

# (CuI)<sub>2</sub>P<sub>14</sub>: ein neues Phosphorpolymer in einer Kupferhalogenid-Matrix

(CuI)<sub>2</sub>P<sub>14</sub>: a Novel Phosphorus Polymer in a Copper Halide Matrix

Arno Pfitzner\*, Eva Freudenthaler

Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule Siegen, D-57068 Siegen

Z. Naturforsch. **52 b**, 199–202 (1997); eingegangen am 11. September 1996

Phosphorus, Copper Compounds, Crystal Structure

(CuI)<sub>2</sub>P<sub>14</sub> is a new adduct of copper iodide to a neutral phosphorus polymer. It is obtained by reaction of CuI and P<sub>red</sub> at 400 °C. The compound crystallizes monoclinically, space group P2<sub>1</sub>/c (No. 14),  $a = 9.919(2)$ ,  $b = 9.718(2)$ ,  $c = 16.478(3)$  Å,  $\beta = 105.71(1)^\circ$ ,  $V = 1529.0(7)$  Å<sup>3</sup>, with Z = 4. The crystal structure was refined to R1 = 0.029 for 2680 reflections and 173 parameters. It contains a new polymeric phosphorus allotrope with the translational unit P<sub>14</sub><sup>±0</sup> consisting of experimentally unknown [P12] groups which are linked by [P2] fragments. The phosphorus rods consist of five- and six-membered rings, and are coordinated only by copper atoms.

## Einleitung

Die Addukte von Kupfer(I)-halogeniden an neutrale Elementfragmente der 15. und 16. Gruppe ermöglichen den Zugang zu neuen homo- und heteronuklearen Polymeren dieser Elemente. So sind zwei verschiedene, formal neutrale Phosphorpolymere, beide aufgebaut aus einer P<sub>12</sub><sup>±0</sup>-Einheit in Cu<sub>2</sub>P<sub>3</sub>I<sub>2</sub> ( $\equiv$  (CuI)<sub>8</sub>P<sub>12</sub>) [1] bzw. in (CuI)<sub>3</sub>P<sub>12</sub> [2], sowie neutrale, schraubenförmige  ${}^1_{\infty}[\text{Se}^{\pm 0}]$ -,  ${}^1_{\infty}[\text{Te}^{\pm 0}]$ -,  ${}^1_{\infty}[\text{SeTe}^{\pm 0}]$ - und  ${}^1_{\infty}[\text{STe}^{\pm 0}]$ -Ketten in Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung CuXYTe (X = Halogenid, Y = S, Se, Te) bekannt [3–6]. Dabei kommen dem Kupferhalogenid verschiedene Funktionen zu. Es ermöglicht eine dreidimensionale Packung dieser neutralen Fragmente im Festkörper und stabilisiert sie zusätzlich durch Koordination von Cu<sup>+</sup> an die freien Elektronenpaare der Phosphoratome. Daneben scheint auch eine katalytische Wirkung des Kupferhalogenids beim Aufbau dieser Polymere eine Rolle zu spielen.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Synthese neuer Cu<sup>1</sup>-Ionenleiter konnten wir zeigen, daß die Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit neutralen Phosphorsträngen beachtliche Ionenleitfähigkeiten aufweisen [1, 7, 8]. Hier berichten wir über (CuI)<sub>2</sub>P<sub>14</sub>, in dem ein neues Phosphorallotrop, basierend auf [P<sub>14</sub><sup>±0</sup>], vorliegt.

## Experimentelles

### Synthese

(CuI)<sub>2</sub>P<sub>14</sub> kann in einkristalliner Form durch Umsetzung von Kupferiodid mit rotem Phosphor im Verhältnis CuI : P<sub>rot</sub> ≥ 1 : 7 in evakuierten Quarzampullen bei 400 °C dargestellt werden. Phasenreine Proben erhält man nach Röntgenpulveruntersuchungen (SIEMENS D5000, Cu-K $\alpha_1$ ) jedoch auch bei stöchiometrischer Umsetzung nicht. Nebenprodukte (CuI : P = 1 : 7) sind (CuI)<sub>3</sub>P<sub>12</sub> [2] sowie eine weitere, bisher nicht charakterisierte ternäre Phase. Bei Verwendung von Phosphor im Überschuß wird außerdem das Auftreten von Hittorf'schem Phosphor beobachtet.

