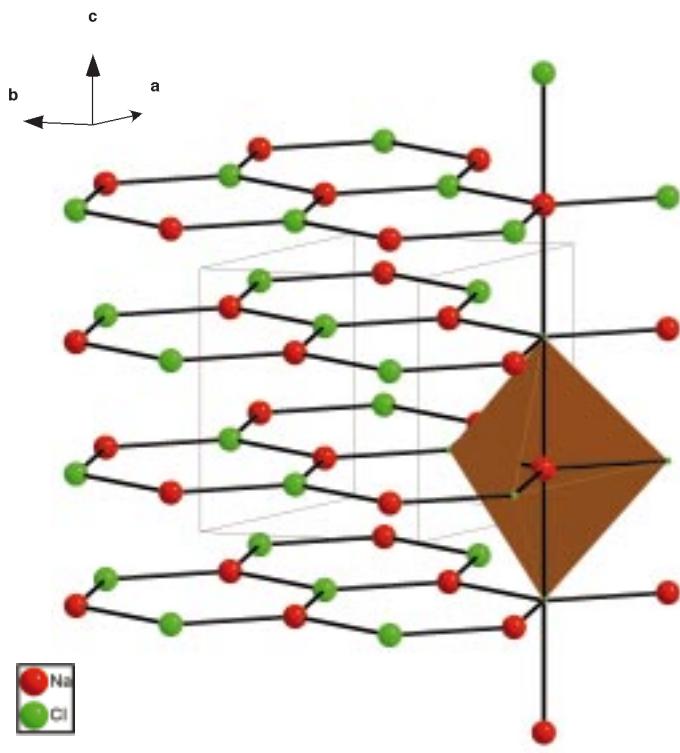


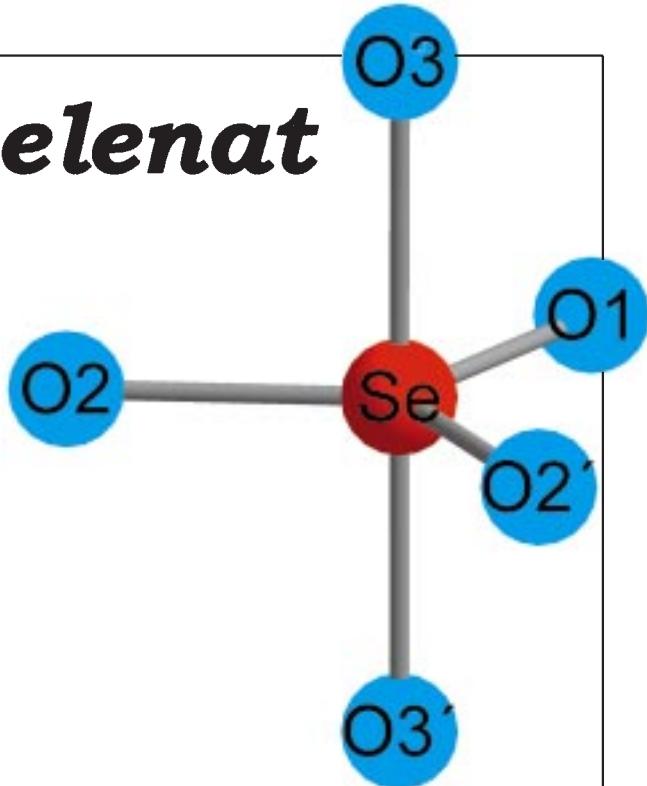
# Lithiumorthoselenat

Das erste Orthoselenat enthält neuartige trigonal-bipyramidale komplexe Anionen.

