

*Acta Cryst.* (1962). **15**, 420

**Über die Kristallstrukturen des Kalium- und Rubidiumphosphids,  $KPH_2$  und  $RbPH_2$ .** Von GÜNTER BERGERHOFF und ERNST SCHULTZE-RHONHOF, *Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Deutschland*

(Eingegangen am 13. November 1961)

$KPH_2$  entsteht bekanntlich durch Einleiten von  $PH_3$  in eine Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak.  $RbPH_2$  lässt sich völlig analog herstellen. Zur Züchtung von Einkristallen liess sich die Beobachtung nützen, dass beide Verbindungen sehr leicht in Dimethylformamid löslich sind. Die extrem luftempfindlichen Lösungen, deren Eigenschaften Gegenstand laufender Untersuchungen sind, wurden im Vakuum eingedunstet und lieferten bis zu 0,5 mm. grosse Einkristalle. Weissenberg-, Präzessions- und Pulveraufnahmen zeigten monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} &KPH_2 \\ &a = 7,952, \quad b = 4,450, \quad c = 5,275 \text{ \AA}, \quad \beta = 120,5^\circ, \quad d = 1,488. \\ &RbPH_2 \\ &a = 8,419, \quad b = 4,746, \quad c = 5,513 \text{ \AA}, \quad \beta = 122,0^\circ, \quad d = 2,10. \end{aligned}$$

Alle untersuchten Kristalle waren Zwillinge mit der Zwillingsenebene (101). Die pyknometrisch zu  $d^{25} = 1,435 \text{ g.cm.}^{-3}$  für  $KPH_2$  bestimmte Dichte führt auf 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Auslöschungen der Raumgruppe  $C_{2h}^3-C2/m$  sind erfüllt, bei  $KPH_2$  gilt noch zusätzlich:  $h+l=2n$ . Weil  $K^+$  und  $P^{3-}$  praktisch gleiche Atomformfaktoren haben, führte diese Beobachtung auf die Besetzung der Punktlagen:

$$\begin{aligned} &K \text{ bzw. } Rb \text{ in } (a) \quad 0, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \\ &P \text{ in } (d) \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Mit diesen Koordinaten und einem Temperaturfaktor von

$B=3,0$  errechnet sich für  $F(hk\bar{h})$  und  $F(\bar{h}kh+2)$  des  $KPH_2$  ein  $R$ -Wert von 6%. Die Struktur stellt damit ein Steinsalzgitter dar, das in Richtung einer der Raumdiagonalen pseudorhomboedrisch verzerrt ist; senkrecht zu dieser Raumdiagonalen bleiben die abwechselnden Kationen- und Anionenschichten  $K^+$  bzw.  $Rb^+$  und  $PH_2^-$  des Steinsalztyps erhalten, die hier aus  $K^+$  bzw.  $Rb^+$  und  $PH_2^-$  bestehen. Die Ursache dafür dürfte in der Stellung der  $PH_2^-$ -Gruppe zu suchen sein, die sich jedoch nicht eindeutig festlegen liess. Eine Lokalisierung der H-Atome macht u. U. eine Erniedrigung der Symmetrie nötig. Aus dem Abstand  $K-PH_2$  bzw.  $Rb-PH_2$  errechnet sich ein Ionenradius von 2,12 bzw. 2,13 Å für das  $PH_2^-$ -Ion. Die Pseudorhomboeder haben die Abmessungen:

$$\begin{aligned} &KPH_2 \\ &a = b = 6,90, \quad c = 6,95 \text{ \AA}, \quad \alpha = \beta = 82,1^\circ, \quad \gamma = 80,3^\circ, \\ &RbPH_2 \\ &a = b = 7,22, \quad c = 7,27 \text{ \AA}, \quad \alpha = \beta = 83,6^\circ, \quad \gamma = 81,3^\circ. \end{aligned}$$

Die Abweichungen von der trigonalen Symmetrie liegen ausserhalb der Fehlergrenzen. Im Gegensatz zu den Strukturen der ähnlichen Amide (Juza, 1959) konnten zwischen Zimmertemperatur und  $100^\circ$  bei  $KPH_2$  keine anderen Modifikationen gefunden werden.

#### Reference

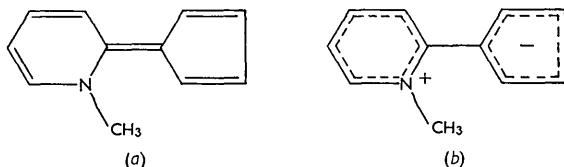
JUZA, R. & MEHNE, A. (1959). *Z. anorg. Chem.* **299**, 33.

*Acta Cryst.* (1962). **15**, 420

**The unit cell and space group of a nitrogen analog of sesquifulvalene.** By AIMERY CARON and JERRY DONOHUE, *Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles 7, California, U.S.A.*

(Received 19 October 1961)

The compound 1-methyl-2-cyclopentadienylidene-1,2-dihydropyridine (I) was first synthesized by Berson, Evleth & Hamlet (1960). There is interest in the relation



of this substance to the unknown hydrocarbon sesquifulvalene, as well as in the possibility of non-benzenoid aromatic character, as shown by structure *Ib*. The substance is dimorphic. A crystal of modification *B* (m.p.  $74.5-75^\circ\text{C}$ .), kindly supplied by Mr Evleth, was examined with oscillation and Weissenberg photographs ( $\text{Cu } K\alpha$ ), and found to be trigonal with  $a = 22.10 \pm 0.08$

and  $c = 9.32 \pm 0.05 \text{ \AA}$ . The Laue symmetry was  $C_{3i}-\bar{3}$ , and reflections having  $h-k+l \neq 3n$  were absent. There are thus two possible space groups,  $C_{3i}^2-R\bar{3}$  and  $C_{3i}^2-R\bar{3}$ . The lattice constants for the rhombohedral unit cell are  $a = 13.13 \text{ \AA}$  and  $\alpha = 114^\circ 36'$ . The observed density is  $1.15 \text{ g.cm.}^{-3}$ , that calculated on the basis of  $Z$  (hexagonal) = 18 is  $1.19 \text{ g.cm.}^{-3}$ . No test for pyroelectricity was made, but if the correct space group is  $R\bar{3}$ , there are two molecules in the asymmetric unit, as opposed to one in the case of  $R\bar{3}$ . Both possibilities are complicated, and no further work is contemplated on this structure.

This study was supported by a grant from U.S. Army Research Office - Durham.

#### Reference

BERSON, J. A., EVLETH, E. M. & HAMLET, Z. (1960). *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 3793.