

hergestellt. Sie fanden für das (2RS,3SR)-Isomer $J_{2,3}=2.1$ Hz für das (2RS,3RS)-Isomer $J_{2,3}=9.0$ Hz. Sie geben weiterhin an $J_{1,8}=9.1$ Hz, $J_{1,8}=3.55$ Hz.

[8] O. Ermer, Angew. Chem. 86, 672 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 604 (1974).

[9] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte ^1H -NMR-Spektren. (6a): $F_p=157\text{--}159^\circ\text{C}$ (Zers.) [6], ^1H -NMR (D_2O , TMS ext.): $\delta=5.80$ (ddd, 1-H, $J_{1,2}=17.9$ Hz, $J_{1,7}=9.2$ Hz, $J_{1,7}=4.3$ Hz), 5.50 (dd, 2-H, $J_{1,2}=17.9$ Hz, $J_{2,3}=7.9$ Hz), 4.20 (m, 3-H), 3.50 (s, OCH_3), 2.73–1.30 (m, 8H); ^{13}C -NMR (D_2O , TMS ext.): $\delta=123.0$ (d, C-1), 120.6 (d, C-2), 81.7 (d, C-3), 57.5 (q, OCH_3), 39.2 (t, C-7), 31.3 und 31.1 (t, C-4, C-6), 23.0 (t, C-5); weitgehend übereinstimmend mit MS von (7). (6b): $F_p=142\text{--}143^\circ\text{C}$ (Zers.), ^1H -NMR: wie (6a); ^{13}C -NMR (D_2O /TMS ext.): $\delta=121.7$ (d, $J_{\text{CH}}=161.6$ Hz, C-1), 120.9 (q, $J_{\text{CF}}=317.7$ Hz, CF_3), 119.9 (d, $J_{\text{CH}}=161.6$ Hz, C-2), 81.3 (d, $J_{\text{CH}}=150.4$ Hz, C-3), 57.2 (q, $J_{\text{CH}}=142.6$ Hz, OCH_3), 38.9 (t, $J_{\text{CH}}=129.4$ Hz, C-7), 31.0 und 30.7 (t, C-4, C-6), 22.6 (t, C-5).

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, eine Verbindung mit trigonal-planarem Si_4 -Cluster und planaren Si_5 -Ring

Von Hans Georg von Schnering, Reinhard Nesper, Jan Curda und Karl-Friedrich Tebbe^[*]

Bei einer erneuten Untersuchung des Systems Lithium-Silicium konnten wir zeigen^[1], daß die seit langem bekannte violette Verbindung „ Li_2Si “ tatsächlich die Zusammensetzung $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ($\text{Li}_{12}\text{Si}_7$) hat. Die direkt benachbarte siliciumreichere metallisch-graue Verbindung haben wir jetzt als $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ identifiziert. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ist im System Li/Si die siliciumreichste Phase; sie wurde früher als $\text{Li}_{13}\text{Si}_7$ beschrieben^[2]. Die Reindarstellung gelingt aus den Elementen in gut ausgeheizten und verschweißten Tantal-Ampullen bei 1270 K. Präparationen unter verschiedenen Bedingungen, thermische Analyse und coulometrische Titration belegen, daß $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ im Gleichgewicht mit Si und $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ existiert. Die Verbindung besitzt praktisch keine Phasenbreite ($1.69 \leq \text{Li}/\text{Si} \leq 1.71$); sie schmilzt kongruent bei 890 K und ist außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff.

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ist eindeutig ein Halbleiter mit einer Bandlücke $E_G=0.6$ eV und einer spezifischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur $\sigma(298)=10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Verbindung ist diamagnetisch mit einer gegenüber Silicium wesentlich vergrößerten Suszeptibilität von $\chi_{\text{mol}}=-23 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (bezogen auf $\text{Li}_{1.714}\text{Si}$). Diese physikalischen Eigenschaften sind für das Verständnis der Bindungsverhältnisse bedeutsam, denn sie sprechen für das Vorliegen einer normalen Valenzverbindung. Die Struktur sollte deshalb die Regeln von Zintl und Klemm^[3] sowie von Mooser und Pearson^[4] erfüllen.

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ kristallisiert orthorhombisch (Abb. 1) mit einer überraschenden, neuen Spielart anionischer Si_n -Cluster: Neben planaren Si_5 -Ring – Analoga wurden schon im Germanid $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ gefunden^[5] – treten in der $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ -Struktur bisher unbekannte sternförmige trigonal-planare Si_4 -Cluster der Symmetrie $3/m\text{-D}_{3h}$ auf. Die Abstände $d(\text{Si}\text{--}\text{Si})$ variieren im Si_5 -Ring zwischen 235.6 und 238.1 pm ($\bar{d}=236.8$ pm) und im Si_4 -Stern zwischen 236.5 und 239.3 pm ($\bar{d}=238.0$ pm); sie sind nur wenig größer als der Atomabstand einer Si–Si-Einfachbindung (235.1 pm).

