

Mineralisator-Konzept für Polyphosphide: Cu₂P₂₀ und Cu₅InP₁₆**

Stefan Lange, Melanie Bawohl, Richard Weihrich und Tom Nilges*

Die Elementchemie des Phosphors ist eine der komplexesten und zugleich auch interessantesten aller chemischen Elemente. Sowohl das Element selbst als auch seine binären und ternären Verbindungen zeigen höchst vielfältige Reaktivitäten, Strukturen und physikalische Eigenschaften^[1] wie Polymorphie, Magnetismus und Supraleitfähigkeit. Anwendungen solcher Verbindungen finden sich als Thermoelektrika, Katalysatoren und in der Materialhärtung. Vier Allotrope des Phosphors – weißer, violetter, faserförmiger und schwarzer Phosphor – sind bei Standardbedingungen neben dem amorphen roten Phosphor bekannt.^[2-6]

Weißer Phosphor besteht aus molekularen P₄-Baueinheiten, schwarzer Phosphor ist schichtartig aufgebaut, während das violette und faserförmige Allotrop tubuläre Struktureinheiten aufweisen, die als polymere, über P₂-Brücken verknüpfte [P₂₀]²⁻-Baueinheiten beschrieben werden können. Fragmente dieser Baueinheiten sind durch Schwingungsspektroskopie im amorphen roten Phosphor und durch Strukturanalyse in KP₁₅ nachgewiesen worden.^[7] Einige theoretisch vorhergesagte Allotrope^[8] mit polymeren Strukturbausteinen wurden erfolgreich aus einer Kupferhalogenid-Matrix isoliert.^[9a] P₁₅Se und P₁₉Se sind zwei Beispiele von heteroatomaren Polymerketten mit ähnlichen, aber nicht identischen Strukturmotiven wie [P₂₀]²⁻.^[9b] In den letzten Jahrzehnten wurde der elementare Phosphor zur Herstellung einer Vielzahl von binären und multinären Verbindungen eingesetzt.^[1] Thermodynamisch als auch kinetisch kontrollierte Reaktionen^[10] wurden genutzt, um neue Materialien zu entwickeln. Erstaunlicherweise führte keine dieser Methoden zu einem binären Derivat des violetten oder faserförmigen Phosphors, bei dem das zugrundeliegende Strukturmotiv der Allotrope erhalten geblieben wäre. Als einziges Beispiel einer ternären Verbindung mit einer [P₂₀]²⁻-Baueinheit ist eine Adduktverbindung mit Kupfer(I)-halogenid beschrieben worden.^[11]

Kürzlich haben wir die Synthese des neuen Polyphosphids AgSbP₁₄ beschrieben, das als erste rein anorganische Verbindung überhaupt eine kovalente Sb-P-Bindung enthält.^[12] Zudem entwickelten wir eine einfache und skalierbare Niederdrucksynthese des schwarzen Phosphors,^[13] um diesen kommerziell verfügbar zu machen.^[14] Beide Verbindungen wurden bei kinetisch kontrollierter Reaktionsführung mit den Hauptgruppenelementhalogeniden SbI₃ oder SnI₄ als Mineralisatoren erhalten. Das Prinzip dieser Reaktionen lehnt sich an das von Schäfer eingeführte Konzept der Mineralisatorreaktionen an.^[15]

Phosphide und Polyphosphide wie Zn₃P₂, Cu₃P, LiCu₂P₂ und Li₂Cu₅P₈ gelten als vielversprechende Materialien für Elektroden in wiederaufladbaren Batterien.^[16-19] Insbesondere ein Kohlenstoff-Phosphor-Komposit wurde erfolgreich als Elektrodenmaterial getestet.^[20] Das ungebrochene Interesse an neuartigen Energiespeichermaterialien auf der einen Seite und die immer noch nicht vollständig gelösten ingenieurtechnischen und materialchemischen Probleme der Elektroden auf der anderen Seite verlangen die Entwicklung neuartiger Syntheserouten zur Herstellung von möglichen Ersatzmaterialien. Polyphosphide mit anisotropen Baueinheiten (2D-Schichten) sind potenzielle Kandidaten für Intercalationsreaktionen, wie sie mit schwarzem Phosphor bereits ausgeführt werden konnten.

