

Nevertheless, grinding experiments indicate that the shear relationship between the γ and β structures is real. Grinding crystals of the β form causes a conversion to the α form together with a minor amount of the γ modification. On the other hand, grinding of γ crystals also gives the α form, along with a small amount of the β -dihydroxide. This has been verified by infrared as well as X-ray observations. Continued grinding of either γ - or β - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ eventually results in complete conversion to the α form.

References

- BANNISTER, M. J. & TAYLOR, J. C. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1775.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CORDFUNKE, E. H. P. & DEBETS, P. C. (1964). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 1671.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 17
 HOEKSTRA, H. & SIEGEL, S. (1972). To be published.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 ROOF, R. B. JR., CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1964). *Acta Cryst.* 17, 701.
 SLY, W. G. & SHOEMAKER, D. P. (1960). Tech. Report O.O.R. Contract DA-19-020-ORD-4696.
 TAYLOR, J. C. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1088.
 TAYLOR, J. C. & HURST, H. J. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2018.
 TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* 19, 486.
 WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *A Fortran Program for Calculating Single Crystal Absorption Corrections*. Report ORNL-TM-229. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

Acta Cryst. (1972). B28, 3473

Die Strukturen einiger *p*-Halogenphenyl-diphenylphosphin-chalkogen.

III. *p*-Bromphenyl-diphenyl-phosphinsulfid

VON W. DREISSIG, K. PLIETH UND P. ZÄSKE

Freie Universität Berlin, Institut für Kristallographie, 1 Berlin 33, Takustrasse 6, Deutschland

(Eingegangen am 3. September 1971 und wiedereingereicht am 31. Mai 1972)

p-Bromphenyldiphenylphosphine sulphide is monoclinic, space group $P2_1/a$. The unit-cell constants are $a = 17.288$, $b = 10.970$, $c = 9.310 \text{ \AA}$, $\beta = 108.66^\circ$. The structure has been determined by three-dimensional X-ray analysis and refined to a final R value of 0.051 for the 2634 reflexions recorded by an automatic single-crystal diffractometer with a 2θ scan.

Experimente

p-Bromphenyl-diphenyl-phosphinsulfid



(Goetz, Nerdel & Wiechel, 1963) und die dazu analoge Chlorverbindung wurden untersucht, um im Vergleich mit den entsprechenden Oxiden (Dreissig & Plieth, 1971) den Einfluss verschiedener Chalkogene auf die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen zu ermitteln.

Die Verbindung bildet farblose, linealförmige Kristalle, die aus einer gesättigten Lösung in Äthanol durch langsames Abdunsten in befriedigenden Abmessungen erhalten werden konnten. Weissenbergaufnahmen um die Hauptwachstumsrichtung [010] zeigten die Raumgruppe $P2_1/a$. Die genauen Gitterkonstanten wurden auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer der Firma Siemens ermittelt:

$$\begin{array}{ll} a = 17,288 \pm 0,01 \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 10,970 \pm 0,008 & \beta = 108,66 \pm 0,03^\circ \\ c = 9,310 \pm 0,006 & \gamma = 90^\circ \\ V = 1672,8 \text{ \AA}^3 & D_{\text{exp}} = 1,46 \text{ g.cm}^{-3} \\ Z = 4 & D_{\text{R}_0} = 1,49 \text{ g.cm}^{-3} \end{array}$$

Es wurden auf dem Diffraktometer mit nickelgefilterter Cu $K\alpha$ -Strahlung die Intensitäten von 2634 unabhängigen Reflexen im Bereich $4,5^\circ \leq \theta \leq 62^\circ$ mit θ - 2θ -scan gemessen. Wegen der hohen Temperaturbewegung wiesen 466 von ihnen eine Intensität kleiner als der statistische Fehler auf. Sie wurden als unbeobachtet eingestuft. Wegen des hohen Absorptionskoeffizienten ($\mu = 56,4 \text{ cm}^{-1}$) und der anisotropen Kristallform wurde eine Absorptionskorrektur nach Burnham (1962) vorgenommen. Die dabei ermittelten Transmissionskoeffizienten lagen zwischen 0,42 und 0,68.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Aus der Pattersonsynthese konnten die Lagen der drei Schweratome Brom, Phosphor und Schwefel ermittelt werden. Mit den Vorzeichen einer auf diese drei Atome gestützten Strukturfaktorberechnung wurde eine Fouriersynthese gerechnet, die eine eindeutige Bestimmung der 18 Kohlenstoffatome gestattete. Die so ermittelten 21 Atome wurden zuerst isotrop und anschließend anisotrop mit der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert bis zu einem Zuverlässigkeitsindex von 6,7%. Jetzt konnten in einer Differenzsynthese die Lage-