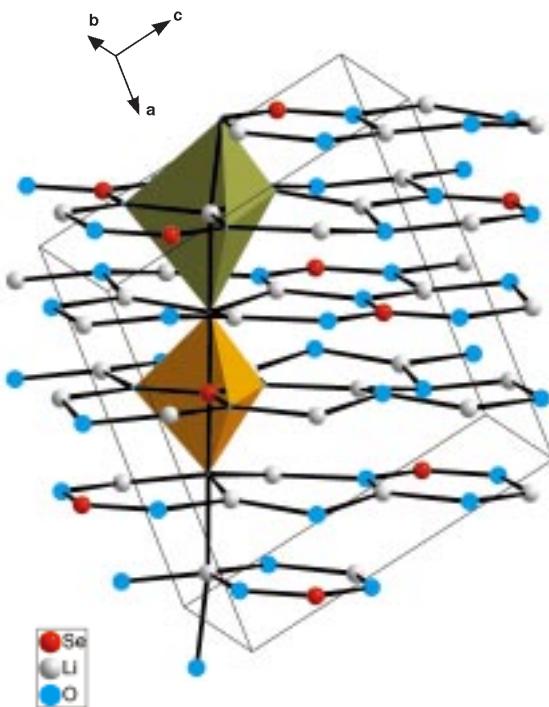


Mehr dazu  
auf den folgen-  
den Seiten.

... in der sich Anionen und Kationen gemäß  $A^{[5]}B^{[5]}$  gleichartig gegenseitig koordinieren.



Es kristallisiert als  
Ordnungsvariante einer  
schon vorhergesagten  
AB-Struktur, ...



## **Li<sub>4</sub>SeO<sub>5</sub>, das erste Orthoselenat, kristallisiert als Ordnungsvariante eines theoretisch vorhergesagten A<sup>[5]</sup>B<sup>[5]</sup>-Strukturtyps\*\***

Helmut Haas und Martin Jansen\*

Unter Wasseranlagerung entstehen aus Nichtmetalloxiden Sauerstoffsäuren, deren jeweils wasserreichste Form und das sich davon ableitende Anion mit dem Präfix *ortho* gekennzeichnet werden. Die maximal mögliche Menge an Konstitutionswasser wird allerdings nur im Falle von Bor und Tellur gebunden. Schon H<sub>4</sub>CO<sub>4</sub> oder H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sind gegenüber intra- bzw. intermolekularer Wasserabspaltung unbeständig. Im Falle vollkommen deprotonierter Oxoanionen bietet die festkörperchemische Umsetzung mit starken Oxidbasen einen Zugang zu weiteren Orthoanionen, die dann freilich nur im Kristall beständig sind. Prominente Vertreter sind die Alkalimetallorthonitrate.<sup>[1]</sup> Obwohl die Existenz von Orthoestern keineswegs eine Gewähr dafür bietet, daß auch die entsprechenden Orthoanionen herstellbar sind – das Paar C(OR)<sub>4</sub>/CO<sub>4</sub><sup>4-</sup> sei ein Beleg – nahmen wir die Existenz von Estern<sup>[2]</sup> der hypothetischen Orthoselenäsäure H<sub>6</sub>SeO<sub>6</sub> zum Anlaß, die Synthese eines Orthoselenats zu versuchen. Mit diesem Ziel haben wir das quasibinäre System Li<sub>2</sub>O/Li<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> systematisch, zunächst unter Anwendung hoher isostatischer Drücke (Piston-Zylinder-Presse),<sup>[3]</sup> präparativ bearbeitet. Dabei stellten wir fest, daß sich in der Tat eine neue Phase bildet, überraschenderweise jedoch mit einem Li<sub>2</sub>O/Li<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-Verhältnis von 1:1 an Stelle des zunächst gesuchten 2:1-Produktes („Li<sub>6</sub>SeO<sub>6</sub>“). Schließlich stellte sich heraus, daß bei geeigneter Temperaturführung die neue Phase auch unter Normaldruck entsteht. Die farblosen Proben sind nur schwach empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und CO<sub>2</sub>.

Da alle Versuche zur Züchtung von Einkristallen fehlgeschlagen, wurde die Kristallstruktur voraussetzungsfrei aus Pulverintensitäten bestimmt und durch Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms verfeinert<sup>[4, 5]</sup> (Abbildung 1). Danach handelt es sich bei der neuen Verbindung tatsächlich um ein Orthoselenat,<sup>[6]</sup> und zwar der Zusammensetzung Li<sub>4</sub>SeO<sub>5</sub>. Selen ist trigonal-bipyramidal von Sauerstoff umgeben (Abbildung 2). Da diese Bindungssituation ohne Präzedenz ist, gibt es keine Bezugsdaten für die Beurteilung der Se-O-Bindungslängen. Gleichwohl kann festgehalten werden, daß die mit der Erhöhung der Koordinationszahl von vier (SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) auf fünf einhergehende Zunahme der mittleren Se-O-Bindungslängen um 6.7 % im Bereich des Erwarteten liegt.