Wir berichten hier über die CuI-vermittelte Synthese von Cu₂P₂₀ und Cu₅InP₁₆ sowie über ihre Strukturen und physikalischen Eigenschaften.

Röntgenpulver- und EDX-Analysen bestätigen die phasenreine Synthese beider Verbindungen im Gramm-Maßstab und die Zusammensetzung der zur Strukturanalyse herangezogenen Einkristalle.^[21] Die Kristallstruktur von Cu₂P₂₀ wurde aus Einkristalldaten bei Raumtemperatur ermittelt (Abbildung 1, oben).^[22a] Tubuläre [P₂₀]²⁻-Baueinheiten sind parallel zueinander gestapelt und durch tetraedrisch koordinierte Cu^I-Ionen miteinander verbunden. Es resultieren Cu-P-Bindungslängen zwischen 2.271(3) und 2.317(3) Å. Innerhalb der tubulären [P₂₀]²⁻-Einheiten ergeben sich Bindungslängen von 2.154(4) bis 2.322(3) Å, die sich innerhalb des gewöhnlichen Bereichs von 2.15 bis 2.30 Å für kovalent gebundenen Phosphor bewegen.^[1b] Die [P₂₀]²⁻-Einheit, aufgebaut aus P₂-Hanteln, P₃- und P₈-Einheiten, lässt sich unmittelbar als ein Fragment aus der Polymerstruktur des violetten oder faserförmigen Phosphors ableiten. Baudler entwickelte eine Reihe von Regeln, die durch Häser ergänzt und erweitert wurden, die die komplexen Strukturen von Phosphorverbindungen anhand von Untereinheiten und deren Verknüpfung beschreiben.^[23,8] Diesen Regeln zufolge ist die [P₂₀]²⁻-Einheit als ∞ [(P₈P₂[P₃P₂[P₃P₂]]) zu beschreiben, wobei formal eine [P₈P₂]- und zwei [P₃P₂]-Untereinheiten kondensiert sind. Beide Untereinheiten sind zwei der möglichen Bauelemente aus dem Baudler-Satz für Polymere. Der hohe Baud-

[*] Dr. S. Lange, M. Bawohl, Priv.-Doz. Dr. T. Nilges
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-36636
E-Mail: nilges@uni-muenster.de
Homepage:
<http://www.uni-muenster.de/Chemie.ac/nilges/welcome.html>

Dr. R. Weihrich
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die DFG (NI 1095/1-1 und WE 4284/1-1) gefördert. Wir danken Dr. R.-D. Hoffmann und Dipl.-Chem. W. Hermes für die Anfertigung von magnetischen Messungen und Prof. Dr. R. Pöttgen für die kontinuierliche Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

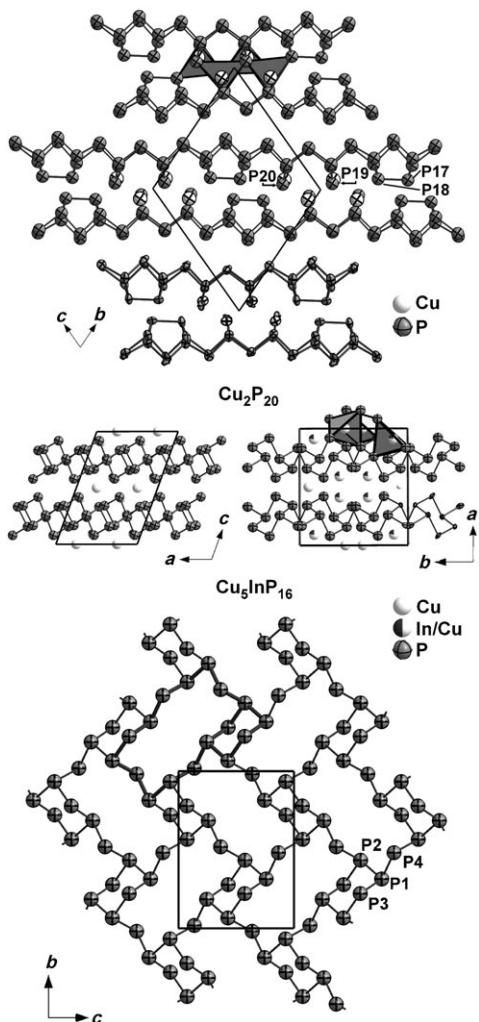


Abbildung 1. Kristallstrukturen von Cu_2P_{20} (oben) und $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$ (unten). Anisotrope Auslenkungsparameter bei 95 % Wahrscheinlichkeit. Die Cu- und Cu/In-Koordinationsphären sind als Polyeder eingezeichnet.

