Neue Chalcogenophosphate: $KBaPS_4$, $KBaPSe_4$ und $Ba_3PO_4PSe_4$

New Chalcogenophosphates: $KBaPS_4$, $KBaPSe_4$, and $Ba_3PO_4PSe_4$

Stefan Jörgens und Albrecht Mewis

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Mewis. E-mail: Albrecht.Mewis@uni-duesseldorf.de

Z. Naturforsch. **60b,** 431 – 436 (2005); eingegangen am 13. Dezember 2004

Colourless single crystals of $KBaPS_4$ ($a = 11.587(2)$, $b = 6.700(1)$, $c = 10.118(2)$ Å), and pale orange ones of $KBaPSe_4$ ($a = 11.972(2)$, $b = 6.973(1)$, $c = 10.388(2)$ Å) were obtained by reactions of $Ba_3(PS_4)_2$ and $Ba_3(PSe_4)_2$, respectively, with KCl (790 °C; 30 h). The isotypic compounds crystallize with a slightly modified $TlEuPS_4$ type structure (*Pnma*, $Z = 4$); that is, the characteristic units are distorted discrete PX_4 tetrahedra (X: S, Se) interconnected by K^+ and Ba^{2+}. However, due to the strong distortion of the trigonal X_6 prisms along [001] the coordination numbers increase from 8 to 9 for the barium atoms and from 8 to 11 for the potassium atoms. Orange crystals of $Ba_3PO_4PSe_4$ ($a = 6.779(1)$, $b = 7.108(1)$, $c = 12.727(3)$ Å; $\alpha = 82.45(3)°$, $\beta = 78.88(3)°$, $\gamma = 81.34(3)°$) resulted as a by-product of the synthesis of $Ba_3(PSe_4)_2$. The compound crystallizes in a new type of structure ($P1$; $Z = 2$) and is the first chalcogenophosphate with discrete PO_4 and PSe_4 tetrahedra. The coordination polyhedra of the barium atoms are formed by both chalcogen atoms.

Key words: Chalcogenophosphates, Potassium, Barium, Crystal Structures

Einleitung

Durch Umsetzungen von Metallen (A) mit Phosphor und Schwefel bzw. Selen entstehen in vielen Fällen Chalcogenophosphate. Deren Formeltyp wird in der Regel von der Ladung des Metallkations bestimmt: Einerseits existieren zahlreiche Verbindungen $(A^{I})_3PX_4$ sowie $A^{III}PX_4$ (X: S, Se), andererseits werden mit zweiwertigen Kationen vorrangig Chalcogeno-Hypodiphosphate des Typs $(A^{II})_2P_2X_6$ gebildet [1]. Demzufolge lassen sich die Hexathio- und Hexaseleno-hypodiphosphate der Erdalkalimetalle und des Europiums problemlos darstellen, deren Kristallstrukturen auf der Basis von Einkristalldaten bereits beschrieben wurden [2 – 4]. Die Synthese der entsprechenden Orthophosphate ist dagegen entweder bislang nicht gelungen (A: Sr, Eu) oder aber recht mühsam und erfordert mehrwöchiges Tempern, wie die nur Raman-spektroskopisch charakterisierten Thiophosphate $Ca_3(PS_4)_2$ und $Ba_3(PS_4)_2$ [5] belegen. Unter diesem Aspekt erschien uns der Versuch lohnend, K^+- zusammen mit Ba^{2+}-Ionen in ein Chalcogenophosphat einzubringen. Dies umso mehr, da in der Literatur nach unserem Wissen auf diesem Gebiet keine Verbindungen beschrieben wurden, welche neben Barium ein weiteres Metall enthalten. Aus diesen Versuchen resultierte die Synthese von $KBaPS_4$ und $KBaPSe_4$. Außerdem erhielten wir bei der Darstellung von $Ba_3(PSe_4)_2$ [6] Kristalle von $Ba_3PO_4PSe_4$ als Nebenprodukt. Über die strukturelle Charakterisierung dieser drei Verbindungen wird im folgenden berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