Beim Versuch einer Beschreibung dieser Struktur anhand des Modells formaler Ionen stößt man auf Schwierigkeiten. Für $\text{Li}_{24}\text{Si}_{14} \rightleftharpoons (\text{Li}^+)_{24}(\text{Si}_4^{x-})(\text{Si}_5^{y-})_2$ muß gelten $x+2y=24$. Die wegen der homonuclearen Zweibindigkeit der Si-Atome

im Si_5 -Ring ihnen zuzuordnende formale Ladung (Si^{2-}) ergibt als Lösung $y=10$. Diese führt aber auch direkt zu Si_4^{4-} , einem 20e-System, das üblicherweise die Tetraedranstruktur des isoelektronischen P_4 -Moleküls besitzt! Ist also der Si_4^{4-} -Stern ein angeregter Tetraedran-Zustand? Mit einer $(\text{sp}^2 + \text{p})$ -Konfiguration aller vier Si-Atome kann

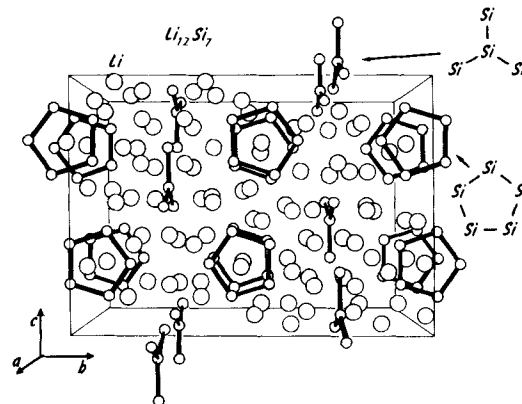


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$; Projektion der Elementarzelle längs der a -Achse (Li: große Kreise, Si: kleine Kreise). Raumgruppe Pnma (Nr. 62), $a=861.0(2)$, $b=1973.8(4)$, $c=1434.1(4)$ pm, 8 Formeleinheiten; 2190 Reflexe hkl , $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $R=0.035$ (anisotrop). Kein Atom zeigt anomale Koeffizienten U_{ij} oder Besetzungsdichten. Die abschließende ΔF -Synthese ist ohne auffällige Konturen [6].

eine plausible Beschreibung mit drei Dreizentrenbindungen und sieben nicht bindenden Elektronenpaaren formuliert werden. Eine andere bemerkenswerte Variante ergibt sich mit der Lösung $x=y=8$. Das Polyanion Si_4^{8-} wäre mit dem Carbonatanion CO_3^{2-} und das Polyanion Si_5^{8-} mit Cyclopenten isoelektronisch. Wir hoffen, daß diese interessante Struktur die Aufmerksamkeit der Theoretiker weckt. Die isostrukturelle Verbindung $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ konnten wir kürzlich ebenfalls herstellen.

Eingegangen am 28. Juli 1980 [Z 639]

[1] H. G. von Schnering, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, Z. Metallkd. 71, 357 (1980).

[2] H. Axel, H. Schäfer, A. Weiss, Z. Naturforsch. B 20, 1302 (1965).

[3] E. Zintl, Angew. Chem. 52, 1 (1939); W. Klemm: Festkörperprobleme, Vol. III. Vieweg, Braunschweig 1963; vgl. auch H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973).

[4] E. Mooser, W. B. Pearson, Prog. Semicond. 5, 103 (1960).

[5] U. Frank, W. Müller, Z. Naturforsch. B 30, 313 (1975).

[6] H. G. von Schnering et al., Z. Kristallogr., im Druck.

Planar tetrakoordiniertes Silicium? – Eine Kritik

Von Jack D. Dunitz^[*]

Die Mitteilung von Meyer und Nagorsen^[1], wonach das Bis(o-phenylendioxy)silan-Molekül (1) im kristallinen Zustand eben sein soll, fordert durch das Ungewöhnliche einer solchen Struktur dazu heraus, die Grundlage ihrer Argumentation kritisch zu prüfen. Da eine detaillierte Röntgen-Strukturanalyse noch fehlt, stützten sich die Aussagen über die Struktur von (1) auf ein kristallographisches Symmetrieargument: Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen führten zu einer monoklinen Elementarzelle, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, mit $a=10.56$, $b=5.60$, $c=10.96$ Å, $\beta=122^\circ$; enthält die Zelle zwei Moleküle $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Si}$, so muß jedes Si-Atom ein

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering [*], Dr. R. Nesper, Dipl.-Ing. J. Curda
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. K.-F. Tebbe
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[*] Korrespondenzautor.

[*] Prof. Dr. J. D. Dunitz
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)