ler-Index von 9, der sich aus der Zahl der fünfgliedrigen Ringe minus der Zahl der dreigliedrigen Ringe der translativen Einheit des Polymers ergibt, ist ein gutes Indiz für ein stabiles Polymerfragment. Die nahe Verwandtschaft dieses Fragmentes zu den tubulären Phosphorallotropen kann in einfacher Weise anhand des Baudler/Häser-Schemas $^1_\infty([\text{P}8]\text{P}2[\text{P}9]\text{P}2)$ des violetten oder des faserförmigen Phosphors durch Abstraktion der P_2 -Brücke innerhalb der $[\text{P}9]$ -Einheit abgeleitet werden. Es resultiert ein $[\text{P}3]\text{P}2[\text{P}3]$ -Fragment im Strang (Abbildung 2).

Die parallele Stapelung der Stränge wird durch die Koordination über Kupfer an die dreibindige (3b)P-Position P18 und die zweibindigen (2b)P-Positionen P19 und P20 realisiert. Cu_2P_{20} ist somit ein direktes Bindeglied zwischen der Elementchemie des Phosphors und dem großen Gebiet der Phosphide und Polyphosphide. Trotz der immensen Zahl der bisher synthetisierten und untersuchten Polyphosphide wurde keine einzige binäre Phase beschrieben, die den strukturellen Aufbau der tubulären Phosphorallotrope in Gänze beibehielte. Cu_2P_{20} ist diamagnetisch, in Übereinstimmung mit den

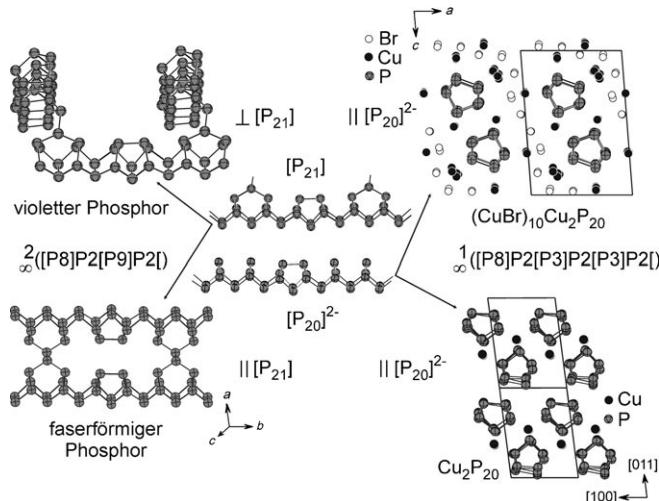


Abbildung 2. Strukturbeziehungen zwischen Cu_2P_{20} , violettem P,^[4] faserförmigem P^[5] und $(\text{CuBr})_{10}\text{Cu}_2\text{P}_{20}$.^[11] Die relative Orientierung der tubulären Baueinheiten zueinander sowie die Baudler-Nomenklatur sind angegeben.

beiden koordinierenden Cu-d¹⁰-Ionen.^[24] Bandstrukturrechnungen auf DFT-Niveau (GGA) belegen, dass Cu_2P_{20} ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.58 eV ist, was sich gut mit der dunkelrot bis violetten Farbe deckt.^[25]