koordinaten der 14 Wasserstoffatome ermittelt werden. Die Parameter sämtlicher Atome (Wasserstoffatome isotrop) wurden mit der Methode des Block-Least-Squares-Verfahrens verfeinert. Der endgültige *R*-Wert beträgt 5,1% für die beobachteten Reflexe, 5,4% unter

Einschluss der unbeobachteten Reflexe mit $|F_o| < |F_c|$. Die Rechnungen wurden mit eigenen Programmen sowie mit dem Programmsystem X-Ray 67 an einer Rechenanlage IBM/360-67 des FB Informatik der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

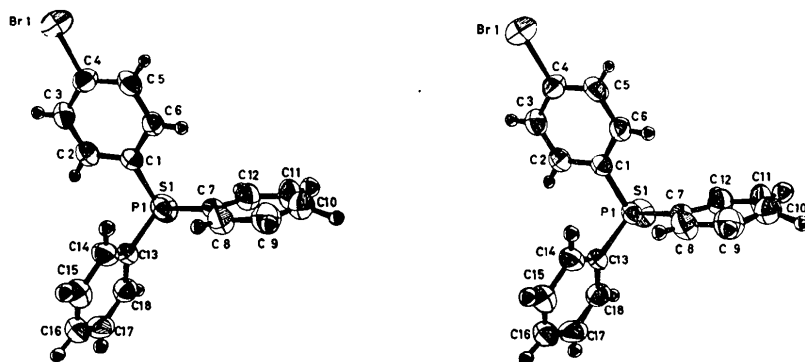


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung des Moleküls.

Tabelle 1. Atomparameter

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzten Stellen des Parameterwertes.

$$\text{Temperaturfaktor } T = \exp \left\{ -\frac{1}{2} [\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2(\beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)] \times 10^{-4} \right\}$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br(1)	0,61151 (5)	0,71450 (7)	0,80489 (9)	80,9 (0,4)	115 (0,2)	313 (2)	22,6 (0,5)	18,2 (0,6)	-57,8 (0,9)
P(1)	0,69576 (7)	0,1705 (1)	0,6390 (1)	31,7 (0,5)	70 (0,2)	117 (2)	0,8 (0,6)	8,3 (0,7)	11 (1)
S(1)	0,64677 (9)	0,0534 (1)	0,7419 (2)	53,5 (0,7)	110 (0,2)	199 (3)	-13,1 (0,9)	28 (1)	44 (2)
C(1)	0,6759 (3)	0,3266 (4)	0,6782 (5)	31 (2)	74 (5)	111 (6)	2 (2)	16 (3)	9 (4)
C(2)	0,7096 (3)	0,3713 (5)	0,8259 (5)	40 (2)	103 (6)	115 (7)	5 (3)	8 (3)	10 (5)
C(3)	0,6928 (3)	0,4863 (5)	0,8644 (5)	44 (2)	120 (6)	114 (7)	-1 (3)	7 (3)	-16 (6)
C(4)	0,6402 (3)	0,5571 (5)	0,7529 (6)	42 (2)	78 (5)	175 (9)	-0 (3)	28 (4)	-18 (5)
C(5)	0,6062 (3)	0,5176 (5)	0,6075 (5)	37 (2)	100 (6)	127 (7)	6 (3)	5 (3)	23 (5)
C(6)	0,6241 (3)	0,4015 (5)	0,5707 (5)	40 (2)	86 (5)	108 (7)	2 (3)	7 (3)	0 (5)
C(7)	0,6583 (3)	0,1564 (4)	0,4336 (5)	35 (2)	74 (5)	135 (7)	9 (3)	8 (3)	-9 (5)
C(8)	0,6978 (3)	0,2082 (6)	0,3429 (6)	45 (2)	140 (7)	146 (8)	-5 (3)	17 (4)	2 (6)
C(9)	0,6658 (4)	0,1996 (6)	0,1866 (7)	62 (3)	157 (8)	149 (9)	14 (4)	30 (4)	10 (7)
C(10)	0,5944 (4)	0,1397 (7)	0,1203 (7)	70 (4)	140 (8)	145 (9)	28 (4)	11 (5)	-17 (7)
C(11)	0,5550 (4)	0,0874 (7)	0,2098 (8)	61 (3)	140 (8)	109 (10)	-4 (4)	-18 (5)	-51 (8)
C(12)	0,5860 (3)	0,0939 (5)	0,3661 (6)	49 (3)	111 (6)	173 (9)	-5 (3)	13 (4)	-16 (6)
C(13)	0,8068 (3)	0,1607 (5)	0,6977 (5)	35 (2)	89 (5)	118 (7)	7 (3)	6 (3)	-5 (5)
C(14)	0,8544 (3)	0,2581 (5)	0,6843 (7)	33 (2)	99 (6)	220 (10)	2 (3)	18 (4)	-12 (6)
C(15)	0,9389 (4)	0,2463 (6)	0,7311 (7)	39 (3)	142 (8)	260 (10)	-7 (4)	22 (5)	-52 (8)
C(16)	0,9747 (4)	0,1398 (8)	0,7912 (7)	38 (3)	210 (10)	180 (10)	22 (4)	0 (3)	-67 (9)
C(17)	0,9286 (4)	0,0433 (7)	0,8050 (7)	58 (3)	160 (9)	148 (9)	52 (4)	7 (4)	-5 (7)
C(18)	0,8436 (3)	0,0514 (5)	0,7579 (6)	53 (3)	104 (6)	128 (7)	22 (3)	17 (4)	5 (5)