### Einkristallstrukturanalyse

Die Reflexintensitäten eines zur Strukturanalyse geeigneten Einkristalls von (CuI)<sub>2</sub>P<sub>14</sub> wurden auf einem ENRAF-NONIUS CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å) vermessen. Anhand der systematischen Auslöschungen konnte die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14) bestimmt werden. Kristallographische Daten und Details zur Datensammlung sind in Tab. I aufgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (NRCVAX, [9]), zur Verfeinerung der Kristallstruktur wurde das Programm SHELXL-93 [10] verwendet. Die Verfeinerung an F<sup>2</sup> für 173 Parameter konvergierte bei einem Gütefaktor R1 (I > 2 $\sigma_1$ ) = 0.021 bzw. wR2 (alle Reflexe) = 0.045. Für das Atom Cu2 wurde eine sehr ausgeprägte Anisotropie beobachtet, die durch die Einführung einer Splitposition für dieses Atom (Cu2a, Cu2b) besser beschrieben werden konnte. Die letztendlich erhaltenen Lageparameter und Werte für U<sub>eq</sub> sind in Tab. II aufgelistet.

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Pfitzner.



Tab. I. Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ \*.

Verbindung	$(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	814.46
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.10 × 0.15 × 0.26
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten (Å)	$a = 9.919(2)$
aus Pulverdaten	$b = 9.718(1)$
	$c = 16.478(3)$
	$\beta = 105.71(1)$
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	$V = 1529.0(7)$
$d_{\text{r}\ddot{\text{o}}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	3.539
lin. Absorptionskoeffizient	82.56
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm <sup>-1</sup> )	
Diffraktometer	CAD4 Graphit-monochromator, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å
Scanart	Szintillationszähler
Meßtemperatur (°C)	$\omega$ -Scan
Meßbereich (°)	25
Datenbereich	$2 \leq 2\Theta \leq 50$ $0 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 11,$ $-19 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	2844
davon symmetrieeunabhängig	2680
$R_{\text{int}}$	0.026
Verfeinerte Parameter	173
$R$ (alle Reflexe) <sup>a</sup>	0.029
wR2 (alle Reflexe) <sup>a</sup>	0.045
GooF <sup>a</sup>	1.062
Extinktionskoeffizient	0.00048(6)
Restelektronendichte	-0.749/0.576
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	
Strukturlösung	NRCVAX [9]
Verfeinerung	SHELXL-93 [10], volle Matrix, F <sup>2</sup>
Gewichtsschema <sup>b</sup>	$a = 0.0232$

<sup>a</sup> Definition der  $R$ -Werte:  $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$ ,  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2/\sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ,  $\text{GooF} = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)/(n-p)]\}^{1/2}$ ; <sup>b</sup>  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2]$  mit  $P = \max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2 / 3$ .

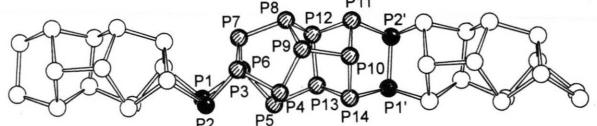
\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404896 angefordert werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Auffälligstes und strukturbestimmendes Bauelement in  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$  sind die eindimensionalen Phosphorpolymere, s. Abb. 1. Darin liegen alle Phosphoratome kovalent gebunden an drei weitere Phosphoratome vor. Somit sind die Stränge als formal neutral anzusehen. Sie bestehen ausschließlich aus fünf- und sechsgliedrigen Ringen. Die translatorische

Tab. II. Ortsparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter U<sub>eq</sub> (Å<sup>2</sup>) für  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ . Die Splitpositionen Cu(2a) und Cu(2b) wurden mit einem Besetzungs faktor von je 0.5 verfeinert.