Innerhalb der Polyphosphid-Teilstruktur kann eine „schwache Bindung“ zwischen P17 und P18 in der P_8 -Baueinheit beobachtet werden. Gegenüber dem violetten ($d(\text{P}-\text{P}) = 2.30 \text{ \AA}$)^[4] und faserförmigen Phosphor ($d(\text{P}-\text{P}) = 2.31 \text{ \AA}$)^[5] ist diese Bindung mit $2.322(3) \text{ \AA}$ leicht aufgeweitet.^[26] Aus Mulliken-Populationsanalysen (MPA) der Polyphosphid-Teilstruktur wurde der höchste Überlapp von 0.31 a.u. ausgehend von den (2b)P-Positionen ($d(\text{P}-\text{P}) \approx 2.15 \text{ \AA}$) ermittelt. Ein MPA-Wert von 0.25 a.u. charakterisiert die „schwache Bindung“, im Vergleich zu einem gemittelten MPA-Wert von 0.29 für alle anderen Bindungen des Polymerstrangs. Wir hoffen, diese aktivierte Bindung durch Interkalationsreaktionen oder elektrochemisch brechen zu können, um den Polymerstrang bis zu einer $[\text{P}_5^-]$ -Einheit, entsprechend einer Baudler-Einheit von $[\text{P}3]\text{P}2[2]$, zu verkürzen.

Das Mineralisator-Konzept konnte auf ternäre Polyphosphide übertragen werden, was seine Tragfähigkeit unterstreicht. $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$.^[22b] Die bisher unbekannte Polyanionen-Teilstruktur ist aus sesselförmigen P_6 -Ringen aufgebaut, die in 1-, 2-, 5- und 6-Position über (2b)P-Brücken verknüpft sind. Alternativ kann man die Polyphosphid-Teilstruktur als kondensierte, gewellte P_{14}^- und P_6^- -Ringe beschreiben, die eine Schichtstruktur aufbauen. Diese Art der Verknüpfung ist in der Polyphosphidchemie bisher unbekannt, kann jedoch strukturtopologisch aus der Phosphor-Teilstruktur der Phosphatgruppen in der Ultraphosphatchemie abgeleitet werden.^[27] $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ und $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ zeigen eine ähnliche, aber nicht äquivalente 14/6-Ring-Unterstruktur.^[28] Die Polyphosphidschichten in $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$ werden durch tetraedrisch koordiniertes Cu und durch eine [3+1]-koordinierte Cu/In-Mischlage miteinander verbunden (Abbildung 1, unten).

Beide Verbindungen, Cu_2P_{20} und $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$, sind elektro-nenpräzise und lassen sich unter Annahme von Cu^+ , In^{3+} , $(2\text{b})\text{P}^-$ und $(3\text{b})\text{P}^0$ gemäß dem Zintl-Klemm-Konzept als $\text{Cu}_2^+[(3\text{b})\text{P}^0_{18}(2\text{b})\text{P}_2^-]$ bzw. $\text{Cu}_5^+\text{In}^{3+}[(3\text{b})\text{P}^0_0(2\text{b})\text{P}_2^-]$ beschreiben.

Unsere Studie bestätigt das Mineralisator-Konzept, basierend auf der Verwendung von geringen Mengen an Metallhalogeniden als Reaktionsvermittler, als ein tragfähiges Syntheseprinzip in der Polyphosphidchemie. Die Anwendung der Methode reicht von der Elementchemie (Niederdrucksynthese von schwarzem Phosphor) über binäre Verbindungen wie Cu_2P_{20} – das erste Beispiel eines Polyphosphids mit komplett erhaltener tubulärer Anionenteilstruktur des Elements – bis hin zu ternären Verbindungen mit bisher unbekannten Polyanionen-Teilstrukturen ($\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$). Es sollte außerdem gelingen, gegenüber Phosphor wenig reaktive Elemente wie Hg, Pb, Sb, Bi oder Te für die Materialsynthese nutzbar zu machen. Binäre Verbindungen dieser reaktionsfähigen Elemente mit Phosphor sind bis heute nicht bekannt, und nur einige wenige ternäre Phasen von Hg und Te wurden in Form von Phosphidhalogeniden,^[29] BaP_4Te_2 ^[30] oder Ti_2PTe_2 ^[31] beschrieben. AgSbP_{14} , die erste rein anorganische Verbindung mit einer kovalenten Sb-P-Wechselwirkung, haben wir bereits erwähnt, und wir haben erste experimentelle Hinweise auf eine Verbindung, die als einzige Kationspezies Pb zur Stabilisierung der Polyphosphid-Teilstruktur enthält. Interessante Eigenschaften sind zu erwarten, wenn das Mineralisator-Konzept auf das wenig erforschte Gebiet der reaktionsträgen Elemente übertragen wird. Derzeitige Arbeiten unserer Gruppe gelten der Erweiterung des Satzes von Mineralisatoren sowie dem Versuch, das Konzept zu verallgemeinern und auf andere Verbindungen mit Polyanionen-Netzwerken zu übertragen. Erste erfolgreiche Ergebnisse erhielten wir bei Polytelluriden.^[32]

