

**Beiträge zum thermischen Verhalten und zur Kristallchemie von wasserfreien Phosphaten.  
XV [1]****Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von Kupfer(II)-ultraphosphat  
 $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  ( $\triangleq \text{Cu}_2\text{P}_8\text{O}_{22}$ )****R. Glaum\*, M. Weil [2] und D. Özalp [3]**

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1996.

*Professor Wolfgang Jeitschko zum 60. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Die Synthese von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  gelingt aus  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . In direkt anschließenden chemischen Transportexperimenten ( $600 \rightarrow 500^\circ\text{C}$ , Zusatz von Iod und wenigen mg  $\text{CuP}_2$  oder Phosphor als Transportmittel) werden wohlausgebildete, farblos-transparente Kristalle mit Kantenlängen bis 4 mm erhalten (Transportrate ca. 2 mg/h).

Anhand von Röntgenbeugungsdaten eines pseudomorphisch nach (010) verzwillingten Kristalls konnte die Kristallstruktur von Kupfer(II)-ultraphosphat ( $\text{C}\bar{1}$ ;  $Z = 8$ ;  $a = 13,084(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,024(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,533(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,28(2)^\circ$ ,  $\beta = 118,42(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90,30(2)^\circ$ , Gitterkonstanten aus Guinier-Aufnahmen) bestimmt und verfeinert werden (Volumenverhältnis 17/3; 3063 symmetrieeunabhängige Reflexe mit  $2\theta \leq 53,4^\circ$  und  $F_o^2 \geq 4\sigma(F_o^2)$ ; 291 freie Parameter; konventioneller R-Wert  $R1 = 0,038$ ,  $wR2 = 0,101$ ,  $\text{GooF} = 1,10$ ).

Die Kristallstruktur enthält vier kristallographisch unterschiedliche zehngliedrige Polyphosphatringe ähnlicher Konfor-

mation, die zu zweidimensionalen Netzen parallel zu  $(-201)$  verknüpft sind. Kupfer ist auf zwei kristallographischen Lagen ( $\text{Cu}_2\text{P}_8\text{O}_{22}$ ) gestreckt-oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert ( $d_{\text{eq}}(\text{Cu}-\text{O}) \approx (1,96 \text{ \AA})$ ;  $d_{\text{ax}}(\text{Cu}-\text{O}) \approx (2,34 \text{ \AA})$ ).

Die Hauptachsen des g-Tensors für  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  wurden an pulverförmigen Proben bestimmt zu  $g_1 = 2,09$ ,  $g_2 = 2,24$  und  $g_3 = 2,36$ . Diese Werte stehen bei Annahme einer Austauschkopplung in sehr guter Übereinstimmung mit molekularen g-Tensoren für die beiden unabhängigen  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder ( $\text{Cu}^{2+}(1)$ :  $g_x = 2,09$ ,  $g_y = 2,10$ ,  $g_z = 2,52$ ;  $\text{Cu}^{2+}(2)$ :  $g_x = 2,08$ ,  $g_y = 2,11$ ,  $g_z = 2,52$ ) wie sie aus Berechnungen im Rahmen des „angular overlap model“ für  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  abgeleitet werden. Diese Betrachtungen geben auch das beobachtete Remissionsspektrum ( $4000\text{--}28000 \text{ cm}^{-1}$ ) mit einer breiten Bande zwischen  $7000 \text{ cm}^{-1}$  und  $13000 \text{ cm}^{-1}$  sowie die magnetische Suszeptibilität  $\mu_{\text{exp}} = 1,99 \mu_B$  gut wieder.

**Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Copper(II) Ultraphosphate  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$** 

**Abstract.**  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  was synthesised from  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ( $500^\circ\text{C}$ , sealed silica ampoules) using iodine and a few mg of  $\text{CuP}_2$  or phosphorus as mineraliser. Chemical transport reactions in a temperature gradient  $600 \rightarrow 500^\circ\text{C}$  led to the formation of well developed, colourless, transparent crystals with edge-lengths up to 5 mm (deposition rate  $m \approx 2 \text{ mg/h}$ ).

The crystal structure of copper(II) ultraphosphate ( $\text{C}\bar{1}$ ;  $Z = 8$ ;  $a = 13,084(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,024(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,533(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,28(2)^\circ$ ,  $\beta = 118,42(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90,30(2)^\circ$ ) has been determined and refined from X-ray data obtained from a pseudo-morphologically twinned crystal (twin element two-fold rotation axis  $\perp b$ ; volume ratio: 17/3; 3063 independent reflections with  $2\theta \leq 53,4^\circ$ ; 291 variables; conventional residual (based on  $F$ )  $R1 = 0,038$ ,  $wR2 = 0,101$  (based on  $F^2$ ),  $\text{GooF} = 1,10$ ).

The crystal structure of  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  is built from four crystallographically independent ten-membered polyphosphate rings of very similar conformation. These rings are linked to form two-dimensional nets parallel  $(-201)$  planes. There is a close topo-

logical relationship between these nets and those formed in polyphosphides  $\text{CdP}_4$  and  $\text{CuP}_2$ . Copper on two crystallographic sites ( $\text{Cu}_2\text{P}_8\text{O}_{22}$ ) is coordinated by oxygen thus forming elongated  $[\text{CuO}_6]$  octahedra ( $d_{\text{eq}}(\text{Cu}-\text{O}) \approx 1,96 \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{ax}}(\text{Cu}-\text{O}) \approx 2,34 \text{ \AA}$ ).

The crystal g-tensor of  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  has been determined from powder samples to  $g_1 = 2,09$ ,  $g_2 = 2,24$ ,  $g_3 = 2,36$ . These values are in good agreement with molecular g-values from calculations within the framework of the angular overlap model on the two independent  $\text{CuO}_6$  octahedra ( $\text{Cu}^{2+}(1)$ :  $g_x = 2,09$ ,  $g_y = 2,10$ ,  $g_z = 2,52$ ;  $\text{Cu}^{2+}(2)$ :  $g_x = 2,08$ ,  $g_y = 2,11$ ,  $g_z = 2,52$ ) assuming exchange coupling. The observed broad absorption band ( $7000 \text{ cm}^{-1}$  to  $13000 \text{ cm}^{-1}$ ) from powder reflectance measurements ( $4000\text{--}28000 \text{ cm}^{-1}$ ) and the bulk magnetic susceptibility of  $\mu_{\text{exp}} = 1,99 \mu_B$  is also reproduced nicely by this calculations.

