

Kristall- und Molekülstruktur von *trans*-Dithio-dihydrazido-dimetaphosphorsäure-diphenylester

VON U. ENGELHARDT UND H. HARTL

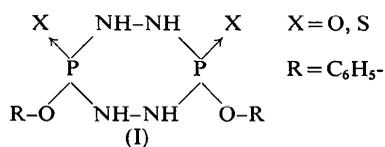
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, Deutschland 1 Berlin 33, (BRD)

(Eingegangen am 8. Oktober 1974; angenommen am 7. März 1975)

Crystals of the title compound, $C_6H_5-O-(S)P(NH-NH)_2P(S)-O-C_6H_5$, are monoclinic, $a=7.605$ (2), $b=5.773$ (2), $c=18.538$ (7) Å, $\beta=104.68$ (3)°, space group $P2_1/c$, $Z=2$. The crystal and molecular structure has been determined by direct methods with three-dimensional single-crystal X-ray data, the final R being 0.042 for 1358 observed reflexions. The molecules possess the exact symmetry C_i ($\bar{1}$). The phosphorus hydrazine heterocycle has a flat-chair conformation with two different angles at the symmetry independent nitrogen atoms of 120.8° and 115.6° , and with a N-P-N angle of 107.2° . The P-N bond lengths of 1.659 Å (mean) are significantly shorter than the value expected for a single bond. The same is true for the N-N distances of 1.422 Å.

Einleitung

Über cyclische Hydrazinverbindungen der Phosphorsäure ist erstmals von Autenrieth & Meyer (1925) bzw. von Autenrieth & Bölli (1925) berichtet worden. In neuerer Zeit haben Tolkmith & Britton (1959) die Ergebnisse von Autenrieth im wesentlichen bestätigt. Keine der Autorengruppen hatte bei der Darstellung der verschiedenen Derivate der Dihydrazido-dimetaphosphorsäure vom Typ I über die Entstehung von Konfigurationsisomeren berichtet oder diese diskutiert. Wir fanden kürzlich im Zusammenhang mit systematischen Versuchen zur Synthese anorganischer Heterocyclen, dass im Falle des Dihydrazido-dimetaphosphorsäure-diphenylesters (Ia, X=O, R=C₆H₅) und der entsprechenden Dithioverbindung (Ib, X=S, R=C₆H₅) Isomere entstehen (Engelhardt, 1969a,b, 1970).



Bei Verbindung (Ib) gelang uns eine säulenchromatographische Trennung von *cis*- und *trans*-Isomeren (Stellung der Substituenten -S bzw. -O-C₆H₅ bezüglich der gewellten Ringebene). Die Frage, welche der beiden isolierten Verbindungen gleicher Zusammensetzung das *cis*- bzw. *trans*-Isomere ist, konnte anhand von IR- und Ramanspektren [man vergleiche die Ergebnisse bei Phosphor-Stickstoff-Vierringverbindungen; Flint, Ibrahim, Shaw, Smith & Thakur (1969); Ibrahim, Shaw, Smith, Thakur, Woods, Bullen, Rutherford, Tucker, Cameron, Howlett & Prout (1971); Bullen, Rutherford & Tucker (1973); Bullen & Tucker (1973)] nicht eindeutig geklärt werden (Jürgens, 1973). Einkristalldaten ergaben, dass die Moleküle des von uns isolierten Isomeren B ein Symmetriezentrum besitzen müssen (Engelhardt, 1973). Dies ist nur bei der

trans-Verbindung möglich. Beim Isomeren A konnte zunächst nicht zwischen der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ und der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Cc unterschieden werden. Ein indirekter Schluss führte zwar zu einer von uns als wahrscheinlich angesehenen Zuordnung der Isomeren [wenn Substanz B zentrosymmetrisch und demnach das *trans*-Isomere ist, so muss Substanz A das *cis*-Isomere sein; da ein 1,4-disubstituierter Sessel bei *cis*-Konfiguration keine zweizählige Achse und kein Symmetriezentrum besitzt, das eine oder das andere aber bei $Z=4$ in der Raumgruppe $C2/c$ gefordert ist, folgt, dass Substanz A in der Raumgruppe Cc kristallisiert (Engelhardt, 1973)]. Die verwendete Argumentation wurde jedoch hinfällig, als sich in der weiteren Untersuchung herausstellte, dass Substanz A doch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert (statistischer Test). Zur endgültigen Klärung haben wir deshalb die Strukturen beider Verbindungen untersucht (die Ergebnisse des *cis*-Isomeren, dessen Moleküle in der ungewöhnlichen Twist-Konformation des Sechsrings vorliegen, werden in einer zweiten Veröffentlichung folgen).

Experimentelles

Das von uns isolierte Isomere B des Dithio-dihydrazido-dimetaphosphorsäure-diphenylesters kristallisiert aus Chloroform, Methanol oder Äthanol in nadelförmigen, monoklinen Kristallen - Hauptwachstumsrichtung ist die monokline *b*-Achse - die bei zu schnellem Auskristallisieren oft zu Büscheln verwachsen sind. Tabelle 1 enthält die Kristalldaten. 1521 Intensitäten von kristallographisch unabhängigen Reflexen wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Fa. Siemens) nach der Methode der Fünfwertmessung ($\theta/2\theta$ -scan) vermessen (Messbereich $\theta < 72^\circ$, Cu $K\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, Scintillationszählrohr mit Diskriminator, Raumtemperatur $20 \pm 2^\circ C$). Der verwendete Einkristall hatte die Form einer spitz zulaufenden

Nadel mit folgenden ungefähren Abmessungen: $0,4 \times 0,07$ (maximal) $\times 0,05$ mm; Kristallvolumen $0,0013$ mm³. Zur Durchführung einer Absorptionskorrektur ($\mu = 49,0$ cm⁻¹, $0,46 \leq A \leq 0,84$) wurde die Kristallgestalt durch neun Begrenzungsflächen beschrieben (acht Integrationspunkte in jeder Richtung). 146 Reflexe sehr schwacher Intensität ($I < 2\sigma_I$) wurden als unbeobachtet eingestuft. Ihnen wurde die Intensität des Messfehlers σ_I zugewiesen. σ_I setzt sich zusammen aus dem statistischen Fehler der Gesamtzählrate und einem Zusatzglied (3% der Reflexintensität). Im späteren Verlauf der Verfeinerung wurden 17 hintereinander vermessene Reflexe (mit den Indices $-1,4, l$ mit $l=3$ bis 18 und 040) ausgeschieden, da diese wegen eines offensichtlichen Versagens der Messeinrichtung anormal hohe Fehler $||F_o| - |F_c||$ besaßen.

