

Die Verbindung Au_2PbP_2 , ein ternäres Goldpolyphosphid mit Blei in der Oxidationsstufe Null

Marcus Eschen und Wolfgang Jeitschko
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

Das Polyphosphid Au_2PbP_2 wurde durch Reaktion der Elemente in einer evakuierten Quarzglasampulle synthetisiert und die Struktur aus Einkristall-Diffraktometerdaten bestimmt: $Cmcm$, $a = 323,51(7)$ pm, $b = 1136,35(29)$ pm, $c = 1122,56(24)$ pm, $Z = 4$, $R = 0,023$ für 478 F -Werte und 20 variable Parameter.

Die Struktur enthält Phosphorketten mit einem P-P-Abstand von 219,3 pm, entsprechend einer Einfachbindung. Diese Phosphorketten verlaufen parallel zur x -Achse. Das Phosphoratom ist tetraedrisch von zwei Gold- und zwei Phosphoratom umgeben (Au-P-Abstände: 232,7 und 234,1 pm). Vergleichbare P-P- und Au-P-Abstände lassen sich z.B. in der Verbindung Au_2P_3 [1] finden. Die beiden Goldatome sind an zwei Phosphoratom in linearer Anordnung gebunden (P-Au-P Winkel von $167,3^\circ$ und 180°). Diese Koordination wird von fünf bzw. sechs Metallatomen ergänzt. Der Koordinationspolyeder des Bleiatoms besteht ausschließlich aus Metallatomen; sieben Goldatome mit Au-Pb-Abständen zwischen 287,1 und 325,0 pm und zwei Bleiatome im Abstand von 323,5 pm. Die Gold- und Phosphoratom bilden ein dreidimensional-unendliches Netzwerk, in welchem entlang der x -Achse ausgerichtete Kanäle enthalten sind. Diese Kanäle sind mit Bleiatomen gefüllt. Ordnet man den Atomen Oxidationszahlen zu, so ergibt sich die Formel $(\text{Au}^+)_2\text{Pb}^0(\text{P}^-)_2$. Au_2PbP_2 kristallisiert in einem neuen Strukturtyp und ist das erste bekannte Gold-Blei-Phosphid.

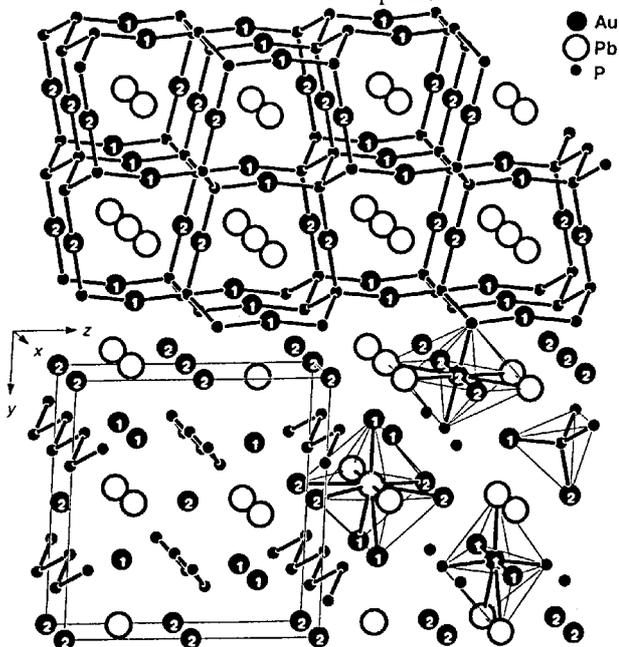


Abbildung 1. Kristallstruktur von Au_2PbP_2 .

[1] W. Jeitschko, M. H. Möller: The Crystal Structures of Au_2P_3 and Au_7P_{10} , Polyphosphides with Weak Au-Au Interactions, *Acta Crystallogr.* B35 (1979) 573-579.