$KBaPS_4$ und $KBaPSe_4$

Die bei der Synthese erhaltenen farblosen $KBaPS_4$- bzw. leicht orange gefärbten $KBaPSe_4$-Kristalle können an der Luft gehandhabt werden, zersetzen sich allerdings nach einigen Wochen. Ihre Untersuchung auf einem Diffraktometer ergab jeweils eine orthorhombisch primitive Elementarzelle mit vergleichbaren Zellparametern. Die Auslöschungsbedingungen für Reflexe $hk0$ ($h = 2n$) sowie $0kl$ ($k + l = 2n$) lassen die Raumgruppen $Pn2_1a$ und *Pnma* zu, von denen sich die zentrosymmetrische als zutreffend erwies. Das Ergebnis der Parameterverfeinerungen ist für die beiden isotypen Verbindungen in den Tabn. 1 – 3 zusammengestellt.

In den Kristallstrukturen von $KBaPS_4$ und $KBaPSe_4$ liegen isolierte PX_4-Tetraeder vor, deren Verzerrung an den betreffenden Winkeln abzulesen ist. Sie reichen von 107,6° bis 112,3° beim Thiophosphat und

0932–0776 / 05 / 0400–0431 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. $KBaPS_4$ und $KBaPSe_4$: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

	$KBaPS_4$	$KBaPSe_4$
Raumgruppe	*Pnma*	*Pnma*
Meßgerät	IPDS	AED2
Gitterparameter [Å]	$a = 11,587(2)$	$a = 11,972(2)$
	$b = 6,700(1)$	$b = 6,973(1)$
	$c = 10,118(2)$	$c = 10,388(2)$
Formeleinheiten/Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$
Röntg. Dichte [g/cm^3]	2,838	4,008
Meßbereich	$6° \leq 2\theta \leq 61°$	$5° \leq 2\theta \leq 65°$
	$-16 \leq h \leq 16$	$0 \leq h \leq 18$
	$-9 \leq k \leq 8$	$0 \leq k \leq 10$
	$-14 \leq l \leq 14$	$0 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	numerisch	ψ-scan
Anzahl der Reflexe	9667	1681
symmetrieunabh.	1239	1681
mit $I \geq 2\sigma(I)$	1112	968
R_{int}	0,076	0,119
R_1	0,029	0,038
wR_2 (alle Reflexe)	0,075	0,091

Tab. 2. $KBaPX_4$ (X: S, Se): Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2] (besetzte Punktlagen: 8d (x,y,z), 4c (x, $1/4$, z)).

	$KBaPS_4$	$KBaPSe_4$
4 K auf 4c	$x = 0,0916(2)$	$x = 0,1057(4)$
	$z = 0,3383(2)$	$z = 0,3368(4)$
	$U_{eq} = 655(6)$	$U_{eq} = 586(10)$
4 Ba auf 4c	$x = 0,14784(2)$	$x = 0,14756(5)$
	$z = 0,89087(3)$	$z = 0,88856(6)$
	$U_{eq} = 204(1)$	$U_{eq} = 164(2)$
4 P auf 4c	$x = 0,8141(1)$	$x = 0,8165(2)$
	$z = 0,8978(1)$	$z = 0,8962(3)$
	$U_{eq} = 199(2)$	$U_{eq} = 153(5)$
4 $X1$ auf 4c	$x = 0,4150(1)$	$x = 0,4190(1)$
	$z = 0,7700(1)$	$z = 0,7791(1)$
	$U_{eq} = 347(3)$	$U_{eq} = 346(4)$
8 $X2$ auf 8d	$x = 0,28801(9)$	$x = 0,28956(8)$
	$y = 0,9970(2)$	$y = 0,0041(1)$
	$z = 0,1087(1)$	$z = 0,10956(9)$
	$U_{eq} = 365(3)$	$U_{eq} = 346(3)$
4 $X3$ auf 4c	$x = 0,9117(1)$	$x = 0,91658(9)$
	$z = 0,0686(1)$	$z = 0,0745(1)$
	$U_{eq} = 230(2)$	$U_{eq} = 196(3)$

