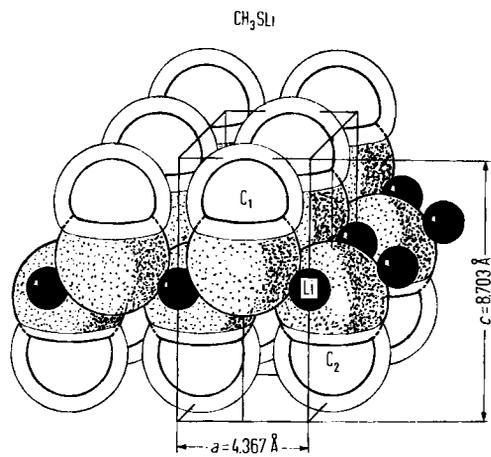
6) A. K. *Bhuiya* und E. *Stanley*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 981 (1963).

7) Für die Bereitstellung dieses ALGOL-Rechenprogramms danken wir den Herren Dr. J. W. *Visser*, Delft, und Dr. G. *Sauermann*, Hamburg. Die Rechnungen wurden unter Annahme eines einheitlichen isotropen Temperaturfaktors durchgeführt, für dessen Temperaturparameter *B* die verfeinerten Werte 2.2 [Å²] (CH₃SLi), 2.2 [Å²] (CH₃SNa) und 3.3 [Å²] (CH₃SK) resultierten.

8) Vgl. E. *Weiss*, H. *Alsdorf*, H. *Kühr* und H.-F. *Grützmaier*, Chem. Ber. **101**, 377 (1968).

Tab. 3. Vergleich von berechneten und beobachteten Netzebenenabständen und Intensitäten der Alkylmercaptide

