

Table 5 (cont.)

Intensity	<i>d</i>	10 ⁴ / <i>d</i> ² (obs)	10 ⁴ / <i>d</i> ² (calc)	<i>hkl</i>
<i>vw</i> (bd.)	3·952	640	640	211
<i>m</i>	3·623	762	755	220
			762	121
<i>m</i>	3·485	823	821	341
<i>m</i>	3·337	898	904	130
<i>w</i>	3·291	923	918	030
<i>vw</i>	3·079	1055	1051	321
			1055	130
<i>s</i>	2·957	1144	1146	131
<i>s</i> (bd.)	2·812	1265	1265	212
<i>vw</i>	2·752	1320	1315	230
<i>s</i>	2·639	1436	1428	411
			1430	421
<i>vw</i>	2·654	1521	1520	222
			1521	302
<i>w</i>	2·511	1586	1592	420, 140
<i>w</i>	2·475	1632	1632	040
<i>w</i>	2·423	1703	1698	330
			1699	312
<i>vw</i>	2·368	1783	1777	510, 322
<i>vw</i>	2·332	1839	1834	141
			1835	421
<i>m</i>	2·248	1979	1980	232
<i>s</i>	2·196	2074	2075	530
			2080	240, 322
<i>w</i>	2·126	2212	2204	430
			2210	600, 440
			2211	332
<i>m</i>	2·094	2280	2280	013
			2283	232
<i>w</i>	2·038	2361	2367	113
<i>vw</i>	2·034	2417	2424	203

Table 5 (cont.)

Intensity	<i>d</i>	10 ⁴ / <i>d</i> ² (obs)	10 ⁴ / <i>d</i> ² (calc)	<i>hkl</i>
<i>m</i>	2·004	2490	2485	130
			2488	340
<i>vw</i>	1·890	2799	2792	051
<i>m</i>	1·823	3009	3009	700
<i>vw</i>	1·743	3292	3288	710
			3290	323
			3291	251
<i>vw</i>	1·723	3368	3364	413
<i>w</i>	1·682	3535	3530	711
<i>w</i>	1·649	3678	3672	060
			3673	540
<i>vw</i>	1·606	3877	3872	004
			3876	333
<i>w</i>	1·584	3986	3988	442
<i>w</i>	1·547	4178	4172	801
			4174	741

References

- AZÁROFF, L. V. & BUERGER, M. J. (1958). *The Powder Method*, pp. 118–123. New York: McGraw Hill.
- BUERGER, M. J. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 42.
- HESSE, R. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 200.
- ITO, T. (1950). *X-ray Studies On Polymorphism*. p. 157. Tokyo: Maruzen Co. Ltd.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 835.
- LIPSON, H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 43.
- WOLFF, P. M. DE (1968). *J. Appl. Cryst.* **1**, 108.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 572.
- ZUBUNKO, V. V. (1968). *Kristallographia*, **13** (5), 776.

Acta Cryst. (1971). B27, 1520

Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen. VI.*

Dioxonium-dihydrogenhypophosphat, (H₃O⁺)₂[H₂P₂O₆²⁻][†]

VON DIETRICH MOOTZ[‡] UND HORST ALTENBURG

Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m.b.H.,
3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland

(Eingegangen am 12. Februar 1970)

Hypophosphoric acid dihydrate (*Pccn*; *a*=6·557, *b*=11·634, *c*=9·464 Å; *Z*=4) is not a true acid hydrate, H₄P₂O₆·2H₂O, but an acid oxonium salt, (H₃O⁺)₂[H₂P₂O₆²⁻], dioxonium dihydrogen hypophosphate. This is suggested by a loose isomorphism to the corresponding ammonium salt, (NH₄)₂[H₂P₂O₆], and confirmed by the hydrogen atom positions, P–O bond lengths and hydrogen bonding scheme, as resulting from a complete structure analysis with three-dimensional X-ray counter data. The final *R* value for 683 observed independent reflexions was 0·043.