von 107,7° bis 113,1° beim Selenophosphat. Die P-X-Abstände betragen in Mittel 2,05 Å (X = S) bzw. 2,19 Å (X = Se). Sie sind damit etwas kürzer als die Summen der Einfachbindungsradien [7] von 2,14 bzw. 2,27 Å, was auf den bei derartigen Chalcogenophosphaten diskutierten Doppelbindungscharakter zurückzuführen ist. Der dreidimensionale Bauzusammenhang läßt sich vom Sr_2GeS_4-Typ ableiten, der durch isolierte GeS_4-Tetraeder gekennzeichnet und in der Raumgruppe $P2_1/m$ zu beschreiben ist [8]. Die Sr-Kationen sind von 6+2 S-Nachbarn umgeben: sechs

Tab. 3. $KBaPX_4$ (X: S, Se): Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

		$KBaPS_4$			$KBaPSe_4$
K -	2 S1	3,422(1)	K -	2 Se1	3,550(1)
	1 S1	4,460(3)		1 Se1	4,573(3)
	2 S2	3,488(2)		2 Se2	3,570(3)
	2 S2	3,667(3)		2 Se2	3,655(3)
	2 S2	3,941(2)		2 Se2	4,191(3)
	1 S3	3,435(2)		1 Se3	3,542(4)
	1 S3	3,826(2)		1 Se3	3,835(4)
Ba -	1 S1	3,151(1)	Ba -	1 Se1	3,243(1)
	1 S1	3,329(1)		1 Se1	3,443(2)
	2 S2	3,220(1)		2 Se2	3,332(1)
	2 S2	3,383(1)		2 Se2	3,479(1)
	1 S3	3,275(1)		1 Se3	3,373(1)
	2 S3	3,445(1)		2 Se3	3,591(1)
P -	1 S1	2,062(2)	P -	1 Se1	2,196(3)
	2 S2	2,036(1)		2 Se2	2,180(2)
	1 S3	2,065(2)		1 Se3	2,207(3)
∠ S2-P-S1		107,63(5) 2×	∠ Se2-P-Se1		107,66(9) 2×
∠ S3-P-S1		112,25(8)	∠ Se3-P-Se1		113,1(1)
∠ S3-P-S2		110,21(5) 2×	∠ Se3-P-Se2		109,83(9) 2×
∠ S2-P-S2		108,80(9)	∠ Se2-P-Se2		108,7(1)

bilden ein nahezu unverzerrtes trigonales Prisma, über dessen Vierecksflächen zwei weitere S-Atome in etwas weiterem Abstand angeordnet sind. Die Prismen sind entlang [010] über gemeinsame Kanten und entlang [001] über ihre Dreiecksflächen verknüpft. Tetraeder und Prismen sind exakt parallel zur b-Achse ausgerichtet (s. Abb. 1, oben). Der Sr_2GeS_4-Typ reagiert empfindlich auf eine Änderung der Atomgrößen. Bereits der Austausch der Sr^{2+}- gegen die nur unwesentlich kleineren Eu^{2+}-Ionen führt zu einem Verlust des Inversionszentrums (Raumgruppe $P2_1$) [9]. Die Ursache hierfür ist hauptsächlich im Koordinationsanspruch der Eu-Atome zu sehen, die von sieben S-Atomen umgeben werden. Tetraeder und Prismen sind nun nicht mehr parallel zur b-Achse ausgerichtet.

