

ANGEWANDTE CHEMIE

85. Jahrgang 1973

Heft 12

Seite 519–550

Anomalien in der Strukturchemie des Siliciums

Von Hans Bürger^[*]

Anders als Kohlenstoff ist Silicium nicht befähigt, bei Raumtemperatur beständige Mehrfachbindungen zu bilden. Molekül-Verbindungen mit den Koordinationszahlen (KZ) 1, 2 und 3 des Siliciums sind folglich nur bei sehr hohen oder tiefen Temperaturen fassbar. Unter diesen Bedingungen zeigen sie kohlenstoff-ähnliche Strukturmerkmale, die Mehrfachbindungen einschließen. Andererseits ist das Si-Atom jedoch in der Lage, über die Beteiligung von d-Orbitalen in einer Vielzahl von Verbindungstypen fünf- und sechs-bindig aufzutreten. In seinen Bindungen an N und O bewirkt es bei diesen Atomen eine ungewöhnliche Stereochemie: planarer Stickstoff und nahezu oder vollständig lineare Hybridisierung am Sauerstoff sowie Verkürzungen von SiN-, SiO- und SiF-Bindungen zählen zu den siliciumspezifischen Besonderheiten. $\text{N}(\text{SiR}_3)_2^-$ und CH_2SiR_3 -Gruppen ermöglichen vielen Metallen unüblich niedrige Koordinationszahlen und verleihen ihren Amino- und Alkyl-Verbindungen unerwartete Stabilität. Hierfür sind elektronische, sterische und reaktionskinetische Effekte der R_3Si -Gruppe verantwortlich.

1. Einführung

Der schnell gewachsenen Zahl von Silicium-Verbindungen konnte ihre strukturelle Untersuchung lange Zeit nur unzureichend folgen. Die wenigen vor 10–20 Jahren verfügbaren Strukturdaten sprachen zum einen für enge Analogien zum Kohlenstoff, zum anderen zeigten sie wesentliche siliciumspezifische Strukturmerkmale auf, denen eine vom Kohlenstoff abweichende Bindungstheorie angepaßt wurde.

In zunehmendem Maße haben reaktionsmechanistische (*L. H. Sommer*) und physikalisch-chemische Untersuchungen (z. B. Photoelektronenspektroskopie), speziell jedoch Strukturanalysen dazu beigetragen, unsere Kenntnisse über Bindungs- und Struktcharakteristika des Siliciums

zu erweitern. Besonders die Renaissance der Elektronenbeugung hat in den letzten Jahren eine fast lückenlose Strukturaufklärung flüchtiger Silicium-Verbindungen ermöglicht; wir verdanken diese Untersuchungen vor allem *G. M. Sheldrick* und *A. G. Robiette*.

Die nun breitere Basis der physikalisch-chemischen Aspekte der Silicium-Chemie^[1] und der Umfang des verfügbaren Strukturmaterials ermöglichen und rechtfertigen es heute, die siliciumspezifischen, von der Kohlenstoff-Chemie abweichenden Merkmale herauszugreifen und im folgenden gesondert darzustellen. Dieser Fortschrittsbericht beschränkt sich auf eine Auswahl, wobei die „exotischen“ Koordinationszahlen (KZ) 1, 2, 3, 5 und 6 des Siliciums relativ breiten Raum einnehmen, der ihnen in früheren Darstellungen nicht gewahrt wurde^[1–3].

Abgesehen von den in diesem Beitrag diskutierten Strukturanomalien gibt es natürlich noch das wesentlich weitere Feld der „Normalstrukturen“ größerer Ähnlichkeit mit dem Kohlenstoff. Hier tritt ebenso wie in der Stoffchemie

[*] Prof. Dr. H. Bürger
Institut für Anorganische Chemie der
Technischen Universität
33 Braunschweig, Postfach 3329

eine Nuancierung auf, die z. B. auf den größeren Atomradius und die geringere Elektronegativität von Si zurückgeht und sich etwa in den besonderen sterischen Verhältnissen der R_3Si -Gruppe, speziell ihrer Beweglichkeit bei 1,2-, 1,4-, O,N- und CN,NC-Wanderungen und anderen fluktuierenden Bindungssystemen, zu erkennen gibt.

2. Silicium mit KZ=1

Aus Mikrowellen-, Matrix-IR- und unterschiedlich hochauflösten Elektronen-Spektren in Absorption und Emission weiß man bemerkenswert viel über zwei- und dreiatomige Moleküle und Ionen mit einem Si-Atom, das nur eine Bindung variablen Bindungsgrades eingeht. Die Untersuchungsmethoden müssen der kurzen Lebensdauer, dem engen Beständigkeitsbereich bei ungewöhnlichen Temperaturen gewachsen sein. Die Astrochemie hat gezeigt, daß solche Bedingungen außerirdisch häufig sind, und mancher Stern leuchtet mit dem Elektronenspektrum eines Si-haltigen Moleküls wie SiF oder SiCC. Die im folgenden berührten Befunde sind durch die Astrochemie wesentlich stimuliert worden.

Die Silicium-Chemie kennt freilich kein einziges Molekül dieses Typs, das wie CO bei Raumtemperatur beständig ist. Das analoge SiO beginnt schon bei wenigen $^{\circ}\text{K}$ mit der Polymerisation zu $(\text{SiO})_2$, $(\text{SiO})_3$ ^[4] und höher aggregierten Spezies, die dann erst oberhalb 1500°K wieder in monomeres SiO zerfallen.

Tabelle 1. Dipolmomente [D] der Chalkogenide $E^{IV}E^{VI}$; nach [6].

E^{IV} =	C	Si	Ge
$E^{VI} = \text{O}$	-0.112(5)	3.0982(10) [a]	3.2824(10)
S	-1.958(5)	1.73(6)	2.00(6)
Se		1.1(2)	1.648(50)
Te			1.06(7)

[a] Bezogen auf den Schwingungsgrundzustand $v=0$ von $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$; $v=1$: 3.1178, $v=2$: 3.1372, $v=3$: 3.1574 D.

Angesichts dieser Unterschiede zwischen CO und SiO sowie der Umkehr der Dipol-Richtung in den Chalkogeniden von C zu Si hin als Folge der gegenüber Kohlenstoff geringeren Elektronegativität des Siliciums (Tabelle 1) ver-

Tabelle 2. Ionisierungsenergien [eV] von Valenzelektronen.

	C $^3\text{P}\text{s}^2\text{p}^2$ [a]	C sp^3 [b]	Si $^3\text{P}\text{s}^2\text{p}^2$	Si sp^3 [b]	Si $\text{s}^2\text{p}\text{d}$ [c]
s	19.4	20.0	14.7	16.0	18.2
p	10.7	10.0	8.1	7.5	11.5
d					1.8 _s

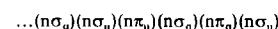
[a] Durchschnittliche Ionisierungspotentiale, nach [7];

[b] nach Hartree-Fock, zitiert in [8];

[c] nach Hartree-Fock, zitiert in [1].

wundert es, daß sich C und Si in den Elektronenstrukturen und (relativen) Bindungsparametern ihrer molekularen Spezies mit KZ=1 nicht stärker unterscheiden^[5].

Aus den in Tabelle 2^[*] zusammengestellten Anhaltspunkten über die Ionisierungspotentiale von s- und p-Elektronen der Elemente C und Si läßt sich schließen, daß in beiden Fällen eine Differenz von 7–10 eV s- von p-Orbitalen trennt. Damit gehört das Silicium, wie der Kohlenstoff, zu jenen Elementen, in deren Verbindungen zwischen den aus ns- und np-Orbitalen gebildeten MOs beträchtliche Wechselwirkungen auftreten, die in den Spezies C_2 , Si_2 , CO und SiO zu einer MO-Folge



(Schema 1) mit allerdings kleiner Energiedifferenz zwischen $(\text{n}\pi_u)$ und $(\text{n}\sigma_u)$ führen. Von diesen Orbitalen ist $(\text{n}\pi_u)$ stark bindend, während $(\text{n}\sigma_u)$ und $(\text{n}\sigma_g)$ von Fall zu Fall jeweils zwischen schwach bindendem und schwach lockern dem Charakter schwanken können. Dies führt in der Folge dann auch auf Unterschiede in der Elektronenstruktur von C- und Si-Verbindungen im Grund- und Anregungs Zustand.

C_2 und Si_2

Während C_2 den Singulett-Grundzustand^[*] $X^1\Sigma_g^+$ besitzt, ist dieser ebenso wie der energetisch fast gleiche Triplet-Zustand $^3\Pi_u$ für Si_2 bereits angeregt: sein Grundzustand ist $^3\Sigma_g^-$ ^[8, 9]. Vergleicht man die Parameter der Molekülzu-

[*] Zum Gebrauch der hier und im übrigen verwendeten Bezeichnungen vgl. IUPAC: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Butterworths, London 1970, S. 29.

Atomspektroskopie:

Die Buchstabsymbole zur Kennzeichnung der Quantenzustände von Atomen sind:

$L, l=0$: S, s	$L, l=4$: G, g	$L, l=8$: L, l
$=1$: P, p	$=5$: H, h	$=9$: M, m
$=2$: D, d	$=6$: I, i	$=10$: N, n
$=3$: F, f	$=7$: K, k	$=11$: O, o

Ein rechter unterer Index bezeichnet die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J oder j . Ein linker oberer Index bezeichnet die Spin-Multiplizität $2S+1$.

Beispiele:

$^2\text{P}_{3/2}$ -Zustand ($J=3/2$, Multiplizität 2)
 $p_{3/2}$ -Elektron ($j=3/2$)

Die Elektronenkonfiguration eines Atoms wird symbolisch dargestellt durch

$(nl)^x (n'l')^{y'}$...

Anstelle von $l=0, 1, 2, 3, \dots$ benutzt man die Quantenzustandssymbole s, p, d, f,

Beispiel: Atomkonfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$.

Molekülspektroskopie:

Die Buchstabsymbole zur Kennzeichnung der Elektronenzustände von Molekülen sind im Falle linearer Moleküle:

$\Lambda, \lambda=0$: Σ, σ
$=1$: Π, π
$=2$: Δ, δ

und für nichtlineare Moleküle:

A, a; B, b; E, e; usw.

Bemerkungen: Ein linker oberer Index kennzeichnet die Spin-Multiplizität. Für Moleküle mit einem Symmetriezentrum wird das Paritätssymbol g oder u, das symmetrisches oder antisymmetrisches Verhalten bei Inversion kennzeichnet, als rechter unterer Index angefügt. Ein + oder - Zeichen als rechter oberer Index kennzeichnet das Symmetrieverhalten gegenüber Spiegelung an einer Ebene durch die Symmetricachse der Moleküle.

Beispiele: $\Sigma_g^+, \Pi_u, ^2\Sigma, ^3\Pi, \text{ usw.}$

Die Buchstabsymbole zur Kennzeichnung der Zustände verschiedener Drehimpulsquantenzahl / entarteter Schwingungen im Falle linearer Moleküle sind

$l=0$: Σ
$=1$: Π
$=2$: Δ

stände $^3\Pi_u$ und $^3\Pi_g$ (*a* und *d* bei C_2 , *D* und *L* bei Si_2 ; Schema 1), so steigt die Bindungsordnung im ersten und sinkt im zweiten Fall; dies bedeutet qualitativ, daß in Si_2 das $(n\sigma_g)$ -MO stärker antibindend ist als in C_2 . Dieser Unterschied findet sich auch beim Paar $C=C/Si=C=C^{[10]}$ und wiederholt sich bei CN und SiN.