Die kristallinen Verbindungen von Wasser mit schwachen Säuren sind wahrscheinlich generell als echte

Säurehydrate (HA·H₂O) und die mit starken Säuren als Oxoniumsalze (im einfachsten Fall: H₃O⁺A⁻) einzuordnen. Hypophosphorsäure, (HO)₂OP–PO(OH)₂, ist eine mittelstarke Säure (*K*₁=0,64 × 10⁻²; *K*₂=0,15 × 10⁻²) und bildet mit zwei Mol Wasser eine kristalline Verbindung, die bei 62°C schmilzt. Die hier zunächst offene Entscheidung zwischen einem echten Säurehydrat und einem Oxoniumsalz geschah mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse, deren Durchführung und Ergebnisse in folgenden beschrieben werden.

* Mitteilung V: Mootz & Fayos (1970).

† Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in einem größeren Zusammenhang auf dem VIII International Congress of Crystallography in Stony Brook, New York, U.S.A., vorgetragen (Mootz, Altenburg, Fayos & Wunderlich, 1969).

‡ Sonderdrucke von D. Mootz; gegenwärtige Adresse: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 7 Stuttgart 1, Heilbronner Str. 69, Deutschland.

Experimentelles und kristallographische Daten

Die Substanz schied sich beim Eindunsten einer wässrigen Lösung der nach Remy & Falius (1956) dargestellten Säure in Form derber Kristalle mit schlecht ausgebildeten Flächen ab, die wegen ihrer leichten Zer-

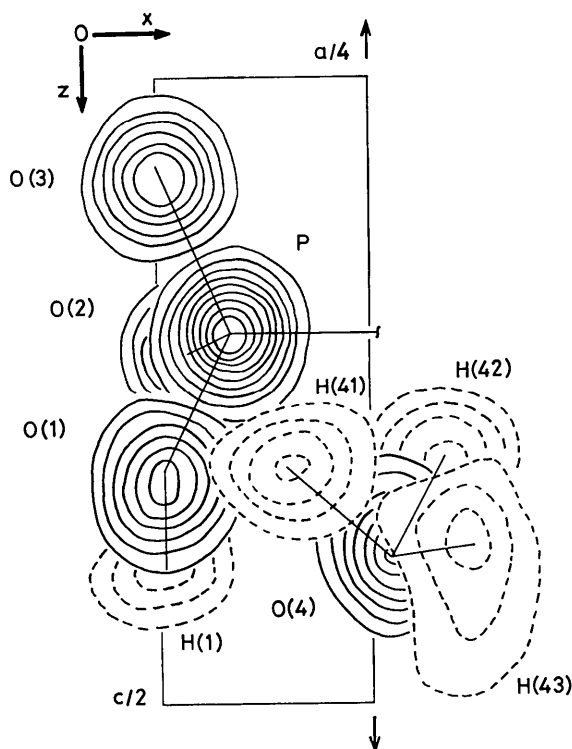


Fig. 1. Elektronendichteverteilung in der asymmetrischen Einheit. Die zweite Hälfte der Formeleinheit wird durch die zweizählige Achse in $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, z erzeugt. Die Konturierung der schweren Atome beginnt bei $2,0 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ mit Inkrementen von $4,0 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ für P und $2,0 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ für O. Die gestrichelten Linien für die Wasserstoffmaxima (Differenz-Fouriersynthese) beginnen bei $0,2 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ und haben einen Abstand von $0,1 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$.

setzlichkeit im Kühlschrank unter Feuchtigkeitsabschluss aufbewahrt und für die Röntgenuntersuchungen in dünnwandige Glaskapillaren eingeschlossen wurden. Oszillations- und Weissenbergaufnahmen ergaben rhombische Symmetrie und die eindeutige Raumgruppe *Pccn*. Die Gitterkonstanten wurden diffraktometrisch bestimmt zu:

$$\begin{aligned} a &= 6,557 \pm 0,001 \text{ Å}, \\ b &= 11,634 \pm 0,002 \\ c &= 9,464 \pm 0,009 . \end{aligned}$$