Vergleichbare Verhältnisse findet man bei den analogen ortho-Chalcogenophosphaten, wenn zum Ladungsausgleich ein- und zweiwertige Kationen eingesetzt werden, wobei orthorhombische Varianten gebildet werden: $TlEuPS_4$ [10] kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma*. Beide Kationen, die in den Zentren leicht verzerrter trigonaler S-Prismen sitzen, haben 6+2 nächste S-Nachbarn. Wird das Eu^{2+}- durch das signifikant kleinere Sn^{2+}-Kation ersetzt, rückt dieses aus der Prismenmitte und erhält dadurch sieben nächste Nachbarn, begleitet von einem Verlust des Inversionszentrums (Raumgruppe $Pna2_1$) [11].

In den beiden hier vorgestellten Verbindungen sind mit den K^+- und Ba^{2+}-Kationen zwar zwei Ionen mit

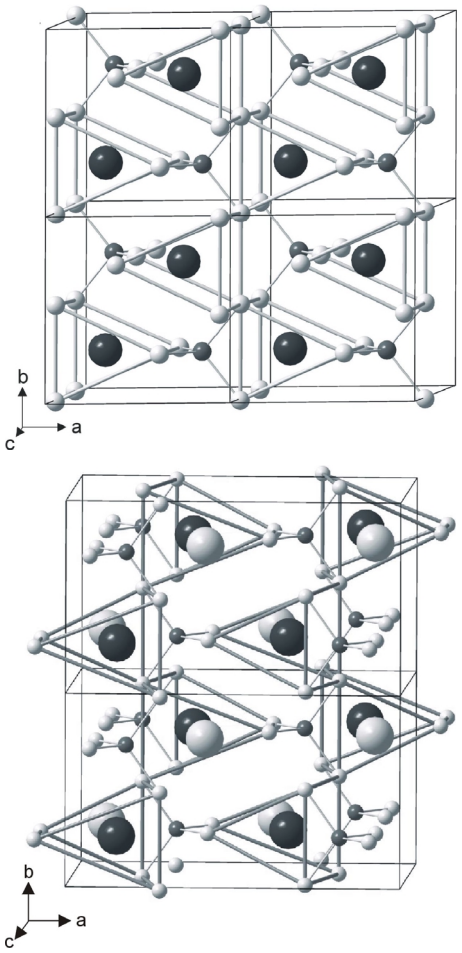

Abb. 1. Kristallstruktur von Sr_2GeS_4 (oben) und $KBaPS_4$ (unten) (große helle Kugeln: K; große dunkle Kugeln: Sr bzw. Ba; kleine dunkle Kugeln: P; kleine helle Kugeln: S).

vergleichbarem Radius am Aufbau der Kristallstruktur beteiligt, ihre relative Größe hat aber unübersehbar erhebliche Verzerrungen zur Folge: Zwar bleibt das Symmetriezentrum des $TlEuPS_4$-Typs erhalten und auch die Metrik der PX_4-Tetraeder ist hiervon nicht betroffen (mittlerer P-S-Abstand bei $TlEuPS_4$: 2,04 Å; Tetraederwinkel: 105,9° – 113,1°), aber deren exakte Ausrichtung und damit auch die der X_6-Prismen geht verloren. Letztere sind merklich verzerrt und aus der *ab*-Ebene ausgelenkt, ablesbar am S2-S2-S2-Winkel von 160,2° (159,3° bei dem Selenophosphat, s. Abb. 1, unten). Verursacht wird dies vermutlich durch das Bestreben der Ba-Atome, eine ihrer Atomgröße angemessene Koordinationszahl zu erreichen. Dies wird durch die mit den Verschiebungen der X-Atome einhergehenden Deformation der X_6-Prismen möglich, wodurch

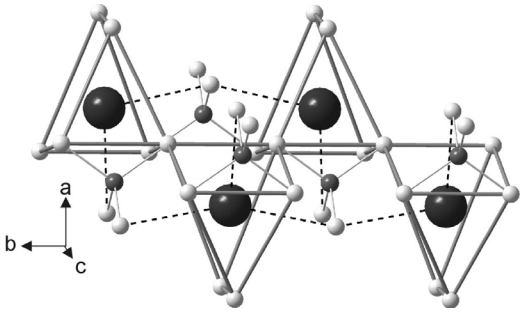

Abb. 2. $KBaPS_4$: Prismatische S-Umgebung der Ba-Atome (gestrichelte Linien deuten die 6+3 Koordination an) (Atombezeichnung s. Abb. 1).