$(n\sigma_u)$	—	—	—	—	—
$(n\pi_g)$	=	=	=	↑	=
$(n\sigma_g)$	+	+	—	+	+
$(n\pi_u)$	##	##	##	↑	##
$(n\sigma_u)$	+	+	+	+	+
$(n\sigma_g)$	+	+	+	+	+

	$^3\Sigma_g^-$	$^3\Pi_u$	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_u^-$	$^3\Pi_g$
C_2	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>X</i>	—	<i>d</i>
T_e [cm $^{-1}$]	6537	716	± 0	—	20023
ω_e [cm $^{-1}$]	1470	1641	1856	—	1788
r_e [Å]	1.369	1.312	1.242	—	1.266
Si_2	<i>X</i>	<i>D</i>	—	<i>H</i>	<i>L</i>
T_e [cm $^{-1}$]	± 0	<i>a</i>	—	24075	<i>a+28059</i>
ω_e [cm $^{-1}$]	511	548	—	271	—
r_e [Å]	2.246	2.155	—	2.663	2.255

Schema 1. Elektronenstrukturen von C_2 und Si_2 .

Der Grundzustand $X^2\Sigma^+$ (Schema 2) ist CN und SiN gemeinsam^[5, 11]. Beim Übergang in den zweiten angeregten Zustand $B^2\Sigma^+$ ($A^2\Pi_i$ wurde für SiN noch nicht gefunden), der in beiden Fällen 3.1 ± 0.1 eV erfordert, verkürzt sich die CN-Bindung, während sich die SiN-Bindung verlängert und schwächt. Beiden Grundzuständen kann man einen ungefähren Bindungsgrad von 2.5 zuordnen.

$(n\sigma_u)$	—	—
$(n\pi_g)$	=	=
$(n\sigma_g)$	+	##
$(n\pi_u)$	##	##
$(n\sigma_u)$	+	+
$(n\sigma_g)$	+	+
	$^2\Sigma^+$	$^2\Sigma^+$
CN	<i>X</i>	<i>B</i>
T_e [cm $^{-1}$]	± 0	25752
ω_e [cm $^{-1}$]	2069	2164
r_e [Å]	1.172	1.151
SiN	<i>X</i>	<i>B</i>
T_e [cm $^{-1}$]	± 0	24299
ω_e [cm $^{-1}$]	1152	1031
r_e [Å]	1.572	1.580

Schema 2. Elektronenstrukturen von CN und SiN.

Diese willkürlich herausgegriffenen Beispiele sollen zeigen, daß sich die Molekülparameter der Derivate von einbindigem C und Si nur minimal unterscheiden. Sieht man einmal von CO und seinen Derivaten wie Isonitrilen ab, so ist die Instabilität bei Raumtemperatur eine Gemeinsamkeit aller Moleküle dieser Gruppe. Der Begriff der Anomalie beim Silicium ist hier am wenigsten angebracht.

3. Silicium mit KZ=2

Schon stärker prägen sich strukturelle Unterschiede bei Verbindungen von C und Si mit KZ=2 aus. Einerseits wiederholt sich bei SiO_2 die Tendenz von SiO und HNSi, keine bei Raumtemperatur stabilen Monomere zu bilden, doch andererseits ist Singulett- CF_2 thermisch instabiler als Singulett- SiF_2 : letzteres polymerisiert in der Gasphase bei niedrigen Drücken mit einer Halbwertszeit im Minutenbereich, während CF_2 , für ein Carben bemerkenswert, bei Raumtemperatur und 1 Torr eine Halbwertszeit von ca. einer Sekunde aufweist. Die Bildungsbereitschaft und Beständigkeit von Silylenen hat zu einer mannigfältigen eigenen Chemie geführt, die sich in mancher Hinsicht an die der Carbene anschließt^[12].

CH_2 und SiH_2

Sucht man nach Strukturunterschieden zwischen zweibindigem Kohlenstoff und zweibindigem Silicium, so findet man neben stark ausgeprägten auch solche, die sich erst bei näherer Untersuchung kundtun. Zur ersten, auffälligeren Gruppe gehören die Verbindungen von C und Si mit H und O. So unterscheiden sich die durch Blitzlicht-Photolyse von CH_2N_2 ^[13] bzw. $C_6H_5SiH_3$ ^[14] oder Tieftemperatur-Photolyse von SiH_4 ^[15] zugänglichen Radikale CH_2 und SiH_2 in Geometrie und Elektronenstruktur. Wie Tabelle 3 verdeutlicht, ist CH_2 im Triplett-Grundzustand (X^3B_1) fast gestreckt mit einem HCH-Winkel $\approx 140^\circ$; es wurde lange Zeit für linear gehalten. Hingegen hat man bisher kein Triplett-Spektrum von SiH_2 beobachtet, und es wird in Übereinstimmung mit den Matrix-Untersuchungen^[15] angenommen, daß der Singulett-Elektronenzustand 1A_1 mit $\angle HSiH = 92.1^\circ$ der Grundzustand von SiH_2 ist. Auch bei CH_2 kennt man diesen gewinkelten Zustand ($\angle HCH = 102.4^\circ$); er liegt ≤ 8000 cm $^{-1}$ über dem X^3B_1 -Grundzustand.

Nach theoretischen Berechnungen von Jordan^[16] liegt dieser Triplett-Zustand 3B_1 von SiH_2 16180 cm $^{-1}$ über dem Grundzustand. Da SiH_2 sich bei seiner Erzeugung normalerweise in einem angeregten Singulett-Zustand befindet und dann in einem erlaubten Übergang auf den Singulett-Grundzustand herabfällt, wird es schwierig sein, einen Triplett-Zustand experimentell zu fassen. Schema 3 gibt qualitativ die einzelnen Elektronenstrukturen wieder.

Über monomeres SiO_2 weiß man nur sehr wenig. Ein bei 2500 °K erzeugter Molekularstrahl zeigte keine Ablenkung im elektrostatischen Quadrupolfeld, was auf eine lineare Anordnung OSiO schließen läßt^[17].

Zweibindiges Silicium kennt man weiterhin in den vier- bzw. sechsgliedrigen Ringsystemen Si_2O_2 und Si_3O_3 , die sich in einer N₂- oder Ar-Matrix bei wenigen °K aus SiO bilden^[14]. Unter Einbeziehung von Isotopendaten ließ sich für das Dimere eine ebene D_{2h}-Struktur mit einem OSiO-Winkel von 87°, für das Trimere eine ebene D_{3h}-Struktur mit einem OSiO-Winkel von 100° nachweisen. Die SiO-Valenzkraftkonstanten (≈ 3.6 mdyn/Å) entsprechen einer SiO-Einfachbindung; vgl. dazu SiO ($^1\Sigma$) mit 9.0 mdyn/Å!

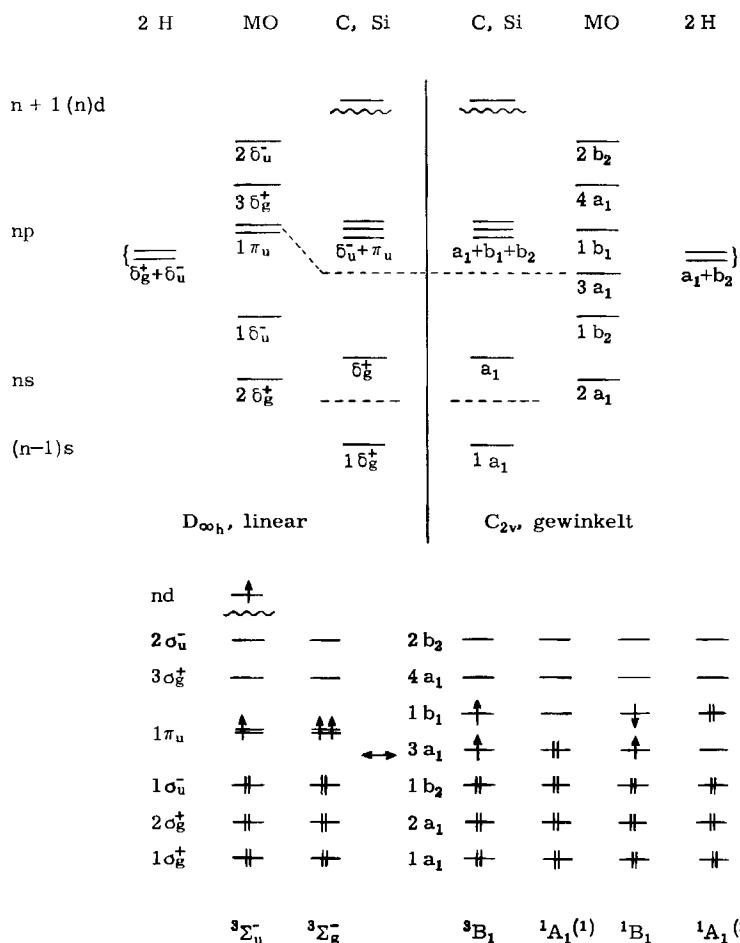
Die Untersuchungen an den Dihalogeniden CF_2 und CCl_2 bzw. SiF_2 und $SiCl_2$ weisen übereinstimmend über einem

Tabelle 3. Grund- und Anregungszustände von CH₂ und SiH₂ [14, 15].

	Anregungsenergie T [cm ⁻¹]	γ HXH [°]	r XH [Å]	Konfiguration
CH ₂ Grundzustand	X^3B_1	± 0	≈ 140	$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)(1b_1)$
	$a' A_1^{(1)}$	$x \leq 8000$	102_{-4}	$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2$
	$b' B_1$	$x + 7100$	140 ± 15	$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)(1b_1)$
	$c' A_1^{(2)}$	$\leq x + 27700$		$(2a_1)^2(1b_2)^2(1b_1)^2$
SiH ₂ Grundzustand	$B^3\Sigma_u^-$	70634	180	$(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)X^3d\pi_g$
	$X^1A_1^{(1)}$	± 0	92.1	$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2$ [b]
für SiH ₂ nach [16] berechnet	A^1B_1	(≈ 15550)	122	$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)(1b_1)$
	$X^1A_1^{(1)}$	± 0	95.4	$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2$
	1B_1	20460	146.2	$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)(1b_1)$
	$^1A_1^{(2)}$	25700	127.5	$(2a_1)^2(1b_2)^2(1b_1)^2$
	3B_1	16180	137.8	$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)(1b_1)$

[a] Für CD₂.

[b] Nur Valenzelektronen berücksichtigt.

Schema 3. Elektronenzustände von CH₂ und SiH₂.

gemeinsamen 1A_1 -Grundzustand mit einem Winkel nahe 100° einen stark aufgeweiteten angeregten Singulett-Zustand nach. Die Winkelauflaufweitung im angeregten 1B_1 -Zustand gibt sich durch die Progression des Elektronenübergangs $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ mit der 1B_1 -Deformationsfrequenz v'_2 (250 cm^{-1} in SiF₂, 201 cm^{-1} in SiCl₂) zu erkennen, doch konnte die Geometrie der angeregten Zustände noch nicht exakt bestimmt werden^[18].

Auch in den Spezies HSiX (X = Cl, Br, J) tritt bei der elektronischen Anregung $A' \rightarrow A''$ eine Winkelauflaufweitung auf^[19]. Diese ist jedoch nicht so groß wie bei der Anregung

von HCF und HCCl^[20]. In allen Fällen ist sie, wie Tabelle 4 belegt, mit einer Verstärkung der CX- sowie SiX-Bindung verbunden. Die Winkelauflaufweitung äußert sich auch hier im Elektronenspektrum in einer langen Progression mit v'_2 , der Deformationsfrequenz der angeregten Spezies. Die Linearisierungsbarriere ist klein, steigt in der Reihe HCCl, HCF, HSiBr, HSiCl an und liegt bei HCCl nur 2250 cm^{-1} über dem niedrigsten Schwingungsniveau.

Insgesamt bestehen im Bereich vergleichbarer Verbindungen von C und Si Gemeinsamkeiten, aber auch spezifische Unterschiede. Dabei sollte man jedoch nicht aus dem Auge

Tabelle 4. Elektronenzustände von HCF, HCCI, HSiCl und HSiBr.