Tabelle 1 (Fort.)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
H(2)	0,745 (3)	0,325 (4)	0,892 (5)	1,9 (1,0)
H(3)	0,711 (3)	0,507 (5)	0,961 (5)	2,2 (1,1)
H(5)	0,573 (3)	0,562 (4)	0,534 (5)	1,7 (1,0)
H(6)	0,603 (3)	0,371 (5)	0,476 (6)	3,0 (1,3)
H(8)	0,743 (3)	0,252 (5)	0,377 (6)	2,6 (1,2)
H(9)	0,693 (4)	0,237 (6)	0,142 (7)	4,3 (1,5)
H(10)	0,591 (3)	0,122 (5)	-0,002 (6)	2,7 (1,2)
H(11)	0,510 (4)	0,052 (6)	0,169 (7)	5,7 (1,8)
H(12)	0,558 (3)	0,062 (5)	0,427 (6)	3,4 (1,3)
H(14)	0,828 (3)	0,331 (5)	0,647 (6)	3,0 (1,3)
H(15)	0,962 (4)	0,309 (5)	0,751 (7)	5,1 (1,6)
H(16)	0,028 (3)	0,131 (5)	0,827 (5)	2,2 (1,1)
H(17)	0,949 (3)	-0,026 (5)	0,838 (6)	3,6 (1,4)
H(18)	0,817 (3)	-0,011 (5)	0,765 (6)	2,7 (1,2)

Ergebnisse

In Tabelle 1 sind die Lage- und Temperaturparameter der Atome mit ihren Standardabweichungen angegeben; Tabelle 2 gibt die zu diesen Parametern gehörigen F_o , F_c -Werte wieder. Eine Auswahl der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Der Mittelwert der Phenyl-Kohlenstoffbindungen beträgt 1,377 Å, der Mittelwert der Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen 0,89 Å. Der mittlere Abstand der Kohlenstoffatome von den durch sie gebildeten kleinste Quadrate-Ebenen beträgt 0,004 Å. Die für den erreichten *R*-Wert relativ hohen Standardabweichungen erklären sich durch die Gegenwart der

Tabelle 2 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data, organized into groups with labels like -15.0.1, -16.0.1, etc. Each group contains several rows of numbers, some with sub-labels like 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