Tabelle 1. *Kristalldaten von trans-C₆H₅-O-(S)P(NH-NH)₂P(S)-O-C₆H₅*

Smp. 213,5–214 °C	
Monoklin	$V = 787 \text{ \AA}^3$
$a = 7,607$ (2) \AA	$Z = 2$
$b = 5,774$ (2)	$D(20^\circ) = 1,55$ g cm ⁻³
$c = 18,538$ (7)	(pyknometr.)
$\beta = 104,68$ (3) °	$D_{\text{ber}} = 1,568$ g cm ⁻³
	$F(000) = 384$
Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14).	$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$
	$\mu(\text{Cu } K\alpha) = 49,0$ cm ⁻¹
Systematische Auslöschungen:	
$h0l$: $l =$ ungerade; $0k0$: $k =$ ungerade	

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Zur Vorzeichenbestimmung haben wir die direkten Methoden angewendet. Ein statistischer Test der Verteilung der normalisierten Strukturformfaktoren bestätigte die anhand der Auslöschung festgelegte Zentrosymmetrie der Elementarzelle. Mit 3, den Ursprung definierenden Reflexen konnten die Vorzeichen der Strukturformfaktoren von 243 weiteren Reflexen bestimmt werden. Aus einer dreidimensionalen Fouriersynthese, die mit diesen 246 Strukturformfaktoren berechnet wurde, konnten die Positionen des Schwefel-, Phosphor- und Sauerstoffatoms sowie der sechs Kohlenstoffatome des Phenylrings bestimmt werden. Eine Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Lageparameter und isotropen Temperaturfaktoren in drei Zyklen ergab einen R -Wert von 0,29 ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). Einer anschließenden Differenzfouriersynthese konnten die Lagen der Stickstoffatome entnommen werden. Die Verfeinerung der Lageparameter und isotropen Temperaturfaktoren aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome reduzierte den R -Wert nach weiteren vier Zyklen auf 0,14. Die weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren ($R=0,074$) und eine erneute Differenzfouriersynthese gestattete die eindeutige Lokalisierung aller Wasserstoffatome. Im weiteren Verlauf wurden zunächst die Wasserstofflagen mit festen isotropen Temperaturfaktoren (abgeschätzt anhand der im Verlauf der Verfeinerung erhaltenen iso-

tropen Temperaturfaktoren der C- bzw. N-Atome, Tabelle 3), dann alle übrigen Parameter unter Einschluss der Wasserstofflagen verfeinert ($R=0,053$). Nach Nichtberücksichtigung der 17 fehlerhaften Reflexe und Einführung einer isotropen Extinktionskorrektur ($g = 2,12 \times 10^{-3}$) sank der Zuverlässigkeitsindex auf den endgültigen Wert von $R=0,042$. Zur Verfeinerung unter Minimalisierung von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ wurde das folgende Gewichtsschema eingeführt:

$$w = 0,116 / (0,0875 F_o - 0,65) \text{ für } F_o > 9,6$$

$$w = 0,116 / (0,0115 F_o^2 - 0,187 F_o + 0,926) \text{ für } F_o < 9,6$$

$$w = 0,1 \text{ für als unbeobachtet eingestufte Reflexe.}$$

Der konventionelle R -Wert blieb nach Einführung der Gewichtung ($w_{\text{max}} = 1,00$ und $w_{\text{min}} = 0,02$) unverändert: der gewichtete Zuverlässigkeitsindex betrug zuletzt $R_w = 0,062$ ($R_w = [\sum w_i (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w_i F_o^2]^{1/2}$). Die Standardabweichungen der Atomkoordinaten, Abstände und Winkel wurden signifikant kleiner.

In Tabelle 2 sind die Atomkoordinaten für die achtzehn Atome der asymmetrischen Einheit angegeben, in Tabelle 3 die thermischen Parameter. Zur Strukturformfaktorberechnung (Tabelle 4) wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome verwendet (Cromer & Waber, 1965). Bei den Atomformfaktoren für Schwefel und Phosphor wurden der Real- und Imaginärteil der anormalen Dispersion berücksichtigt [$\Delta f'$ und $\Delta f''$ wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen]. Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 5 angegeben. Korrekturen für Molekülschwingungen wurden bei den Abstandsberechnungen nicht angebracht.

Tabelle 2. *Koordinaten der Atome der asymmetrischen Einheit in Bruchteilen der Zellparameter mit Standardabweichungen (in Klammern)*

	x/a	y/b	z/c
S	0,11041 (10)	0,30803 (16)	0,96111 (04)
P	0,33834 (09)	0,17257 (12)	0,96029 (03)
O	0,43528 (24)	0,25435 (35)	0,89764 (10)
N(1)	0,50103 (35)	0,22863 (45)	1,03639 (13)
N(2)	0,32849 (34)	-0,11324 (49)	0,94976 (13)
C(1)	0,33914 (33)	0,25084 (47)	0,82172 (13)
C(2)	0,23302 (37)	0,44858 (52)	0,79543 (15)
C(3)	0,14522 (40)	0,45742 (58)	0,71978 (16)
C(4)	0,16446 (41)	0,28005 (66)	0,67300 (16)
C(5)	0,27192 (43)	0,09172 (64)	0,70095 (17)
C(6)	0,36122 (38)	0,07876 (54)	0,77607 (16)

Wasserstoffatome des Phenylrings (Numerierung wie Kohlenstoffatome)

H(2)	0,2165 (51)	0,5872 (73)	0,8307 (22)
H(3)	0,0793 (51)	0,6031 (73)	0,7024 (22)
H(4)	0,1165 (51)	0,2850 (69)	0,6231 (23)
H(5)	0,2936 (52)	-0,0542 (70)	0,6659 (22)
H(6)	0,4355 (52)	-0,0509 (69)	0,7942 (21)