**Keywords:** Chemical vapour transport; ultraphosphate;  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ ; crystal structure; electronic spectra

## Einleitung

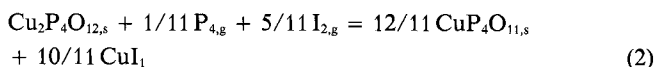
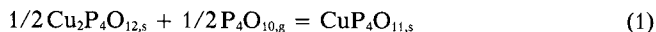
Lange Zeit galten Ultraphosphate<sup>1)</sup> wegen der Ausbildung tertiärer Phosphatgruppen als wenig stabil und sehr hydrolyseempfindlich. In seinem Übersichtsartikel [4] wies *Durif* bereits daraufhin, daß wohl eher in präparativen Schwierigkeiten, als in tatsächlicher Instabilität der Grund für die unvollständige Kenntnis dieser Substanzklasse liegt. Das technische Interesse an Ultraphosphaten  $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$  der Seltenen Erdmetalle als Lasermaterialien wird ebenfalls bei [4] hervorgehoben und stimulierte offenbar auch systematische Untersuchungen zur Darstellung von Ultraphosphaten der Übergangsmetalle. So ist inzwischen eine ganze Reihe der Zusammensetzung  $\text{MP}_4\text{O}_{11}$  ( $\text{M} = \text{Mg}$  [5],  $\text{Mn}$  [6–8],  $\text{Co}$  [9],  $\text{Ni}$  [10],  $\text{Zn}$  [11]) bekannt und strukturell charakterisiert. Die jeweils angegebenen, sehr knappen Synthesvorschriften lassen mit dieser Verbindungsklasse verbundene präparative Komplikationen nur erahnen [5–11]. Unsere bisherigen Erfahrungen bei der Ausnutzung chemischer Transportreaktionen [12] zur Reinigung und Kristallisation wasserfreier Phosphate [13–15] ließen auch für Ultraphosphate bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ( $T \approx 500^\circ\text{C}$ ) einen Transporteffekt erwarten. In der vorliegenden Arbeit berichten wir am Beispiel von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ <sup>2)</sup> über die erstmalige Synthese und Kristallisation eines Ultraphosphats über chemischen Gasphasentransport. Sehr lange Reaktionszeiten wie sie für die Umsetzung von Metalloxiden mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  benötigt werden, lassen sich hierdurch ebenso vermeiden wie die Bildung von schlecht kristallisierenden Phosphatgläsern als Nebenprodukte der Synthese.

Darüber hinaus wird Kupfer(II)-ultraphosphat strukturell sowie bezüglich seines spektroskopischen und magnetischen Verhaltens charakterisiert.

$\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  und die anderen Ultraphosphate der zweiwertigen Übergangsmetalle bieten die Möglichkeit zur Untersuchung von Kationen in Metall-Sauerstoff-Polyedern, die nicht über gemeinsame Sauerstoffatome mit anderen  $\text{MO}_x$ -Polyedern verknüpft sind. Hiermit wird die Grundlage zum Verständnis des spektroskopischen und magnetischen Verhaltens von weiteren wasserfreien Kupfer(II)-phosphaten mit variierendem Verknüpfungsgrad der Kupfer-Sauerstoff-Polyeder gelegt [16]. Auf das unterschiedliche Ligandenverhalten von verbrückenden und „terminalen“ Sauerstoffatomen wurde bereits früher von uns hingewiesen [17].

## Experimentelles

**Synthese.** Ausgehend von  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ , [18, 20] zu dessen Synthese sich das Eindampfen einer eingestellten, schwach salpetersauren Lösung von Kupfer und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  im stöchiometrischen Verhältnis mit nachfolgendem Tempern des Trockenrückstandes bei  $550^\circ\text{C}$  bewährt hat, kann das Kupfer(II)-ultraphosphat über zwei unterschiedliche Reaktionen in geschlossenen Quarzglasampullen bei  $T = 500^\circ\text{C}$  erhalten werden.



Reaktion (1) wird durch geringe reduzierende Zusätze (wenige mg P oder  $\text{CuP}_2$ ) in Verbindung mit Iod (50 mg/Ampulle) als Mineralisator beschleunigt und ist besser zur Synthese geeignet. Bei Reaktion (2) ist die Verwendung stöchiometrischer Mengen an Phosphor und Iod gemäß Gl. (2) notwendig. Die Anwesenheit von  $\text{CuI}$  führt offenbar zu einer Schmelzpunktniedrigung des Ultraphosphats. Die maximal mögliche Senktemperatur in Transportexperimenten liegt damit bei nur  $480^\circ\text{C}$ , was sich negativ auf die erzielbaren Transportraten auswirkt. Zudem ist die Reinigung des  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  vom gleichzeitig entstehenden Kupfer(I)-iodid durch Waschen mit verd.  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen nur unter teilweiseem Verlust des Ultraphosphats möglich.

Die Wanderung der beiden Kupfer(II)-phosphate im Temperaturgradient kann gemäß der heterogenen Gleichgewichte (3) und (4) erfolgen. Während ein chemischer Transport nur mit Iod als Transportmittel aufgrund ungünstiger Gleichgewichtslagen nicht möglich ist, bewirkt der Zusatz von geringen Mengen an Phosphor (oder  $\text{CuP}_2$ ) eine wesentlich verbesserte Löslichkeit der Phosphate in der Gasphase. Größere Zugaben an Phosphor oder  $\text{CuP}_2$  bei der Synthese des Ultraphosphats sind aber zu vermeiden, da unter diesen Bedingungen aufgrund der Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Kupfer/Phosphor/Sauerstoff [3] das Metall und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  entsteht (Gl. (5)).

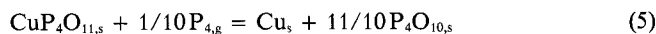
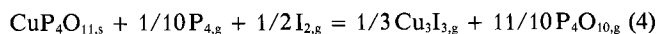
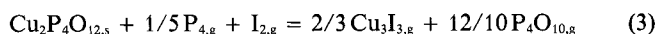


Tabelle 1 gibt eine Auswahl repräsentativer Experimente zur Darstellung von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  sowie zum chemischen Transport von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  und  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

Die direkte Synthese von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  analog zur Darstellung von  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  durch Eindampfen von Kupfer und Di-ammoniumhydrogenphosphat enthaltenden Lösungen und Tempern des Trockenrückstandes gelang nicht. Es wurden nur niedrigschmelzende, nicht rekristallisierbare Phosphatgläser erhalten.

**Identifizierung und Charakterisierung der Bodenkörper.** Die Substanzen wurden röntgenographisch mittels Guinieraufnahmen ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, Quarzmonochromator, T-Quarz als Standard) untersucht. Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten der Raumtemperaturmodifikation von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  wurden 33 Reflexe mit  $16^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$  herangezogen (vgl. Tabelle 2). Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm SOS [19].

Neben dem Ultraphosphat traten in den Versuchen zu dessen Darstellung noch  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  [20],  $\text{CuI}$  [21] und  $\text{CuP}_2$  [22] auf.

Mittels temperaturabhängiger Guinier-Aufnahmen können für  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  zwischen Raumtemperatur und dem Schmelz-

<sup>1)</sup> Als Ultraphosphate werden in der Literatur Phosphate mit einem Verknüpfungsgrad der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder größer als zwei bezeichnet.

<sup>2)</sup> Im weiteren Text verwenden wir anstatt der Formulierung  $\text{Cu}_2\text{P}_8\text{O}_{22}$ , die das Vorliegen von zwei kristallographisch unterschiedlichen  $\text{Cu}^{2+}$  ausdrücken soll, die vereinfachte Formel  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  im Einklang mit der Benennung der Ultraphosphate anderer zweiwertiger Kationen.