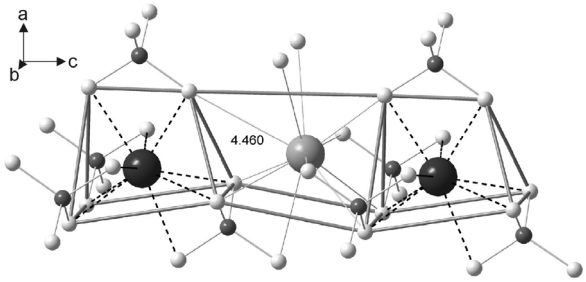

Abb. 3. $KBaPS_4$: Koordination der Metallatome (K-S-Abstand in Å) (Atombezeichnung s. Abb. 1).

die Ba-Atome Kontakt zu einem weiteren X-Atom und damit die Koordinationszahl 6+3 erhalten (s. Abb. 2). Der mittlere Ba-S-Abstand bei $KBaPS_4$ ist mit 3,32 Å unwesentlich kürzer als in $Ba_3(PS_4)_2$ (3,38 Å [6]), in dem die Ba-Atome 10 nächste Nachbarn haben, und weicht im übrigen nur wenig von der 3,26 Å betragenden Radiensumme ab (Ba: Atomradius; S: Kovalenzradius [7]).

Auch bei den K-Atomen sollte aufgrund ihrer Größe die Zahl der nächsten Nachbarn über 6+2 hinausgehen. Ihr Koordinationspolyeder ist demzufolge sehr stark verzerrt und kaum noch als trigonales Prisma zu bezeichnen. Bei dem Thiophosphat beträgt der längste Abstand zum Zentralatom 4,46 Å, die übrigen Bindungslängen im „Prisma“ reichen von 3,44 bis 3,67 Å. Zusammen mit den über den Seitenflächen des Polyeders angeordneten fünf S-Atomen ergibt sich die Koordinationszahl 8+3 (s. Abb. 3); um diese zu erreichen, müssen zum Teil recht lange Abstände in Kauf genommen werden. Ihr Mittelwert von 3,71 Å übertrifft signifikant die betreffende Radiensumme von 3,39 Å. Dies könnte der Grund für die im Vergleich zu den Ba-Atomen erheblich höheren Auslenkungsparameter sein.

Tab. 4. $Ba_3PO_4PSe_4$: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Meßgerät	IPDS	
Gitterparameter	$a = 6,779(1)$ Å	$\alpha = 82,45(3)^\circ$
	$b = 7,108(1)$ Å	$\beta = 78,88(3)^\circ$
	$c = 12,727(3)$ Å	$\gamma = 81,34(3)^\circ$
Formeleinheiten/Zelle	$Z = 2$	
Röntg. Dichte [g/cm^3]	4,793	
Meßbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$	$-9 \leq h \leq 9$
	$-9 \leq k \leq 10$	$-18 \leq l \leq 18$
Absorptionskorrektur	numerisch	
Anzahl der Reflexe	12822	
symmetrieunabh.	3245	
mit $I \geq 2\sigma(I)$	2103	
R_{int}	0,058	
R_1	0,036	
wR_2 (alle Reflexe)	0,087	

Tab 5. $Ba_3PO_4PSe_4$: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2] (besetzte Punktlage: $2i$ (x,y,z)).