Wasserstoffatome gebunden an die Stickstoffatome (Numerierung wie Stickstoffatome mal 10)

H(10)	0,4779 (57)	0,2963 (79)	1,0718 (26)
H(20)	0,2560 (57)	-0,1754 (79)	0,9664 (24)

Diskussion

(1) Molekülgestalt

Die Moleküle des Isomeren *B* des Dithio-dihydrazido-dimetaphosphorsäure-diphenylesters (Engelhardt,

1969b, 1973) besitzen eine *trans*-Konfiguration bezüglich der Substituenten -S und -O-Phenyl am cyclohexan-analogen Phosphor-Hydrazin-Sechsring. Der Ring hat die typische 'Sessel'-Konformation (Fig. 1). Die Schwefelatome sitzen in äquatorialen, die -O-Phenyl-

Tabelle 3. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen (in Klammern)

Die thermischen Parameter (\AA^2) sind mit 10^2 multipliziert.

Die anisotropen Temperaturfaktoren werden beschrieben durch die Form:

$$T = \exp [-2\pi^2(U_{11}a^*h^2 + U_{22}b^*k^2 + U_{33}c^*l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)].$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	4,84 (05)	7,03 (12)	3,69 (05)	2,26 (04)	1,58 (04)	0,85 (04)
P	3,80 (04)	3,38 (12)	1,89 (04)	0,67 (03)	0,19 (03)	0,05 (03)
O	3,81 (09)	4,35 (16)	2,70 (09)	0,23 (08)	0,10 (07)	0,25 (08)
N(1)	5,23 (14)	3,79 (18)	2,59 (11)	-0,84 (11)	-0,24 (10)	0,60 (10)
N(2)	4,20 (13)	4,15 (20)	2,87 (12)	-0,06 (11)	0,03 (10)	-0,13 (11)
C(1)	3,03 (11)	3,81 (18)	2,37 (12)	-0,28 (10)	0,63 (09)	0,08 (11)
C(2)	4,00 (14)	4,06 (20)	3,15 (13)	0,45 (12)	0,72 (11)	0,22 (11)
C(3)	4,05 (14)	5,58 (22)	3,35 (14)	0,55 (13)	0,43 (11)	1,05 (13)
C(4)	4,04 (14)	7,59 (26)	2,48 (13)	-0,62 (15)	0,46 (11)	0,03 (14)
C(5)	4,95 (16)	5,79 (23)	3,42 (14)	-0,52 (14)	1,43 (12)	-1,19 (14)
C(6)	3,99 (14)	4,12 (19)	3,79 (15)	0,26 (12)	1,22 (11)	-0,23 (12)

Für die Wasserstoffatome wurden isotrope Temperaturfaktoren eingesetzt und nicht mit verfeinert und zwar: H(2) bis H(6) $3,0 \text{\AA}^2$; für H(10) und H(20) $3,5 \text{\AA}^2$.

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren ($\times 10$)

Als unbeobachtet eingestufte Reflexe sind durch einen Stern hinter dem F_c -Wert gekennzeichnet.

hkl	F_o	F_c	F_o/F_c	F_o	F_c	F_o/F_c	F_o	F_c	F_o/F_c
001	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
010	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
011	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
020	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
021	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
030	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
031	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
040	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
041	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
050	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
051	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
060	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
061	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
070	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
071	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
080	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
081	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
090	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
091	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
100	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
101	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
110	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
111	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
120	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
121	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
130	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
131	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
140	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
141	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
150	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
151	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
160	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
161	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
170	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
171	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
180	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
181	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
190	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
191	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
200	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
201	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
210	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
211	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
220	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
221	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
230	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
231	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
240	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
241	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
250	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
251	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
260	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
261	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
270	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
271	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
280	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
281	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
290	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
291	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
300	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
301	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
310	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
311	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
320	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
321	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
330	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
331	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
340	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
341	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
350	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
351	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
360	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
361	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
370	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
371	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
380	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
381	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
390	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
391	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
400	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
401	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
410	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
411	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
420	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
421	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
430	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
431	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
440	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
441	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
450	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
451	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
460	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
461	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
470	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
471	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
480	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
481	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
490	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
491	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
500	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
501	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
510	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
511	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
520	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
521	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
530	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
531	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
540	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
541	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
550	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
551	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
560	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
561	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
570	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
571	100	100	1,00	100	100	1,00	100	100	1,00
580	100	10							

Tabelle 5. Bindungsabstände (Å)
und Bindungswinkel (°)

P—S	1,905 (2)	C(1)—C(2)	1,378 (4)
P—O	1,597 (3)	C(2)—C(3)	1,393 (4)
P—N(1)	1,656 (3)	C(3)—C(4)	1,374 (5)
P—N(2)	1,661 (3)	C(4)—C(5)	1,380 (5)
N(1)—N(2)	1,422 (4)	C(5)—C(6)	1,388 (4)
O—C(1)	1,412 (3)	C(6)—C(1)	1,374 (5)
		Mittelwert:	1,381 (5)
C(2)—H(2)	1,06 (5)	N(1)—H(10)	0,82 (5)
C(3)—H(3)	0,99 (5)	N(2)—H(20)	0,79 (5)
C(4)—H(4)	0,90 (5)	Mittelwert:	0,81 (5)
C(5)—H(5)	1,10 (5)		
C(6)—H(6)	0,95 (5)		
Mittelwert:	1,00 (5)		
S—P—O	118,2 (1)	P—O—C(1)	120,8 (2)
S—P—N(1)	113,5 (2)	O—C(1)—C(2)	118,3 (3)
S—P—N(2)	113,2 (2)	O—C(1)—C(6)	119,3 (3)
N(1)—P—N(2)	107,2 (2)	C(1)—C(2)—C(3)	118,3 (3)
N(1)—P—O	100,3 (2)	C(2)—C(3)—C(4)	120,5 (3)
N(2)—P—O	102,9 (2)	C(3)—C(4)—C(5)	119,9 (3)
P—N(1)—N(2)'	120,8 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	120,8 (4)
P—N(2)—N(1)'	115,6 (2)	C(5)—C(6)—C(1)	118,2 (3)
		C(6)—C(1)—C(2)	122,4 (3)
		Mittelwert:	120,1 (3)
H(2)—C(2)—C(1)	122 (2)	H(10)—N(1)—P	121 (3)
H(2)—C(2)—C(3)	120 (2)	H(10)—N(1)—N(2)'	117 (3)
H(3)—C(3)—C(2)	116 (2)	H(20)—N(2)—P	115 (4)
H(3)—C(3)—C(4)	124 (3)	H(20)—N(2)—N(1)'	115 (4)
H(4)—C(4)—C(3)	123 (3)		
H(4)—C(4)—C(5)	117 (3)		
H(5)—C(5)—C(4)	123 (2)		
H(5)—C(5)—C(6)	116 (2)		
H(6)—C(6)—C(5)	120 (3)		
H(6)—C(6)—C(1)	122 (3)		
Mittelwert:	120 (4)		