**Tabelle 1** Repräsentative Experimente zur Darstellung und zum chemischen Transport von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  und  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ . Transportexperimente in evakuierten Quarzglasampullen ( $V \approx 20 \text{ cm}^3$ ,  $q \approx 2 \text{ cm}^2$ ,  $s \approx 10 \text{ cm}$ ), Bodenkörper (BK) im Quellen- und Senkenraum; Transportraten  $m$  [ $\text{g mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ]; Synthese von  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  nach [4]; Synthese von  $\text{CuP}_2$  über chemischen Transport ( $600 \rightarrow 500^\circ\text{C}$ ;  $20 \text{ mg CuI}$  als Transportmittel) nach [3]

Einwaage /mg	Iod /mg	Temperaturen / $^\circ\text{C}$	Versuchs- dauer /h	$\dot{m}$ / $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$	BK(Quelle) (nach Guinier-Aufnahmen)	BK(Senke)
$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\text{P}_4\text{O}_{10}$ P	327,8 265,5 6,0	34,0	900 $\rightarrow$ 800	130	—	grünliche, amorphe Schmelze kein Transport
$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\text{P}_4\text{O}_{10}$ $\text{CuP}_2$	368,2 308,8 15,0	46,0	600 $\rightarrow$ 500	380	$\geq 1$	vollständiger Transport $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ , sehr wenig CuI
$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\text{P}_4\text{O}_{10}$ P	443,3 426,7 23,0	54,8	600 $\rightarrow$ 500	380	$\geq 1,5$	vollständiger Transport $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$
$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\text{CuP}_2$	1000,1 15,0	200,3	580 $\rightarrow$ 480	120	$\geq 8$	vollständiger Transport $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ , CuI, wenig $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$
$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ P	300,0 3,2	50,1	800 $\rightarrow$ 700	68	1	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\text{CuP}_2$	418,0 4,3	8,8	600 $\rightarrow$ 500	240	0,5	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ , CuI, wenig $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$

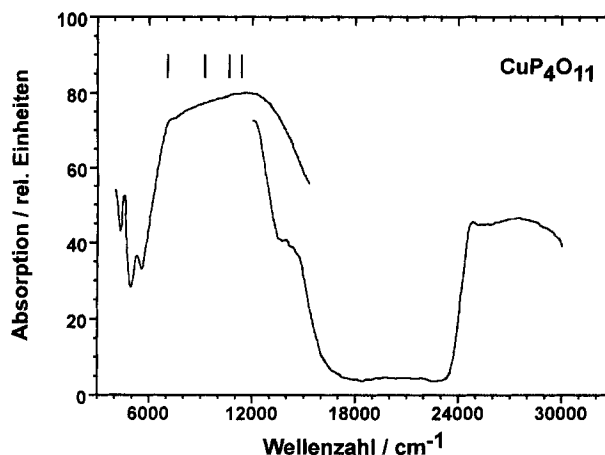
**Tabelle 2** Auswertung einer Guinier-Aufnahme der Raumtemperaturmodifikation von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ . Gitterparameter:  $a = 13,084(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,024(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,533(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,28(2)^\circ$ ,  $\beta = 118,42(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90,30(2)^\circ$ ;  $Z = 8$ ,  $I_{\text{berech}}$  mit den Lageparametern aus Tabelle 4 berechnet und auf 100 normiert;  $|\Delta(\sin^2\theta)|$  Betrag der Differenz zwischen berechneten und beobachteten  $\sin^2\theta$ ,  $I_{\text{beob}}$  visuell geschätzte Intensitäten (st stark, m mittel, sw schwach, zur weiteren Differenzierung „+“ und „–“)

h	k	l	$4\theta_{\text{berech.}}$	$4\theta_{\text{beob.}}$	$ \Delta(\sin^2\theta) $ $\times 1000$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{berech.}}$
0	2	1	33,076	33,021	0,07	s	4
0	2	–1	33,436	33,391	0,06	s	4
0	0	2	38,296	38,292	0,01	s–	2
2	–2	–1	38,554	38,522	0,05	s	8
2	2	–1	38,832	38,812	0,03	s	9
2	2	0	41,149	41,162	0,02	m	10
2	–2	0	41,18				8
2	0	1	43,402	43,372	0,05	m	19
1	3	0	43,72				< 1
1	–3	0	43,739	43,702	0,06	s–	1
2	–2	–2	44,938	44,961	0,04	st	100
2	2	–2	45,446	45,461	0,03	st	94
0	2	2	46,848	46,841	0,01	m	8
0	2	–2	47,364	47,360	0,01	m	8
1	–1	2	49,796	49,759	0,07	m	3
2	0	–3	50,820	50,828	0,01	s	6
2	2	1	51,252	51,248	0,01	st	54
2	–2	1	51,515	51,538	0,04	st	53
1	3	–2	53,590	53,586	0,01	s–	1
0	4	0	54,740	54,755	0,03	s	1
3	–1	–3	55,770	55,754	0,03	s–	1
3	1	–3	56,082	56,093	0,02	s–	6
2	–2	–3	57,536	57,542	0,01	s	3
0	4	–1	58,305	58,281	0,05	s+	2

punkt  $T_{\text{Smp.}} = 600 \pm 10^\circ\text{C}$  der Verbindung drei Phasenumwandlungen ( $T_{\text{UM}}(1) \approx 100^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{UM}}(2) \approx 198^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{UM}}(3) \approx 305^\circ\text{C}$ ) nachgewiesen werden.

Die Indizierung der zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $198^\circ\text{C}$  stabilen Modifikation ist mit einer C-zentrierten, monoklinen Zelle möglich ( $a \approx 13,08 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 13,02 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 10,53 \text{ \AA}$ ,  $\beta \approx 118,4^\circ$ ).

**Physikalische Eigenschaften.** Das UV/Vis-Spektrum von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  wurde bei Raumtemperatur in Remission mit einem Spektralphotometer DMR21/Fa. Zeiss (Monochromator M4 QIII; Weißstandard:  $4000 - 16000 \text{ cm}^{-1}$   $\text{Sr}_2\text{ZnTeO}_6$ ,  $12000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$   $\text{MgO}$ ) gemessen (Abb. 1). Es zeigt eine breite Absorptionsbande im Bereich  $7000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$  sowie oberhalb  $24000 \text{ cm}^{-1}$  einen Anstieg. Scharfe Übergänge bei  $4500$ ,  $5200$  und  $7200 \text{ cm}^{-1}$  sind auf Oberschwingungen von oberflächlich auf der Probe adsorbiertem Wasser zurückzuführen.



**Abb. 1** Remissionsspektrum von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ . Berechnete d-d Übergänge sind für Cu1 und Cu2 nahezu identisch und im Spektrum markiert.

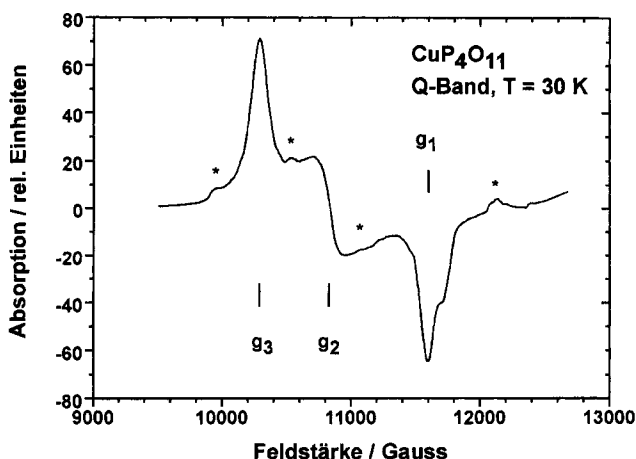
Die Messung des EPR-Spektrums (Abb. 2) erfolgte mit einem Spektrometer der Fa. Bruker im Frequenzbereich des Q-Bands bei 30 K. Die exakte Mikrowellenenergie wurde mit einem Frequenzmeter bestimmt. Aus dem Pulver ergeben sich die Hauptachsen des g-Tensors von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  bei 30 K zu  $g_1 = 2,09(1)$ ,  $g_2 = 2,25(1)$  und  $g_3 = 2,36(1)$ . Der Winkel  $2\gamma$  zwischen den Flächennormalen der „best fit“ Äquatorebenen für die beiden unabhängigen  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder beträgt  $73,91(9)^\circ$ . Unter Annahme einer Austauschkopplung zwischen den unterschiedlich orientierten Oktaedern  $\text{Cu}(1)\text{O}_6$  und  $\text{Cu}(2)\text{O}_6$  und vereinfachender Beschreibung der Umgebungssymmetrie der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in  $D_{4h}$  ergibt sich unter Verwendung der Gleichungen (6)–(8) für die beiden Koordinationspolyeder ein molekularer g-Tensor mit  $g_\perp \approx 2,09$  und  $g_\parallel \approx 2,52$ .