Diammonium-dihydrogenhypophosphat, $(\text{NH}_4)_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6]$, für das eine vollständige Strukturbestimmung vorliegt (Wilson & McGeachin, 1964), besitzt dieselbe Raumgruppe und ähnliche Gitterkonstanten: $a=7,240$ $b=11,465$ und $c=9,350 \pm 0,005 \text{ Å}$. In beiden Elementarzellen befinden sich vier Formeleinheiten. Diese Isotypie spricht dafür, dass auch die hier untersuchte Substanz ein Dioniumsalz ist, nämlich das zum Ammoniumsalz analog formulierbare Dioxonium-dihydrogenhypophosphat, $(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}]$.

Die Intensitätsdaten wurden auf einem automatischen Diffraktometer (AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens) mit Cu $K\alpha$ -Strahlung im θ - 2θ -Betrieb gesammelt. Nach der Datenreduktion (ohne Absorptionskorrektur) resultierten 683 beobachtete und 15 nicht beobachtete Reflexe.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Struktur wurde mit der Schweratommethode bestimmt und mit der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Nach einer empirischen Extinktionskorrektur der 24 stärksten Strukturamplituden konnten die vier Wasserstoffatome mit Hilfe einer Differenz-Fouriersynthese lokalisiert werden. Die abschliessende Verfeinerung führte zu *R*-Faktoren von 0,043 und 0,044 für die beobachteten Reflexe allein bzw. bei Einschluss auch der nicht beobachteten Reflexe.

Als Atomformfaktoren dienten die von Hanson, Her-

Tabelle 1. Die Atomparameter

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf den letzten angegebenen Stellenwert. Mit den angegebenen thermischen Parametern ist der negative Exponent des Temperaturfaktors: $(h^2\beta_{11} + 2hk\beta_{12} + \dots)$ bzw. $(B/12) \sin^2 \theta$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		
P	0,08526 (12)	0,23797 (6)	0,21425 (8)			
O(1)	0,0047 (4)	0,3110 (2)	0,3400 (3)			
O(2)	0,0433 (4)	0,1116 (2)	0,2300 (3)			
O(3)	0,0010 (3)	0,2918 (2)	0,0814 (2)			
O(4)	0,2783 (4)	0,5308 (2)	0,3946 (3)			
H(1)	-0,016 (12)	0,269 (6)	0,394 (7)	6,9 (19)		
H(41)	0,170 (8)	0,551 (4)	0,333 (5)	3,0 (9)		
H(42)	0,320 (7)	0,478 (4)	0,326 (5)	2,7 (8)		
H(43)	0,373 (11)	0,601 (6)	0,402 (7)	7,6 (16)		
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P	0,0083 (2)	0,0016 (1)	0,0068 (1)	-0,0001 (1)	-0,0001 (1)	0,0002 (1)
O(1)	0,0165 (6)	0,0036 (2)	0,0081 (3)	0,0012 (3)	0,0019 (4)	0,0002 (2)
O(2)	0,0122 (6)	0,0025 (2)	0,0114 (3)	-0,0008 (2)	-0,0017 (3)	0,0010 (2)
O(3)	0,0135 (6)	0,0035 (2)	0,0060 (3)	0,0015 (2)	-0,0005 (2)	-0,0002 (2)
O(4)	0,0135 (6)	0,0027 (2)	0,0107 (3)	-0,0002 (3)	0,0002 (4)	-0,0000 (2)