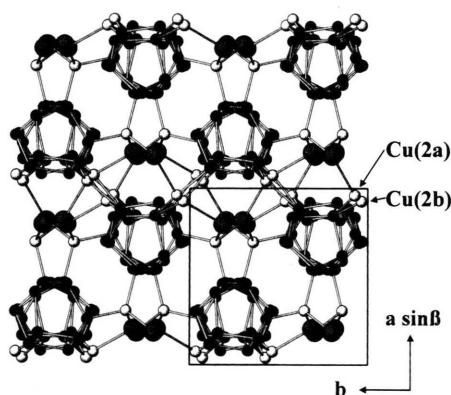
Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
I(1)	0.18380(3)	0.29774(3)	0.05023(2)	0.019(1)
I(2)	0.79572(3)	0.68438(3)	0.19239(2)	0.020(1)
Cu(1)	0.30599(5)	0.14394(5)	0.17820(3)	0.018(1)
Cu(2a)	0.9602(3)	0.4264(3)	0.1126(2)	0.020(1)
Cu(2b)	0.9258(3)	0.4636(3)	0.1163(2)	0.022(1)
P(1)	0.5400(1)	0.2274(1)	0.04754(6)	0.013(1)
P(2)	0.6913(1)	0.0490(1)	0.06284(6)	0.013(1)
P(3)	0.8546(1)	0.1140(1)	0.00268(6)	0.012(1)
P(4)	0.2583(1)	0.9288(1)	0.12895(6)	0.011(1)
P(5)	0.4583(1)	0.8157(1)	0.14568(6)	0.012(1)
P(6)	0.4099(1)	0.6432(1)	0.05140(6)	0.013(1)
P(7)	0.8201(1)	0.3431(1)	-0.00873(6)	0.011(1)
P(8)	0.1156(1)	0.6108(1)	0.12582(6)	0.010(1)
P(9)	0.0810(1)	0.8262(1)	0.16274(6)	0.011(1)
P(10)	0.8442(1)	0.3039(1)	0.19754(6)	0.011(1)
P(11)	0.8346(1)	0.0740(1)	0.18936(6)	0.012(1)
P(12)	0.3014(1)	0.5332(1)	0.22651(6)	0.012(1)
P(13)	0.5366(1)	0.1997(1)	0.23719(6)	0.011(1)
P(14)	0.6175(1)	0.3550(1)	0.16293(6)	0.012(1)

Abb. 1. Ausschnitt aus einem Phosphorstrang  $[\text{P}_{14}^{\pm 0}]$ , eine P12- und zwei P2-Einheiten sind hervorgehoben.

Einheit dieses Polymers ist eine  $\text{P}_{14}$ -Gruppe. Sie enthält neben einem verbrückenden  $\text{P}_2$ -Fragment einen experimentell bisher nicht nachgewiesenen  $\text{P}_{12}$ -Käfig. Nach der von Böcker und Häser [11] vorgeschlagenen Nomenklatur ist dieses Polymer als  $[\text{P}2[\text{P}12(4)]]^0$  zu bezeichnen. Die  $[\text{P}12(4)]$ -Einheit wird dabei durch die Phosphoratome P3-P14 gebildet, die  $[\text{P}2]$ -Einheit durch P1 und P2. Eine alternative Beschreibung ist möglich durch zwei  $\text{P}_7$ -Norbornaneinheiten (P1-P7 und P8-P14). Beide Einheiten (P1-P7 bzw. P8-P14) bilden je fünf kovalente Bindungen zu den benachbarten Fragmenten aus. Sie unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihres Verknüpfungsmusters zu den jeweils benachbarten  $\text{P}_7$ -Gruppen. So sind für das Fragment P1-P7 alle Bindungen an den Zweierbrücken exoständig, am Fragment P8-P14 dagegen liegen drei endo- und eine exoständige Bindung vor.

Tab. III. Ausgewählte Abstände ( $\text{\AA}$ ) in  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ .

Cu(1)-P(4)	2.246(1)	Cu(1)-P(13)	2.295(1)
Cu(1)-I(1)	2.6011(7)	Cu(1)-I(2)	2.6238(7)
Cu(2a)-P(7)	2.253(4)	Cu(2a)-P(8)	2.335(3)
Cu(2a)-P10	2.360(4)	Cu(2a)-I(1)	2.962(2)
Cu(2b)-P(10)	2.333(4)	Cu(2b)-P(8)	2.336(4)
Cu(2b)-P(7)	2.354(4)	Cu(2b)-I(2)	2.953(2)
Cu(2a)-Cu(2b)	0.512(3)		
P(1)-P(6)	2.219(2)	P(1)-P(14)	2.226(2)
P(1)-P(2)	2.261(2)	P(2)-P(11)	2.195(2)
P(2)-P(3)	2.208(2)	P(3)-P(4)	2.195(2)
P(3)-P(7)	2.252(2)	P(4)-P(5)	2.220(2)
P(4)-P(9)	2.220(2)	P(5)-P(13)	2.224(1)
P(5)-P(6)	2.247(2)	P(6)-P(7)	2.202(2)
P(7)-P(8)	2.235(1)	P(8)-P(9)	2.233(2)
P(8)-P(12)	2.250(2)	P(9)-P(10)	2.230(2)
P(10)-P(14)	2.222(2)	P(10)-P(11)	2.239(2)
P(11)-P(12)	2.216(2)	P(12)-P(13)	2.244(1)
P(13)-P(14)	2.225(2)		

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ , Blickrichtung [0 0 1]. P: dunkle, I: große graue und Cu: weiße Kugeln. Die Positionen von Cu(2a) und Cu(2b) sind statistisch zu 50% besetzt.