Experimentelles

Cu_2P_{20} wurde durch Reaktion von Cu_3P und rotem P (Chempur, 99.999+ %) im molaren Verhältnis $1/3:9^2/3$ in evakuierten Silica-Ampullen hergestellt. Dazu wurden insgesamt 300 mg der pulverförmigen Ausgangsmaterialien zusammen mit 4 mg CuI (Sigma Aldrich, 98 %) als Mineralisator in der Silica-Ampulle umgesetzt. Cu_3P wurde aus den Elementen bei einer Temperatur von 1023 K in Silica-Ampullen hergestellt. Hierzu wurden die Ausgangsmaterialien nach Überprüfung der Phasenreinheit durch Röntgenpulverbeugung und EDX-Analyse innerhalb 10 h auf 820 K erhitzt und eine Woche bei dieser Temperatur getempert. Cu_2P_{20} fällt als rotes Pulver an, auf dem nadelförmige Kristalle aufwachsen. Synthesen ohne Zugabe von CuI führen zu einer Mischung aus Cu_2P_7 und elementarem Phosphor unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen.

$\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$ wurde durch Reaktion von Cu (Chempur, 99.999 %), In (Chempur, 99.99 %) und rotem P (Chempur, 99.999+ %) im molaren Verhältnis 5:1:16 in Silica-Ampullen hergestellt. Dazu wurden insgesamt 500 mg der Ausgangsmaterialien zusammen mit 10 mg CuI umgesetzt. Nach Aufheizen auf 550 K innerhalb von 8 h wurde die Reaktionsmischung bei einer Temperatur von 823 K 14 Tage getempert.

Eingegangen am 4. Dezember 2007,
veränderte Fassung am 23. Februar 2008
Online veröffentlicht am 23. Juni 2008

Stichwörter: Indium · Mineralisatorreaktionen · Münzmetalle · Phosphor · Polyphosphide

- [1] a) H. G. von Schnering, W. Höhne, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273; b) R. Pöttgen, W. Höhne, H. G. von Schnering in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. VIII, 2nd ed. (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, **2005**, S. 4255–4308; c) A. Pfitzner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 714–715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 699–700; d) A. J. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5232–5237.
- [2] H. Okudera, R. E. Dinnebier, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 259–264.
- [3] a) P. Jovari, L. Pusztai, *Appl. Phys. A* **2002**, *74* (Supplement), S1092–S1094; b) H. Hartl, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2857–2859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2637–2638.
- [4] a) W. Hittorf, *Ann. Phys. Chem.* **1865**, *126*, 193–215; b) H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 125–135.
- [5] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7788–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7616–7619.
- [6] R. Hultgren, N. S. Gingrich, B. E. J. Warren, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 351–355.
- [7] a) G. Fasol, M. Cardona, W. Höhne, H. G. von Schnering, *Solid State Commun.* **1984**, *52*, 307–310; b) H. G. von Schnering, H. Schmidt, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 356.
- [8] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258–286; M. Häser, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6925–6926.
- [9] a) A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4324–4327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4228–4231; b) M. Ruck, D. Hoppe, P. Simon, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 265–268.
- [10] M. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7156–7184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6996–7023.
- [11] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 103–109.
- [12] S. Lange, C. P. Sebastian, T. Nilges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 195–203.
- [13] S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4028–4035.
- [14] Schwarzer Phosphor ist kommerziell erhältlich: <http://www.chempur.de>. Siehe auch: T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.* **2008**, DOI: 10.1016/j.jssc.2008.03.008.
- [15] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen in Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**, Nr. 76, S. 67.
- [16] M.-P. Bichat, J.-L. Pascal, F. Gillot, F. Favier, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6761–6771.
- [17] M.-P. Bichat, T. Politova, J. L. Pascal, F. Favier, L. Monconduit, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A2074–A2081.
- [18] H. Schlenger, H. Jacobs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 327.
- [19] H. Schlenger, H. Jacobs, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *385*, 177–201.
- [20] C.-M. Park, H.-J. Sohn, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2465–2468.
- [21] Die Röntgenpulverdaten wurden mit einem Stoe-STADIP-Pulverdiffraktometer aufgenommen; $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), Germanium-Monochromator, Transmissionsgemometrie, 298 K, $7.0 < 2\theta < 70.0^\circ$, linearer 5° -PSD (Braun). Vergleiche von berechneten und gemessenen Diffraktogrammen der Proben sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt. Die Gitterparameter aus der Röntgenpulveruntersuchung wurden bei der Einkristallstrukturuntersuchungen verwendet. Semiquantitative EDX-Analysen erfolgten mit einem Leica-420i-Rasterelektronenmikroskop (Zeiss), ausgestattet mit einer EDX-Einheit (Oxford). Cu, In und GaP wurden zur Kalibrierung verwendet, und eine Beschleunigungsspannung von 20 kV wurde angelegt. Die Ergebnisse wurden auf Basis von mindestens