CH_3St				CH_3SMe				CH_3SC				
h k l	$d_{\text{ber}}(\text{\AA})$	$d_{\text{beob}}(\text{\AA})$	I_{beob}	h k l	$d_{\text{ber}}(\text{\AA})$	$d_{\text{beob}}(\text{\AA})$	I_{ber}	I_{beob}	h k l	$d_{\text{ber}}(\text{\AA})$	$d_{\text{beob}}(\text{\AA})$	I_{beob}
0 0 1	8,7030	8,668	70,66	0 0 1	5,6740	5,666	32,28	41	0 0 1	9,6210	9,56	75,06
0 0 2	4,3515	3,90	0,05	1 1 1	5,6620	5,660	111,76	100	0 0 2	4,8105	4,81	25,25
0 1 0	9,9036	3,90	104,04	1 1 0	3,7279	3,728	34,50	42	1 0 2	3,7994	3,799	12,52
1 0 1	3,0879	3,087	35,07	1 1 1	3,1142	3,115	53,35	22	0 0 3	3,2070	3,207	17,80
1 0 2	2,9102	2,912	5,89	2 0 0	2,9370	2,934	2,32	2,6	1 1 0	3,2063	3,205	74,22
0 0 3	2,9102	2,912	0,07	2 0 0	2,6360	2,635	85,12	78	1 1 1	3,0416	3,041	14,29
1 0 3	2,5185	2,517	1,81	1 0 2	2,4983	2,499	17,01	27	1 1 2	2,6182	2,617	12,39
1 0 3	2,4164	2,416	10,04	2 0 1	2,3906	2,391	16,63	19	0 0 4	2,6203	2,605	4,88
2 0 0	2,1835	2,185	14,01	2 1 2	2,2576	2,258	24,75	28	1 1 3	2,2674	2,267	20,69
0 0 4	2,1750	2,179	2,79	2 1 1	2,1772	2,177	30,38	32	2 0 0	2,2670	2,267	19,96
2 0 1	2,1179	2,119	5,96	2 1 1	2,1951	1,924	2,01	1,4	2 0 1	2,2265	2,206	4,16
1 1 3	2,1143	2,119	0,03	0 0 4	1,8913	1,8900	0,62	0,7	1 0 4	2,1740	2,174	0,08
1 0 4	1,9474	1,946	0,18	2 2 0	1,8639	1,8635	21,17	20	2 0 2	2,0507	2,050	4,23
1 1 1	1,9056	1,9069	13,68	2 2 1	1,8135	1,814	9,70	10	1 1 1	1,9861	1,986	2,9
1 1 1	1,7818	1,7806	5,84	2 2 1	1,7802	1,7800	0,07	1,8	0 0 5	1,9242	1,9238	0,26
1 1 4	1,7786	1,786	14,41	2 2 1	1,7708	1,7707	5,9	5,9	2 1 2	1,8685	1,8674	2,42
0 0 5	1,7461	1,7442	0,18	1 1 3	1,6871	1,6868	25,75	25,75	2 1 3	1,8512	1,8513	0,07
0 0 2	1,7406	1,742	0,99	1 1 0	1,6672	1,6670	1,63	1,8	2 0 3	1,7730	1,7735	0,07
2 1 3	1,6201	1,617	6,08	3 1 0	1,5995	1,5999	0,64	0,6	1 0 5	1,6293	1,6293	0,11
1 0 5	1,6169	1,616	0,11	2 0 3	1,5718	1,5718	0,64	0,6	2 0 3	1,6503	1,6503	4,50
2 2 0	1,5440	1,5427	3,04	2 0 3	1,5367	1,5368	0,91	1,1	0 0 6	1,6232	1,6232	1,53
2 0 4	1,5412	1,541	1,61	3 0 2	1,4939	1,4940	2,08	2,2	2 1 4	1,5807	1,5807	1,10
1 1 5	1,5202	1,5196	0,70	0 1 3	1,4777	1,4777	0,76	1,2	2 1 4	1,5503	1,5500	0,05
1 1 5	1,5183	1,5196	0,30	0 1 2	1,4577	1,4577	0,85	1,0	2 1 4	1,5202	1,5192	0,2
2 2 2	1,4551	1,455	0,70	0 0 4	1,4185	1,4161	4,87	5,50	1 0 6	1,4737	1,4732	0,61
0 0 6	1,4524	1,452	0,03	1 0 4	1,3698	1,3698	2,41	2,4	2 0 5	1,4570	1,4564	0,1
0 0 1	1,4359	1,4359	1,75	2 0 3	1,3276	1,3200	0,57	1,20	1 1 3	1,4419	1,4419	0,20
0 0 2	1,4310	1,431	2,10	1 1 1	1,3216	1,3216	0,41	1,1	1 1 6	1,4342	1,4337	0,27
3 0 2	1,3805	1,3809	1,02	2 2 0	1,3258	1,3184	4,00	4,0	2 0 3	1,4339	1,4337	10,56
1 0 6	1,3668	1,366	0,11	3 0 2	1,2997	1,2998	2,28	2,2	3 1 0	1,4353	1,4349	0,24
2 2 3	1,3639	1,3636	0,61	3 0 2	1,2881	1,2881	0,21	0,4	1 1 7	1,4178	1,4178	0,24
2 2 3	1,3630	1,3636	0,06	3 0 2	1,2818	1,2840	1,40	1,0	1 1 7	1,3930	1,3930	2,5
2 2 3	1,3611	1,3611	0,16	3 1 3	1,2506	1,2535	12,33	12,33	2 0 7	1,4027	1,4027	0,13
1 2 1	1,3163	1,3171	0,16	2 0 4	1,2159	1,2156	0,44	3,29	3 1 3	1,3256	1,3256	5,07
1 1 6	1,3129	1,3129	0,52	2 0 4	1,2041	1,2041	2,00	16,65	16 1 1	1,3170	1,3170	1,43
1 0 1	1,3011	1,3014	0,27	2 0 4	1,1974	1,1974	0,29	0,3	3 1 3	1,3071	1,3071	0,3
1 1 5	1,2994	1,299	0,19	3 3 0	1,2426	1,2426	0,29	0,29	1 0 7	1,3153	1,3149	0,09
2 2 4	1,2592	1,2567	0,63	2 1 4	1,2159	1,2156	0,44	3,29	0 0 8	1,3051	1,3051	0,07