Gruppen in axialen Positionen, wie es aus sterischen Überlegungen erwartet wurde (Eliel, 1966). Die Moleküle besitzen, wie aus den Einkristalldaten bereits geschlossen wurde (Engelhardt, 1973), ein Symmetriezentrum im Schwerpunkt des Phosphorhydrazin-Heterocyclus. Weder das Gesamtmolekül noch der Phosphor-Hydrazinring allein besitzen dagegen eine Spiegelebene, wie man aufgrund der 1,4-Substitution er-

warten könnte. Die symmetrieunabhängigen Stickstoffatome N(1) und N(2) unterscheiden sich deutlich in ihren Lagen bezüglich des Symmetrieelements und in ihren Bindungsverhältnissen zu den Nachbaratomen. So beträgt der senkrechte Abstand der beiden über das Symmetriezentrum verknüpften Atome N(1) und N(1)' von der besten Ebene durch die S-, P- und O-Atome 1,309 Å, die der Atome N(2) und N(2)' dagegen 1,360 Å. Die Phenyl-Gruppen sind aus der 'Pseudo-Symmetrieebene' des Phosphor-Stickstoff-Ringes herausgedreht. Hierfür und für andere geringfügige Verzerrungen des Moleküls (Tabelle 6) ist offensichtlich die Packung im Gitter verantwortlich. Die Bindungspartner um das Stickstoffatom N(1) bzw. N(1)' sind nahezu trigonal eben angeordnet. Der Winkel P—N(1)—N(2)' beträgt 120,8°, das Mittel aller drei Winkel unter Einschluss des Wasserstoffatoms, dessen Lage naturgemäss nicht so genau bestimmt werden kann, berechnet sich zu 119,5°. Die Orbitale an N(1) sind also praktisch reine sp^2 -Hybridorbitale. Das Stickstoffatom N(2) bzw. N(2)' besitzt demgegenüber mit seinen Bindungspartnern eine trigonal pyramidale Symmetrie. Die Pyramide ist allerdings stark abgeflacht. Die Winkel betragen im Mittel 115,0° gegenüber dem idealen Tetraederwinkel von 109,5° für reine sp^3 -Hybridisierung.

Die Unterschiede der Bindungsverhältnisse an N(1) und N(2) sind gross genug, um die auffällige Aufspaltung der NH-Valenzfrequenzen im Infrarotspektrum der kristallinen Verbindung zu erklären (Engelhardt, 1973). Wegen der starken Aufweitung der Winkel an den Stickstoff-Atomen können die Positionen der Wasserstoffatome H(10) und H(20) nicht mehr eindeutig als axial oder äquatorial klassifiziert werden. Während H(10) eine mittlere Lage ziemlich genau zwischen axial und äquatorial einnimmt, ist H(20) etwas in Richtung axiale Position verschoben. Der im Ring gelegene Winkel am Phosphor entspricht mit 107,2° fast genau dem Tetraederwinkel. Die Torsionswinkel

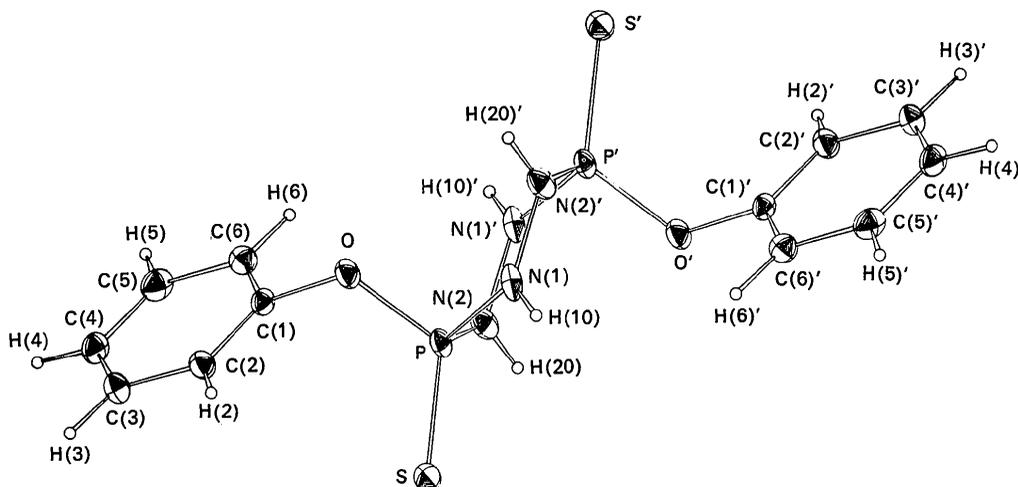


Fig. 1. Molekülgestalt und Numerierung der Atome. Gestrichelte Atome sind aus den Atomen der asymmetrischen Einheit durch das Symmetriezentrum des Moleküls erzeugt.

