

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.
 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 29 scan.

Experimente

p-Bromphenyl-diphenyl-phosphinsulfid



$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (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, linealformige 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:

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

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 $\theta-2\theta$ -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 Fourier-Synthese gerechnet, die eine eindeutige Bestimmung der 18 Kohlenstoffatomlagen gestattete. Die so ermittelten 21 Atome wurden zuerst isotrop und anschließend anisotrop mit der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert bis zu einem Zuverlässigkeitssindex 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.

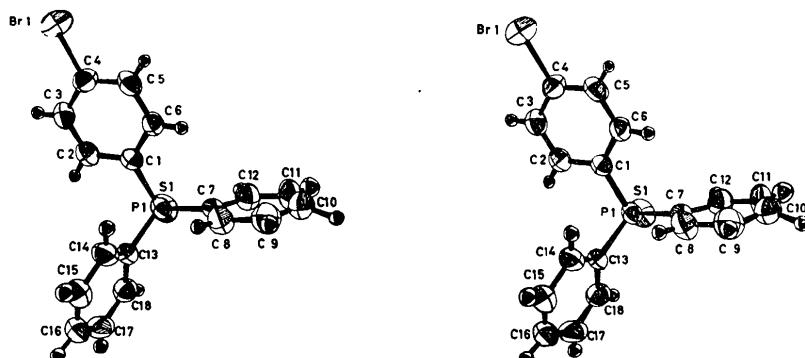


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung des Moleküls.

Tabelle 1. Atomparameter

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzten Stellen des Parameterwertes.
Temperaturfaktor $T = \exp \left\{ -\frac{1}{4} [\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2(\beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)] \times 10^{-4} \right\}$

	<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.)

Ergebnisse

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B(\text{\AA}^2)$
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)

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 kleinsten Quadrate-Ebenen beträgt 0,004 Å. Die für den erreichten *R*-Wert relativ hohen Standardabweichungen erklären sich durch die Gegenwart der

Tabelle 2 (Fort.)

8+9,L	-12+10,L	-7+10,L	-3+10,L	1+10,L	5+10,L	10+10,L	-5+11,L	3+67	58	4+11,L	-5+12,L	1+12,L
0 86 82	2 101 -101	1 119 -132	1 239 17	0 42 -41	0 65 -40	0 159 170	1 33 30	5 155 -164	0 239 10	1 74 -66	2 149 -121	1 76 -56
1 62 59	2 62 -69	2 75 -184	2 266 -18	2 283 194	1 222 5	2 174 -124	1 193 202	2 468 103	2 77 -78	2 468 103	2 77 -78	2 77 -78
2 51 -51	-11+10,L	3 131 -109	2 159 -10	2 259 -10	3 41 -39	3 40 -67	11+10,L	4 149 163	5 140 -142	-4+12,L	2+12,L	2+12,L
4 51 -101	1 220 -21	5 220 279	4 51 -45	4 163 166	4 85 -78	0 210 4	5 56 59	1 257 -267	2 149 21	5+11,L	1 192 -149	0 111 -86
9+9,L	3 104 160	6 41 -24	6 83 -83	5 228 -17	6+10,L	6+10,L	-9+11,L	4 259 10	0 239 6	2 190 -157	1 69 -47	2 190 -157
0 92 -92	-6+10,L	-2+10,L	2+10,L	0 225 -227	1 35 39	1 35 39	1 111,L	1 65 72	-3+12,L	2 72 -95	2 72 -95	2 72 -95
0 195 196	-10+10,L	1 76 76	1 101 -103	0 114 114	1 264 161	1 239 -36	2 130 162	2 269 -29	3 57 -49	1 101 -87	3+12,L	3+12,L
2 239 238	2 151 163	2 162 -163	2 159 25	2 118 174	2 130 146	3 239 -23	3 57 -49	2 119 -125	3 84 60	0 98 -78	2 119 -125	2 119 -125
3 159 -163	1 220 129	3 143 139	3 67 -91	2 49 50	3 94 -97	3 260 -8	4 121 -111	0 46 -47	3 84 60	1 101 -89	2 119 -125	2 119 -125
10+9,L	3 120 -109	5 160 -156	5 87 87	4 125 -130	4 47 49	5 36 -36	1 42 -45	4 111,L	2 119 -125	1 101 -89	2 119 -125	2 119 -125
0 120 -114	4 120 107	6 93 83	6 10 15	5 229 -21	7+10,L	-8+11,L	-3+11,L	3 259 45	0 72 -77	-2+12,L	2 370 19	2 370 19
1 239 -6	-9+10,L	-1+10,L	3+10,L	0 214 -213	1 220 35	2 184 -189	1 239 12	2 109 118	1 186 143	4+12,L	2 149 110	4+12,L
2 100 106	-9+10,L	1 252 245	1 202 -196	0 235 223	2 194 196	3 259 1	2 66 66	2+11,L	1 154 134	0 152 110	1 60 -39	1 60 -39
3 219 211	1 220 -11	2 71 -73	2 69 -19	1 240 32	3 229 -9	4 56 -56	9 170 171	7+11,L	3 154 134	0 152 110	1 60 -39	1 60 -39
11+9,L	2 60 -60	3 240 -32	3 185 183	2 70 -45	-7+11,L	5 110 129	1 156 156	0 70 71	-1+12,L	5+12,L	5+12,L	5+12,L
0 239 -15	3 238 194	4 94 -102	4 35 -15	3 122 -114	4+10,L	1 166 -151	-7+11,L	1 43 -67	2 47 75	1 169 77	2 50 -69	0 150 117
1 119 -126	1 180 139	4 102 -107	4 37 -12	3 112 -104	4 10,L	1 125 -125	3 196 212	1 239 20	3+11,L	3 97 -124	3 97 -124	3 97 -124
2 210 -35	5 61 -61	6 192 207	6 210 -18	5 140 143	0 239 49	2 114 -109	4 279 11	4 279 11	-6+10,L	0 120 111	0 120 111	0 120 111
12+9,L	-8+10,L	0+10,L	4+10,L	3 50 51	3 33 24	2 62 -77	3 107 101	2 99 -80	0+12,L	0 120 111	0 120 111	0 120 111
0 47 -37	1 109 99	1 166 -167	62 -61	0 249 -15	-6+11,L	4 111 124	2 49 47	1 274 -9	0 120 111	0 318 -15	0 318 -15	0 318 -15
1 35 -37	2 141 142	2 96 -97	0 100 96	1 87 89	0+10,L	5 139 -152	1 249 -11	3 111 111	0 111,L	1 189 -150	1 189 -150	1 189 -150
13+9,L	3 144 -141	3 144 -141	2 97 -94	2 76 -14	1 96 90	2 239 0	-1+11,L	3 239 -19	0 111,L	2 79 -96	2 79 -96	2 79 -96
0 129 -133	4 126 -115	4 173 -173	3 170 -173	3 47 -47	0 76 89	2 239 0	4 219 -7	0 82 -71	3 266 194	2 266 194	2 266 194	2 266 194