$$g_1 = 2,09(1) \approx g_\perp \quad (6)$$

$$g_2 = 2,25(1) \approx g_\perp \cdot \cos^2\gamma + g_\parallel \cdot \sin^2\gamma \quad (7)$$

$$g_3 = 2,36(1) \approx g_\perp \cdot \sin^2\gamma + g_\parallel \cdot \cos^2\gamma \quad (8)$$

Magnetische Messungen mit einer Faraday-Waage im Temperaturbereich 80–298 K ergaben  $\mu_{\text{exp}}(\text{CuP}_4\text{O}_{11}) = 1,99(2) \mu_B$  und  $\Theta_p = 10(2) \text{ K}$ .



**Abb. 2** Q-Band EPR-Spektrum von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ , gemessen bei 30 K.  $g_1 = 2,09(1)$ ,  $g_2 = 2,24(1)$  und  $g_3 = 2,36(1)$ . Mit „\*“ sind schwache Signale gekennzeichnet, die sich durch geringe Hydrolyse des Ultraphosphats ergeben.

### Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur

Eine Zusammenfassung der Daten des untersuchten Kristalls, sowie Angaben zur Datensammlung mit einem Imaging Plate Diffraction System (Fa. Stoe) und zum Gang der Strukturbestimmung gibt Tabelle 3. An dieser Stelle soll deshalb nur auf einige Besonderheiten kurz eingegangen werden.

**Absorptionskorrektur.** An einem Vierkreisdiffraktometer AED-2 (Fa. Stoe) wurden  $\varphi$ -scans von 26 ausgewählten Reflexen gemessen. Mit dem Programm HABITUS [32] wurde dann über eine Minimierung des inneren R-Wertes  $R_{\text{int}}$  dieser Daten die Gestalt des zuvor unter einem Lichtmikroskop orientierend vermessenen Kristalls optimiert ( $R_{\text{int}}(\text{vor Korrektur}) = 0,0625$ ;  $R_{\text{int}}(\text{nach Korrektur}) = 0,0355$ ). Der so erhaltene Habitus bildete die Grundlage für die numerische Absorptionskorrektur des IPDS-Datensatzes.

**Tabelle 3** Kristallographische Daten von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ ; Angaben zum untersuchten Kristall, der Datensammlung, sowie zur Strukturbestimmung und Verfeinerung

Formel (Formelmass)	$\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ (363,44)
Habitus <sup>a)</sup> (Flächen und deren Mittelpunktsabstand [mm])	plattenförmig; $(-2 \ 0 \ 1)$ 0,001; $(2 \ 0 \ -1)$ 0,027; $(0 \ -2 \ -1)$ 0,174; $(-1 \ 1 \ -1)$ 0,140; $(0 \ 2 \ 1)$ 0,098; $(1 \ -1 \ 1)$ 0,235
Farbe	farblos (vgl. Abb. 1)
Raumgruppe	C1 (Nichtstandardaufstellung von $P1$ ) <sup>b)</sup>
Gitterparameter bei Raumtemperatur (aus Guinier-Aufnahmen)	$a = 13,084(3) \text{ \AA}$ , $\alpha = 89,28(2)^\circ$ , $b = 13,024(2) \text{ \AA}$ , $\beta = 118,42(2)^\circ$ , $c = 10,533(2) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90,30(2)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1578,5(6) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 8$
Molvolumen (röntgenographisch)	$V_M = 118,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Molvolumen (aus Inkrementen <sup>c)</sup> )	$V_M = 120 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Dichte (röntgenographisch)	$D_{\text{ro}} = 3,06 \text{ g/cm}^3$
Imaging Plate Diffraction System (Fa. Stoe), $\text{MoK}\alpha$ Strahlung, ( $\lambda = 0,7169 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator, 185 Oszillationsaufnahmen mit $0,5 \leq \varphi \leq 185^\circ$ , Schwenkbereich $\Delta\varphi = 1^\circ$ ; Belichtungszeit 5 min/Aufnahme; Abstand (Kristall-Platte) 60 mm	
Meßbereich in $2\theta$	$9,5 \leq 2\theta \leq 56,3$
Meßbereich in hkl	$-17 \leq h \leq 17$ , $-16 \leq k \leq 17$ , $-13 \leq l \leq 12$
Korrektur der Intensitäten	„volle Kugel“ Polarisations- und Lorentzfaktor; numerische Absorptionskorrektur
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 3,64 \text{ mm}^{-1}$
Transmissionskoeffizienten	$t_{\text{min}} = 0,35$ ; $t_{\text{max}} = 0,86$
Strukturbestimmung und Verfeinerung: Startwerte für Lageparameter von Kupfer, Phosphor und 6 Sauerstoffatomen über Direkte Methoden mit SHELXS-86 [29], weitere Sauerstoffatome aus $\Delta$ -Fourier-Synthesen, Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit SHELXL-93 [30] unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter; Streufaktoren für neutrale Atome [31]; Behandlung als pseudomeroedrischer Zwilling nach $(0 \ 1 \ 0)$ , Verhältnis der Individuen: 17/3	
Extinktionskorrektur (nach Larson)	$f_{\text{ex}} = 0,0013(4)$ , SHELXL-93
Anzahl der Reflexe	5806 (3063 symmetrie-unabhängige Reflexe)
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0,036$ (0,065 vor Absorptionskorrektur)
Anzahl der freien Parameter	291
konventioneller R-Wert:	
$R1 = \sum  F_o  -  F_c  / \sum  F_o $	$R1 = 0,038$
$wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)]^{1/2}$	$wR2 = 0,101$ <sup>d)</sup>
$\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / n - p]^{1/2} S$	$S = 1,11$
(n Anzahl der Reflexe; p Anzahl der Parameter)	

<sup>a)</sup> Optimierung der Kristallgestalt mit dem Programm HABITUS [32], daran anschließend numerische Absorptionskorrektur  
<sup>b)</sup> Matrix zur Transformation der triklinen C-Zelle in eine triklinen P-Zelle mit allen Winkeln kleiner  $90^\circ$ :  $(-0,5 \ -0,5 \ 0; -0,5 \ 0,5 \ 0; 0 \ 0 \ 1)$

<sup>c)</sup> Berechnet unter Verwendung der Inkremente von  $V_M(\text{Cu}^{2+}) = 3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $V_M(\text{PO}_3^-) = 33,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und  $V_M(\text{PO}_2,5) = 25 \text{ cm}^3/\text{mol}$  [33]

<sup>d)</sup>  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0359 \cdot P)^2 + 23,63 \cdot P]$  mit  $P = 1/3 \cdot (F_o^2(\text{max.}) + 2 \cdot F_o^2)$

