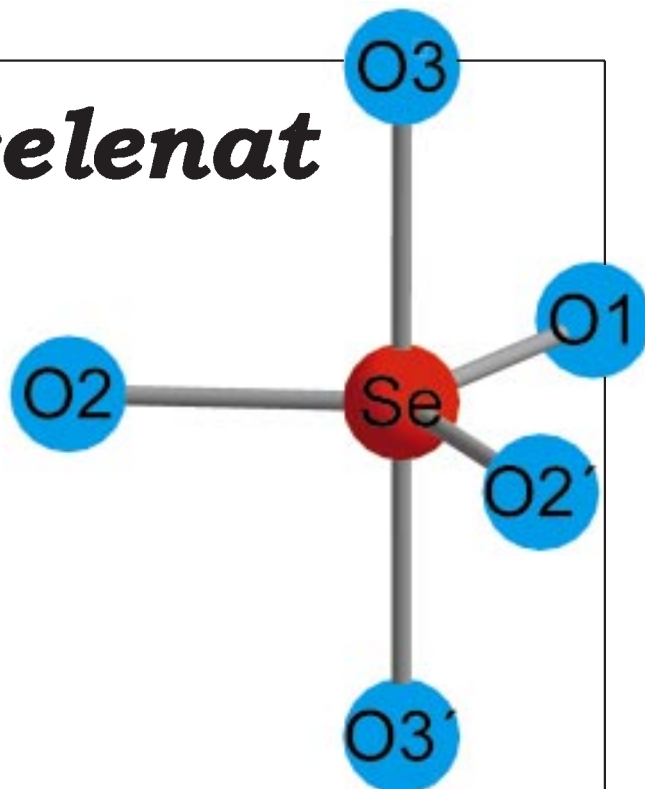
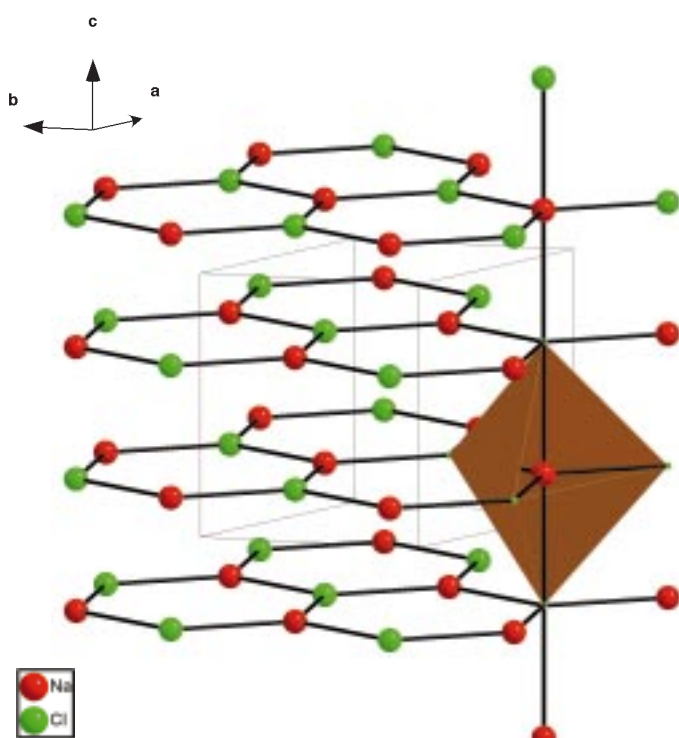


Lithiumorthoselenat

Das erste Orthoselenat enthält neuartige trigonal-bipyramidale komplexe Anionen.