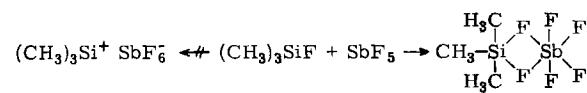
	HCF [20]	HCCI [20]	HSiCl [19]	HSiBr [19]
Grundzustand ${}^1A'$ (a'')$^2(a')$$^2(a')$				
r HC(Si) [\AA]	1.12 ₁	1.12	1.561	1.561
r XC(Si) [\AA]	1.31 ₄	1.68 ₉	2.064	2.231
α [°]	101.8	103.4	102.8	102.9
v_2 [cm^{-1}]	1403.2		805.5	771. ₄
Angeregter Zustand ${}^1A''$ (a'')$^2(a')$$^2(a')$$^2(a'')$				
T ₀ [cm^{-1}]	17287	12274 [a]	20717.6 ₅	19903.0 ₅
r HC(Si) [\AA]	1.12		1.499	1.499
r XC(Si) [\AA]	1.29 ₇		2.047	2.208
α [°]	127.2	135	116.1	116.6
v_2 [cm^{-1}]	1021.3	860	563. ₇	535. ₁

[a] Für DCCI.

verlieren, daß ein Analogon zur umfangreichen Chemie des sp-hybridisierten Kohlenstoffs bei seinem schwereren Homologen praktisch fehlt.

4. Silicium mit KZ=3

Unterschiede treten auch bei den Spezies mit dreibindigem C oder Si offen zutage. Es gibt bisher keine Chemie des sp^2 -hybridisierten Siliciums: die sp^2 -Elektronenstruktur von Si ist, anders als bei C, gegenüber einer sich unter Beteiligung von d-Orbitalen einstellenden sp^3d -Anordnung mit KZ=5 benachteiligt. So tritt anstelle von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ nur ein „ sp^3d “-Komplex auf, wenn man auf $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ in SO_2FCl überschüssiges SbF_5 einwirken läßt^[21].



Unter diesen Bedingungen können Carbokationen leicht erzeugt und analysiert werden.

4.1. Silyl-Radikale

Im Vergleich zu den in Substanz noch nicht gefaßten Silicium-Ionen spielen Radikale wie $\text{R}_3\text{Si}^\bullet$ eine größere Rolle. Auch sie unterscheiden sich freilich deutlich von ihren Kohlenstoff-Analoga. Schon ihre Bildung erfolgt nach anderen Gesetzmäßigkeiten. Wie Davidson^[22] eingehend erläutert, bilden sich durch Wasserstoffabspaltung oder durch Pyrolyse unter Ausbildung olefinähnlicher $p\pi p\pi$ -Bindungssysteme Radikale in der Silicium-Chemie weniger bereitwillig als im Falle des Kohlenstoffs, der ja – im Gegensatz zu Si – leicht $p\pi p\pi$ -Doppelbindungen eingeht.

Wesentliche Strukturunterschiede treten schon bei den einfachsten Radikalen CH_3 und SiH_3 auf. Während wohl kein Zweifel an der Planarität von ${}^1\text{CH}_3$ besteht^[23] und diese auch der Erwartung entspricht^[24], sagen die gleichen Überlegungen für ${}^1\text{SiH}_3$ eine pyramidale Anordnung vor aus. Diese Voraussage wurde für verschiedenartig erzeugte SiH_3 -Radikale experimentell bestätigt. Sowohl aus der Größe der (hybridisierungsabhängigen) Kernkopplung A(^{29}Si) in ${}^1\text{SiH}_3$, das in einer Xe- oder Ar-Matrix aus SiH_4 durch γ -Bestrahlung mit ${}^{60}\text{Co}$ erzeugt wurde^[25],

als auch aus der Matrix-IR-Untersuchung von ${}^1\text{SiH}_3$, das bei der Vakuum-UV-Photolyse von SiH_4 entsteht^[15], geht sein pyramidaler Aufbau hervor. Die Interpretation der ESR-Spektren der gesamten homologen Radikal-Reihe $(\text{CH}_3)_n\text{SiH}_{3-n}$ ^[26] führt für den Charakter des freien Elektrons bei allen Spezies auf ein p:s-Verhältnis von 5.2–5.7 und damit auf einen Pyramidenwinkel von 15–16°, gleichbedeutend mit einem Bindungswinkel an Si von 113–114°. Es ist allerdings der Trend zu erkennen, daß sich die Radikale mit zunehmendem n in Richtung auf $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^\bullet$ hin geringfügig einebnen. Diese Einebnung verstärkt sich noch in Radikalen wie $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)\text{H}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2$.

4.2. Halogensilyl-Verbindungen

Während also zwischen CH_3 und SiH_3 entscheidende Strukturunterschiede bestehen, lassen sich bei den Radikal-Paaren CF_3/SiF_3 und $\text{CCl}_3/\text{SiCl}_3$ bisher noch keine größeren Abweichungen vermelden. Alle Radikale sind pyramidal mit Winkeln nahe dem Tetraederwinkel, doch erscheint es nicht verantwortlich, die bisherigen Untersuchungen an CF_3 (ESR, Matrix-IR, „rapid-scan“-IR nach Blitzlichtphotolyse^[27]), SiF_3 (Matrix-IR nach Vakuum-UV-Photolyse^[28]), CCl_3 (Matrix-IR^[29], Ergebnisse hinsichtlich des Winkels unsicher) und SiCl_3 (Matrix-IR^[30]) weitergehend zu interpretieren.

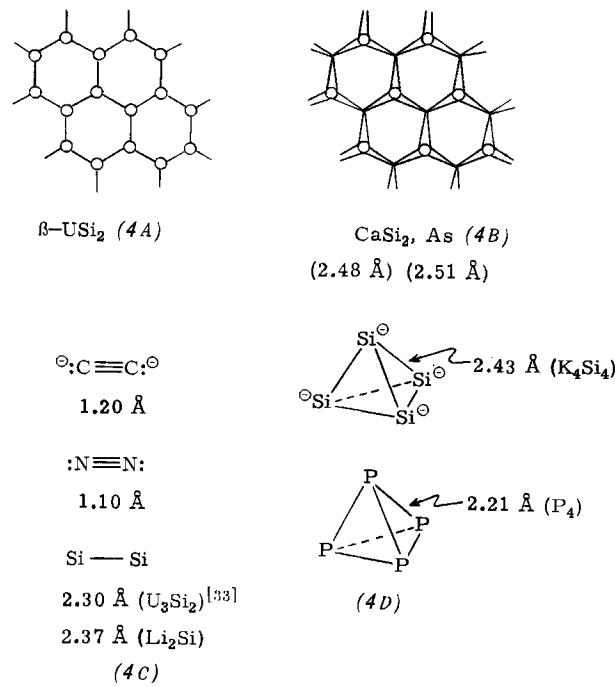
Neben den X_3Si -Radikalen sind auch die Anionen X_3Si^- von Interesse. Während über die Strukturchemie des präparativ zugänglichen SiCl_3^- noch nichts bekannt ist, wurden die Silylalkalimetall-Verbindungen KSiH_3 , RbSiH_3 und CsSiH_3 röntgenographisch und durch Kernmagnetische Breitlinienresonanz untersucht^[31]. Der hieraus gefolgerete HSiH -Winkel von $94 \pm 4^\circ$ gilt freilich nur unter der Voraussetzung eines SiH -Abstandes von 1.48 Å. Zudem beeinträchtigt auch die begrenzte Zuverlässigkeit des HCH -Winkels in LiCH_3 und KCH_3 einen Vergleich. Es scheint jedoch sicher, daß in beiden Methyl-Verbindungen pyramide CH_3 -Gruppen vorliegen^[32], wenngleich wegen der bekannten Schwierigkeiten bei der röntgenographischen Lokalisierung von H-Atomen der HCH -Winkel in LiCH_3 mit $111 \pm 8^\circ$ recht unsicher ist.

4.3. Silicium und Silicide

Die Unfähigkeit des Siliciums, im sp^2 -Valenzzustand aufzutreten, wiederholt sich beim Element selbst, das nur eine dem Diamant entsprechende Struktur ausbildet, jedoch kein Strukturanalogen zum Graphit. Auch das aus CaSi_2 erhältliche schichtförmige, lepidoide Silicium ist kein Graphitanalogen, denn seine Si_6 -Ringe sind wie in CaSi_2 gewellt.

In Siliciden ist KZ=3 jedoch durchaus nicht selten anzutreffen. Einmal kennt man hier auch planare, graphitähnliche $(\text{Si})_\infty$ -Einheiten wie z.B. in $\beta\text{-USi}_2$ (4A), sodann die gewellte $(\text{Si})_\infty$ -Struktur wie in CaSi_2 (4B), dreidimensionale Vernetzung wie in ThSi_2 und schließlich auch 2- und 4-atomige Einheiten $(\text{Si})_m^-$ (4C, 4D) sowie ihre Abkömlinge „molekularen“ Ausmaßes. Ionische Carbide

bevorzugen hingegen C^{4-} - oder C_2^{2-} -Strukturen^[34]. In allen Fällen ist eine enge Beziehung mit den isoelektronischen Nachbarelementen zu erkennen, ebenso wie bei CaSi, SrSi und BaSi mit einer dem $(Se)_\infty$ entsprechenden $(Si^{2-})_\infty$ -Zickzack-Kette^[35].



Die strukturelle Verwandtschaft von Si_4^{4-} (Ba_2Si_4 , K_4Si_4) und P_4 offenbart sich auch in den Schwingungsspektren^[36]. Wie an P_4 und As_4 lassen sich die F_2 -Schwingungen der tetraedrischen Anionen ($4 K^+ Si_4^{4-}$ und $(4 K^+) Ge_4^{4-}$) im IR-Spektrum beobachten. In Tabelle 5 sind Schwingungsfrequenzen und die zugehörigen Kraftkonstanten zusammengestellt. Die Verwandtschaft von C_2^{2-} mit N_2 einerseits sowie von Si_4^{4-} und Ge_4^{4-} mit P_4 und As_4 andererseits geht aus den Schwingungsspektren klar hervor.

Tabelle 5. Molekül- und Ionen-Parameter.

	r MM [Å]	v MM [cm^{-1}]	f MM [mdyn/Å]
N_2	1.10	2330	22.4
C_2^{2-}	1.20	2240	17.7
P_4	2.21	461 (F_2)	2.04
As_4	2.435	250	1.49
Si_4^{4-}	2.46	334/359	1.05
Ge_4^{4-}	2.56	188/202	0.87

5. Silicium mit KZ=5

Fünf- und mehrbindiger Kohlenstoff ist bei isolierten Bindungssystemen nur in Übergangszuständen kurzer Lebensdauer zu finden. Wohl hingegen sind kollektive Elektronensysteme wie Carbide, $CRu_6(CO)_{17}$ (C im Zentrum eines Ru_6 -Clusters) oder Carborane (z. B. $C_2B_{10}H_{12}$; C als Ikosaederecke) mit besonderen Bindungsverhältnissen in der Lage, Kohlenstoff mit $KZ>4$ zu stabilisieren.

Die Chemie und Strukturchemie isolierter Verbindungen mit Koordinationszahlen des Siliciums von 5 und 6 hat

folglich in der Kohlenstoff-Chemie keine Analogie, ist also eigenständig und steht den schwereren Homologen von Si sowie einigen Übergangsmetallen nahe.

Die große Bildungstendenz von penta- und hexakoordiniertem Si wird allgemein den verhältnismäßig niedrigenergetischen d-Orbitalen zugeschrieben, die eine Vermehrung der σ -Bindungen über 4 hinaus ermöglichen, die Energie von Zwischenzuständen in Reaktionsabläufen reaktionsbeschleunigend verringern, intramolekulare $d\pi p\pi$ -Bindungen ausbilden und sich durch niedrige Energien von Elektronenübergängen und leichte Aufnahme von Elektronen zu Radikalen auszeichnen sollten^[11].