tens fünf unabhängigen Messungen an Einkristallen aus verschiedenen Umsetzungen gemittelt. Cu_2P_{20} (in Atom-%): Cu 9(2), P 91(2), ber.: Cu 9.1, P 90.9; $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$: Cu 24(2), In 5(2), P 72(2), ber.: Cu 22.7, In 4.6, P 72.7. Cu_2P_{20} ist hydrolyseempfindlich an Luft und zersetzt sich binnen weniger Tage. Die Proben wurden daher unter Argon aufbewahrt. $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$ ist luftstabil über Monate und kann ohne Schutzgas aufbewahrt werden.

- [22] a) Kristallographische Daten für Cu_2P_{20} : $M = 746.6 \text{ g mol}^{-1}$; dunkelroter, nicht transparenter Kristall, $0.01 \times 0.02 \times 1.0 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 7.131(4)$, $b = 11.437(4)$, $c = 11.750(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 68.53(3)^\circ$, $\beta = 83.60(4)^\circ$, $\gamma = 84.39(4)^\circ$, $V = 884.6(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.80 \text{ g cm}^{-3}$, Stoe IPDS II, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphit-Monochromator, $F(000) = 716$, $\mu = 4.2 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293(1) \text{ K}$, 2487 unabhängige Reflexe zwischen $1.87 < \theta < 26.74^\circ$, 1939 Reflexe ($I > 3\sigma I$) und 199 Parameter, $R_{\text{int.}} = 0.0321$, numerische Absorptionskorrektur, Verfeinerung durch kleinste Fehlerquadrate nach F^2 mit Jana 2000,^[22c] $R1 = 0.0585$, $wR2 = 0.0818$ für $I > 3\sigma I$ und $R1 = 0.0792$, $wR2 = 0.0837$ für alle Daten; b) Kristallographische Daten für $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$: verfeinerte Zusammensetzung $\text{Cu}_{4.9(1)}\text{In}_{1.1(1)}\text{P}_{16}$, $M = 933.9 \text{ g mol}^{-1}$; dunkelroter, nicht transparenter Kristall, $0.45 \times 0.40 \times 0.18 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 11.124(3)$, $b = 9.663(3)$, $c = 7.533(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.96(1)^\circ$, $V = 761.1(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 4.07 \text{ g cm}^{-3}$, Stoe IPDS II, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphit-Monochromator, $F(000) = 872$, $\mu = 10.0 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293(1) \text{ K}$, 642 unabhängige Reflexe zwischen $2.87 < \theta < 29.17^\circ$, 362 Reflexe ($I > 3\sigma I$) und 53 Parameter, $R_{\text{int.}} = 0.0450$, numerische Absorptionskorrektur, Verfeinerung durch kleinste Fehlerquadrate nach F^2 mit Jana 2000,^[22c] $R1 = 0.0240$, $wR2 = 0.0386$ für $I > 3\sigma I$ und $R1 = 0.0402$, $wR2 = 0.0403$ für alle Daten. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-418805 (Cu_2P_{20}), und -418806 ($\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$) angefordert werden; c) V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, JANA2000, The Crystallographic Computing System; Institute of Physics, Prag, Tschechische Republik, 2000.
- [23] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492–512; M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *99*, 429–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419–441; M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667.
- [24] Die magnetischen Messungen wurden mit dem kommerziell erhältlichen Physical Property Measurement System PPMS (Quantum Design) durchgeführt. Die Proben wurden auf einem VSM-Probenkopf fixiert und im Temperaturbereich zwischen 5 und 305 K vermessen. Weitere Daten siehe Hintergrundinformationen.
- [25] Die elektronische Struktur wurde auf Basis der experimentell bestimmten Strukturdaten unter Anwendung des in CRY-

