

the kind which occur in either the structure of adenine hydrochloride (Cochran, 1951), or guanine hydrochloride (Broomhead, 1951). This may be attributed to the difficulty of bringing together the positively charged purine rings so as to form such inter-molecular hydrogen bonds, or to the fact that access to the only remaining acceptor atom N(3) is in some measure hindered by the presence of the 9-methyl group.

The observation that the protonation of the 9-methyladenine molecule occurs on N(1) and N(7) lends support to the structure proposed by Rich, Davies, Crick, and Watson for polyadenylic acid (Rich *et al.*, 1961). The hydrogen bond scheme proposed by these authors involves pairs of bonds between the 6-amino group and N(7). It is observed that at low pH the degree of orientation in the structure is greatly reduced and this finds a logical explanation in the observation that this corresponds to the breakdown of the hydrogen bond system subsequent to the addition of a proton to N(7).

The adenine molecules themselves are planar. The equation describing the molecular plane (Blow, 1960) is

$$0.2598X + 0.6713Y + 0.6945Z - 5.3613 = 0.$$

The average deviation from this plane is 0.07 Å and

the maximum deviation is 0.15 Å. The perpendicular distance between molecules of 9-methyladenine is 3.27 Å.

Many of the calculations involved in this analysis were performed at the M.I.T. Computation Centre with the help of their IBM 709 data processing machinery. The work was supported by grants from the National Cancer Institute of the U.S. Public Health Service and the American Cancer Society. One of us (R. F. B.) was in receipt of a U.S. Public Health Service Postdoctoral Fellowship.

References

- BLOW, D. M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 168.
 BROOMHEAD, J. M. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 92.
 BRYAN, R. F. & TOMITA, K. (1961). *Nature, Lond.* **192**, 812.
 BRYAN, R. F. & TOMITA, K. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1174.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). A Crystallographic Least Squares Refinement Program for the IBM 704.
 COCHRAN, W. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 81.
 RICH, A., DAVIES, D. R., CRICK, F. H. C. & WATSON, D. J. (1961). *J. Mol. Biol.* **3**, 71.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1962). **15**, 1182

Additionsverbindungen des Schwefels. Beiträge zur Chemie des Schwefels, 55. VON F. FEHÉR, D. HIRSCHFELD und K.-H. LINKE, *Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Deutschland*

(Eingegangen am 29. Mai 1962)

Im Rahmen der am hiesigen Institut durchgeführten Arbeiten über Schwefel und seine Verbindungen wurden die Untersuchungen der erstmals von Auger (1908), Demassieux (1909) sowie Rheinboldt (1929, 1924) und Schneider (1928) beschriebenen Additionsverbindungen des Schwefels mit anorganischen bzw. organischen Jodiden wieder aufgenommen. Es handelt sich dabei um Verbindungen des allgemeinen Typus $RJ_n \cdot nS_8$ (z.B. $AsJ_3 \cdot 3S_8$, $CHJ_3 \cdot 3S_8$, $C_2J_4 \cdot 4S_8$).

Bei Versuchen, weitere Additionsverbindungen aufzufinden — die Additionsfähigkeit ist auf sehr wenige Jodide beschränkt — gelang es uns, die Verbindung $P_2J_4 \cdot 4S_8$ aus P_2J_4 und Schwefel analog den obigen Verbindungen darzustellen. Sie kristallisiert in gut ausgebildeten Prismen, Fp. 66–68 °C., und ist an der Luft sehr unbeständig. (S:ber. 64,29%, gef. 64,58%; J:ber. 31,82%, gef. 32,01%; P:ber. 3,89%, gef. 3,69%).

Während in den oben angegebenen Arbeiten bereits gezeigt wurde, dass einerseits die Additionsfähigkeit für Schwefel verloren geht, wenn Jod teilweise durch andere Substituenten ersetzt wird, ergaben unsere Unter-

suchungen, dass andererseits auch der S_8 -Ring nicht durch andere, ihm sehr ähnliche Ringsysteme ersetzt werden kann. So konnten bei Verwendung von S_7NH , S_4N_4 und $S_4(NH)_4$ unter analogen Reaktionsbedingungen die entsprechenden Additionsverbindungen nicht aufgefunden werden.

Die IR-Spektren von $CHJ_3 \cdot 3S_8$, $AsJ_3 \cdot 3S_8$ und $C_2J_4 \cdot 4S_8$ zeigten im Bereich von 2–24 μ ausser den Banden der einzelnen Komponenten keine zusätzlichen Absorptionen oder Bandenverschiebungen. Auch raman-spektroskopische Untersuchungen (Erregerlinie Hg_c) zeigten keine Veränderungen der Spektren der Additionsverbindungen gegenüber denen der entsprechenden Ausgangsprodukte.