Tabelle 4. Geometrie der Wasserstoffbrücken

	$\cdots\text{O}$ in Lage	$\text{O}\cdots\text{O}$	\angle am H	$\text{H}\cdots\text{O}$
$\text{O}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{O}(3)$	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$	2,580 (5) Å	153 (6)°	1,91 (5) Å
$\text{O}(4)-\text{H}(41)\cdots\text{O}(2)$	$-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	2,592 (4)	162 (4)	1,68 (5)
$\text{O}(4)-\text{H}(42)\cdots\text{O}(2)$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z$	2,557 (4)	163 (4)	1,65 (4)
$\text{O}(4)-\text{H}(43)\cdots\text{O}(3)$	$\frac{1}{2}+x, 1-y, \frac{1}{2}-z$	2,538 (4)	176 (7)	1,51 (7)

mit der längsten Bindung zum Phosphoratom ein Wasserstoffatom gebunden. Die drei anderen Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit bilden normale Bindungsabstände und Winkel mit dem zusätzlichen Sauerstoffatom O(4), wodurch diese Konfiguration sich als Oxoniumion H_3O^+ zu erkennen gibt.

(3) durch die Wasserstoffbrücken (Tabelle 4). Wie im Ammoniumsalz ist die Wasserstoffbrücke $\text{O}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{O}(3)$ der einzige kurze intermolekulare $\text{O}\cdots\text{O}$ -Kontakt zwischen Phosphor-Sauerstoffatomen. Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass das Anion $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ auch in der hier untersuchten Substanz vorliegt. Schliesslich ist auch die auffallende Kürze der drei von O(4) ausgehenden Wasserstoffbrücken $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ein Hinweis auf entgegengesetzte Ladungen der Brückenpartner und damit auf die ionische Natur der Substanz.

Der grosse Unterschied zwischen den beiden $\text{O}-\text{P}-\text{OH}$ -Bindungswinkeln (Tabelle 3: 113,4 und 106,6°), der auch beim Ammoniumsalz beobachtet wurde (113,3 und 106,2°), ist überraschend. Seine Ursache muss intermolekularer Natur sein, konnte aber nicht eindeutig erkannt werden. Die übrigen Bindungswinkel am Phos-

phoratom sind mit dem Anion $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ [H gebunden an O(1)] gut vereinbar.

Die Autoren danken Herrn Dr H. Falius für eine Probe der Substanz, Herrn Dipl.-Ing. D. Nockenbergr für Programmierarbeiten und Hilfe bei den Berechnungen, dem Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig und dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für Rechenzeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Förderung durch Leihgaben und Sachmittel.

Literatur

- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, I. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
 MOOTZ, D., ALTENBURG, H., FAYOS, J. & WUNDERLICH, H. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S105.
 MOOTZ, D. & FAYOS, J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2046.
 REMY, H. & FALIUS, H. (1956). *Naturwissenschaften*, **43**, 177.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 WILSON, A. & MCGEACHIN, H. MCD. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1352.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 1523

The Crystal Structure of 2,7-Dimethylthianthrene*

BY CHIN HSUAN WEI

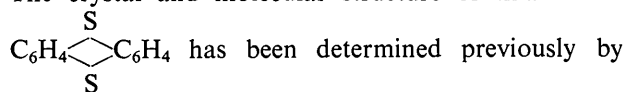
Biology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37830, U.S.A.


(Received 10 August 1970)

The crystal structure of 2,7-dimethylthianthrene has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data. The compound crystallizes with four molecules in an orthorhombic unit cell of symmetry $P2_12_12_1$ and parameters $a=8.175$ (2), $b=11.351$ (2), and $c=13.197$ (2) Å. The structure was solved by the heavy-atom technique and was refined by the full-matrix least-squares method to $R(F)=3.1\%$ based on 1282 independent intensity data. The molecule possesses an idealized C_2 symmetry, with all the nonhydrogen atoms approximately in two planes that intersect along the S-S line to form a folded configuration with a dihedral angle of 131.1° .

Introduction

The crystal and molecular structure of thianthrene



X-ray structure analyses (Lynton & Cox, 1956; Rowe & Post, 1958). Because of the tendency for the sulfur atoms to retain their tetrahedral valency angles, thianthrene possesses a configuration folded along the S-S line. Structural analysis of similar 2,7-dimethylthianthrene $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_3$  $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$ (known to be effective on parasitic skin diseases) by the single-crystal

* Research sponsored by the U.S. Atomic Energy Commission under contract with the Union Carbide Corporation.