Aus der umfangreichen Chemie des fünfbindigen Siliciums können im folgenden nur einige Details herausgegriffen werden. Das mit PF_5 isoelektronische Ion SiF_5^- ist bekannt und lässt sich z. B. als $[Ph_4As][SiF_5]$ absangen^[37]. Dieses Salz ist mit $[Ph_4As]J$ isostrukturrell; im ^{19}F -NMR-Spektrum sind alle Fluoratome infolge von Austauschprozessen gleichwertig. In wässriger Lösung hydrolysiert es schnell zu Derivaten von Si mit $KZ=6$ ^[38]. Gleicher gilt auch für Alkyltetrafluoro- und Dialkyltrifluorosilicate $RSiF_4$ bzw. $R_2SiF_3^-$.

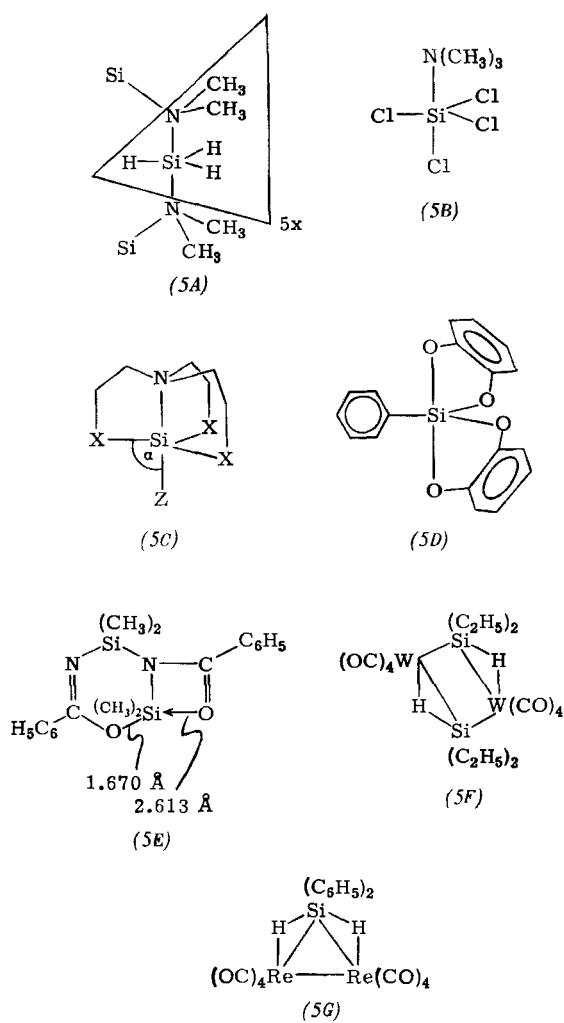
Wie bei PF_5 ist die Geometrie trigonal-bipyramidal, und dieser Strukturtyp findet sich ausschließlich bei den anderen Beispielen für Si mit $KZ=5$: im pentameren $(CH_3)_2NSiH_3$ (5A) mit einem praktisch planaren $(SiN)_5$ -Zehnrings^[39], im 1:1-Addukt von $N(CH_3)_3$ mit $SiCl_4$ (5B)^[40] sowie den Silatranen.

Zur interessanten Verbindungsklasse der Silatranen^[41] zählen die vom Triäthanolamin sich ableitenden Chelate vom Typ (5C), in denen drei O- (oder zwei O- und ein C-)Atome äquatoriale, der vierte Ligand Z sowie das N-Atom axiale Koordinationsstellen besetzen. Die koordinative SiN -Bindung ist schwächer als eine Einfachbindung, und ihr Bindungsgrad wird von Z gesteuert, ebenso wie der Winkel α , der für eine unverzerrte trigonale Bipyramide 90° beträgt. Tabelle 6 zeigt einige Strukturdaten von Silatranen.

Tabelle 6. Strukturdaten von Silatranen.

Z	$N(CH_2CHRCH_2R'X)_3$	r SiN [Å]	α [°]	Lit.
$m-O_2NC_6H_4$	$N(CH_2CH_2O---)_3$	2.116	95.8	[42]
C_6H_5	$N(CH_2CH_2O---)_3$	2.193	97.1	[43]
C_6H_5	$N(o-C_6H_4O---)_3$	2.334	100	[44]
CH_3	$N---CH_2CH_2O---CH_2CH_2CH_2---$	2.336	100	[45]

Dehnung der SiN -Bindung und Aufweitung von α , gleichbedeutend mit einer Verzerrung der trigonalen Bipyramide, laufen parallel. Auch Bis(*o*-phenylenedioxo)phenylsilicat bevorzugt die trigonal-bipyramidale Anordnung (5D); die axialen (1.794 Å) sind deutlich länger als die äquatorialen SiO -Bindungen (1.700 Å)^[46]. Eine den Silatranen ähnliche intramolekulare Koordination eines Lewis-Base-Atoms unter Ausbildung eines pentakoordinierten Si wurde auch beim Cyclobis(benzamidodimethylsilan) (5E) beobachtet. Allerdings ist der exocyclische SiO -Kontakt mit 2.613 Å relativ lang und schwächer als der zwischen Si und N in den Silatranen^[47].



Das Silicium-Atom kann an Zweielektronen-Dreizentrenbindungen in polyedrischen Boranen teilnehmen^[48], ist aber auch in der Lage, zwei Übergangsmetall-Atome zu verbrücken und daneben noch M...H...Si-Brücken auszubilden. Kürzlich durchgeführte Röntgen-Strukturanalysen an (5F) und (5G) konnten alle einzelnen Atome lokalisieren, ließen aber offen, ob zusätzlich zur H-Brücke eine weitere direkte Bindung zwischen Si und M besteht^[49]. In diesen Fällen scheint die VB-Betrachtung den wahren Bindungsverhältnissen nicht gerecht zu werden.

6. Silicium mit KZ=6

Bei Substitutionen an vierbindigem Kohlenstoff und Silicium spielt die pentakovalente Zwischenstufe eine entscheidende Rolle; zu einer Aufweitung der Koordinationsphäre über 5 hinaus kommt es gewöhnlich nicht.

Corru und Leard^[50] konnten jedoch zeigen, daß optisch aktives Triorganochlorsilan $R^1R^2R^3SiCl$ in inerten Lösungsmitteln durch Lewis-Basen wie Me_2NCHO , $(Me_2N)_3PO$ oder Me_2SO racemisiert wird, und zwar nach einer Kinetik 2. Ordnung bezüglich der Lewis-Base. Dies bedeutet, daß ein hexakovalenter Zwischenzustand wahrscheinlich oktaedrischer Struktur durchlaufen werden muß.

Ist das Si-Atom an mehrere (der leichten) Halogen-Atome (F, Cl) gebunden, so strebt es die Koordinationszahl 6 an. Diese erreicht es z. B. durch Addition von Halogenid-Ionen ($\rightarrow SiF_6^{2-}$) oder durch Anlagerung geeigneter Lewis-Basen mit O-, N- oder P-Atomen.

Das oktaedrische SiF_6^{2-} bildet sich sehr leicht; in saurer, wässriger Lösung geht es beim Erhitzen in $SiF_4 + 2HF$ über. Interessant ist der Vergleich der SiF-Bindungslängen und Kraftkonstanten für unterschiedliche Koordinationszahlen an Si (Tabelle 7). Die stärkste Grundzustand-SiF-Bindung weist SiF_4 auf.

Tabelle 7. Eigenschaften von SiF-Bindungen.

Verbindung/Ion	r SiF [Å]	f SiF [mdyn/Å]	Lit.
$SiF (X^2\Pi_)$	1.600	4.9	[5]
SiF_2	1.591	5.0	[51]
SiF_3	1.56	5.5	[28]
SiF_4	1.55	6.3	[3]
SiF_6^{2-}	1.66...1.71	3.5	[3, 52]

Zwei Lewis-Base-Atome können sowohl *cis*- als auch *trans*-ständig an die Tetrahalogenide addiert werden; beide Strukturtypen sind in der Silicium-Chemie gesichert. Hierbei spielen geometrische Voraussetzungen eine wichtige Rolle, denn während $SiF_4 \cdot$ Bipyridyl (bipy) wegen der Verknüpfung der beiden N-Atome in eine *cis*-Konfiguration gezwungen wird^[53], kann $SiF_4 \cdot$ 2 Pyridin (py)^[54] die *trans*-Anordnung annehmen. In Tabelle 8 sind einige $Si(Hal)_4L_2$ -Komplexe zusammengestellt.

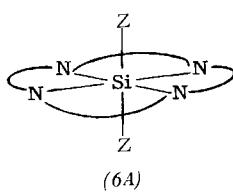
Tabelle 8. Komplexe vom Typ $Si(Hal)_4L_2$.

Verbindung	Geometrie	r SiHal [Å]	r SiL [Å]	Lit.
$SiF_4 \cdot 2py$	<i>trans</i>	1.64	1.93	[54]
$SiF_4 \cdot$ bipy	<i>cis</i>	1.66 (2x) 1.63 (2x)	1.98	[53]
$SiF_4 \cdot 2NH_2R$ (R = H, CH_3 , NH_2)	<i>cis</i>	?	?	[55]
$SiCl_4 \cdot 2py$	<i>trans</i>	?	?	[56]
$SiCl_4 \cdot 2P(CH_3)_3$	<i>trans</i>	2.20 2.30	2.26	[57]
$SiBr_4 \cdot 2P(CH_3)_3$	<i>trans</i>	?	?	[40]

Die *cis*- SiF_4L_2 -Addukte besitzen zwei Sorten von SiF-Bindungen; die zu L *trans*-ständigen F-Atome sind in $SiF_4 \cdot$ bipy über die kürzeren Bindungen gebunden. Auch bei der Weiterreaktion von $SiF_4 \cdot 2NH_3$ mit Silylaminen, die anders als die gleiche Reaktion mit *trans*- $SiF_4 \cdot 2py$ abläuft, sind zwei Paare von F-Atomen unterschiedlicher Reaktivität erkennbar^[58].

In Komplexen mit vierzähligen Liganden wie Si-Porphyrinen oder Si-Phthalocyaninen^[59, 60] gibt der planare Makrocyclus die Geometrie vor; die beiden freien Koordinationsstellen sind dann axial *trans*-ständig und können durch $—F$, $—OSiR_3$ (6A) oder $(—O—)/2$ besetzt sein (6B). Im letzteren Fall liegen die Si-Phthalocyanin-Bausteine schichtweise aufeinander; der SiO-Abstand, der gleich dem halben Schichtabstand ist, beträgt 1.659 Å.

Gegenüber O-Atomen nimmt das Si-Atom gewöhnlich KZ=4 an; Ausnahmen sind Thaumasit und Hochdruck-

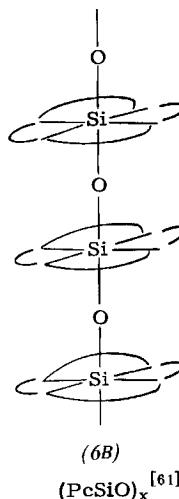


Makrocyclus: Porphin

$Z = F, OSiR_3^{[59]}$

Makrocyclus: Phthalocyanin

$Z = OSiR_3^{[60]}$



modifikationen von SiO_2 . So sind den zahlreichen Silikaten SiO_4 -Tetraederbausteine gemeinsam, die durch unterschiedliche Verknüpfung die Vielfalt der bekannten Silicate aufbauen.

Um so bemerkenswerter ist nun die Beobachtung, daß im Siliciumdiphosphat SiP_2O_7 eine Struktur vorliegt, in der jedes Si-Atom oktaedrisch von sechs O_3POPO_3 -Gruppen umgeben ist. Andererseits ist jedes der sechs terminalen O-Atome der O_3POPO_3 -Gruppierung mit einem anderen Si-Atom verknüpft. Man kann die Struktur daher als Eckenverknüpfung von SiO_6 -Oktaedern mit PO_4 -Tetraedern charakterisieren^[62]; der POP-Winkel beträgt annähernd 139° .