Ba1	$x = 0,35254(8)$	O3	$x = 0,743(1)$
	$y = 0,31839(8)$		$y = 0,4081(9)$
	$z = 0,62399(4)$		$z = 0,5267(5)$
	$U_{eq} = 212(1)$		$U_{eq} = 259(14)$
Ba2	$x = 0,04499(9)$	O4	$x = 0,717(1)$
	$y = 0,18503(8)$		$y = 0,1791(9)$
	$z = 0,35117(4)$		$z = 0,6951(5)$
	$U_{eq} = 225(1)$		$U_{eq} = 222(13)$
Ba3	$x = 0,7074(1)$	Se1	$x = 0,3396(2)$
	$y = 0,26728(9)$		$y = 0,2356(1)$
	$z = 0,88912(5)$		$z = 0,11269(7)$
	$U_{eq} = 286(2)$		$U_{eq} = 249(2)$
P1	$x = 0,6083(4)$	Se2	$x = 0,4594(2)$
	$y = 0,1966(3)$		$y = 0,8341(1)$
	$z = 0,1908(2)$		$z = 0,63185(7)$
	$U_{eq} = 195(5)$		$U_{eq} = 245(2)$
P2	$x = 0,8591(3)$	Se3	$x = 0,2380(2)$
	$y = 0,3060(3)$		$y = 0,5493(1)$
	$z = 0,6147(2)$		$z = 0,86172(9)$
	$U_{eq} = 162(4)$		$U_{eq} = 310(2)$
O1	$x = 0,931(1)$	Se4	$x = 0,2044(2)$
	$y = 0,4418(9)$		$y = 0,0606(1)$
	$z = 0,6801(5)$		$z = 0,86770(8)$
	$U_{eq} = 232(14)$		$U_{eq} = 311(2)$
O2	$x = 0,046(1)$		
	$y = 0,1730(9)$		
	$z = 0,5616(5)$		
	$U_{eq} = 216(13)$		

$Ba_3PO_4PSe_4$

Bei der Synthese von $Ba_3(PSe_4)_2$ [6] wurden einige orangefarbene Kristallagglomerate erhalten, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten. Einkristalluntersuchungen ergaben eine trikline Elementarzelle, und die anschließende Strukturbestimmung zeigte, daß es sich um ein Oxoselenophosphat der Formel $Ba_3PO_4PSe_4$ handelt. Unter dieser Annahme konvergierten die Verfeinerungszyklen bei anisotroper Aufspaltung der Auslenkungsparameter recht schnell. Das Ergebnis wird in den Tabn. 4 – 6 wiedergegeben.

Tab. 6. $Ba_3PO_4Se_4$: Bindungslängen [Å].

Ba1 –	1 O3	2,646(6)	Ba3 –	1 O4	2,613(6)
	1 O2	2,740(7)		1 O1	3,011(7)
	1 O4	2,792(7)		1 Se1	3,410(2)
	1 O3	2,827(7)		1 Se4	3,442(2)
	1 O1	2,838(6)		1 Se1	3,497(1)
	1 Se2	3,402(1)		1 Se3	3,548(2)
	1 Se4	3,442(2)		1 Se1	3,640(1)
	1 Se2	3,509(2)		1 Se3	3,685(2)
	1 Se3	3,531(2)		1 Se4	3,710(2)
	1 Se2	3,859(2)		1 Se4	3,979(2)
				1 Se3	4,311(2)
Ba2 –	1 O1	2,654(6)			
	1 O2	2,671(6)	P1 –	1 Se3	2,185(3)
	1 O2	2,749(7)		1 Se4	2,191(2)
	1 O4	2,902(6)		1 Se2	2,203(2)
	1 O3	3,144(7)		1 Se1	2,204(3)
	1 Se1	3,305(2)			
	1 Se2	3,389(1)	P2 –	1 O3	1,534(7)
	1 Se2	3,406(1)		1 O1	1,541(7)
	1 Se3	3,763(2)		1 O4	1,558(7)
	1 Se4	4,201(2)		1 O2	1,560(6)