0 0 7	1,2471	1,2471	0,18	3 3 0	1,2159	1,2156	0,44	3,29	1 0 7	1,3051	1,3051	0,07
0 0 7	1,2433	1,2433	0,03	4 0 2	1,1953	1,1953	4,10	4,0	3 1 3	1,3051	1,3051	0,07
3 0 6	1,2087	1,2087	0,03	4 0 2	1,1789	1,1793	0,10	4,6	3 0 4	1,2929	1,2929	0,16
3 2 1	1,1996	1,1996	1,53	4 1 2	1,1657	1,1662	1,40	1,3	2 1 6	1,2577	1,2583	0,24
0 0 7	1,1958	1,2013	0,36	3 2 3	1,1661	1,1573	0,26	1,93	2 2 2	1,2474	1,2474	0,07
3 2 2	1,1688	1,1688	1,09	4 2 1	1,1542	1,1542	1,39	1,07	3 1 4	1,2416	1,2416	1,65
1 1 4	1,1659	1,1659	0,23	3 3 2	1,1302	1,1304	0,47	2,0	3 3 2	1,2316	1,2316	0,1
2 1 6	1,1645	1,16652	1,78	0 0 5	1,1241	1,1241	0,78	0,4	0 0 8	1,2206	1,2206	0,09
2 2 3	1,1540	1,1543	0,23	2 2 4	1,1280	1,1294	0,27	0,2	3 0 5	1,1848	1,1848	0,09
3 3 3	1,1533	1,1533	0,31	3 3 3	1,1094	1,1098	0,27	0,2	3 0 5	1,1688	1,1688	0,09
3 3 3	1,1177	1,1170	0,79	3 0 4	1,1038	1,1044	0,96	0,9	3 2 3	1,1707	1,1717	0,06
3 0 3	1,1165	1,1165	0,57	4 2 2	1,0886	1,0886	0,00	0	1 0 8	1,1624	1,1624	0,05
0 0 8	1,0953	1,0917	0,42	4 0 3	1,0813	1,0811	0,27	0,73	0 0 8	1,1492	1,1492	0,2
0 0 1	1,0810	1,0834	1,61	3 1 4	1,0803	1,0803	0,76	0,4	2 1 7	1,1377	1,1377	0,13
2 0 7	1,0804	1,0804	0,22	3 1 4	1,0753	1,0753	0,76	0,4	4 0 0	1,1355	1,1358	0,04
0 0 9	1,0789	1,0789	0,16	2 0 5	1,0423	1,0426	1,29	1,18	1 1 8	1,1240	1,1253	0,09
2 0 7	1,0583	1,0584	0,16	3 3 3	1,0305	1,0305	1,35	6,42	3 2 4	1,1144	1,1144	0,09
2 2 6	1,0572	1,0572	0,12	5 0 1	1,0367	1,0367	0,67	0,6	4 2 1	1,0991	1,0991	0,29
1 1 10	1,0514	1,0513	0,30	5 1 0	1,0359	1,0359	0,42	0,5	4 1 1	1,0925	1,0925	0,40
2 1 7	1,0488	1,0488	0,27	5 1 1	1,0285	1,0285	0,40	0,5	4 1 1	1,0825	1,0825	0,40
1 1 10	1,0291	1,0291	0,66	5 2 4	1,0181	1,0184	1,44	1,76	1 0 9	1,0890	1,0890	2,06
1 1 10	1,0291	1,0291	0,66	5 1 1	1,0173	1,0173	0,32	0,5	3 1 6	1,0680	1,0680	0,58
3 0 8	1,0261	1,0266	0,21	5 0 2	1,0004	1,0009	0,29	0,6	3 0 7	1,0610	1,0610	0,07
3 1 1	1,0222	1,0222	0,02	5 0 2	0,9804	0,9805	0,39	1,16	3 0 7	1,0572	1,0572	0,05
3 0 8	1,0218	1,0218	0,03	4 3 2	0,9884	0,9884	0,77	1,16	3 2 3	1,0471	1,0471	0,16
3 1 2	1,0017	1,0017	0,02	4 3 2	0,9693	0,9717	1,00	2,41	3 2 3	1,0397	1,0397	0,10
3 1 6	1,0002	1,0002	0,02	4 0 4	0,9655	0,9653	0,30	1,43	3 2 2	1,0352	1,0352	0,15
3 1 6	0,9943	0,9943	0,02	3 0 5	0,9535	0,9535	0,16	0,2	4 1 3	1,0243	1,0243	0,53
4 2 0	0,9942	0,9951	0,57	3 0 5	0,9535	0,9535	0,16	0,2	2 1 3	1,0243	1,0243	0,15
3 0 4	0,9768	0,9768	0,30	4 1 4	0,9458	0,9458	1,20	1,4	4 1 4	1,0244	1,0244	0,05
2 0 8	0,9737	0,9737	0,38	0 0 6	0,9457	0,9457	0,41	0,4	3 0 7	1,0168	1,0168	0,04
4 2 1	0,9704	0,9756	0,52	3 3 4	0,9347	0,9347	0,12	0	1 1 9	1,0144	1,0138	1,27
2 2 7	0,9684	0,9684	0,15	4 0 1	0,9320	0,9320	0,23	1,23	4 2 2	1,0130	1,0130	0,74
0 0 9	0,9570	0,9570	0,16	1 0 6	0,9308	0,9257	0,67	0,7	4 2 1	1,0085	1,0085	0,09
0 2 2	0,9528	0,9528	0,00	5 2 2	0,9254	0,9257	0,67	0,7	4 1 4	1,0001	1,0001	0,4
4 1 4	0,9523	0,9523	0,12	4 3 3	0,9210	0,9210	0,13	0,3	3 1 7	0,9927	0,9927	0,26
1 1 8	0,9504	0,9504	0,17	4 0 6	0,9210	0,9210	0,13	0,3	4 2 2	0,9920	0,9920	0,30
0 0 7	0,9454	0,9454	0,17	4 1 1	0,9196	0,9197	0,06	0,64	3 2 6	0,9895	0,9895	0,79
1 0 9	0,9441	0,9441	0,05	1 1 6	0,9165	0,9165	0,12	0,6	4 0 5	0,9766	0,9766	0,30
3 2 6	0,9397	0,9397	0,05	5 0 7	0,9077	0,9077	0,39	3,0	2 0 9	0,9765	0,9765	0,07
4 2 3	0,9348	0,9303	0,29	5 0 7	0,9065	0,9065	0,26	0,6				