$\text{Na}_4(\text{Na},\text{Mn})_4\text{Mn}_{22}[\text{PO}_4]_{18}$, eine isotype Verbindung der Fillowit-Johnsomervilleit-Reihe

Paul Keller¹⁾, Falk Lissner²⁾, Frédéric Hatert³⁾ und Thomas Schleid²⁾

¹⁾ Institut für Mineralogie und Kristallchemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart;

²⁾ Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart;

³⁾ Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège, B-4000 Liège (Lüttich)

Die Minerale *Fillowit*, $\text{Na}_5(\text{Ca},\text{Na})_3(\text{Mn},\text{Fe},\text{Mg},\text{Ca})_{22}[\text{PO}_4]_{18}$, und *Johnsomervilleit*, $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn},\text{Ca})_{22}[\text{PO}_4]_{18}$, sind pegmatitischen bzw. metamorphen Ursprungs [1]. Zur Diskussion ihrer Genese und ihrer strukturellen Beziehungen wurden Versuchsserien mit dem einfachen Startchemismus $\text{NaMn}_4[\text{PO}_4]_3$ bei $600 - 800^\circ\text{C}$ und $1,0 - 3,5$ kbar erfolgreich durchgeführt.

Die Strukturbestimmung an einem blaßrosafarbenem Einkristall der Zusammensetzung $\text{Na}_4(\text{Na}_{2,3}\text{Mn}_{1,7})\text{Mn}_{22}[\text{PO}_4]_{18}$ (trigonal, $R\bar{3}$; $a = 1527,41(9)$, $c = 4333,5(3)$ pm; $Z = 3$) bestätigte im Wesentlichen die Ergebnisse am *Fillowit* [2] der Zusammensetzung $\text{Na}_4(\text{Ca}_{2,1}\text{Na}_{1,8})(\text{Mn}_{17,8}\text{Fe}_{4,2})[\text{PO}_4]_{18}$. Recht deutliche Unterschiede resultieren jedoch aus dem isomorphen Ersatz von Ca durch Mn, während der Ersatz von Fe durch Mn nur geringfügig größere Bindungsabstände ergibt. Der Strukturtyp ist mit seinen 45 Atomen in der asymmetrischen Einheit von bemerkenswerter Komplexität. Besonders auffällig ist die Variabilität der Koordination des Mn bezüglich der Zahl der Liganden (5, 6, 8) und der Form der Koordinationssphäre. Neben fast regulären Oktaedern mit $d(\text{Mn}-\text{O}) = 218$ bzw. 222 pm, gibt es extrem stark deformierte z.B. mit $d(\text{Mn}-\text{O}) = 204 - 256$ pm innerhalb eines Oktaeders sowie Übergänge zu trigonalen Prismen. Die Fünferkoordination des Mn ergibt durchgehend stark deformierte trigonale Bipyramiden mit Abständen $d(\text{Mn}-\text{O}) = 207 - 231$ pm. Die beiden Na, für die kein partieller Ersatz durch Mn erfolgt, besitzen eine Siebener- bzw. Neunerkoordination mit $d(\text{Na}-\text{O}) = 246 - 280$ bzw. $254 - 285$ pm. Der isomorphe Ersatz von Na durch Mn (bei *Fillowit* von Ca durch Na) erfolgt auf zwei Positionen. Diejenige in spezieller Lage ist nahezu regulär oktaedrisch koordiniert ($d(\text{Na}-\text{O}) = 241$, $d(\text{Mn}-\text{O}) = 242$ pm). Die zweite Position wird in statistischer Verteilung von Na und Mn mit geringfügig unterschiedlichen Koordinaten besetzt, die Differenzen in der Koordination verursachen. Aus der Bindung an z.T. verschiedene Liganden resultieren die Koordinationszahlen 8 (Mn: Würfel) und 9 (Na: "gegabeltes Bisphenoid") sowie die Bindungsabstände $d(\text{Mn}-\text{O}) = 225 - 269$ und $d(\text{Na}-\text{O}) = 224 - 279$ pm. Diese Position ist für die strukturellen Unterschiede zu *Fillowit* verantwortlich.

[1] A.-M. Fransolet, F. Fontan, P. Keller, D. Antenucci: *Canad. Mineral.* 36 (1998) 355.

[2] T. Araki, P. B. Moore: *Amer. Mineral.* 66 (1981) 827.