Tabelle 9. SiO -Abstände [\AA] für KZ=4 und KZ=6.

SiO_4^{4-}	1.60	[63]
$Si(OCH_3)_4$	1.64	[3]
$[PcSiO]$, [a]	1.659	[61]
SiP_2O_7	1.74–1.79	[62]
$Si\left(\begin{array}{c} O \\ \backslash \\ O \\ / \\ O \end{array}\right)^{2-}$	1.765–1.813	[63]

[a] Pc = Phthalocyanin.

Der oktaedrische SiO -Abstand ist, wie Tabelle 9 belegt, länger als der tetraedrische. Insgesamt sind lange und damit relativ schwache Bindungen für KZ=6 an Si charakteristisch; Si weicht in dieser Hinsicht von seinen Nachbarn P und S ab.

7. Ungewöhnliche Strukturparameter beim tetravalenten Silicium

Neben dem abweichenden Koordinationsverhalten setzt sich Silicium auch durch die Fähigkeit von Kohlenstoff ab, an Atomen oder Gruppen, an die es gebunden ist, spezifische strukturelle und chemische Eigenschaften zu induzieren. Diese Fähigkeit entwickelt es besonders gegenüber den Elementen N und O; Derivate der schwereren Elemente verhalten sich strukturell und chemisch hingegen weitgehend normal.

7.1. Bindungsverhältnisse

Aufgrund seiner Elektronegativität würde man erwarten, daß Si in seinen Bindungen an C, N, O und F die bindenden Elektronen diesen Elementen in größerem Maße als der Kohlenstoff überläßt; $SiOH$ - und $SiNH$ -Verbindungen sollten schwächere Säuren als die entsprechenden COH - und CNH -Verbindungen sein, und O und N sollten, an Si gebunden, stärkere Lewis-Basen sein.

Man beobachtet genau das Gegenteil. Zur Erklärung bewährte sich die Annahme einer Rückbindung $X-Si \leftrightarrow X \rightarrow Si \leftrightarrow X = Si$ vom ($p \rightarrow d$) π -Typ, in der das freie Elektronenpaar am Atom X, möglichst von überwiegend p-Charakter, mit symmetriegerechten d-Orbitalen des Si in Wechselwirkung tritt, die Elektronendichte an X abbaut und die XSi -Bindung verstärkt.

Während die hieraus resultierenden Besonderheiten für das chemische Verhalten von X im folgenden Abschnitt 8 erörtert werden, seien an dieser Stelle einige strukturelle Belange, die sich aus diesem spezifischen Verhalten von Si ergeben, diskutiert.

Bei der Beurteilung der Bindungsverhältnisse zwischen X und Si muß zwischen zwei Effekten unterschieden werden: der durch Si am Atom X eingeleiteten Umhybridisierung in Richtung auf hohen p-Charakter der freien X-Elektronenpaare, erfaßbar durch die Bindungswinkel am Atom X, und dem Ausmaß der π -Bindung, erkennbar an einer SiX -Abstandsverkürzung oder äquivalenten Parametern. Beide Phänomene sind voneinander unabhängig, stellen sich jedoch offensichtlich simultan ein. Eine ($p \rightarrow d$) π -Bindungsverstärkung ist, wenngleich z. B. für ein pyramidales $N(SiH_3)_3$ weniger vorteilhaft als für ein planares, auch ohne Umhybridisierung möglich.

7.2. Bindungswinkel

Alle bisherigen Strukturuntersuchungen zeigten, daß ungewöhnliche Bindungswinkel nur bei SiN - und SiO -Verbindungen auftreten. Allerdings ergab eine genaue Strukturbestimmung an Disilylmethan, daß auch Kohlenstoff in seiner Bindung an Silicium s-reiche Orbitale bevorzugt^[64], und auf der gleichen Linie liegt die für das Radikal $(Me_3Si)_3C$ ESR-spektroskopisch gefundene Planarität^[65].

Tabelle 10 faßt einige typische Bindungswinkel in einfachen Silyl-Verbindungen zusammen und vergleicht sie, soweit möglich, mit analogen C- und Ge-Derivaten.

Tabelle 10. $SiXSi$ -Bindungswinkel: Vergleich mit C- und Ge-Verbindungen.

Verbindung	α [$^\circ$]	Lit.	Verbindung	α [$^\circ$]	Lit.
$H_3Si-CH_2-SiH_3$	114.4	[64]	$H_3C-CH_2-CH_3$	112.4	[64]
$H_3Si-O-SiH_3$	144.1	[68]	$H_3C-O-CH_3$	111.5	[67]
$H_3Si-O-CH_3$	120.6	[66]	$H_3Ge-O-GeH_3$	126.5	[69]
$H_3Si-NH-SiH_3$	127.7	[70]	$H_3C-NH-CH_3$	111 ± 3	[67]
$(H_3Si)_3N$	119.7	[71]	$(H_3C)_3N$	110.6	[64]
			$(H_3Ge)_3N$	120	[72]
$H_3Si-S-SiH_3$	97.4	[73]	$H_3C-S-CH_3$	98.9	[69]
			$H_3Ge-S-GeH_3$	98.9	[69]
$(H_3Si)_3P$	96.45	[74]	$(H_3C)_3P$	99.1	[67]
			$(H_3Ge)_3P$	95.39	[75]

Die Sonderstellung von O und N ist klar ersichtlich, während sich die analogen Schwefel- und Phosphor-Verbindungen sowohl von den Winkeln an S und P her als auch in der Lewis-Basizität der bzw. des freien Elektronenpaare(s) normal, d. h. ähnlich wie Alkyl-Derivate, verhalten. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß die Inversionsbarriere des dreibindigen Phosphors in Silylphosphanen zwar klein ist, aber exakt dem Wert entspricht, den man für substituierte Phosphane dieser Gruppenelektronegativität erwartet^[76].

Der Stickstoff ist immer dann planar, wenn er zwei oder drei Si-Atome trägt: $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ^[70], $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NCH}_3$, $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$, $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$ ^[77] und entsprechende Trimethylsilyl-Verbindungen; s. a. Abschnitt 8. Eine Silylgruppe allein vermag hingegen den Stickstoff nicht immer einzubauen, wie eine Strukturuntersuchung an $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}_3$ zeigt: die SiN-Bindung ist gegen die CNC-Ebene um 27.8° abgewinkelt^[78]. Wiederum planar ist der Stickstoff in $(\text{CH}_3)_2\text{NSiF}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NSiCl}_3$ ^[79] sowie in Silylpyrrol^[80], wo die Planarität eine allerdings weniger als beim Pyrrol selbst ausgeprägte Teilnahme am delokalisierten π -System begünstigt^[81].

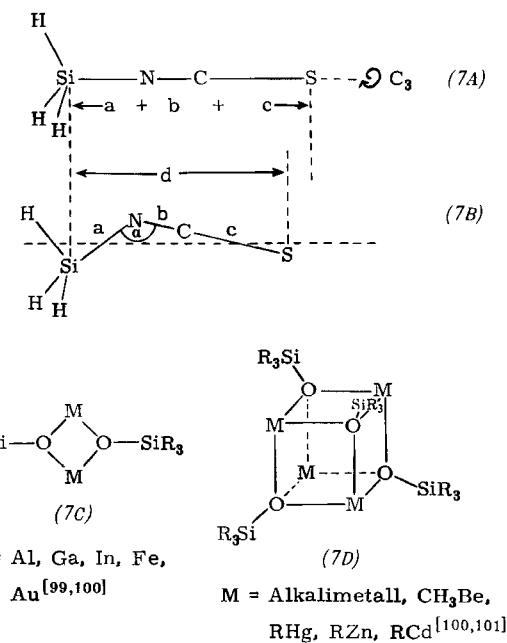
Substituentenwechsel am Si-Atom beeinflußt die Winkel am Atom X nur wenig: $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (127.7°) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (125.5°)^[82] unterscheiden sich im SiNSi-Winkel nur um 2.2° , und der SiOSi-Winkel steigt von 144.1° in $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ über 146° in $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{O}$ ^[83] auf 155.7° in $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{O}$ ^[84], was lediglich einer Änderung des s-Charakters der SiO-Bindung von 44.7 auf 47.6% gleichkommt.

Der durch Elektronenbeugung bestimmte SiNSi-Winkel in $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ ist etwas kleiner als 120° . Hieraus darf man nicht auf eine geringe Abweichung von der Planarität schließen, denn der Winkel ist über Moleküle gemittelt, die sich in verschiedenen Phasen und verschiedenen Niueaus der Si_3N -aus-der-Ebene-Schwingung befinden. Nur ein infinitesimaler Teil durchläuft gerade den planaren Gleichgewichtszustand.

7.3. Pseudohalogenide

Die Mitteilung über Moleküle in den verschiedenen Schwingungszuständen führt speziell bei den Pseudohalogeniden zu bemerkenswerten Resultaten, weil diese Moleküle niedrigenergetische Deformationsschwingungen in hohen Anregungszuständen aufweisen. Demzufolge wird das im Mittel von der Elektronenbeugung erfaßte Molekül, z. B. H_3SiNCS , nicht die Gleichgewichtsstruktur (7A), sondern bei der Momentaufnahme die geschrumpfte Struktur (7B) besitzen; d wird kleiner als $a + b + c$ sein.

Eine Auswahl der für Silyl- und Methyl-Pseudohalogenide ermittelten Winkel α ist einschließlich der verwendeten Untersuchungsmethoden in Tabelle 11 aufgeführt. Die Zahlenwerte zeigen, daß hier die Unterschiede der Winkel zwischen analogen Silicium- und Kohlenstoff-Verbindungen teilweise kleiner als zwischen den Befunden unterschiedlicher Untersuchungsmethoden sind. Immerhin deutet der Vergleich der MW-Daten für H_3SiNCS und H_3CNCS auch in diesem Fall eine Sonderstellung des Siliciums an. Es muß betont werden, daß die genannten



Unterschiede nicht auf ungenaue Strukturanalysen, sondern auf die Eigenart der Untersuchungsmethode, d. h. ihre Erfassungsgeschwindigkeit relativ zur Molekülbewegung, zurückzuführen.

Tabelle 11. SiNC- und CNC-Winkel α in Pseudohalogeniden.

Verbindung	α [$^\circ$]	Methode [a]	Lit.
H_3SiNCO	180 151.7	MW ED	[85] [85]
F_3SiNCO	160.7	ED	[85]
Cl_3SiNCO	138.0	ED	[86]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$	150	ED	[87]
$\text{Si}(\text{NCO})_4$	180 146.4	IR/Ra ED	[88] [88]
H_3CNCO	139.98	MW	[89]
H_3SiNCS	180 163.8	MW ED	[90] [91]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$	154	ED	[87]
$\text{Si}(\text{NCS})_4$	172.5	X	[91]
H_3CNCS	147.46	MW	[89]

War in den bisher erwähnten Molekül-Verbindungen der SiOSi-Winkel stets kleiner als 180° , aber größer als 120° , so ist er in $\text{Ba}_3\text{Si}_4\text{Nb}_6\text{O}_{26}$ und $\text{Ba}_3\text{Si}_4\text{Ta}_6\text{O}_{26}$ vollends auf 180° aufgeweitet^[92].

Bei Silanolaten, in denen die Siloxy-Gruppe an elektropositive, koordinativ ungesättigte Elemente gebunden ist, nimmt der Sauerstoff meist KZ=3 an, bindet jedoch nur ein Si-Atom. Hierbei bilden sich bevorzugt Vierringsysteme (7C) oder Cuban-Strukturen (7D) aus.

Man kennt allerdings auch eine Reihe von monomeren Silanolaten, von denen für $\text{Me}_3\text{SiOReO}_3$ (SiORe 164°) und $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{CrO}_2$ (SiOCr 133.1 und 162.7°) Strukturanalysen vorliegen^[93].