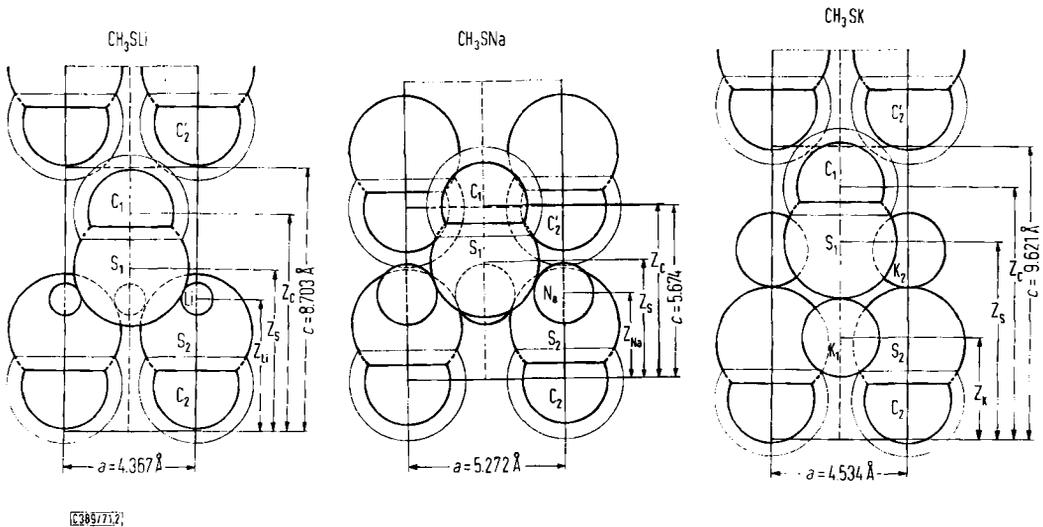
C 389/71.1

Abbild. 1. Kalottenmodelle der Alkalmethylmercaptide

Beschreibung der Strukturen

In den Abbild. 1 und 2 sind die Strukturen der untersuchten Verbindungen als Kalottenmodelle und in Projektion auf die Ebene (100) dargestellt.

Bei den Verbindungen CH_3SLi und CH_3SNa belegen die Metall-Ionen eine Ebene im Schichtinneren und sind jeweils verzerrt tetraedrisch von vier Schwefel-Ionen umgeben. Die CH_3S -Gruppen sind parallel und antiparallel zur c -Achse dergestalt angeordnet, daß jede Schicht auf ihren Außenseiten durch Methylgruppen abgeschlossen wird. Der Abstand der so aufgebauten Schichten voneinander ist durch die Höhe c der Elementarzelle gegeben und ist im Falle der Na-Verbindung (5.674 \AA) wesentlich kleiner als beim CH_3SLi (8.703 \AA). Zwei aufeinanderfolgende Schichten sind also beim CH_3SNa durch ihre Methyl-Gruppen stärker miteinander verzahnt. Aus dieser beim CH_3SNa besonders dichten Packung resultiert die aus der Reihe fallende, ungewöhnlich große Dichte (vgl. Tab. 1).



Abbild. 2. Projektionen der Elementarzellen der Alkalmethylmercaptide
(Die dünn ausgezogenen Kalottenbegrenzungen um die Kohlenstoffkalotten stellen die Wirkungssphären der Methylgruppen dar)

Kaliummethylmercaptid entspricht in seiner Struktur dem CH_3OK^4). Im Gegensatz zum vorher beschriebenen Strukturtyp liegen hier die Kalium-Ionen auf den Achsen der CH_3S -Gruppen. Sie verteilen sich dadurch auf zwei Ebenen innerhalb jeder Schicht. Damit sind die Schwefel-Ionen fünffach durch Kalium-Ionen tetragonal-pyramidal koordiniert.

Hinsichtlich der Lage der Methylwasserstoffatome können aus den Pulverdaten keine Aussagen gemacht werden. In Analogie zu früheren Ergebnissen bei der Untersuchung der kernmagnetischen ^1H -Breitlinienresonanz von CH_3OK ^{4,9)} darf angenommen werden, daß die Methylgruppen bei Raumtemperatur um die C–S-Achsen rotieren.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Forschungsmitteln.

⁹⁾ H. Kühr, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1966.