Aufgrund von Debye-Scherrer-, Drehkristall-, Goniometer- und Retigraphenaufnahmen konnten die von Hertel (1931) und West (1937) ermittelten kristallographischen Daten für das $CHJ_3 \cdot 3S_8$ bestätigt werden. Von uns mit dem Zählrohrgoniometer durchgeführte Intensitätsmessungen und anschließende Berechnungen nach der 'Trial and Error'-Methode ergaben für den

Abstand Kohlenstoff-Schwefel 4,1 Å. Bei dieser Berechnung wurde die von Hertel (1931) vorgeschlagene Atomordnung und die von West (1937) für wahrscheinlich gehaltene Raumgruppe C_{3v}^5-R3m zugrunde gelegt. Der Wert weist auf eine starke Annäherung des S_8 -Ringes an das Jodatome hin, wenn vorausgesetzt wird, dass in dieser Additionsverbindung die Abstände im Jodoformmolekül selbst nicht wesentlich verändert werden. Diese Annäherung lässt auf starke Bindungskräfte zwischen dem Jodatome und dem gesamten S_8 -Ring schliessen.

Aufgrund unserer Intensitätsmessungen sind die er-

forderlichen Berechnungen zur genauen Festlegung der Atomlagen im Gange.

Literatur

- AUGER, V. (1908). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **146**, 477.
 DEMASSEUX (1909). *Bull. Soc. franç. Minér.* **32**, 387.
 HERTEL, E. (1931). *Z. phys. Chem. B*, **15**, 51.
 RHEINBOLDT, H. & SCHNEIDER, K. (1929). *J. prakt. Chem.*, **120**, 238.
 RHEINBOLDT, H. (1924). Habilitationsschrift Bonn.
 SCHNEIDER, K. (1928). Dissertation Bonn.
 WEST, C. D. (1937). *Z. Kristallogr.* **96**, 460.

Acta Cryst. (1962). **15**, 1183

A geometrical relationship between UC_2 (tetragonal) and U_2C_3 (cubic). By E. GILLAM, *The General Electric Company Limited, Central Research Laboratories, Hirst Research Centre, Wembley, England*

(Received 12 January 1962 and in revised form 29 March 1962)

Geometrical relationships between the structures of the phases involved in martensitic transformations have led to the phenomenological theories of Wechsler, Lieberman & Read (1953), Bowles & Mackenzie (1954) and Bilby & Frank (1960). These theories make use of a homogeneous shear on one plane to derive the lattice of the transformed phase from the parent phase, but such a shear does not carry the atoms to their final positions in the martensitic structure, and a further heterogeneous strain is included to make the fit. Chang (1961) has discussed the diffusionless transformation from UC_2 (cubic) to UC_2 (tetragonal) in terms of these theories, and the bearing that this has on the problem of the miscibility of UC and UC_2 .

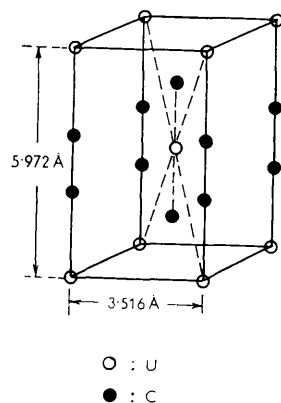


Fig. 1. UC_2 body centred tetragonal.

In certain circumstances it may be permissible to view diffusion-controlled transformations in an analogous way, as Bowles & Barrett (1952) have suggested. The framework of heavy atoms undergoes a deformation comparable to that in diffusionless transformations, and the light atoms diffuse to new positions relative to it.

The uranium-carbon system provides an example of such a transformation. Consider the relationship between tetragonal UC_2 (b.c.t.) and U_2C_3 (b.c.c.). Tetragonal UC_2 (Fig. 1) has two uranium atoms and four of carbon in a

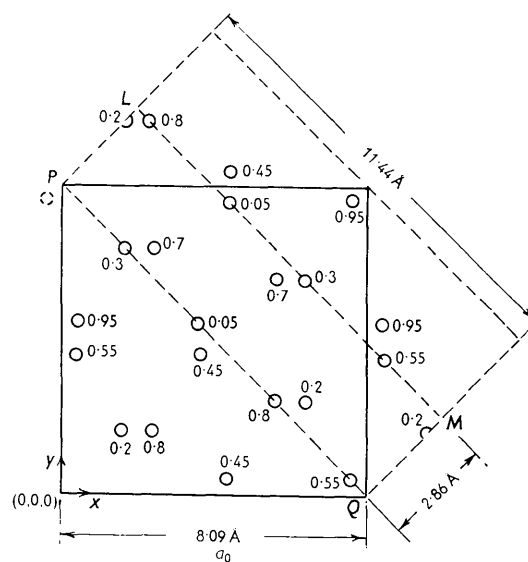


Fig. 2. Uranium atoms in the U_2C_3 cubic cell. Numbers refer to the Z axis coordinates, perpendicular to plane of paper, in fractions of a_0 .

unit cell (Litz, Garrett & Croxton, 1948); Wilson (1960) gives $a = 3.516$ Å, $c = 5.972$ Å at room temperature. The U_2C_3 phase has a much larger unit cell (Fig. 2) containing sixteen uranium atoms and twenty-four of carbon (Mallett, Gerds & Vaughan, 1951), with $a = 8.09$ Å (Wilson, 1960), and it seems to be quite complex and distinct from the UC_2 phase. Nevertheless this structure can be related to the simpler tetragonal one if the latter is given a homogeneous shear and a slight adjustment of the uranium atoms in which each moves by the same amount, namely about 0.7 Å. In the description which follows, only the positions of the uranium atoms are considered. These are the atoms which determine the framework of the two structures, the carbon atoms diffusing during the transformation to new positions and forming the stoichiometric relationship.