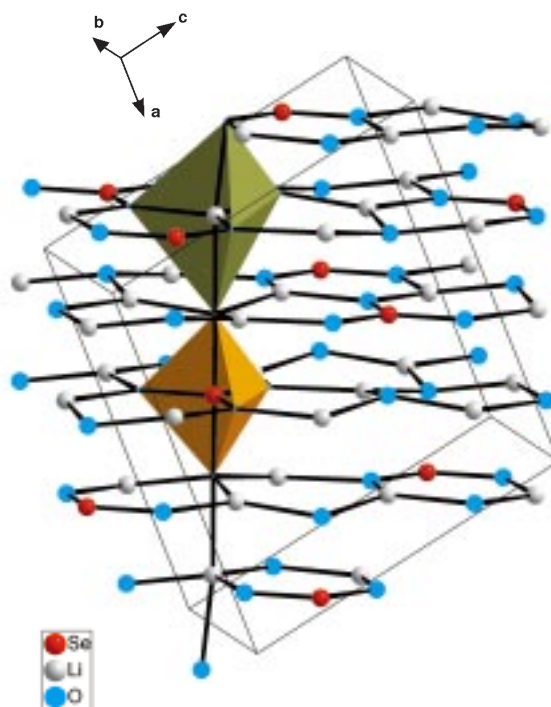
Es kristallisiert als Ordnungsvariante einer schon vorhergesagten AB-Struktur, ...



theoretisch vorhergesagte AB-Struktur

Mehr dazu
auf den folgen-
den Seiten.

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



Lithiumorthoselenat

Li₄SeO₅, das erste Orthoselenat, kristallisiert als Ordnungsvariante eines theoretisch vorhergesagten A^[5]B^[5]-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 H₄CO₄ oder H₄SiO₄ 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.^[1] Obwohl die Existenz von Orthoestern keineswegs eine Gewähr dafür bietet, daß auch die entsprechenden Orthoanionen herstellbar sind – das Paar C(OR)₄/CO₄⁴⁻ sei ein Beleg – nahmen wir die Existenz von Estern^[2] der hypothetischen Orthoselensäure H₆SeO₆ zum Anlaß, die Synthese eines Orthoselenats zu versuchen. Mit diesem Ziel haben wir das quasibinäre System Li₂O/Li₂SeO₄ systematisch, zunächst unter Anwendung hoher isostatischer Drücke (Piston-Zylinder-Presse),^[3] präparativ bearbeitet. Dabei stellten wir fest, daß sich in der Tat eine neue Phase bildet, überraschenderweise jedoch mit einem Li₂O/Li₂SeO₄-Verhältnis von 1:1 an Stelle des zunächst gesuchten 2:1-Produktes („Li₆SeO₆“). 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 CO₂.

Da alle Versuche zur Züchtung von Einkristallen fehlgeschlugen, wurde die Kristallstruktur voraussetzungsfrei aus Pulverintensitäten bestimmt und durch Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms verfeinert^[4,5] (Abbildung 1). Danach handelt es sich bei der neuen Verbindung tatsächlich um ein Orthoselenat,^[6] und zwar der Zusammensetzung Li₄SeO₅. 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 (SeO₄²⁻) auf fünf einhergehende Zunahme der mittleren Se-O-Bindungslängen um 6.7 % im Bereich des Erwarteten liegt.