**Tabelle 4** Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter<sup>a)</sup> für die Raumtemperaturform von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  ( $C1$ ;  $Z = 8$ , Gitterparameter vgl. Tabelle 2)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Cu1	0,00034(6)	0,22713(5)	0,50193(8)	0,0126(2)
Cu2	-0,76516(5)	0,50992(6)	-0,01647(7)	0,0122(2)
P1	-0,0043(1)	0,5934(1)	0,7137(2)	0,0114(3)
P2	0,0224(1)	0,0716(1)	0,7513(2)	0,0113(3)
P3	-0,1598(1)	0,9231(1)	0,6141(2)	0,0113(3)
P4	-0,2651(1)	0,8172(1)	0,7768(2)	0,0110(3)
P5	-0,0863(1)	0,1800(1)	0,9055(2)	0,0115(3)
P6	-0,0802(1)	0,6586(1)	0,9275(2)	0,0114(3)
P7	-0,1626(1)	0,4201(1)	0,5617(2)	0,0113(3)
P8	-0,2524(1)	0,3471(1)	0,7611(2)	0,0116(3)
O1	-0,3762(3)	0,3207(3)	0,6859(4)	0,0151(8)
O2	-0,6461(3)	0,4557(3)	0,1746(4)	0,0139(8)
O3	0,3792(3)	0,9160(4)	0,1902(4)	0,0187(9)
O4	-0,2770(4)	0,0809(3)	0,3413(5)	0,0175(9)
O5	-0,3011(4)	0,6654(3)	0,3186(5)	0,0166(8)
O6	-0,4656(3)	0,3839(3)	0,3955(4)	0,0168(9)
O7	-0,2580(3)	0,0070(4)	0,5695(4)	0,0187(9)
O8	-0,6132(3)	0,2112(3)	0,3149(4)	0,0166(8)
O9	0,2343(4)	0,0987(4)	0,1212(5)	0,0222(9)
O10	-0,1431(4)	0,3219(3)	0,5146(5)	0,0196(9)
O11	-0,0548(3)	0,9735(3)	0,7487(4)	0,0153(8)
O12	-0,0125(3)	0,2524(3)	0,0374(4)	0,0153(8)
O13	-0,0774(4)	0,6044(4)	0,8001(5)	0,0212(9)
O14	-0,3274(4)	0,2519(3)	0,2239(4)	0,0181(9)
O15	-0,8006(3)	0,6078(4)	0,0945(4)	0,0183(9)
O16	-0,5497(4)	0,1710(4)	0,5969(5)	0,0222(10)
O17	-0,3642(4)	0,4023(4)	0,0491(5)	0,0237(10)
O18	-0,4508(3)	0,0183(3)	0,3539(4)	0,0178(9)
O19	-0,4346(4)	0,9067(3)	-0,0465(5)	0,0206(9)
O20	-0,1992(4)	0,7152(3)	0,8610(5)	0,0201(9)
O21	0,0041(3)	0,1477(3)	0,8572(5)	0,0194(9)
O22	-0,1383(4)	0,8886(3)	0,4998(5)	0,0186(9)

<sup>a)</sup> Eine Liste der anisotropen Auslenkungsparameter kann von den Autoren angefordert werden. Weitere Informationen sind hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404992 beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen angefordert werden.

**Verfeinerung.** Schon die aus Einkristalluntersuchungen bei Raumtemperatur abgeleitete Metrik mit zwei Winkeln nahe  $90^\circ$  legte bei höheren Temperaturen eine monokline Zelle nahe. Mittels Heizguinier-Aufnahmen konnte diese bestätigt werden (vgl. Abschn. Experimentelles). Daraus folgte, daß  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  bei Raumtemperatur mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit in Form verzwilligter Kristalle vorliegt, wobei die zweizählige Achse (oder die Spiegelebene) aus der monoklinen Hochtemperaturform als Zwillingsselement wirken sollte. Im Verlauf der Strukturverfeinerung (SHELXL-93 [30]; TWIN  $-1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ -1$ ) bestätigte sich diese Annahme. Für die beiden Individuen ergab sich dabei ein Volumenverhältnis von  $17:3$ . In den abschließenden Rechnungen wurden Reflexe mit  $2\theta \geq 53,4^\circ$  nicht berücksichtigt. Vergleichsmessungen an einem Kristall von  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  mit dem IPDS und am Vierkreisdiffraktometer zeigten bereits früher [23] systematische Fehler in den am IPDS bestimmten Intensitäten der Reflexe mit  $2\theta \geq 53,4^\circ$ .

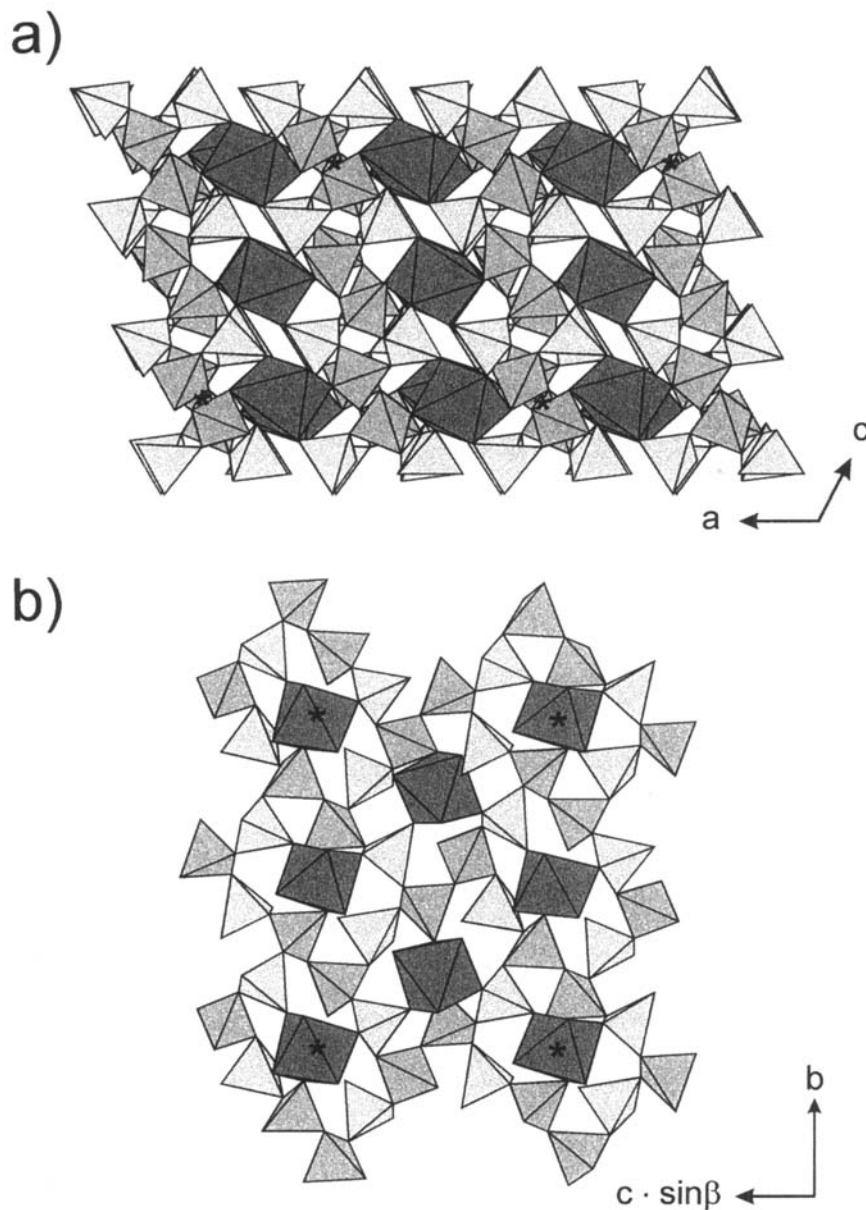
**Strukturbeschreibung.** Die Kristallstruktur von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  (vgl. Abb. 3) enthält zwei kristallographisch unterschiedliche, gestreckte  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder mit einer leichten tetraedrischen Verzerrung der Sauerstoffatome aus der äquatorialen Ebene heraus (vgl. Abb. 4). Die Abstände der einzelnen Sauerstoffatome von den „best fit“-Ebenen sind nicht größer als  $0,1\ \text{\AA}$ . Die Kupferatome befinden sich im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung innerhalb der Ebenen. Der bereits zur Umrechnung des g-Tensors von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  in einen „molekularen“ g-Tensor für die beiden in erster Näherung als gleich angesehenen  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder verwendete Flächenwinkel zwischen den beiden „best fit“-Ebenen beträgt  $2\gamma = 73,91(9)^\circ$ . Die Kupferatome befinden sich zwischen Phosphatschichten und werden je zur Hälfte von der einen und der anderen Schicht koordiniert (vgl. Abb. 3).