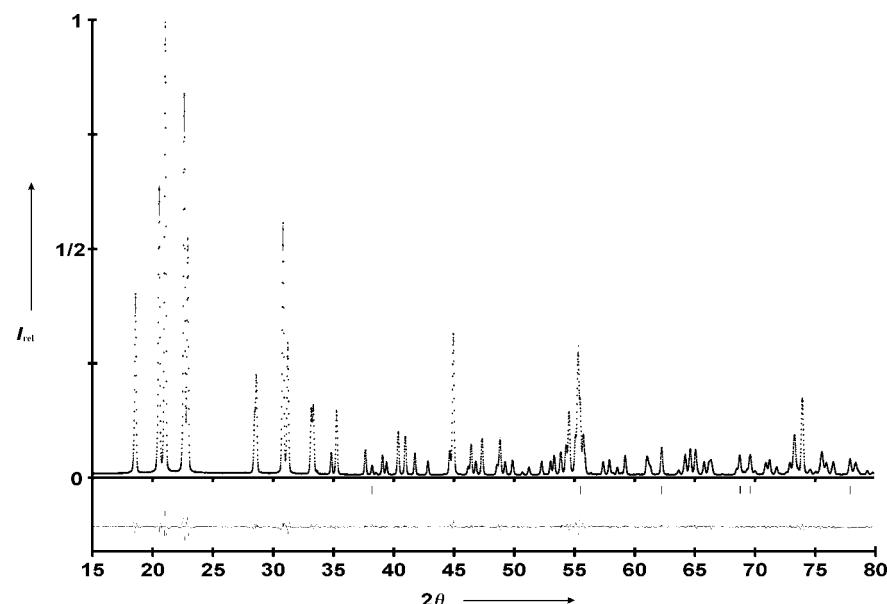


Abbildung 1. Pulverdiffraktogramm von Li<sub>4</sub>SeO<sub>5</sub>. Oben: gemessene (gepunktet) und berechnete Intensität (durchgezogen), unten: Differenz.

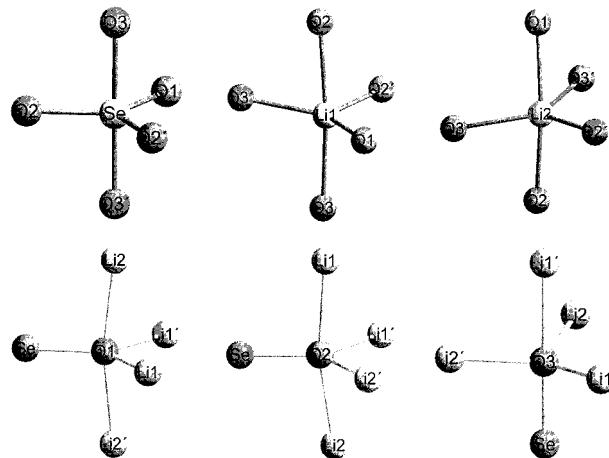


Abbildung 2. Koordinationspolyeder in Li<sub>4</sub>SeO<sub>5</sub>. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Se-O1 172.0(2), Se-O2 170.6(1) 2 ×, Se-O3 179.5(1) 2 ×; O1-Se-O2 120.4(2) 2 ×, O1-Se-O3 89.9(1), O2-Se-O2' 119.1(1), O2-Se-O3 90.1(1), O2'-Se-O3' 90.1(1), O2-Se-O3' 90.0(1), O2'-Se-O3 90.0(1), O3-Se-O3' 179.8(1).

Trotz der Einbindung in den Kristallverband und der niedrigen Lagesymmetrie 2 sind die Abmessungen des SeO<sub>5</sub><sup>4-</sup>-Ions bemerkenswert regelmäßig, es weist innerhalb der Fehlergrenzen der Strukturbestimmung die Punktsymmetrie  $\bar{6}2m$  ( $D_{3h}$ ) auf. Die trigonale Bipyramide gehört zu denjenigen Koordinationspolyedern, in denen die Liganden nicht zugleich gleich lange Abstände zum Zentralteilchen und untereinander bilden können. Der Kompromiß zwischen diesen sich gegenseitig ausschließenden Anforderungen führt auch hier zu einer Vergrößerung der Abstände zu den axialen Liganden (+4.9 %, zum Vergleich in PF<sub>5</sub>:<sup>[7]</sup> +3.8 %). Auch die Lithium- und Sauerstoffatome sind jeweils trigonal-bipyramidal koordiniert (Abbildung 2 und 3). Die mittleren Li-O-Abstände liegen mit 204.6 (Li1) und 200.5 (Li2) pm zwischen den für tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertes Lithium typischen Werten (196.3 bzw. 212.5 pm). Die Koordi-