STAL06 implementierten LCAO-Schemas^[25a,b] auf DFT-Basis bestimmt.^[25c] Rechnungen wurden mit dem GGA-Funktional PBE ausgeführt.^[25d] Mit einem Reduktionsfaktor von 4 4 resultierten 36 k-Punkte in der IBZ und 260 Punkte für das Gilat-Netz. Als Basissätze kamen die All-Elektronen-Sätze nach Doll et al.^[25e] für Cu und nach Zicovich-Wilson et al. für P zum Einsatz.^[25f] Weitere Informationen zur Rechenprozedur finden sich in Lit. [25g] und in den Hintergrundinformationen.

- a) R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL06, Turin, Italien, **2007**; b) C. Pisani, R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.* **1980**, *17*, 501; c) M. D. Towler, M. Causa', A. Zupan, *Comput. Phys. Commun.* **1996**, *98*, 181; d) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; e) K. Doll, N. M. Harrison, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 282–289; f) C. M. Zicovich-Wilson, A. Bert, C. Roetti, R. Dovesi, V. R. Saunders, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1120–1127; g) R. Weihrich, I. Anusca, M. Zabel, Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, *631*, 1463.
- [26] Eine Zusammenfassung der Bindungslängen ausgewählter Pollyphosphide mit vergleichbaren P_8 -Einheiten ist in den Hintergrundinformationen hinterlegt.
- [27] Eine Übersicht der Strukturtopologie von Ultraphosphaten findet sich bei: R. Glaum, *Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle*, Habilitationsschrift, Universität Gießen, **1999**, S. 86 ff.
- [28] Strukturausschnitte von $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ (a) und $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ (b) im Vergleich mit der Polyphosphid-Teilstruktur von $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$ finden sich in den Hintergrundinformationen. a) A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 1047–1049; b) O. V. Yakubovich, O. V. Dimitrova, A. I. Vidrevich, *Kristallografiya* **1993**, *38*, 77–85.
- [29] Beispiele sind $\text{Hg}_2\text{P}_3\text{X}$,^[29a] $\text{Hg}_5\text{P}_2\text{Br}_4$,^[29b] und $\text{Hg}_2\text{P}_4\text{X}_6$,^[29c] mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. a) A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 583–585; b) A. V. Shevelkov, M. Yu. Mustyakimov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 147; c) A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *J. Solid State Chem.* **1993**, *104*, 177–180.
- [30] S. Jörgens, D. Johrendt, A. Mewis, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2405–2410.
- [31] F. Phillip, P. Schmidt, E. Milke, M. Binnewies, S. Hoffmann, *J. Solid State Chem.* **2008**, DOI: 10.1016/j.jssc.2008.01.003.
- [32] Beispiele mit Polytellurid-Teilstruktur sind $\text{Ag}_{10}\text{O}_4\text{X}_3$,^[32a–c] und $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{X}$,^[32d] ($\text{Q} = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). a) S. Lange, T. Nilges, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2538–2544; b) S. Lange, M. Bawohl, D. Wilmer, H.-W. Meyer, H.-D. Wiemhöfer, T. Nilges, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1401–1410; c) T. Nilges, M. Bawohl, S. Lange, Z. Naturforsch. B **2007**, *62*, 955–964; d) S. Lange, M. Bawohl, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2625–2633.