7.4. Abstände

Den Abständen nach zu urteilen, tritt eine Bindungsverstärkung durch (p-d) π -Anteile bei SiN-, SiO-, SiF- und, mit

gewissem Vorbehalt, SiCl-Bindungen auf. Rückschlüsse aus der Abstandsverkürzung auf das Ausmaß dieser Bindungsverstärkung werden allerdings durch eine Reihe von Faktoren erschwert. Einerseits ist man für die Bezugsgröße Einfachbindung auf Abschätzungen angewiesen, andererseits ist bekannt, daß sich sowohl elektronegative Gruppen als auch ein erhöhter s-Charakter wie in Kohlenstoff-Verbindungen bindungsverstärkend auswirken. In Tabelle 12 sind einige typische SiX-Abstände aufgeführt und den Erwartungswerten gegenübergestellt.

Tabelle 12. Typische SiX-Abstände [Å].

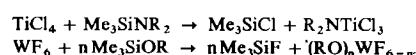
SiC	1.88 [a]	
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$	1.825 [93]	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1.853 [3]
H_3SiCH_3	1.8669 [3]	
SiN	1.80 [a]	
Cl_3SiNCO	1.646 [86]	$(\text{Cl}_2\text{SiNH})_3$ 1.68 [94]
$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}$	1.734 [71]	$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ 1.735 [84]
$\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}_3\text{Al}$	1.75 [95]	
SiO	1.76 [a]	
$\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{Nb}_2\text{O}_{26}$	1.599/1.629 [92]	$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ 1.634 [68]
H_3SiOCH_3	1.640 [66]	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ 1.65 [97]
SiF	1.69 [a]	
SiF_4	1.54 [3]	HSiF_3 1.561 [3]
H_3SiF	1.593 [96]	
SiSi	2.34 [a]	
Si_2H_6	2.32 [3]	
SiP	2.24 [a]	
$(\text{H}_3\text{Si})_3\text{P}$	2.248 [74]	H_3SiPH_2 2.249 [98]
$\text{H}_3\text{SiP}(\text{CH}_3)_2$	2.245 [98]	
SiCl	2.05 [a]	
SiCl_4	2.01 [3]	H_3SiCl 2.049 [96]

[a] Summe der kovalenten Radien, korrigiert nach Schomaker-Stevenson.

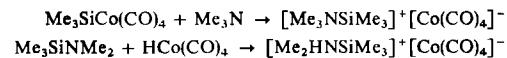
Die Sonderstellung von SiN-, SiO- und SiF-Bindungen ist in zweifacher Hinsicht erkennbar: zum einen sind die gefundenen Abstände 0.1–0.15 Å kürzer als für Einfachbindungen erwartet, und zum anderen reagieren sie, anders als die Winkel, empfindlich und systematisch auf Substituenteneffekte. Die verschiedenen Silylphosphane charakterisieren andererseits das Normalverhalten.

8. Ungewöhnliche Koordinations- und Stabilitätsverhältnisse

Die Erfahrung hat gezeigt, daß Sauerstoff und Stickstoff durch Silyl-Substitution ihre Lewis-Base-Eigenschaften weitgehend einbüßen. Es gelingt nur in Ausnahmefällen, Lewis-Säuren an SiO- oder SiN-Verbindungen anzulagern oder den Silylamin-Stickstoff zu quarternieren; Silyloxonium-Verbindungen mit der Baueinheit R_3SiO^- sind uns allerdings bereits in Abschnitt 7 begegnet. Wegen ihrer geschwächten Lewis-Basizität sind SiNR_2 - und SiOR -Verbindungen immer dann besonders geeignete Überträger von NR_2 - bzw. OR-Gruppen, wenn HNR_2 und HOR addiert werden statt zu substituieren. Dies trifft besonders für Übergangsmetallhalogenide zu, die leicht Reaktionen wie die folgenden eingehen:



Unter diesem Gesichtspunkt war es überraschend, als es gelang, in Gemischen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und „magischer Säure“ ($\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2$) bei -70°C das Bis(trimethylsilyl)-oxonium-Ion $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{OH}^+$ nachzuweisen^[103]. Gleichermassen verließ auch die Isolierung der Silylammonium-Salze gegen die landläufige Erwartung. Diese lassen sich z. B. nach folgenden Reaktionen darstellen^[104]:



Wenngleich in den letzten Jahren Silyl-Derivate der meisten Metalle erhalten werden konnten, so bieten diese Verbindungen, abgesehen von starken Substituenteneffekten, keine unerwarteten strukturellen Aspekte. Sie gleichen in vielerlei Hinsicht den Alkyl-Verbindungen und wiederholen häufig die sterischen Besonderheiten der tert.-Butylgruppe. Von den nicht durch Fremdliganden stabilisierten Verbindungen sind unter anderem $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{In}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Tl}(\text{SiMe}_3)_3$ als monomer, flüchtig und verhältnismäßig thermolabil beschrieben worden^[105].

Ungewöhnliche Bindungs- und Koordinationsverhältnisse findet man hingegen dann, wenn Si über N oder C an Metalle gebunden ist; auch Metall-Silanolate sind bisweilen hier einzurordnen.

8.1. Metall-disilylamide

Metall-disilylamide $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{M}$ sind in vielen Fällen die Verbindungen, in denen die Metalle M ihre niedrigsten bisher beobachteten Koordinationszahlen (2, 3) annehmen. Sie sind aus Metallhalogeniden und Alkalimetall-disilylamiden leicht zugänglich^[106]; wegen ihrer (außer bei den Alkalimetall- und Cu-Verbindungen) monomeren Molekülgröße zählen sie zugleich zu den flüchtigsten Metall-Verbindungen überhaupt.

Die Metalle M werden durch zwei oder mehr $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppen sterisch perfekt abgeschirmt und können gleichzeitig zumindest teilweise ihren Elektronenbedarf durch Teilnahme am $\text{NSi}_2-(\text{p}\pi\text{d}\pi)$ -Bindungssystem decken. Die verfügbaren Strukturanalysen und spektroskopischen Untersuchungen weisen nach, daß das gesamte MNSi_2 -Bindungssystem stets planar ist und M die seiner KZ entsprechende Geometrie annimmt: MN_2 linear, MN_3 , LMN_2 und L_2MN trigonal-planar.

Die Alkalimetall-disilylamide mit formal einbindigem Metall sind assoziiert und nehmen von Li zu Cs hin zunehmend salzartige Eigenschaften an; KZ = 1 wurde für Alkalimetall-silylamide noch nicht nachgewiesen. Sie addieren Lewis-Base-Moleküle wie Äther oder Dioxan. $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($115^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$) und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($202^\circ\text{C}/2\text{ Torr}$) sind unzersetzt destillierbar^[106].

$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ kann leicht zwischen unterschiedlichen Assoziationsgraden wechseln. Während in Lösung offensichtlich Dimere vorliegen, treten im Kristall drei Moleküle unter Bildung eines planaren $(\text{LiN})_3$ -Sechsring zusammen; der SiNSi -Winkel beträgt 118° ^[102]. Nach Aussagen spektroskopischer Untersuchungen wächst mit zunehmendem salzartigem Charakter der SiNSi -Winkel auf $\approx 140^\circ$ ^[106].

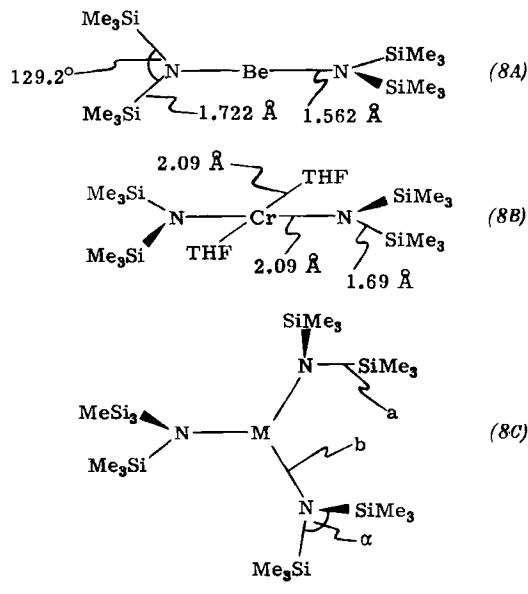
Tabelle 13. Metall-bis(disilylamide).

Verbindung	F _p [°C]	K _p [°C/Torr]	Farbe	μ _{eff} [μ _B]	Lit.
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ Be (8A)	-3 bis -1	110/3	farblos	diam.	[108]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ Zn	12.5	82/0.5	farblos	diam.	[109]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ Cd	8	93/0.5	farblos	diam.	[109]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ Hg	11	78/0.15	farblos	diam.	[109]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ Cr·2THF (8B)				4.93	[110]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ Mn	>20	100/0.2	fleischf.		[111]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ Co	73	101/0.6	grün	4.83	[112, 113]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ CoPPh ₃	Zers. >90			4.84	[113]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ Ni	<20	80/0.2	rot		[111]

In KN(SiMe₃)₂·2 Dioxan liegt er bei 136°; die K-Atome sind durch das N- und vier O-Atome von verschiedenen Dioxan-Molekülen fünffach koordiniert^[107].

8.2. Metall-bis(disilylamide)

KZ=2 ist für Metalle sehr ungewöhnlich; nur Zn, Cd, Hg, Cu, Ag und Au bilden hier Ausnahmen. Der Bis(trimethyl-



M = Al: a=1.75 Å, b=1.78 Å, α=119.5°, [95]
 Θ(→ Si₂N/MN₃)=50°

M = Fe: a=1.73 Å, b=1.92 Å, α=121.24°, [115]
 Θ=49°

thylsilyl)amido-Gruppe gelingt es jedoch, nicht nur bei Zn, Cd und Hg, sondern auch noch bei anderen Metallen eine solche Koordination zu stabilisieren. Tabelle 13 führt einige der monomeren Metall-bis(disilylamide) auf.

Für M = Be (8A)^[114], Zn, Cd, Hg^[109], Cr (8B)^[110] und Co^[112] sind lineare NMN-Struktureinheiten gesichert; es ist anzunehmen, daß diese auch bei M = Mn oder Ni vorliegen. Für (8B) würde man mit einer tetraedrischen oder verzerrt oktaedrischen Anordnung rechnen; die gefundene quadratisch-planare trans-Anordnung der Liganden unter Benutzung von dsp^2 -Orbitalen von Cr ist jedoch mit den vier ungepaarten Elektronen in Einklang. [(Me₃Si)₂N]₂CoPPh₃ sowie (Me₃Si)₂NNi(PPh₃)₂ ($\mu_{eff} = 1.91 \mu_B$) besitzen planare N₂CoP- bzw. NNiP₂-Molekülzentren und sind Beispiele für die bei Co und Ni ungewöhnliche Koordinationszahl 3^[113].

8.3. Metall-tris(disilylamide)

Auch KZ=3 ist in der Koordinationschemie der Metalle ungewöhnlich. Sie wird jedoch bei einer Vielzahl von Metall-tris(disilylamiden) beobachtet und ist zugleich (außer (8D)) die maximale Koordinationszahl. Alle bisher dargestellten Verbindungen vom Typ M[N(SiMe₃)₂]₃ sind isostruktuell, und für M = Al, Cr und Fe sichern Röntgen-Strukturanalysen die Planarität der MN₃- und MNSi₂-Bindungssysteme (8C). Tabelle 14 vergleicht Tris(disilylamide) unterschiedlicher Metalle. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität, die trotz relativer Molekülmassen um 530 (außer bei der Ti^{III}-Verbindung) eine Vakuumsublimation zuläßt.

Tabelle 14. Metall-tris(disilylamide).