Tabelle 6. Gleichungen der besten Ebenen durch ausgewählte Sätze von Atomen und Abstände (Å) der Atome von der Ebene (Koordinaten I, J und K in Å in Richtung der orthogonalen Achsen a, b und c^*)

Ebene (1): C(1) bis C(6)				
$-0,8677I - 0,4622J + 0,1830K = 3,1182$				
Koordinaten des Ringschwerpunktes in Bruchteilen der Zellparameter: $x=0,2524$; $y=0,2691$; $z=0,7478$				
Abstände:	C(1)	0,0017	O	-0,0654
	C(2)	-0,0003	H(2)	-0,006
	C(3)	-0,0010	H(3)	-0,094
	C(4)	0,0009	H(4)	-0,072
	C(5)	0,0005	H(5)	-0,019
	C(6)	-0,0017	H(6)	-0,033
Ebene (2): O, P, S, O', P', S'				
$0,3238I + 0,7409J + 0,5883K = 10,2605$				
Abstände:	O	0,0044	S	0,0069
	P	0,0185		
	N(1)	1,3094	N(2)	-1,3598
Ebene (3): P, N(1), N(2), P', N(1)', N(2)'				
$-0,6178I - 0,2891J + 0,7313K = 13,6668$				
Koordinaten des Schwerpunktes der Atome in Bruchteilen der Zellparameter: $x=0,5$; $y=0$; $z=1$				
Abstände:	P	-0,1646		
	N(1)	0,1957	N(2)	0,1893

um die drei symmetrieunabhängigen Bindungen im Ring (man vergleiche Tabelle 7) zeigen mit Werten zwischen 40 und 50°, dass der Phosphor-Hydrazin-Ring im Vergleich zum Cyclohexan-Ring weniger stark gewellt ist. [Die Torsionswinkel in einer idealisierten Cyclohexan-Sesselkonformation würden sämtlich 60° betragen; im Experiment findet man allerdings auch hier etwas kleinere Winkel wegen der Wechselwirkung der axialen Wasserstoffatome (Eliel, 1966).]

(2) Bindungsabstände

Die P-N-Bindungsabstände sind mit 1,661(3) Å und 1,656(3) Å innerhalb der Standardabweichungen gleich.

Sie sind signifikant kürzer als in vergleichbaren Phosphor-Stickstoff-Vierringen, wo im Mittel P-N-Einfachbindungsabstände von 1,69 Å gefunden wurden (Bullen, Rutherford & Tucker, 1973; Bullen & Tucker, 1973). Während bei Vierringen mit einer nicht zu vernachlässigenden Abstossung zwischen nicht direkt gebundenen, im Ring gegenüberliegenden Atomen zu rechnen ist, fällt dieser Effekt bei grösseren Ringen nicht mehr ins Gewicht (Peterson & Wagner, 1973). Die P-N-Abstände in Sechs- und Achtringen sind den von uns gefundenen sehr ähnlich: $[-NH-P(O)(OH)]_4$ 1,661 Å, $[-(CH_3)N-P(O)(OCH_3)]_3$ 1,663 Å (Olthof, Migchelsen & Vos, 1965a; Ansell & Bullen, 1968). Eine Ausnahme bildet das Triamido-trimetaphosphat-Anion. Hier sind die P-N-Abstände mit 1,685 Å deutlich grösser (Olthof, Migchelsen & Vos, 1965b); dies ist offensichtlich auf den Abstossungseffekt der drei Anionenladungen zurückzuführen. Stark elektronenegative Substituenten am Phosphor verkürzen dagegen den P-N-Abstand, was aus einem Vergleich der P-N-Bindungsabstände von 1,67 Å im Vierring der halogensubstituierten Verbindung $[-(CH_3)N-P(S)(Cl)]_2$ (Weiss & Hartmann, 1966) mit den oben erwähnten mittleren Abständen in anderen Vierringen hervorgeht. Aus den kovalenten Radien nach Pauling (1960) und der Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner erhält man nach Schomaker & Stevenson (1941) einen P-N-Einfachbindungsabstand von 1,76 Å. Experimentell wurde ein ähnlicher Wert von 1,77 Å beim Mononatrium-monoamido-monophosphat gefunden, einer Verbindung, deren Anion als Zwitterion vorliegt. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff ist protoniert, und $p\pi \rightarrow d\pi$ -Bindungsanteile sind somit ausgeschlossen (Cruickshank, 1964). Ein Vergleich mit den von uns und anderen Autoren in ringförmigen Amido- und Hydrazido-Derivaten der Phosphorsäure gefundenen Werten weist auf solche Doppelbindungsanteile hin. Nach Pauling erhält man aus den gefundenen Abständen

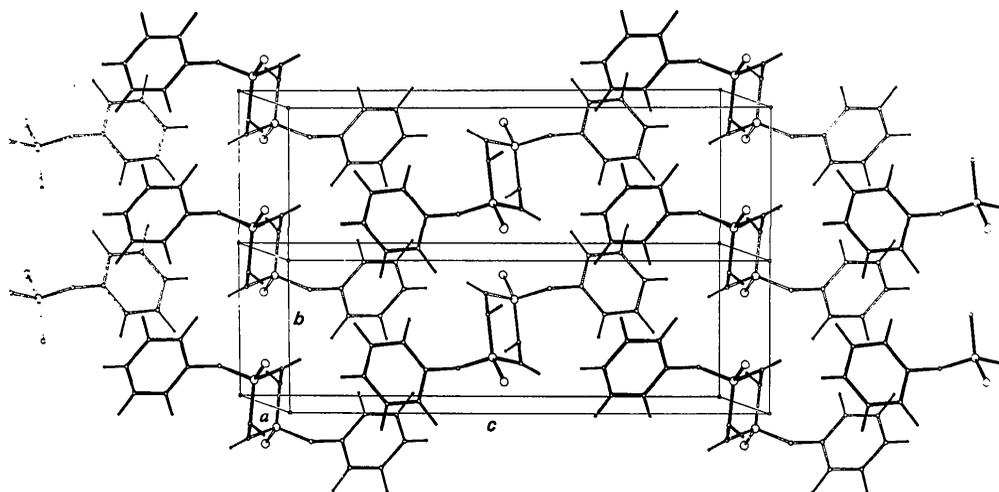


Fig. 2. Anordnung der Moleküle in Richtung der b - und c -Achse. Die Zeichenebene liegt nahezu parallel zur bc -Ebene; Verdrehung um Achse c um +5°.

den und dem aus der Shomaker-Stevenson-Formel berechneten Abstand eine Bindungsordnung von 1,5 (Pauling, 1960) (Tabelle 8). Derartige Bindungsverstärkungen durch $p\pi \rightarrow d\pi$ -Wechselwirkung zwischen Elementen der 1. Achterperiode und Phosphor findet man auch bei vielen anderen Verbindungen (Mitchell, 1969).