Während die Phosphorfragmente, die den neutralen Polymeren in den bisher bekannten Kupferhalogenid-Addukten zugrundeliegen, nämlich P8 in  $([\text{P}8]\text{P}4(4))$  ( $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$  [1]) und P10 in  $([\text{P}10]\text{P}2[)$  ( $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$  [2]), aus Hittorf'schem Phosphor [12] sowie aus einigen Alkylphosphanen und Polyphosphiden bekannt sind [13–16], ist der hier vorliegende monomere Grundkörper bisher experimentell nicht nachgewiesen, wohl aber theoretisch vorhergesagt [11] worden, s. u.

Die formal neutralen Phosphorstränge in  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$  erstrecken sich parallel [0 0 1] (s. Abb. 2). Dabei ergibt sich die Länge der translatorischen Einheit  $\text{P}_{14}$  zu  $c/2 = 8.239 \text{ \AA}$ . Im Festkörper sind die

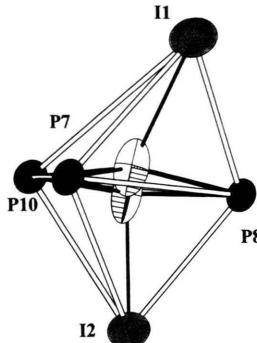


Abb. 3. Koordination von Cu(2a) und Cu(2b) als Splitmodell in zwei flächenverknüpften Tetraedern.

Polymere in Form einer tetragonalen Stabpackung angeordnet und werden durch Cu-P-Cu-Brücken miteinander verbunden. Die Koordination einzelner Phosphoratome an Kupfer hat jedoch keinen signifikanten Einfluß auf die P-P-Bindungslängen, s. Tab. III. Diese liegen im – für P-P-Einfachbindungen typischen – Bereich von  $2.19 < d_{\text{P}-\text{P}} < 2.26 \text{ \AA}$ . Auch die Bindungswinkel P-P-P zeigen keine systematische Beeinflussung durch die zusätzliche Koordination an Kupferatome.

In den bisher bekannten Kupferhalogenid-Addukten mit neutralen Polymeren sind die Kupferatome von ein oder zwei neutralen Atomen und entsprechend drei bzw. zwei Halogenidionen tetraedrisch koordiniert. In  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$  liegt jedoch aufgrund des kleinen Verhältnisses  $\text{CuI} : \text{P} = 1 : 7$  nur noch eins von zwei kristallographisch verschiedenen Kupferatomen (Cu1) in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung aus zwei Iod- und zwei Phosphoratomen vor ( $2.24 < d_{\text{Cu}1-\text{P}} < 2.30 \text{ \AA}$ ,  $2.60 < d_{\text{Cu}1-\text{I}} < 2.63 \text{ \AA}$ ). Das Kupferatom Cu2 ist in einer trigonal bipyramidalen Lücke aus drei Phosphor- und zwei Iodatomen lokalisiert. Eine solche trigonal bipyramidal Koordination wurde für  $\text{Cu}^{1+}$  bisher nur in sehr wenigen Fällen beobachtet [17]. Dieses Kupferatom zeigt jedoch eine ausgeprägte Anisotropie der Auslenkungsparameter senkrecht zu der durch die drei Phosphoratome gebildeten Ebene. Die von den zwei Iod- und drei Phosphoratomen gebildete trigonale Bipyramide lässt sich auch durch zwei flächenverknüpfte Tetraeder beschreiben, s. Abb. 3. Eine entsprechende Splitverfeinerung für Cu(2) führt zu einer Verbesserung des Gütefaktors von  $wR2 = 0.052$  auf  $wR2 = 0.045$ . Die Parameter für Cu(2a) und Cu(2b) korrelieren jedoch

sehr stark, so daß keine unabhängige Verfeinerung der beiden Besetzungsfaktoren möglich ist. Letztendlich können nur Messungen bei verschiedenen Temperaturen Klarheit über die Natur der vorliegenden Fehlordnung (dynamisch oder statisch) geben. Beide Iodatome besitzen lediglich zwei Kupferatome in der ersten Koordinationssphäre. Die Abstände  $d_{\text{I}-\text{Cu}}$  liegen nach der Splitverfeinerung für Cu(2) bei 2.6 und 2.95 Å, wobei der kürzere Abstand jeweils zu Cu1 ausgebildet wird.