Verbindung	Subl.-Temp. [°C/Torr]	F _p [°C]	Farbe	μ _{eff} (298 °K) [μ _B]	Lit.
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Al	< 120/0.5	188	farblos	diam.	[116]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Ga	< 120/0.5	187	farblos	diam.	[116]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ In	< 120/0.5	168	farblos	diam.	[116]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Sc	sublimierbar	172–174	farblos	diam.	[117]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Ti	nicht sublimierbar		blau	1.62	[117]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ V	95/5 · 10 ⁻³		braun	2.38	[117]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Cr	80/5 · 10 ⁻³	120	grün	3.74	[111, 117]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Fe	80/5 · 10 ⁻³	135	schwarzgrün	5.94	[112, 115, 117, 118]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ La			farblos	diam.	[119]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Pr			gelbgrün	param.	[119]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Sm			gelb	param.	[119]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Eu			orange	param.	[119]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Gd			farblos	param.	[119]
[(Me ₃ Si) ₂ N] ₃ Lu			farblos	diam.	[119]

Im diamagnetischen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{CrNO}$ (*8D*)^[110] ist wie in (*8B*) Cr formal zweiseitig, besitzt jedoch im Gegensatz zu (*8B*) eine trigonal-pyramidalen (angenähert tetraedrische) Umgebung. Wie der Vergleich der Abstände zeigt, sind die CrN-Bindungen in (*8D*) wesentlich kürzer als in (*8B*) und deuten nachdrücklich auf starke N \rightarrow Cr-pnd π -Bindungen hin, die Cr^{II} die [Kr]-Edelgaskonfiguration anzusteuren ermöglichen.

Der Vergleich von (*8B*) mit (*8D*) lehrt weiterhin, daß die Ausbildung von N \rightarrow M- π -Bindungen nicht die einzige Ursache für die niedrigen Koordinationszahlen am Metall sowie die thermische Beständigkeit sein kann. Vermutlich sind sowohl die sterischen Gegebenheiten vorteilhaft, als auch die Lewis-Basizität des N-Atoms durch Si so weit verringert, daß Verbrückungen über N ausbleiben, und alle diese Eigenschaften gemeinsam für die Bildung und Stabilität monomerer Bis- und Tris(disilylamide) verantwortlich.

8.4. Trimethylsilylmethyl-Verbindungen

Der letzte Abschnitt unseres Überblicks soll den Trimethylsilylmethyl-Verbindungen, einer erst vor kurzem in den Blickpunkt gerückten und in schneller, vielversprechender Entwicklung begriffenen Klasse von Silicium-Derivaten, gewidmet sein.

Dazu gehört die bei Raumtemperatur sich erst in Wochen zersetzende Lithium-Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ ^[120]. Ionenisch formuliert, besitzt sie ein Carbanion $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}^-$, das mit dem pnd π -stabilisierten, wahrscheinlich nahezu oder vollständig planaren $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ isoelektronisch ist und sich in gleicher Weise resonanzstabilisieren kann; die ungewöhnlichen Eigenschaften des Radikals $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}^\bullet$ wurden bereits in Abschnitt 4.1 herausgestellt.

CH₂SiMe₃-Gruppe, daß Alkylmetallderivate über die Olefin-Eliminierungsreaktion

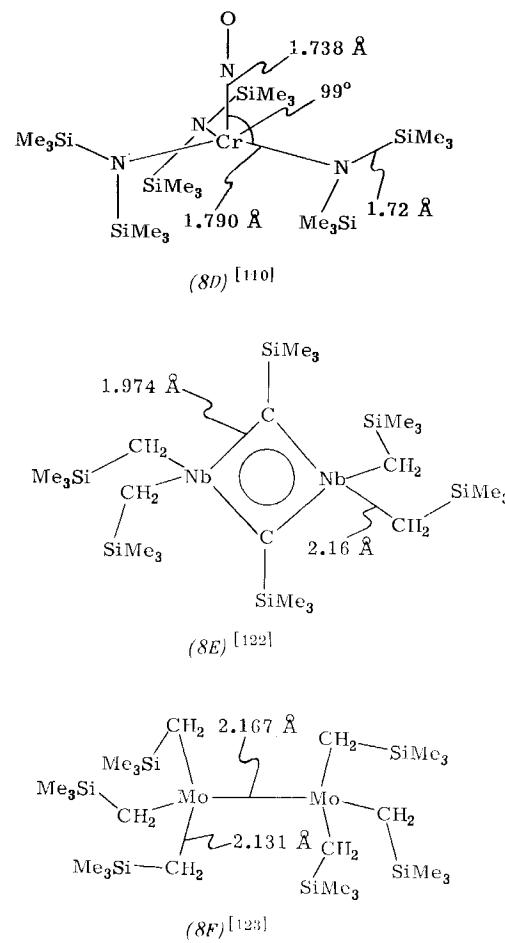
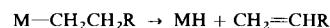


Tabelle 15. Trimethylsilylmethyl-Verbindungen einiger Übergangsmetalle.

Verbindung	Subl.-Temp. [°C/Torr]	Fp [°C]	Farbe	μ_{eff} [μ_{B}]	Lit.
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Sc} \cdot 2\text{THF}$		62–63	farblos	diam.	[124]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Y} \cdot 2\text{THF}$		48–50	farblos	diam.	[124]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$	$25/10^{-3}$	0–1	gelbgrün	diam.	[124]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Zr}$	$25/10^{-3}$	10–11	farblos	diam.	[124]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Hf}$	$50/10^{-3}$	8–10	farblos	diam.	[124]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{V}$		43	dunkelgrün	1.30 [a] 1.55 [b]	[121]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{VO}$	$70/10^{-4}$	75	zitronengelb	diam.	[121]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Cr}$	$40/10^{-4}$	40	purpur	2.89	[121]
$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Cr}]^-$			blaugrün	3.7	[121]
$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{NbCSiMe}_3]_2$ (<i>8E</i>)		152	rotbraun	diam.	[122]
$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TaCSiMe}_3]_2$ (<i>8E</i>)		170	orange		[122]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{MoMo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ (<i>8F</i>)	$100/10^{-4}$	99	gelb	diam.	[121, 123]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{WW}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ (<i>8F</i>)	$120/10^{-4}$	110	orangebraun	diam.	[121, 123]

[a] Gouy-Methode;

[b] NMR-Methode.

Zur Stabilisierung von Alkyl-Verbindungen der Übergangsmetalle bedarf es in der Regel entweder π -bindungsfähiger Liganden oder besonderer kinetischer Effekte. Neben ihren günstigen sterischen Eigenschaften verhindert die

zerfallen können. So weisen die kürzlich beschriebenen Trimethylsilylmethyl-Verbindungen der Übergangsmetalle in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerte Eigenschaften auf: sie sind thermisch wesentlich beständiger als die entspre-

chenden Alkyl-Verbindungen, sofern diese überhaupt darstellbar sind, und lassen niedrige Koordinationszahlen der Übergangsmetalle zu. Sie gleichen in dieser Hinsicht teilweise den Benzyl-Verbindungen. Einige der monomeren, relativ flüchtigen Verbindungen sind in Tabelle 15 aufgeführt. Sie sind zum Teil leistungsfähige Katalysatoren zur Polymerisation von α -Olefinen.

Aufgrund der dreifachen Substitutionsmöglichkeit am α -C-Atom kann die CSiR_3 -Gruppe auch verbrückend und in Mehrfachbindungen eintreten. Dadurch gelingt es, ein quasiaromatisches MCMC-Vierringsystem aufzubauen ($(8E)^{[122]}$), bei dem die MC-Abstände im Ring wesentlich kürzer als die exocyclischen sind. Andererseits ist es möglich, Systeme mit MoMo- und WW-Dreifachbindungen zu erhalten ($(8F)^{[123]}$). Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß die letztgenannte Substanzklasse noch eine Vielzahl von Überraschungen bescheren wird, nicht zuletzt auf dem Gebiet der homogenen Katalyse.

Eingegangen am 29. August 1972 [A 941]