Chalcogenophosphate, bei denen Phosphor als Zentralatom in tetraedrischer Koordination von verschiedenen Chalcogenen umgeben wird, sind bereits seit langem bekannt. Dabei handelt es sich aber ausschließlich um Verbindungen, bei denen an *einem* P-Atom zwei verschiedene Chalcogenatome gebunden sind, wie dies z. B. bei $Na_3PO_3S{\cdot}12\,H_2O$ [12], $Na_3PO_2S_2{\cdot}11\,H_2O$ und $Na_3POS_3{\cdot}12\,H_2O$ [13] sowie den wasserfreien Phosphaten [14 – 16] der Fall ist. Dies gilt auch für andere Elemente der fünften und vierten Hauptgruppe, soweit sie von Chalcogenen tetraedrisch koordiniert werden. Demnach ist $Ba_3PO_4PSe_4$ nach unserem Wissen das erste Orthophosphat, bei dem die beiden kristallographisch unterschiedlichen P-Atome von verschiedenen Chalcogenatomen umgeben sind. Die Anordnung dieser diskreten PO_4- und PSe_4-Tetraeder ist in Abb. 4 dargestellt. Die PO_4-Tetraeder sind nur wenig verzerrt, die Winkel reichen von 107,6° bis 114,2°. Die mittlere P-O-Bindungslänge entspricht mit 1,55 Å dem nach *Corbridge* [17] erwarteten Wert (1,54 Å) und ist mit der anderer Oxophosphate gut vergleichbar. Die Metrik der PSe_4-Tetraeder, deren mittlerer P-Se-Abstand 2,20 Å mißt, stimmt im wesentlichen mit der von $KBaPSe_4$ überein.

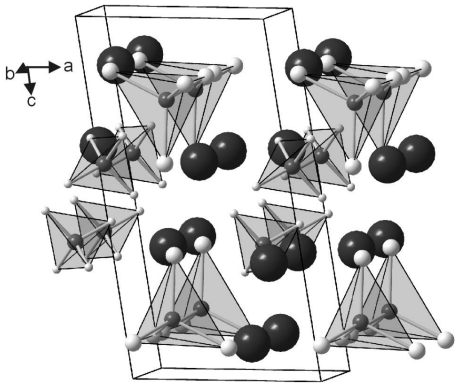

Abb. 4. Kristallstruktur von $Ba_3PO_4PSe_4$ (große Kugeln: Ba; kleine dunkle Kugeln: P; kleine helle Kugeln: O; große helle Kugeln: Se).

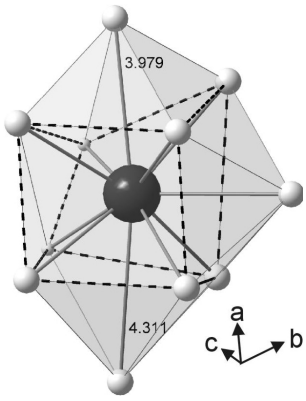

Abb. 5. Umgebung der Ba3-Atome (Atomabstände in Å; der verzerrte O_2Se_6-Würfel ist hervorgehoben) (Atombezeichnung s. Abb. 4).

PO_4- und PSe_4-Tetraeder werden über die Ba-Atome zu einem dreidimensionalen Verband verknüpft. Die Ba-Atome sind ihrerseits an O- und Se-Atome in Form unregelmäßiger Polyeder koordiniert. Ba1 und Ba2 zählen jeweils fünf O- und fünf Se-Atome zu ihren nächsten Nachbarn, die betreffenden Bindungslängen liegen im Bereich der bei $Ba_3(PO_4)_2$ (Ba-O: 2,64 Å – 2,91 Å) [18] bzw. $Ba_3(PSe_4)_2$ (Ba-Se: 3,30 Å – 3,79 Å) [6] gefundenen Abstände. Bei Ba2 sind allerdings ein O-Atom mit 3,14 Å sowie ein Se-Atom mit 4,20 Å deutlich weiter vom Zentralatom entfernt. Das Polyeder um das dritte Ba-Atom kann als stark verzerrter Würfel aus zwei O- und sechs Se-Atomen beschrieben werden, bei dem drei Flächen von je einem Se-Atom in etwas weiterer Entfernung überkappt werden (s. Abb. 5).