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. H. Haas  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Fax: (+49) 711-689-1502  
E-mail: hamilton@jansen.mpi-stuttgart.mpg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

dinationspolyeder um Lithium sind hinsichtlich der Bindungswinkel und -längen (Abbildung 2) erheblich verzerrt (maximale Abweichung vom Mittelwert und vom Idealwert: 12.8 pm bzw. 12.9°). Im Falle von Sauerstoff streuen die Abstände und Winkel (Abbildung 2) im vergleichbaren Umfang. Alle Deformationen lassen sich aus der stark unterschiedlichen Valenz der Kationen erklären. Die entsprechenden Kompensationen in den Bindungslängen können auf der Grundlage von Bindungslängen/Bindungsstärken-Relationen<sup>[8]</sup> quantitativ erfaßt werden. Die gefundenen Valenzsummen (Li1: 1.07, Li2: 1.19, Se: 5.65, O1: 2.07, O2: 2.06, O3: 1.98) liegen innerhalb akzeptabler Toleranzen um die Erwartungswerte 1, 6 und 2.

Aus der Bruttoformel und den beschriebenen Koordinationsverhältnissen geht hervor, daß eine Ordnungsvariante einer AB-Struktur vorliegt, in der sich Kationen und Anionen gemäß A<sup>[5]</sup>B<sup>[5]</sup> (Abbildung 3) gleichartig koordinieren. Man

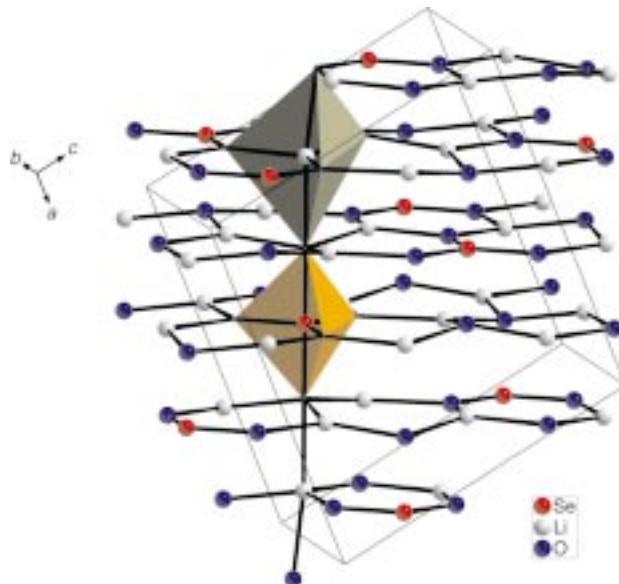


Abbildung 3. Kristallstruktur von  $\text{Li}_4\text{SeO}_5$  (Schichtmotiv wiederholt sich nach jeder 10. Schicht).

kann den Aristotyp<sup>[9, 10]</sup> von  $\text{Li}_4\text{SeO}_5$  also als ein Gegenstück zur herkömmlichen Kochsalzstruktur ( $\text{A}^{[6]}\text{B}^{[6]}$ ) ansehen. Dieser neue Strukturtyp wurde erstmals bei der Untersuchung der Energielandschaft von NaCl als eine der existenzfähigen Modifikationen aufgefunden (Abbildung 4).<sup>[11]</sup> Dies ist unseres Wissens das erste Beispiel für einen weitestgehend voraussetzungsfrei vorhergesagten Strukturtyp, der erst dann experimentell realisiert wurde.