- [1] E. A. V. Ebsworth: Physical Basis of the Chemistry of the Group IV Elements, in A. G. McDiarmid: The Bond to Carbon. M. Dekker, New York 1968.
- [2] H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 299, 138 (1959).
- [3] H. Bürger, Fortschr. Chem. Forsch. 9, 1 (1967) und zit. Lit.
- [4] J. W. Hastie, R. H. Hauge u. J. L. Margrave, Inorg. Chim. Acta 3, 601 (1969); J. S. Anderson u. J. S. Ogden, J. Chem. Phys. 51, 4189 (1969).
- [5] G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, Princeton 1950.
- [6] J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, J. Chem. Phys. 53, 2736 (1970); J. W. Raymonda, J. S. Muenter u. W. A. Klemperer, ibid. 52, 3458 (1970).
- [7] J. A. Pople u. D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970.
- [8] R. J. Boyd u. M. A. Whitehead, J. C. S. Dalton 1972, 73.
- [9] A. E. Douglas, Can. J. Phys. 33, 801 (1955); R. D. Verma u. P. A. Warsop, ibid. 41, 152 (1963).
- [10] W. Weltner jr. u. D. McLeod jr., J. Chem. Phys. 41, 235 (1964).
- [11] F. A. Jenkins u. H. De Lazlo, Proc. Roy. Soc. (London) A 122, 103 (1929).
- [12] W. H. Atwell u. D. R. Weyenberg, Angew. Chem. 81, 485 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 469 (1969).
- [13] G. Herzberg u. J. Shoosmith, Nature 183, 1801 (1959); G. Herzberg, Proc. Roy. Soc. (London) A 262, 291 (1961); G. Herzberg u. J. W. C. Johns, J. Chem. Phys. 54, 2276 (1971).
- [14] J. Dubois, G. Herzberg u. R. D. Verma, J. Chem. Phys. 47, 4262 (1967).
- [15] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, J. Chem. Phys. 52, 2594 (1970).
- [16] P. C. Jordan, J. Chem. Phys. 44, 3400 (1966).
- [17] M. Kaufman, J. Muenter u. W. A. Klemperer, J. Chem. Phys. 47, 3365 (1967).
- [18] R. K. Asundi, M. Karim u. R. Samuel, Proc. Phys. Soc. London 50, 581 (1938); R. D. Rao, J. Mol. Spectrosc. 34, 284 (1970).
- [19] G. Herzberg u. R. D. Verma, Can. J. Phys. 42, 395 (1964); J. Billingsley, ibid. 50, 531 (1972).
- [20] A. J. Merer u. D. N. Travis, Can. J. Phys. 44, 525, 1541 (1966).
- [21] G. A. Olah u. Y. K. Mo, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4942 (1971).
- [22] I. M. T. Davidson, Quart. Rev. Chem. Soc. 25, 111 (1971).
- [23] L. Andrews u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 47, 3637 (1967); D. E. Milligan u. M. E. Jacox, ibid. 47, 5146 (1967); A. Snelson, J. Phys. Chem. 74, 537 (1970).
- [24] L. Pauling, J. Chem. Phys. 51, 2767 (1969).
- [25] R. L. Morehouse, J. J. Christiansen u. W. Gordy, J. Chem. Phys. 45, 1751 (1966); G. S. Jackel u. W. Gordy, Phys. Rev. 176, 443 (1968).
- [26] A. Begum, J. H. Sharp u. M. C. R. Symons, J. Chem. Phys. 53, 3756 (1970); A. Begum, A. R. Lyons u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A 1971, 2290; P. J. Krusic u. J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3938 (1969); J. H. Sharp u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A 1970, 3084; S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson u. K. D. J. Root, ibid. A 1970, 348.
- [27] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 43, 2704 (1965); D. E. Milligan, M. E. Jacox u. J. J. Comeford, ibid. 44, 4058 (1966); G. A. Carlson u. G. C. Pimentel, ibid. 44, 4053 (1966).
- [28] D. E. Milligan, M. E. Jacox u. W. A. Guillory, J. Chem. Phys. 49, 5330 (1968).
- [29] J. M. Current u. J. K. Burdett, J. Phys. Chem. 73, 3504 (1969); E. E. Rogers, S. Abramowitz, M. E. Jacox u. D. E. Milligan, J. Chem. Phys. 52, 2198 (1970).
- [30] M. E. Jacox u. D. E. Milligan, J. Chem. Phys. 49, 3130 (1968).
- [31] E. Weiss, G. Hencken u. H. Kühr, Chem. Ber. 103, 2868 (1970).
- [32] E. Weiss u. G. Sauermann, Chem. Ber. 103, 265 (1970); E. Weiss u. G. Hencken, J. Organometal. Chem. 21, 265 (1970).
- [33] H. Axel, H. Schäfer u. A. Weiss, Angew. Chem. 77, 379 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 358 (1965).
- [34] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford 1962.
- [35] H. Schäfer, Angew. Chem. 82, 959 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 965 (1970).
- [36] H. Bürger u. R. Eujen, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 19 (1972).
- [37] K. Behrends u. G. Kiel, Naturwissenschaften 54, 537 (1967).
- [38] F. Klanberg u. E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 7, 155 (1968); K. Klebooth, Monatsh. Chem. 101, 357 (1970).
- [39] R. Rudman, W. C. Hamilton, S. Novick u. T. D. Goldfarb, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5157 (1967).
- [40] J. R. Beattie u. G. A. Ozin, J. Chem. Soc. A 1970, 370.
- [41] M. G. Voronkov, Pure Appl. Chem. 13, 35 (1966); M. G. Woronkov, G. I. Seltschan, A. Lapsina u. W. A. Pestunowitsch, Z. Chem. 8, 214 (1968); C. L. Frye, G. A. Vincent u. W. A. Finzel, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6805 (1971).
- [42] J. W. Turley u. F. P. Boer, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4026 (1968).
- [43] J. W. Turley u. F. P. Boer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4129 (1969).
- [44] F. P. Boer, J. W. Turley u. J. J. Flynn, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5102 (1968).
- [45] F. P. Boer u. J. W. Turley, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4134 (1969).
- [46] F. P. Boer, J. J. Flynn u. J. W. Turley, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6973 (1968).
- [47] F. P. Boer u. F. P. van Remoortere, J. Amer. Chem. Soc. 92, 801 (1970).
- [48] E. Amberger u. P. Leidl, J. Organometal. Chem. 18, 345 (1969); D. F. Gaines u. T. V. Iorns, Inorg. Chem. 10, 1094 (1971); C. G. Savory u. M. G. H. Wallbridge, Chem. Commun. 1971, 622.
- [49] M. Elder, Inorg. Chem. 9, 762 (1970); M. J. Bennett u. K. A. Simpson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7156 (1971).
- [50] R. J. P. Corriu u. M. Leard, Chem. Commun. 1971, 1086.
- [51] V. M. Rao, R. F. Curl jr., P. L. Timms u. J. L. Margrave, J. Chem. Phys. 43, 2557 (1965); V. M. Khanna, R. Hauge, R. F. Curl jr. u. J. L. Margrave, ibid. 47, 5031 (1967).
- [52] J. A. Stanko u. I. C. Paul, Inorg. Chem. 6, 486 (1967).
- [53] A. D. Adley, P. H. Bird, A. R. Fraser u. M. Onyszchuk, Inorg. Chem. 11, 1402 (1972).
- [54] V. A. Bain, R. C. G. Killean u. M. Webster, Acta Crystallogr. B 25, 156 (1969).
- [55] H. Bürger, W. Sawodny u. F. Höfler, Monatsh. Chem. 96, 1437 (1965).
- [56] R. Hulme, G. J. Leigh u. I. R. Beattie, J. Chem. Soc. 1960, 366; M. Webster, persönliche Mitteilung.
- [57] H. E. Blayden u. M. Webster, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 703 (1970).
- [58] U. Wannagat, F. Höfler u. H. Bürger, Monatsh. Chem. 99, 1186 (1968).
- [59] D. B. Boylan u. M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5472 (1967); J. W. Buchler, persönliche Mitteilung.
- [60] A. R. Kane, J. F. Sullivan, D. H. Kenny u. M. E. Kenney, Inorg. Chem. 9, 1445 (1970).
- [61] W. J. Kroenke, L. E. Sutton, R. D. Joyner u. M. E. Kenney, Inorg. Chem. 2, 1064 (1963).
- [62] G. Bissert u. F. Liebau, Naturwissenschaften 56, 212 (1969).
- [63] W. Noll, Angew. Chem. 75, 123 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 73 (1963); J. J. Flynn u. F. P. Boer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5756 (1969).
- [64] A. Almenningen, H. M. Seip u. R. Seip, Acta Chem. Scand. 24, 1697 (1970).

- [65] A. R. Bassindale, A. J. Bowles, M. A. Cook, C. Eaborn, A. Hudson, R. A. Jackson u. A. E. Jukes, *Chem. Commun.* 1970, 559.
- [66] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley u. J. M. Freeman, *J. Mol. Struct.* 5, 417 (1970).
- [67] L. E. Sutton: *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*. The Chemical Society, London 1958; Supplement, 1965.
- [68] A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg u. M. Traettnerberg, *Acta Chem. Scand.* 17, 2455 (1963).
- [69] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley u. S. Cradock, *J. Chem. Soc. A* 1970, 315.
- [70] D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. J. Aylett, I. A. Ellis u. J. J. Monaghan, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1224.
- [71] K. Hedberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 6491 (1955); B. Beagley u. A. R. Conrad, *Trans. Faraday Soc.* 66, 2740 (1970).
- [72] C. Glidewell, D. W. H. Rankin u. A. G. Robiette, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2935.
- [73] A. Almenningen, K. Hedberg u. R. Seip, *Acta Chem. Scand.* 17, 2264 (1963).
- [74] B. Beagley, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1968, 3002.
- [75] D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley u. T. G. Hewitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2351 (1969).
- [76] R. D. Baechler u. K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 773 (1971).
- [77] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 4, 215 (1969); A. G. Robiette, G. M. Sheldrick u. W. S. Sheldrick, *ibid.* 5, 423 (1970); C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1970, 318.
- [78] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 6, 231 (1970).
- [79] W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick u. J. M. Freeman, *J. Mol. Struct.* 8, 423 (1971).
- [80] C. Glidewell, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 9, 476 (1971).
- [81] J. Nagy u. P. Hencsei, *J. Organometal. Chem.* 20, 37 (1969); 24, 603 (1970); H. Bürger u. K. Bureczyk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 381, 176 (1971).
- [82] A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank u. J. J. Monaghan, *Chem. Commun.* 1968, 909.
- [83] W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 8, 413 (1971).
- [84] W. Airey, C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick u. D. W. J. Cruickshank, *Trans. Faraday Soc.* 66, 551 (1970).
- [85] W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 8, 435 (1971).
- [86] R. L. Hilderbrandt u. S. H. Bauer, *J. Mol. Struct.* 3, 325 (1969).
- [87] K. Kimura, K. Katada u. S. H. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 416 (1966).
- [88] F. A. Miller u. G. L. Carlson, *Spectrochim. Acta* 17, 977 (1961); K. E. Hjortas, *Acta Chem. Scand.* 21, 1381 (1967).
- [89] R. G. Lett u. W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 47, 4730 (1967).
- [90] D. R. Jenkins, R. Kewley u. T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.* 58, 1284 (1962).
- [91] G. M. Sheldrick, *Proc. Chem. Soc. Ann. Meeting Edinburgh* 1970, 7–6; C. Glidewell, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, persönliche Mitteilung.
- [92] J. Shannon u. J. Katz, *Acta Crystallogr. B* 26, 105 (1970); J. Solid State Chem. 1, 399 (1970).
- [93] G. M. Sheldrick u. W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2160; B. Stensland u. P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* 24, 211 (1970); W. Zeil, J. Haase u. M. Dakkouri, *Discuss. Faraday Soc.* 47, 149 (1969).
- [94] D. Mootz, J. Fayos u. A. Zinnius, *Angew. Chem.* 84, 27 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 58 (1972).
- [95] G. M. Sheldrick u. W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2279.
- [96] R. Kewley, P. M. McKinney u. A. G. Robiette, *J. Mol. Spectrosc.* 34, 390 (1970).
- [97] H. Steinfink, B. Post u. I. Fankuchen, *Acta Crystallogr. B*, 420 (1955).
- [98] C. Glidewell, P. M. Pinder, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, *J. C. S. Dalton* 1972, 1402.
- [99] M. Bonamico, G. Dessy u. C. Ercolani, *Chem. Commun.* 1966, 24; M. Bonamico u. G. Dessy, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1786; P. J. Wheatley, *ibid.* 1963, 2562; H. Schmidbaur u. F. Schindler, *Chem. Ber.* 99, 2178 (1966).
- [100] F. Schindler u. H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 79, 697 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 683 (1967).
- [101] E. Weiss, K. Hoffmann u. H. F. Grützmacher, *Chem. Ber.* 103, 1190 (1970).
- [102] D. Mootz, A. Zinnius u. B. Böttcher, *Angew. Chem.* 81, 398 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 378 (1969).
- [103] G. A. Olah, D. H. O'Brien u. C. Y. Lui, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 701 (1969).
- [104] J. F. Bald u. A. G. MacDiarmid, *J. Organometal. Chem.* 22, C 22 (1970); R. E. Highsmith, J. R. Bergerud u. A. G. MacDiarmid, *Chem. Commun.* 1971, 48.
- [105] E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andrascheck, L. Kreuzbichler u. E. Staude, *Angew. Chem.* 75, 516 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 507 (1963); E. A. V. Ebsworth, A. G. Lee u. G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1052; H. Bürger u. U. Goetze, *Angew. Chem.* 81, 192 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 212 (1968).
- [106] U. Wannagat, *Pure Appl. Chem.* 19, 329 (1969).
- [107] G. M. Sheldrick, persönliche Mitteilung.
- [108] H. Bürger, C. Forker u. J. Goubeau, *Monatsh. Chem.* 96, 597 (1965).
- [109] H. Bürger, W. Sawodny u. U. Wannagat, *J. Organometal. Chem.* 3, 113 (1965).
- [110] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, C. W. Newing u. A. J. Welch, *Chem. Commun.* 1972, 567.
- [111] H. Bürger u. U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* 95, 1099 (1964).
- [112] H. Bürger u. U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* 94, 1007 (1963); D. C. Bradley u. K. J. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 2058 (1971).
- [113] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, R. J. Smallwood u. A. J. Welch, *Chem. Commun.* 1972, 872.
- [114] A. H. Clark u. A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* 24, 3024 (1970).
- [115] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse u. P. F. Rodesiler, *Chem. Commun.* 1969, 14.
- [116] H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat u. H. J. Wismar, *J. Organometal. Chem.* 33, 1 (1971).
- [117] E. C. Alyea, D. C. Bradley u. R. G. Copperthwaite, *J. C. S. Dalton* 1972, 1580; E. C. Alyea, D. C. Bradley, R. G. Copperthwaite u. K. D. Sales, *ibid.* 1973, 185.
- [118] E. C. Alyea, D. C. Bradley, R. G. Copperthwaite, K. D. Sales, B. W. Fitzsimmons u. C. E. Johnson, *Chem. Commun.* 1970, 1715.
- [119] D. C. Bradley, J. S. Ghora u. F. A. Hart, *Chem. Commun.* 1972, 349.
- [120] M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes u. D. R. M. Walton, *J. Organometal. Chem.* 24, 529 (1970).
- [121] M. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky u. G. Wilkinson, *J. C. S. Dalton* 1972, 533.
- [122] F. Huq, W. Mowat, A. C. Skapski u. G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1971, 1477.
- [123] F. Huq, W. Mowat, A. Shortland, A. C. Skapski u. G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1971, 1079.
- [124] M. F. Lappert u. R. Pearce, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 126; M. R. Collier, M. F. Lappert u. R. Pearce, *J. C. S. Dalton* 1973, 445.