Die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder sind zu einem zweidimensionalen Netzwerk parallel zur  $(-2\ 0\ 1)$  Ebene verknüpft. Das Netzwerk besteht aus vier kristallographisch unabhängigen, zehngliedrigen Polyphosphatringen, die über „tertiäre“  $\text{PO}_4$ -Gruppen zu einem „Fischgrätenmuster“ verknüpft sind (vgl. Abb. 3 und Abb. 5). Innerhalb der Phosphatgruppen ergeben sich unterschiedliche Abstandsverteilungen für die P—O-Abstände. So liegen in den sekundären  $\text{PO}_4$ -Tetraedern (um P1, P2, P4, P8) zwei kurze P—O-Abstände ( $d \approx 1,465\ \text{\AA}$ ) neben zwei sehr langen Abständen ( $d \approx 1,600\ \text{\AA}$ ) vor, während in den tertiären Phosphatgruppen (um P3, P5, P6, P7) eine sehr kurze Bindung ( $d \approx 1,440\ \text{\AA}$ ) neben drei längeren ( $d \approx 1,560\ \text{\AA}$ ) beobachtet wird (vgl. Tabelle 5 und Abb. 5). Für tertiäre Phosphatgruppen wird eine Aufweitung der Winkel zwischen Sauerstoff der an Kupfer gebunden ist und den drei Sauerstoffatomen mit Phosphor als zweitem Bindungspartner gefunden. Die Aufweitung bezogen auf den idealen Tetraederwinkel beträgt ca.  $6^\circ$ . Für die sekundären Phosphatgruppen wird eine starke Aufweitung (auf ca.  $120^\circ$ ) zwischen den beiden terminalen (zusätzlich an Kupfer gebundenen) Sauerstoffatomen beobachtet, während der Winkel zwischen den beiden längeren P—O-Bindungen verkleinert wird (auf ca.  $100^\circ$ ). Hiermit ist die stereochemische Situation um Phosphor in den sekundären Phosphateinheiten mit der in  $\text{SO}_2\text{F}_2$  vergleichbar.

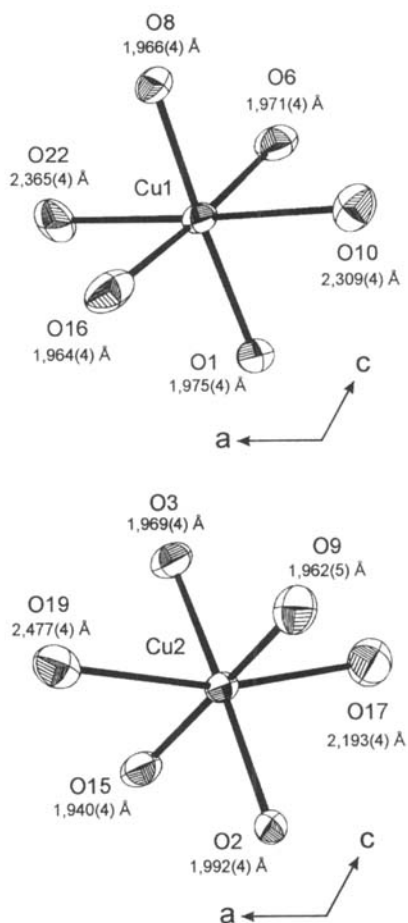
Alle Sauerstoffatome haben die Koordinationszahl 2, wobei entweder 2 Phosphoratome oder ein Phosphor und ein Kupferatom zur Bindung beitragen. Die Brückenwinkel  $\angle(\text{P}, \text{O}, \text{P})$  liegen im Bereich  $135 \pm 8^\circ$ . Für die Winkel  $\angle(\text{Cu}, \text{O}, \text{P})$  werden Werte von  $118^\circ$  bis  $160^\circ$  beobachtet (vgl. Tabelle 5).

## Diskussion

Die Kristallisation von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  gelingt am besten über chemische Transportreaktionen. Die vergleichsweise langsame Abscheidung aus der Gasphase vermeidet dabei offenbar die Entstehung von Phosphatgläsern. Zukünftige Untersuchungen müssen zeigen, wie weit die Methode



**Abb. 3** a) Projektion der Kristallstruktur von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  mit schematisierten Polyedern (Programm ATOMS [34]) entlang der  $b$ -Achse; die Schichten aus Ultraphosphat verlaufen in den Ebenen  $(-2\ 0\ 1)$ . b) Projektion einer Ultraphosphatschicht mit benachbarten  $\text{CuO}_6$ -Oktaedern entlang der  $a$ -Achse. Die Ecken der Elementarzelle sind durch „\*“ gekennzeichnet.  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder: dunkelgrau, sekundäre  $\text{PO}_4$ -Tetraeder: hellgrau, tertiäre  $\text{PO}_4$ -Tetraeder: mittelgrau.

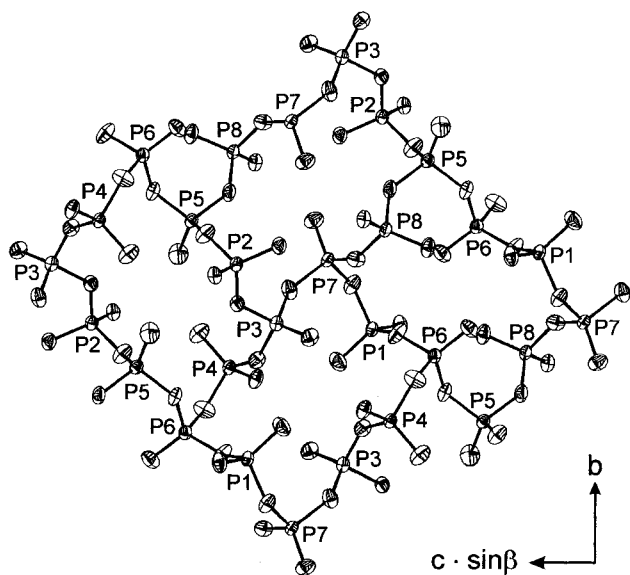


**Abb. 4** Ortep-Darstellung der Koordinationspolyeder um  $\text{Cu1}$  und  $\text{Cu2}$ ; Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide 74% (Programm ATOMS [34]).

des chemischen Transport auch zur Darstellung und Kristallisation anderer Ultraphosphate anwendbar ist.