Experimenteller Teil

Zur Darstellung von $KBaPS_4$ bzw. $KBaPSe_4$ wurden die Phosphate $Ba_3(PX_4)_2$ ($Ba_3(PS_4)_2$: 0,365 g (0,5 mmol); $Ba_3(PSe_4)_2$: 0,553 g (0,5 mmol)) mit einem geringen KCl-Überschuß (0,112 g (1,5 mmol)) umgesetzt. Die Reaktion erfolgte in evakuierten Quarzglasampullen bei 790 °C (30 h), anschließend wurde mit 5 °C/h abgekühlt. Dabei fielen farblose $KBaPS_4$- bzw. leicht orange gefärbte $KBaPSe_4$-Kristalle sowie als Nebenprodukte $BaCl_2$ und nicht umgesetztes KCl an. Beide Phosphate können an der Luft gehandhabt werden, zersetzen sich aber innerhalb einiger Wochen. Orangefarbene Kristallkonglomerate von $Ba_3PO_4PSe_4$ fielen als Nebenprodukt bei der Synthese von $Ba_3(PSe_4)_2$ an, bei der das Elementgemenge in einer evakuierten Quarzglasampulle für 25 h auf 800 °C erhitzt wurde. Da die Ampullenwand nicht angegriffen worden war, wurde der Sauerstoff vermutlich über die Edukte eingeschleppt. Da $Ba_3PO_4PSe_4$ als Ausgangsverbindung für weitere Umsetzungen eingesetzt werden soll, laufen z. Zt. Versuche zur Reindarstellung.

Einkristalle der drei Verbindungen wurden nach einer Voruntersuchung (Präzessions-Kamera) auf einem Diffraktometer (IPDS, AED2, Fa. Stoe) vermessen (Mo-K_α; Graphitmonochromator), wobei Absorptionseinflüsse numerisch entsprechend der Kristallgestalt [19] oder mit Hilfe von ψ-scans korrigiert wurden. Zur Strukturlösung und der anschließenden Optimierung freier Parameter wurde das Programmsystem SHELXL-97 [20] herangezogen. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der CSD-Hinterlegungsnummern 414639 ($KBaPS_4$), 414637 ($KBaPSe_4$), sowie 414638 ($Ba_3PO_4PSe_4$) angefordert werden.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

[1] P. Villars, L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Compounds, American Society for Metals, Materials Park, OH 44073, 2nd ed. (1991).
[2] C. Hadenfeldt, D. Hoedel, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 1495 (1996).
[3] S. Jörgens, A. Mewis, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, B. D. Mosel, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 429 (2003).
[4] S. Jörgens, A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 51 (2004).
[5] W. Brockner, U. Pätzmann, Z. Naturforsch. **42a**, 513 (1987).

[6] S. Jörgens, Dissertation, Düsseldorf (2004).
[7] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Auflage, S. 379, Verlag Chemie, Weinheim (1976).
[8] E. Philippot, M. Ribes, M. Maurin, Rev. Chim. Miner. **8**, 99 (1971).
[9] M. Tampier, D. Johrendt, J. Solid State Chem. **158**, 343 (2001).
[10] W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, H. G. von Schnering, F. Menzel, W. Brockner, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 557 (1995).
[11] R. Becker, W. Brockner, B. Eisenmann, Z. Naturforsch. **42a**, 1309 (1987).
[12] B. M. Goldstein, Acta Crystallogr. **B38**, 1116 (1982).
[13] M. Pompetzki, M. Jansen, Monatsh. Chem. **133**, 975 (2002).
[14] M. Pompetzki, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 641 (2002).
[15] M. Pompetzki, R. E. Dinnebier, M. Jansen, Solid State Sci. **5**, 1439 (2003).
[16] M. Pompetzki, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 1929 (2003).
[17] D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier (1974).
[18] K. Sugiyama, M. Tokonami, Mineralogical Journal **15**, 141 (1990).
[19] STOE, *X-SHAPE*, Darmstadt (1996).
[20] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen (1997).