Tabelle 7. Torsionswinkel im Phosphor-Hydrazin-Ring und Winkel zwischen ausgewählten Ebenen des Moleküls (gestrichelte Atome sind solche aus der zur asymmetrischen Einheit zentrosymmetrischen Molekülhälfte mit den Koordinaten $1-x, -y, 2-z$)

Torsionswinkel:

N(1)'-N(2)-P-N(1)	41,9°
N(2)-P-N(1)-N(2)'	44,5
P-N(1)-N(2)-P'	47,9

Winkel zwischen Ebenen:

Ebene (S, P, O) gegen Ebene [N(1), P, N(2)]	88,7°
Ebene (2) gegen Ebene (3) (Definition siehe Tabelle 6)	89,1
Ebene (1) gegen Ebene [C(1), O, P]	82,0
Ebene (3) gegen Ebene [C(1), O, P]	90,0

Interessanterweise pflanzt sich der bindungsverkürzende Effekt bis auf die N-N-Bindung fort, und dies obwohl die Gruppierung P-N(1)-N(2)-P' nicht eben ist, sondern ein Torsionswinkel um die N-N-Bindung von 49° gefunden wird (Tabelle 7). Der N-N-Bindungsabstand ist um rund sechs Hundertstel Angström kürzer als die Summe der kovalenten Radien. Zum Vergleich betragen die N-N-Abstände im Hydrazin 1,453

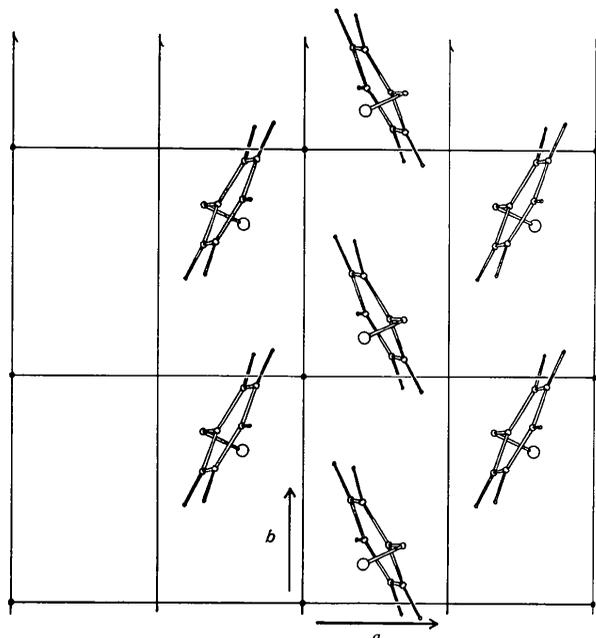


Fig. 3. Projektion eines Teils der C_6H_5-O-P -Gruppen auf eine Ebene parallel ab in $z = \frac{1}{2}$. Gezeichnet sind die Gruppen, bei denen die Schwerpunkte der Phenylgruppen angenähert in dieser Ebene liegen. Die zweizähligen Schraubenachsen in Richtung der b -Achse sind durch Halbpfleile gekennzeichnet.

Tabelle 8. Vergleich der gefundenen Bindungsabstände mit kovalenten Einfachbindungsabständen und Bindungsgrade nach Pauling (1960) (letzte aus Spalte 2 und 4 berechnet)

Bindung	Experimenteller Abstand (Å)	Kovalenter Einfachbindungsabstand nach Pauling (1960)	Einfachbindungsabstand korrigiert nach Schomaker & Stevenson (1941)	Bindungsgrad
P-N(1)	1,656	1,84	1,76	1,5
N(1)-N(2)	1,422	1,48	-	1,3
P-S	1,905	2,14	2,10	2,1
P-O	1,597	1,84	1,71	1,6
O-C(1)	1,412	1,51	1,42	1,0
Phenylring				
C-C	1,381	1,544	-	1,88

Å (Yamaguchi, Ichishima, Shimanouchi & Mizushima, 1959) und im Tetrafluorhydrazin 1,489 Å (Cardillo & Bauer, 1969). Bei der von uns gefundenen Bindungsverkürzung dürfte es sich um eine Auswirkung des sp^2 -Hybridisierungszustandes insbesondere am Stickstoffatom N(1), teilweise aber auch an N(2) handeln und nicht um direkte π -Bindungseffekte zwischen den Stickstoffatomen. So wurde vergleichsweise auch im Tetrakis(trifluormethyl)hydrazin, das am Stickstoff Bindungswinkel von 119° besitzt, eine N-N-Bindungslänge von 1,40 Å gefunden (Bartell & Higginbotham, 1965), ein Wert, der innerhalb der angegebenen Fehlergrenze von 0,02 Å mit dem von uns erhaltenen übereinstimmt. Vergleichbar kurze N-N-Bindungsabstände wurden auch in Metall-Chelatkomplexen der Hydrazido-Kohlensäure gefunden, wo der Ligand Teil eines Fünfringes ist und ein Stickstoffatom eben trigonale Umgebung, das andere eine pyramidale Umgebung besitzt (Braibanti, Dallavalle, Pellinghelli & Leporati, 1968). A. Braibanti und Mitarbeiter nehmen an, dass durch die 'Einebnung' die im Hydrazin normalerweise vorhandene Abstossung der freien Elektronenpaare am Stickstoff verringert wird.