Kupfer(II)-ultraphosphat erweitert die in der Reihe der bislang bekannten Ultraphosphate  $\text{MP}_4\text{O}_{11}$  auftretenden Verknüpfungsmuster der Phosphatgruppen um ein weiteres Motiv. So sind die Ultraphosphatschichten in den iso-

typen  $\text{MP}_4\text{O}_{11}$  ( $M = \text{Mg}$  [5],  $\text{Mn}$  [7],  $\text{Co}$  [8],  $\text{Zn}$  [11]) aus viergliedrigen und sechzehngliedrigen Polyphosphatringen zusammengesetzt (16/4-Vernetzung). 14/6-Vernetzung findet man in  $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$  [10], während von  $\text{MnP}_4\text{O}_{11}$  eine weitere Modifikation mit 12/8-Vernetzung bekannt ist [6].



**Abb. 5** Ortep-Darstellung eines Ausschnitts aus dem Ultraphosphatnetz in  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  zur Veranschaulichung der vier unterschiedlichen Polyphosphat-Ringe und deren Vernetzung; Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide 74% (Programm ATOMS [34]).

Der Aufbau von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  aus Phosphatschichten ( $\parallel (-201)$ ), die durch  $\text{Cu}^{2+}$  zwischen den Schichten zusammengehalten werden, spiegelt sich im Habitus der erhaltenen Kristalle (Platten mit Plattenebene  $(-201)$ ), sowie in deren leichter Spaltbarkeit wider.

Eine interessante topologische Analogie ergibt sich zwischen den 10/10-Ultraphosphatnetzwerken in  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  und den Polyphosphidnetzen in  $\text{CuP}_2$  [22],  $\text{MgP}_4$  [24] sowie dem dazu isotypen  $\text{CdP}_4$  [25]. In anderen Polyphosphiden der Zusammensetzung  $\text{MP}_4$  wurden ebenfalls zweidimensional-unendlich kondensierte  $\text{P}_{10}$ -Ringe mit allerdings unterschiedlichem Verknüpfungsmuster beobachtet [26].

Das elektronische Verhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  steht im Einklang mit Betrachtungen im Rahmen des „Angular Overlap“ Modells [27] unter Verwendung des Rechenprogramms CAMMAG [28]. Die Parametrisierung ( $e_\sigma \approx d(\text{Cu}-\text{O})^{-4.5}$  mit  $e_\sigma = 5055 \text{ cm}^{-1}$  bei  $d(\text{Cu}-\text{O}) = 1,940 \text{ \AA}$ ;  $e_\pi(\text{isotrop}) = e_\sigma/4$ ;  $e_{d-s} = e_\sigma/4$ ;  $\zeta = 830 \text{ cm}^{-1}$ ;  $k = 0,8$ ) erfolgte in Übereinstimmung mit den für  $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  gefundenen Werten. Eine zusammenfassende Arbeit zum elektronischen Verhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  in verschiedenen wasserfreien Phos-

**Tabelle 5** Ausgewählte interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  (Standardabweichungen in Klammern)

$\text{Cu1}-\text{O16}^{\text{iii}}$	1,964(4)	$\text{P2}-\text{O2}^{\text{iii}}$	1,467(4)	$\text{P6}-\text{O19}^{\text{ii}}$	1,440(4)
$\text{Cu1}-\text{O8}^{\text{iii}}$	1,966(4)	$\text{P2}-\text{O6}^{\text{iii}}$	1,472(4)	$\text{P6}-\text{O13}$	1,541(5)
$\text{Cu1}-\text{O6}^{\text{iii}}$	1,971(4)	$\text{P2}-\text{O21}$	1,602(5)	$\text{P6}-\text{O20}$	1,555(4)
$\text{Cu1}-\text{O1}^{\text{iii}}$	1,975(4)	$\text{P2}-\text{O11}^{\text{ix}}$	1,618(4)	$\text{P6}-\text{O12}^{\text{i}}$	1,587(4)
$\text{Cu1}-\text{O10}$	2,309(4)	$\text{P3}-\text{O22}$	1,438(4)	$\text{P7}-\text{O10}$	1,444(5)
$\text{Cu1}-\text{O22}^{\text{j}}$	2,365(4)	$\text{P3}-\text{O5}^{\text{ii}}$	1,552(4)	$\text{P7}-\text{O18}^{\text{iii}}$	1,545(4)
		$\text{P3}-\text{O11}$	1,577(4)	$\text{P7}-\text{O4}^{\text{iii}}$	1,560(4)
		$\text{P3}-\text{O7}^{\text{viii}}$	1,579(4)	$\text{P7}-\text{O7}^{\text{iii}}$	1,582(4)
$\text{Cu2}-\text{O15}$	1,940(4)	$\text{P4}-\text{O9}^{\text{j}}$	1,460(5)	$\text{P8}-\text{O1}$	1,466(4)
$\text{Cu2}-\text{O9}^{\text{v}}$	1,962(5)	$\text{P4}-\text{O8}^{\text{xi}}$	1,464(4)	$\text{P8}-\text{O15}^{\text{xi}}$	1,468(4)
$\text{Cu2}-\text{O3}^{\text{vi}}$	1,969(4)	$\text{P4}-\text{O20}$	1,596(4)	$\text{P8}-\text{O4}^{\text{iii}}$	1,599(4)
$\text{Cu2}-\text{O2}$	1,992(4)	$\text{P4}-\text{O5}^{\text{ii}}$	1,622(4)	$\text{P8}-\text{O14}^{\text{iii}}$	1,622(4)
$\text{Cu2}-\text{O17}^{\text{iv}}$	2,193(4)				
$\text{Cu2}-\text{O19}^{\text{x}}$	2,477(4)	$\text{P5}-\text{O17}^{\text{iii}}$	1,440(4)		
$\text{P1}-\text{O3}^{\text{vii}}$	1,463(4)	$\text{P5}-\text{O21}$	1,555(4)		
$\text{P1}-\text{O16}^{\text{xiv}}$	1,472(4)	$\text{P5}-\text{O14}^{\text{iii}}$	1,560(4)		
$\text{P1}-\text{O13}$	1,611(4)	$\text{P5}-\text{O12}^{\text{xiii}}$	1,581(4)		
$\text{P1}-\text{O18}^{\text{iii}}$	1,609(5)				
$\text{Cu1}^{\text{iii}}-\text{O1}-\text{P8}$	142,0(3)	$\text{Cu2}^{\text{v}}-\text{O9}-\text{P4}^{\text{i}}$	155,3(3)	$\text{Cu2}^{\text{iv}}-\text{O17}-\text{P5}^{\text{iii}}$	159,2(3)
$\text{Cu2}-\text{O2}-\text{P2}^{\text{iii}}$	139,1(3)	$\text{Cu1}-\text{O10}-\text{P7}$	141,4(3)	$\text{P1}^{\text{iii}}-\text{O18}-\text{P7}^{\text{iii}}$	141,0(3)
$\text{Cu2}^{\text{vi}}-\text{O3}-\text{P1}^{\text{vii}}$	141,8(3)	$\text{P2}^{\text{viii}}-\text{O11}-\text{P3}$	128,2(3)	$\text{Cu2}^{\text{xi}}-\text{O19}-\text{P6}^{\text{ii}}$	117,4(3)
$\text{P7}^{\text{iii}}-\text{O4}-\text{P8}^{\text{iii}}$	143,0(3)	$\text{P5}^{\text{xii}}-\text{O12}-\text{P6}^{\text{j}}$	136,5(3)	$\text{P4}-\text{O20}-\text{P6}$	143,3(3)
$\text{P3}^{\text{ii}}-\text{O5}-\text{P4}^{\text{j}}$	140,1(3)	$\text{P1}-\text{O13}-\text{P6}$	143,7(3)	$\text{P2}-\text{O21}-\text{P5}$	142,3(3)
$\text{Cu1}^{\text{iii}}-\text{O6}-\text{P2}^{\text{iii}}$	136,1(3)	$\text{P5}^{\text{iii}}-\text{O14}-\text{P8}^{\text{iii}}$	134,2(3)	$\text{Cu1}^{\text{i}}-\text{O22}-\text{P3}$	131,9(3)
$\text{P3}^{\text{ix}}-\text{O7}-\text{P7}^{\text{iii}}$	140,7(3)	$\text{Cu2}-\text{O15}-\text{P8}^{\text{xiii}}$	140,1(3)		
$\text{Cu1}^{\text{iii}}-\text{O8}-\text{P4}^{\text{i}}$	145,7(3)	$\text{Cu1}^{\text{iii}}-\text{O16}-\text{P1}^{\text{x}}$	142,3(3)		