### Experimentelles

$\text{Li}_4\text{SeO}_5$  wurde durch Festkörperreaktion von  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{SeO}_4$  in verschlossenen und in Glasampullen eingeschmolzenen Silbertiegeln hergestellt. Die Reaktionsdauer betrug 2 Tage und die Reaktionstemperatur 500 °C.  $\text{Li}_2\text{O}$  wurde durch Entwässern von  $\text{LiOH}$  und  $\text{Li}_2\text{SeO}_4$ <sup>[12]</sup> durch Umsetzung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  gewonnen.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  wurde durch Oxidation von  $\text{SeO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt.<sup>[13]</sup>

Eingegangen am 15. Februar 1999 [Z13033]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1910–1911

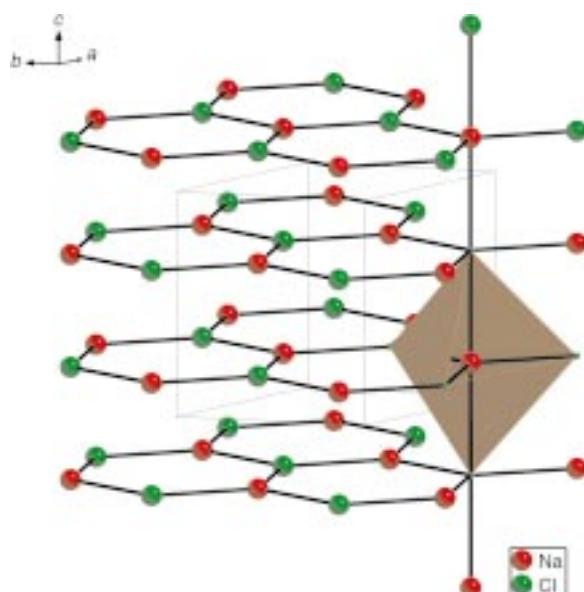


Abbildung 4. Hypothetische Struktur für  $\text{Na}^{[5]}\text{Cl}^{[5]}$ .

**Stichwörter:** Computerchemie • Festkörperchemie • Lithium • Oxoanionen • Selen

- [1] a) M. Jansen, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 534; b) M. Jansen, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 698; c) M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 175–183; d) T. Bremm, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 56–59.
- [2] P. Laur, persönliche Mitteilung.
- [3] W. Johannes, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1973**, *7–8*, 337.
- [4] a) H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151–152; b) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71; c) J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Leon Brillouin, FullProf, Version 3.1, **1995**.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Li}_4\text{SeO}_5$ : Raumgruppe  $C2/c$ ;  $a = 873.29(10)$ ,  $b = 572.49(10)$ ,  $c = 783.57(10)$  pm,  $\beta = 98.29(1)$ °,  $V = 387.65(9) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.199$  g cm<sup>-3</sup>; Stoe-Stadi-P-Transmissions-Pulverdiffraktometer, Cu<sub>Kα1</sub>-Strahlung, Germanium-Monochromator, linearer ortsempfindlicher Zähler (Stoe-Mini-PSD), Röhrchenmessung, 7500 Datenpunkte, Meßbereich:  $5 < 2\theta < 90$ °, Gesamtmeßzeit: 15 h, 120 beobachtete Reflexe, 14 verfeinerte Ortsparameter, 6 Temperaturparameter, Rietveld-Verfeinerung:  $R_{\text{wp}} = 6.60$ ,  $R_i = 1.79$ , GOF = 3.0. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410714 angefordert werden.
- [6] Wir verwenden das Präfix *ortho* im üblichen Sinne, also für die jeweils realisierte wasserreichste Sauerstoffsäure eines Nichtmetalls bzw. deren Anionen.
- [7] D. Mootz, M. Wiebcke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *545*, 39–42.
- [8] a) D. Altermatt, I. D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1987**, *43*, 125–130; b) N. E. Brese, M. O'Keefe, R. B. von Dreele, V. G. Young, *J. Solid State Chem.* **1989**, *83*, 1–7; c) N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192–197.
- [9] Höchstsymmetrische Struktur, von der alle Strukturtypen einer Strukturfamilie durch Symmetrieeabbau abgeleitet werden können.
- [10] H. Bärninghausen, *MATCH* **1980**, *9*, 139.
- [11] J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1358–1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1286–1304.
- [12] J. Bravo, *Inorg. Synth.* **1963**, *7*, 3.
- [13] L. I. Gilbertson, G. B. King, *Inorg. Synth.* **1950**, *3*, 137.