Nahezu ähnlich kurze Abstände wurden zwar auch beim Hydraziniumkation $N_2H_5^+$ gefunden: $1,432 \pm 0,007$ Å im Hydraziniumsalz des 5-Aminotetrazols (Bryden, 1958); $1,435 \pm 0,023$ Å im Hydraziniumsalz eines Nickelchelatkompleses (Braibanti, Lanfredi & Tiripicchio, 1967). Ältere Angaben schwanken zwischen 1,40 bzw. 1,42 Å für das zweifach protonierte Kation $N_2H_6^{2+}$ und 1,45 Å für das $N_2H_5^+$ im Hydraziniumchlorid (Kronberg & Harker, 1942; Nitta, Sakurai & Tomiie, 1951; Donohue & Lipscomb, 1947; Sakurai & Tomiie, 1952). Die Standardabweichungen dürften hier jedoch bis zu $ca. \pm 0,04$ Å betragen, sodass die Werte für einen Vergleich nicht herangezogen werden können. Da die positive Überschussladung in Molekülkationen zu einer Kontraktion der Elektronenhüllen der beteiligten Atome führt und den Kovalenzradius (hier des Stickstoffs) damit verkleinert,

sind Hydraziniumkationen für einen Vergleich mit neutralen Molekülen wenig geeignet. Der sehr kurze N–N-Abstand in einer kürzlich untersuchten Komplexverbindung von $1,37 \pm 0,02 \text{ \AA}$ in der nahezu linearen Gruppierung W–N–N im Kation $\{W(NNH_2)Cl[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2\}^+$ stellt wohl einen Sonderfall dar (Heath, Mason & Thomas, 1974). Ein noch stärkerer *s*-Anteil in der Hybridisierung des an das Wolframatom gebundenen Stickstoffs (nahezu *sp*) könnte hier allenfalls zur Interpretation der starken Bindungsverkürzung herangezogen werden. Der andererseits beim Tetrafluorhydrazin gefundene sehr lange N–N-Bindungsabstand von $1,489 \pm 0,007 \text{ \AA}$ liegt bei einem Molekül vor, bei dem die Winkel an den Stickstoffatomen im Mittel deutlich kleiner sind als der Tetraederwinkel (Cardillo & Bauer, 1969).

Aus den weiteren in Tabelle 8 angegebenen, nach Pauling berechneten Bindungsordnungen geht hervor, dass es sich bei der P–S-Bindung um eine normale Doppelbindung eines endständigen Schwefelatoms zum Phosphor handelt. Zwischen Phosphor und Sauerstoff der Phenoxy-Gruppe sind wieder deutlich Doppelbindungsanteile anzutreffen, während die Bindung zwischen Sauerstoff und Phenylring nicht verkürzt ist. Dies hängt sicherlich damit zusammen, dass aufgrund der Packung in der Elementarzelle die Ebene der Phenylgruppe nahezu senkrecht auf der Ebene der Atome C(1), O und P steht, wodurch eine Wechselwirkung zwischen dem P_z -Orbital des sp^2 -hybridisierten Sauerstoffatoms und dem π -Elektronensystem des Ringes ausgeschlossen ist.

(3) Intermolekulare Abstände und Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle

Fig. 2 zeigt die Packung der Moleküle in der Elementarzelle. Die grösste Ausdehnung der Moleküle weist in Richtung der langen *c*-Achse. Es sind deutlich zwei Bereiche zu unterscheiden, die in jeder Elementarzelle je zweimal vorkommen. In dem einen befinden sich die Phosphor-Hydrazin-Ringe (Schwerpunkte in $z=0$ und in $z=\frac{1}{2}$), im anderen die Phenylgruppen (Schwerpunkte in $z=\frac{1}{4}$ und in $z=\frac{3}{4}$). Die Stapelung erfolgt jeweils in Richtung der *a*- und *b*-Achse. Besonders auffällig ist dies im Bereich der Phenylgruppen. Hier findet eine Verzahnung der über die Gleitspiegelung verbundenen Moleküle statt. Die Anordnung der Phenylgruppen, die offensichtlich den Aufbau des Gitters bestimmt, wird besonders deutlich in einem Schnitt durch die Elementarzelle parallel zur *ab*-Ebene in $z=\frac{3}{4}$ (bzw. $z=\frac{1}{4}$) (Fig. 3). Durch die zweizähligen Schraubachsen der Elementarzelle verknüpft, bilden die Phenylringe eine 'pseudo-hexagonale' Schicht. Die einzelnen Ringe liegen so dachziegelartig, einmal nach rechts, einmal nach links abfallend übereinander, dass sich eine optimale Raumausnutzung ergibt. Die Kontaktabstände zwischen Phenylprotonen und den Kohlenstoffatomen des nächstgelegenen Phenylrings betragen im Mittel rund $3,05 \text{ \AA}$. Derselbe Wert ergibt sich, wenn man nach Pauling einen van der Waals-Radius

für Wasserstoff von $1,2 \text{ \AA}$ annimmt und hierzu einen Kontaktabstand des Phenylringes senkrecht zur Ebene der Kohlenstoffatome von $1,85 \text{ \AA}$ addiert. Im Bereich der Phosphor-Hydrazin-Ringe scheint die Packung weniger dicht zu sein. Relativ kurz ist der intermolekulare Abstand zwischen Phosphor und N(1) in Richtung der *b*-Achse mit $3,662 \text{ \AA}$. Der entsprechende Abstand zwischen Schwefel und N(2) ist mit $3,760 \text{ \AA}$ schon deutlich grösser (Fig. 2).

Für die Berechnungen an der CD Cyber 7214 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der FU Berlin und an der Telefunken TR 440 des Grossrechenzentrums für die Wissenschaft Berlin wurden neben den Programmen des Systems X-RAY 72 (Stewart, 1972) die Programme *ABSCOR* (Burnham, 1966), *ORTEP* (Johnson, 1965) und eigene Programme verwendet.