Symmetriecodierung: (i)  $-x, -y + 1, -z + 1$ ; (ii)  $-x - 1/2, -y + 3/2, -z + 1$ ; (iii)  $-x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1$ ; (iv)  $-x - 1, -y + 1, -z$ ; (v)  $-x - 1/2, -y + 1/2, -z$ ; (vi)  $-x - 1/2, -y + 3/2, -z$ ; (vii)  $-x + 1/2, -y + 3/2, -z + 1$ ; (viii)  $x, y + 1, z$ ; (ix)  $x, y - 1, z$ ; (x)  $x - 1/2, y - 1/2, z$ ; (xi)  $-x - 1, -y + 1, -z + 1$ ; (xii)  $x, y, z - 1$ ; (xiii)  $x, y, z + 1$ ; (xiv)  $x + 1/2, y + 1/2, z$

phaten mit detaillierten Angaben zu den durchgeführten Modellrechnungen ist in Vorbereitung [16].

Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit wurde von *Fuess* und Mitarb. ebenfalls über die Kristallstruktur von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  ( $\text{Cu}_2\text{P}_8\text{O}_{22}$ ) berichtet [35]. Die Angaben bezüglich der Kristallstruktur sind in beiden Arbeiten innerhalb der experimentellen Genauigkeit identisch. Die kürzlich von *Murashova* und *Chudinova* publizierte und uns erst jetzt zugänglich gewordene Kristallstruktur einer neuen Modifikation von  $\text{MnP}_4\text{O}_{11}$  [36] ist isotyp zur hier beschriebenen Struktur von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ .

Herrn *Prof. Dr. D. Reinen* (Marburg) danken wir für die anregende Diskussion zu den elektronischen Eigenschaften von  $\text{Cu}^{2+}$ . Während eines Aufenthaltes in Marburg als DFG-Stipendiat im Rahmen des Austauschprogramms zwischen der DFG und der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften hat Herr *Prof. Dr. Yordanov* das EPR-Spektrum von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  gemessen. Frau *Ute Kesper* (Marburg) hat das Remissionsspektrum von  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  gemessen. Dem Fonds der Chemischen Industrie haben wir für die großzügige Unterstützung zu danken.

## Literatur

- [1] Beitrag XIV: *M. Gruß, R. Glaum*, Z. Kristallogr. in Vorbereitung
- [2] *M. Weil*, Teil der Diplomarbeit, Univ. Gießen (1996)
- [3] *D. Özalp*, Dissertation, Univ. Gießen (1993)
- [4] *M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif*, Z. Kristallogr. **201** (1992) 69
- [5] *D. Stachel, H. Paulus, C. Guenter, H. Fuess*, Z. Kristallogr. **199** (1992) 275
- [6] *L. Kh. Minacheva, M. A. Porai-Koshits, A. S. Antsyshkina, V. G. Ivanova, A. V. Lavrov*, Koord. Khim. **1** (1975) 421
- [7] *A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess*, Z. Kristallogr. **210** (1995) 220
- [8] *A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess*, Z. Kristallogr. **209** (1994) 899
- [9] *A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess*, Z. Kristallogr. **208** (1993) 374
- [10] *A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess*, Acta Crystallogr. **C51** (1995) 1047
- [11] *C. Baez-Doelle, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess*, Z. Kristallogr. **203** (1993) 282
- [12] *H. Schäfer*, „Chemische Transportreaktionen“, Verlag Chemie, Weinheim (1962)
- [13] *R. Glaum, M. Walter-Peter, D. Özalp, R. Gruehn*, Z. anorg. allg. Chem. **601** (1991) 145
- [14] *R. Glaum, R. Gruehn*, Z. anorg. allg. Chem. **580** (1990) 78
- [15] *U. Kaiser, R. Glaum*, Z. anorg. allg. Chem. **616** (1992) 46
- [16] *R. Glaum, M. A. Hitchman*, Inorg. Chem. (1996) in Vorbereitung
- [17] *R. Glaum, M. A. Hitchman*, Aus. J. Chem. (1996) zur Publikation eingereicht
- [18] *E. Thilo, I. Grunze*, Z. anorg. allg. Chem. **290** (1957) 209
- [19] *J. Soose*, SOS – Programme zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen, Staatsexamensarbeit, Univ. Gießen (1980)
- [20] *M. Lüttg, J. C. Guitel, I. Tordjman, G. Bassi*, Acta Crystallogr. **B28** (1972) 201
- [21] *R. W. G. Wyckoff*, Crystal Structures, Vol. I, 2nd ed. (1965) 108
- [22] *M. H. Möller, W. Jeitschko*, Z. anorg. allg. Chemie **491** (1982) 225
- [23] *A. Kostencki, R. Glaum*, Z. Kristallogr., in Vorbereitung
- [24] *H. G. v. Schnering, G. Menge*, Z. anorg. allg. Chem. **422** (1976) 219
- [25] *H. Krebs, K.-H. Müller, G. Zürn*, Z. anorg. allg. Chem. **285** (1956) 15
- [26] *W. Jeitschko, U. Flörke, M. H. Möller, R. Rühl*, Ann. Chim. Fr. **1982**, 525
- [27] *C. K. Jörgensen, R. Pappalardo, H. H. Schmidtke*, J. Chem. Phys. **39** (1963) 1422
- [28] *D. A. Cruse, J. E. Davies, J. H. Harding, M. Gerloch, D. J. Mackey, R. F. McMeeking*, „CAMMAG“ ein Fortran-Programm, Univ. Cambridge
- [29] *G. M. Sheldrick*, SHELXS-86, Univ. Göttingen (1986)
- [30] *G. M. Sheldrick*, SHELXL-93, Univ. Göttingen (1993)
- [31] *A. J. C. Wilson* (Hrsg.), International Tables for Crystallography, Vol. C, Kluwer Academic Publishers (1992)
- [32] *W. Herrendorf*, HABITUS – Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter  $\phi$ -abgetasteter Reflexe, Diss. Univ. Karlsruhe (1993)
- [33] *H. Biltz*, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig (1936)
- [34] *E. Dowty*, ATOMS for Windows V3.1 Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA (1995)
- [35] *A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess*, Z. Kristallogr. **211** (1996) 551
- [36] *E. V. Murashova, N. N. Chudinova*, Russ. J. Inorg. Chem. **39** (1994) 1358

Anschr. d. Verf.:

Dr. R. Glaum, Dipl.-Chem. M. Weil und Dr. D. Özalp  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
 der Justus-Liebig-Universität  
 Heinrich-Buff-Ring 58  
 D-35392 Gießen  
 e-mail: Robert.Glaum@anorg.chemie.uni-giessen.de