Die dreidimensionale Kristallstruktur wird aufgebaut durch Phosphorpolymer-Schichten parallel zur (1 0 0)-Ebene. Je zwei dieser Schichten sind durch Cu1-Atome zu Doppelschichten verknüpft (P4-Cu1-P13). Diese wiederum werden nur durch Cu2-Atome verbrückt. Der daraus resultierende Schichtcharakter von  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$  ist in Abb. 2 zu erkennen.

### Stabilität von neutralen Phosphorpolymeren in CuI

In Lit. [11, 18] sind theoretische Untersuchungen an kovalenten Phosphormolekülen beschrieben. Danach sind fünf- und sechsgliedrige Ringe beson-

ders günstig für den Aufbau von Phosphorpolymeren, während Vierringe weniger geeignet sein sollten [11]. Auch das bis dahin unbekannte Polymer  ${}^1_\infty([\text{P}10]\text{P}2[])^0$  wurde als relativ stabil vorhergesagt. Dieses haben wir in  $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$  [2] erstmals experimentell nachgewiesen. Mit  ${}^1_\infty([\text{P}2[\text{P}12(4)]])^0$  in  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$  konnte nun auch das letzte noch fehlende Glied im theoretischen Konzept von Böcker und Häser [11] erhalten werden. Ab initio Rechnungen [11, 18] weisen für dieses Polymer ebenso wie für  ${}^1_\infty([\text{P}8]\text{P}4(4)[])^0$  in  $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$  [1] eine geringere Stabilität aus als für  ${}^1_\infty([\text{P}10]\text{P}2[])^0$  in  $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$  [2] und  ${}^1_\infty([\text{P}2[\text{P}8]\text{P}2[\text{P}9]])^0$  in Hittorf'schem Phosphor [12]. Wie vorläufige Rechnungen von Schäfer [19] an  ${}^1_\infty([\text{P}10]\text{P}2[])^0$  zeigen, werden die Phosphorpolymere in  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ ,  $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$  und  $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$  durch Dispersionswechselwirkungen mit umgebenden Kupferatomen stabilisiert. Völlig neue Strukturprinzipien für den Aufbau der neutralen Phosphorfragmente sind aufgrund dieser Wechselwirkungen jedoch nicht zu erwarten.

### Dank

Wir danken Herrn Prof. Deiseroth für seine stetige Unterstützung.

- 
- [1] M. H. Möller, W. Jeitschko, J. Solid State Chem. **65**, 178 (1986).
  - [2] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, Angew. Chem. **107**, 1784 (1995).
  - [3] W. Milius, A. Rabenau, Z. Naturforsch. **43b**, 243 (1988).
  - [4] a: J. Fenner, Acta Crystallogr. **B32**, 3084 (1976).  
b: W. Milius, Z. Naturforsch. **44b**, 990 (1989).
  - [5] A. Pfitzner, S. Zimmerer, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 969 (1995).
  - [6] A. Pfitzner, S. Zimmerer, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 853 (1996).
  - [7] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, D. Sinclair, Mater. Res. Bull. **31(2)**, 171 (1996).
  - [8] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, Solid State Ionics, im Druck.
  - [9] E. J. Gabe, Y. Le Page, J. P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, J. Appl. Crystallogr. **22**, 384 (1989).
  - [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstruktur-Verfeinerung, Universität Göttingen (1993).
  - [11] S. Böcker, M. Häser, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 258 (1995).
  - [12] H. Thurn, H. Krebs, Acta Crystallogr. **B25**, 125 (1969).
  - [13] M. Baudler, K. Glinka, Chem. Rev. **93**, 1623 (1993).
  - [14] M. Baudler, Angew. Chem. **99**, 429 (1987).
  - [15] H. G. von Schnerring, W. Höhne, Chem. Rev. **88**, 243 (1988).
  - [16] H. G. von Schnerring, W. Höhne, in R. B. King (Herausg.): Encyclopedia of Inorganic Chemistry, S. 3106, John Wiley, London (1994).
  - [17] S. Jagner, G. Helgesson, Adv. Inorg. Chem. **37**, 1 (1991).
  - [18] M. Häser, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe (1996).
  - [19] A. Schäfer, Universität Karlsruhe, persönliche Mitteilung.