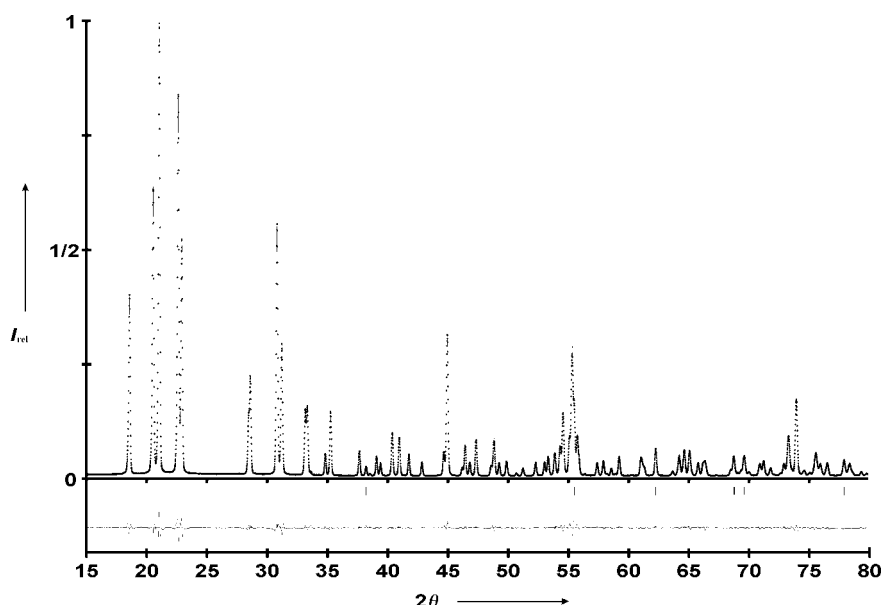


Abbildung 1. Pulverdiffraktogramm von Li₄SeO₅. Oben: gemessene (gepunktet) und berechnete Intensität (durchgezogen), unten: Differenz.

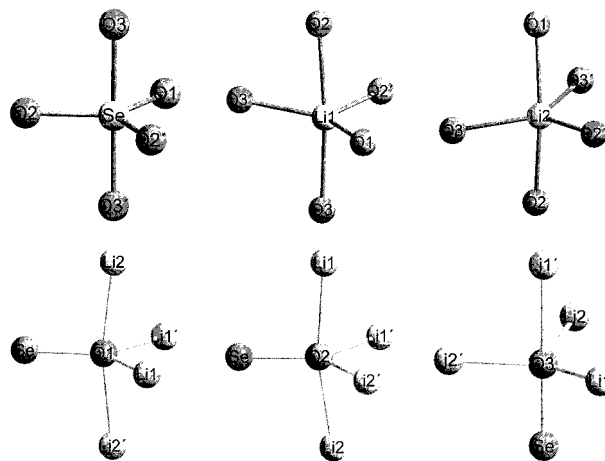


Abbildung 2. Koordinationspolyeder in Li₄SeO₅. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Se-O1 172.0(2), Se-O2 170.6(1) 2 ×, Se-O3 179.5(1) 2 ×; O1-Se-O2 120.4(2) 2 ×, O1-Se-O3 89.9(1), O2-Se-O2' 119.1(1), O2-Se-O3 90.1(1), O2'-Se-O3' 90.1(1), O2-Se-O3' 90.0(1), O2'-Se-O3 90.0(1), O3-Se-O3' 179.8(1).

Trotz der Einbindung in den Kristallverband und der niedrigen Lagesymmetrie 2 sind die Abmessungen des SeO₅⁴⁻-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 PF₅:^[7] +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 Koor-

[*] 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^[8] 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 $A^{[5]}B^{[5]}$ (Abbildung 3) gleichartig koordinieren. Man

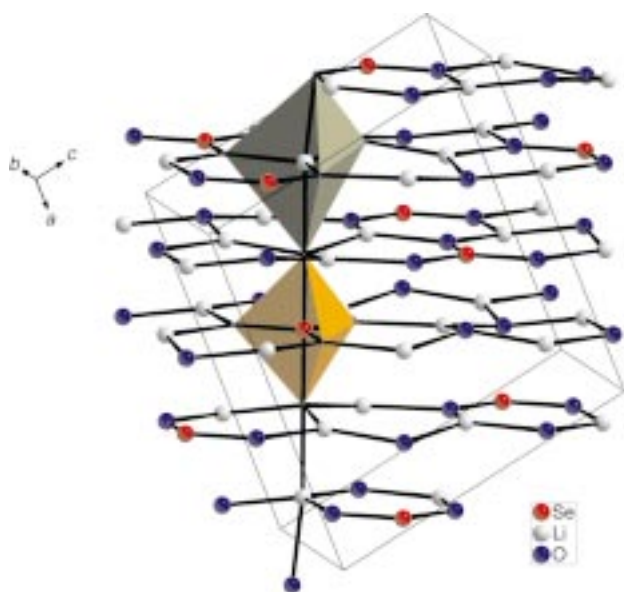


Abbildung 3. Kristallstruktur von Li_4SeO_5 (Schichtmotiv wiederholt sich nach jeder 10. Schicht).