Den Herren Professor Dr G. Ruban, Dipl. Chem. H. J. Hecht und Dr P. Luger vom Institut für Kristallographie der FU Berlin gilt unser Dank für die Bereitstellung von Messzeit am Diffraktometer des Instituts für Kristallographie und für die freundliche Überlassung einiger Rechenprogramme. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- ANSELL, G. B. & BULLEN, G. J. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, s. 3026–3036.
- AUTENRIETH, W. & BÖLLI, E. (1925). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 2144–2150.
- AUTENRIETH, W. & MEYER, W. (1925). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 848–851.
- BARTELL, L. S. & HIGGINBOTHAM, H. K. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1346–1350.
- BRAIBANTI, A., DALLAVALLE, F., PELLINGHELLI, M. A. & LEPORATI, E. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1430–1433.
- BRAIBANTI, A., LANFREDI, A. M. M. & TIRIPICCHIO, A. (1967). *Z. Kristallogr.* **124**, 335–351.
- BRYDEN, J. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 31–37.
- BULLEN, G. J., RUTHERFORD, J. S. & TUCKER, P. A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1439–1445.
- BULLEN, G. J. & TUCKER, P. A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2878–2884.
- BURNHAM, C. W. (1966). *Amer. Min.* **51**, 159–164.
- CARDILLO, M. C. & BAUER, S. H. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 2086–2092.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 671–672.
- DONOHUE, J. & LIPSCOMB, W. N. (1947). *J. Chem. Phys.* **15**, 115–119.
- ELIEL, E. L. (1966). *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*. Weinheim: Verlag Chemie.
- ENGELHARDT, U. (1969a). *Z. Naturforsch.* **24 b**, 254–256.
- ENGELHARDT, U. (1969b). *Z. Naturforsch.* **24 b**, 1486–1487.
- ENGELHARDT, U. (1970). Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin.
- ENGELHARDT, U. (1973). *Z. Naturforsch.* **28b**, 357–359.
- FLINT, C. D., IBRAHIM, E. H. M., SHAW, R. A., SMITH, B. C. & THAKUR, C. P. (1969). *Tetrahedron Lett.* S. 3061–3062.

- HEATH, G. A., MASON, R. & THOMAS, K. M. (1974). *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 259–260.
- IBRAHIM, E. H. M., SHAW, R. A., SMITH, B. C., THAKUR, C. P., WOODS, M., BULLEN, G. J., RUTHERFORD, J. S., TUCKER, P. A., CAMERON, T. S., HOWLETT, K. D. & PROUT, C. K. (1971). *Phosphorus*, **1**, 153–155.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S. 213. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). Oak Ridge National Laboratory. Report ORNL 3794, Revised.
- JÜRGENS, G. (1973). Diplomarbeit, Freie Universität Berlin.
- KRONBERG, W. L. & HARKER, D. (1942). *J. Chem. Phys.* **10**, 309–317.
- MITCHELL, K. A. R. (1969). *Chem. Rev.* **69**, 157–178.
- NITTA, I., SAKURAI, K. & TOMIIE, Y. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 289–293.
- OLTHOF, R., MIGCHELSEN, T. & VOS, A. (1965a). *Acta Cryst.* **19**, 596–603.
- OLTHOF, R., MIGCHELSEN, T. & VOS, A. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 603–610.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PETERSON, M. B. & WAGNER, A. J. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 106–111.
- SAKURAI, K. & TOMIIE, Y. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 293–294.
- SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37–40.
- STEWART, J. M. (1972). The X-RAY System, version of June 1972. Technical Report TR 192, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- TOLKMITH, H. & BRITTON, E. C. (1959). *J. Org. Chem.* **24**, 705–708.
- WEISS, J. & HARTMANN, C. (1966). *Z. Naturforsch.* **21b**, 891–892.
- YAMAGUCHI, A., ICHISHIMA, I., SHIMANOCHI, T. & MIZUSHIMA, S. (1959). *J. Chem. Phys.* **31**, 843.

Acta Cryst. (1975). B31, 2105

Haycockite, $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$: a Superstructure in the Chalcopyrite Series

BY J. F. ROWLAND AND S. R. HALL

Mineral Science Laboratories, CANMET, Department of Energy, Mines and Resources, 555 Booth Street, Ottawa, Canada, K1A 0G1

(Received 18 November 1974; accepted 24 February 1975)

Haycockite, $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, is a mineral closely related to chalcopyrite CuFeS_2 , talnakhite, $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ and mooihoekite $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$. A single crystal of haycockite from the Lydenburg District, Transvaal, South Africa was studied with three-dimensional X-ray diffraction techniques. The crystal cell is orthorhombic, $a = 10.705$ (5), $b = 10.734$ (5), $c = 31.630$ (15) Å with the possible space groups $P222$, $P222_1$, $P2_12_12_1$, $P2_12_12_1$. Haycockite exhibits a strong tendency to twin in the plane (103). This twinning, and the superlattice nature of the structure, restricted the measurement of diffraction data and limited structural resolution of the analysis. The atomic arrangement was determined primarily in terms of the subcell ordering.

Introduction

Haycockite was identified as a distinct mineral, closely related to chalcopyrite CuFeS_2 , by Cabri & Hall (1972). Previous structural studies of talnakhite $\text{Cu}_8\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (Hall & Gabe, 1972) and mooihoekite $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (Hall & Rowland, 1973) showed these minerals to have a similar chalcopyrite-like arrangement of metals and sulphurs, but to differ in the ordering of interstitial metal atoms. From the outset, the structural study of haycockite represented a considerably more difficult problem than that posed by either talnakhite or mooihoekite. First, haycockite has been found only as fine-grained lamellae and most are microcrystalline (Cabri & Hall, 1972). In contrast to mooihoekite, however, it has not been possible to synthesize haycockite (Cabri, 1973). Second, all the haycockite fragments examined exhibited substantial integral-twinning and this severely

complicates data collection. Third, the intensity data of haycockite are dominated by two subcells, the smaller being a sphalerite-like pseudo-cubic subcell ($a \approx 5.3$ Å), and the larger a pseudo-tetragonal subcell ($a \approx 5.3$, $c \approx 16$ Å). These subcells, coupled with the small crystal size, result in an extremely high proportion of very weak reflexions. Another problem associated with the superlattice nature of the haycockite structure was the uncertainty of the systematic absences in diffraction data used to identify the space-group symmetry. And last, the large number of independent atomic sites in the haycockite cell posed severe computational constraints in the refinement of these parameters which, coupled with a low data-to-parameter ratio, diminishes the validity of the least-squares process.

The conclusions drawn from this investigation, therefore, must be made in the light of all these factors.