Tabelle 3. Bindungslängen und Bindungswinkel

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzte Stelle des Parameterwertes.

Br(1)—C(4)	1,901 (5) Å	C(14)—H(14)	0,93 (5) Å
P(1)—S(1)	1,950 (2)	C(15)—H(15)	0,83 (7)
P(1)—C(1)	1,806 (5)	C(16)—H(16)	0,88 (5)
P(1)—C(7)	1,818 (5)	C(17)—H(17)	0,84 (6)
P(1)—C(13)	1,823 (5)	C(18)—H(18)	0,84 (6)
C(1)—C(2)	1,399 (6)		
C(2)—C(3)	1,368 (8)	Br(1)—C(4)—C(3)	118,8 (4)°
C(3)—C(4)	1,380 (7)	Br(1)—C(4)—C(5)	118,5 (4)°
C(4)—C(5)	1,362 (7)	S(1)—P(1)—C(1)	112,6 (2)
C(5)—C(6)	1,379 (7)	S(1)—P(1)—C(7)	113,3 (2)
C(6)—C(1)	1,381 (6)	S(1)—P(1)—C(13)	113,3 (2)
C(7)—C(8)	1,369 (8)	C(1)—P(1)—C(7)	105,5 (2)
C(8)—C(9)	1,385 (8)	C(1)—P(1)—C(13)	104,2 (2)
C(9)—C(10)	1,359 (9)	C(7)—P(1)—C(13)	107,3 (2)
C(10)—C(11)	1,361 (11)	C(6)—C(1)—C(2)	118,2 (4)
C(11)—C(12)	1,382 (9)	C(1)—C(2)—C(3)	121,7 (4)
C(12)—C(7)	1,386 (7)	C(2)—C(3)—C(4)	117,8 (4)
C(13)—C(14)	1,378 (8)	C(3)—C(4)—C(5)	122,6 (5)
C(14)—C(15)	1,391 (8)	C(4)—C(5)—C(6)	118,8 (4)
C(15)—C(16)	1,356 (10)	C(5)—C(6)—C(1)	121,0 (4)
C(16)—C(17)	1,356 (11)	C(12)—C(7)—C(8)	118,7 (5)
C(17)—C(18)	1,394 (9)	C(7)—C(8)—C(9)	120,7 (5)
C(18)—C(13)	1,389 (7)	C(8)—C(9)—C(10)	120,6 (7)
C(2)—H(2)	0,88 (4)	C(9)—C(10)—C(11)	119,1 (6)
C(3)—H(3)	0,88 (5)	C(10)—C(11)—C(12)	121,4 (6)
C(5)—H(5)	0,89 (4)	C(11)—C(12)—C(7)	119,5 (6)
C(6)—H(6)	0,90 (5)	C(18)—C(13)—C(14)	119,7 (5)
C(8)—H(8)	0,88 (5)	C(13)—C(14)—C(15)	119,9 (5)
C(9)—H(9)	0,82 (7)	C(14)—C(15)—C(16)	120,2 (6)
C(10)—H(10)	1,14 (6)	C(15)—C(16)—C(17)	120,5 (6)
C(11)—H(11)	0,84 (6)	C(16)—C(17)—C(18)	120,8 (6)
C(12)—H(12)	0,92 (6)	C(17)—C(18)—C(13)	118,8 (6)

drei Schweratome Brom, Schwefel und Phosphor. Fig. 1 zeigt eine stereoskopische Darstellung des Moleküls.

Die weitere Diskussion der Strukturparameter wird zusammen mit der folgenden Struktur in Teil IV (Dreissig & Plieth, 1972) dieser Reihe durchgeführt.

Unser Dank gilt Herrn Professor Goetz, Berlin, für die Bereitstellung der Substanz, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Diffraktometers, sowie dem Fachbereich Informatik der Technischen Universität Berlin für die Durchführung der Rechnungen.

Literatur

- BURNHAM, C. W. (1961). Ph. D. Thesis, Department of Geology and Geophysics, Massachusetts Institute of Technology.
 DREISSIG, W. & PLIETH, K. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1140, 1146.
 DREISSIG, W. & PLIETH, K. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3478.
 GOETZ, H., NERDEL, F. & WIECHEL, K.-H. (1963). *Ann. Chem.* 665, 1.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, S. 202. Birmingham: Kynoch Press.