kann den Aristotyp^[9, 10] von Li_4SeO_5 also als ein Gegenstück zur herkömmlichen Kochsalzstruktur ($A^{[6]}B^{[6]}$) ansehen. Dieser neue Strukturtyp wurde erstmals bei der Untersuchung der Energielandschaft von NaCl als eine der existenzfähigen Modifikationen aufgefunden (Abbildung 4).^[11] Dies ist unseres Wissens das erste Beispiel für einen weitestgehend voraussetzungsfrei vorhergesagten Strukturtyp, der erst danach experimentell realisiert wurde.

Experimentelles

Li_4SeO_5 wurde durch Festkörperreaktion von Li_2O und Li_2SeO_4 in verschlossenen und in Glasampullen eingeschmolzenen Silbertiegeln hergestellt. Die Reaktionsdauer betrug 2 Tage und die Reaktionstemperatur 500 °C. Li_2O wurde durch Entwässern von LiOH und Li_2SeO_4 ^[12] durch Umsetzung von Li_2CO_3 mit H_2SeO_4 gewonnen. H_2SeO_4 wurde durch Oxidation von SeO_2 mit H_2O_2 in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt.^[13]

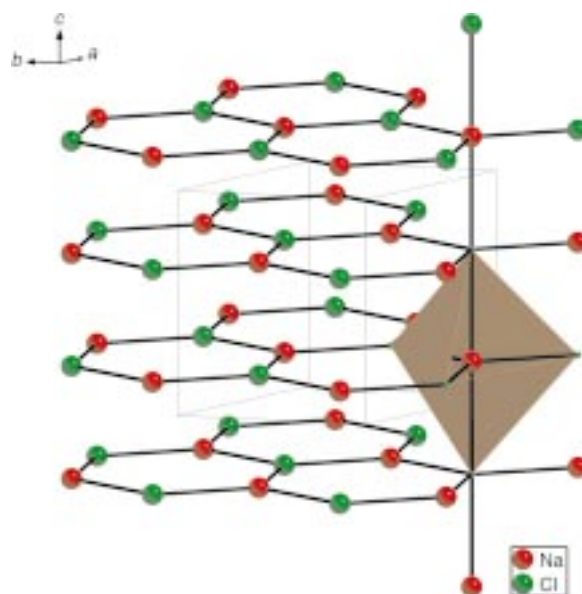


Abbildung 4. Hypothetische Struktur für $\text{Na}^{[5]}\text{Cl}^{[5]}$.

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 Li_4SeO_5 : Raumgruppe $C2/c$; $a = 873.29(10)$, $b = 572.49(10)$, $c = 783.57(10)$ pm, $\beta = 98.29(1)^\circ$, $V = 387.65(9) \times 10^6$ pm³; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.199$ g cm⁻³; Stoe-Stadi-P-Transmissions-Pulverdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Germanium-Monochromator, linearer ortsempfindlicher Zähler (Stoe-Mini-PSD), Röhrenmessung, 7500 Datenpunkte, Meßbereich: $5 < 2\theta < 90^\circ$, Gesamtmeßzeit: 15 h, 120 beobachtete Reflexe, 14 verfeinerte Ortsparameter, 6 Temperaturparameter, Rietveld-Verfeinerung: $R_{\text{wp}} = 6.60$, $R_1 = 1.79$, $\text{GOF} = 3.0$. 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 Symmetriearbeit 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.

Eingegangen am 15. Februar 1999 [Z13033]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1910–1911