

- 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, $J_{1,6}=3.55$ Hz.
- [8] O. Ermer, Angew. Chem. 86, 672 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 604 (1974).
- [9] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. (6a): $\text{Fp}=157-159^\circ\text{C}$ (Zers.) [6]. $^1\text{H-NMR}$ (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, 8 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (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): $\text{Fp}=142-143^\circ\text{C}$ (Zers.), $^1\text{H-NMR}$: wie (6a); $^{13}\text{C-NMR}$ (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).

Li₁₂Si₇, eine Verbindung mit trigonal-planarem Si₄-Cluster und planaren Si₅-Ringen

Von Hans Georg von Schnering, Reinhard Nesper, Jan Curda und Karl-Friedrich Tebbe^[1]

Bei einer erneuten Untersuchung des Systems Lithium-Silicium konnten wir zeigen^[1], daß die seit langem bekannte violette Verbindung „Li₂Si“ tatsächlich die Zusammensetzung Li₁₄Si₆ (Li_{2.33}Si) hat. Die direkt benachbarte silicium-reichere metallisch-graue Verbindung haben wir jetzt als Li₁₂Si₇ identifiziert. Li₁₂Si₇ ist im System Li/Si die silicium-reichste Phase; sie wurde früher als Li₁₃Si₇ 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 Li₁₂Si₇ im Gleichgewicht mit Si und Li₁₄Si₆ existiert. Die Verbindung besitzt praktisch keine Phasenbreite (1.69 \leq Li/Si \leq 1.71); sie schmilzt kongruent bei 890 K und ist außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff.

Li₁₂Si₇ 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 Li_{1.714}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.

Li₁₂Si₇ kristallisiert orthorhombisch (Abb. 1) mit einer überraschenden, neuen Spielart anionischer Si_n-Cluster: Neben planaren Si₅-Ringen – Analoga wurden schon im Germanid Li₁₁Ge₆ gefunden^[5] – treten in der Li₁₂Si₇-Struktur bisher unbekannte sternförmige trigonal-planare Si₄-Cluster der Symmetrie 3/m-D_{3h} auf. Die Abstände $d(\text{Si–Si})$ variieren im Si₅-Ring zwischen 235.6 und 238.1 pm ($d=236.8$ pm) und im Si₄-Stern zwischen 236.5 und 239.3 pm ($d=238.0$ 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 $\text{Li}_{24}\text{Si}_{14} \hat{=} (\text{Li}^+)_24(\text{Si}_4^x)_2(\text{Si}_5^y)_2$ muß gelten $x+2y=24$. Die wegen der homonuclearen Zweibindigkeit der Si-Atome

im Si₅-Ring ihnen zuzuordnende formale Ladung (Si²⁻) ergibt als Lösung $y=10$. Diese führt aber auch direkt zu Si⁴⁻, einem 20e-System, das üblicherweise die Tetraedranstruktur des isoelektronischen P₄-Moleküls besitzt! Ist also der Si⁴⁻-Stern ein angeregter Tetrahedran-Zustand? Mit einer (sp²+p)-Konfiguration aller vier Si-Atome kann

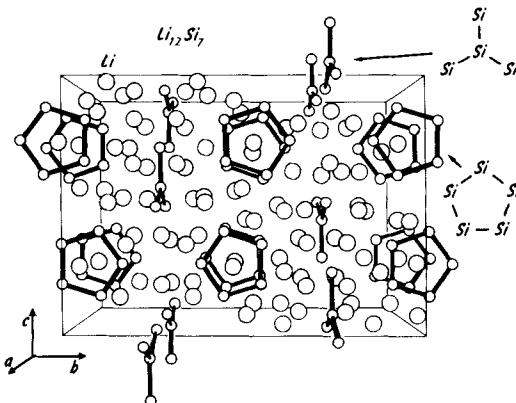


Abb. 1. Kristallstruktur von Li₁₂Si₇: Projektion der Elementarzelle längs der a -Achse (Li: große Kreise, Si: kleine Kreise). Raumgruppe Pnma (Nr. 62), $a=861.0(2)$, $b=1973.8(4)$, $c=1434.1(4)$ pm, 8 Formeleinheiten; 2190 Reflexe hkl , Mo_{Kα}-Strahlung, $R=0.035$ (anisotrop). Kein Atom zeigt anomale Koeffizienten U_{ij} oder Besetzungsichten. 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 Si₄⁸⁻ wäre mit dem Carbonat anion CO₃²⁻ und das Polyanion Si₅⁸⁻ mit Cyclopenten isoelektronisch. Wir hoffen, daß diese interessante Struktur die Aufmerksamkeit der Theoretiker weckt. Die isostrukturelle Verbindung Li₁₂Ge₇ 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^[1]

Die Mitteilung von Meyer und Nagorsen^[1], wonach das Bis(*o*-phenylenoxy)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 Röntgenstrukturanalyse noch fehlt, stützen sich die Aussagen über die Struktur von (1) auf ein kristallographisches Symmetrieargument: Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen führten zu einer monoklinen Elementarzelle, Raumgruppe P2₁/c, mit $a=10.56$, $b=5.60$, $c=10.96$ Å, $\beta=122^\circ$; enthält die Zelle zwei Moleküle (C₆H₄O₂)₂Si, 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
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)