

- Commun. 1979, 324; m) A. D. Ryabov, D. L. Menglet, M. D. Levi, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, C16; n) H. Bauer, G. M. Sheldrick, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 46, 1237; o) J. E. Kichham, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4351; p) A. D. Ryabov, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 931; q) G. Jaouen, A. Vessieres, I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 361; r) R. Kramer, K. Polborn, C. Robl, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 415.
- [2] 9-Ethylhypoxanthin deprotoniert an N1.
- [3] 9-Methylhypoxanthin deprotoniert an N1.
- [4] **2** ($C_{56.6}H_{76}F_9N_{12}O_{14.5}Rh_3S_3$, $M_r = 1731.2$) kristallisiert bei -20°C aus MeOH/ H_2O . Kristallgröße $0.08 \times 0.08 \times 0.10\text{ mm}^3$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a = 22.736(7)$, $c = 24.402(10)\text{ \AA}$, $Z = 6$, $V = 10919(8)\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.58\text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 45.0^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, ω -Scans, 130 K , 3418 Reflexe gemessen, davon 1636 unabhängig, 1460 in die Verfeinerung einbezogene Reflexe mit $|F| > 4\sigma(|F|)$, Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrekturen (XABS). (Das Programm XABS nimmt eine auf $F_o - F_c$ -Differenzen beruhende empirische Absorptionskorrektur vor; H. Hope, B. Moezzi, Chemistry Department, University of California, Davies), $\mu = 0.85\text{ mm}^{-1}$, max./min. Transmission = 0.94/0.92. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und mit einer Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen $|F|$ verfeinert, 181 Parameter. Die Wasserstoffatome wurden lokalisiert oder in idealisierten Positionen einbezogen und nach dem Riding-Modell mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, $R = 0.0746$, $wR = 0.1003$, maximale Restelektronendichte = 0.94 e \AA^{-3} , **3** ($C_{32}H_{78}N_8O_{22}Rh_2$, $M_r = 1132.8$) kristallisiert bei 4°C aus der wässrigen Reaktionsmischung. Kristallgröße $0.04 \times 0.22 \times 0.44\text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.615(3)$, $b = 13.527(3)$, $c = 16.516(3)\text{ \AA}$, $\beta = 103.92(2)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2518.8(9)\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.49\text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 112.0^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.54178\text{ \AA}$, 2θ - ω -Scans, 130 K , 3632 Reflexe gemessen, davon 3268 unabhängig, 2965 in die Verfeinerung einbezogene Reflexe mit $|F| > 4\sigma(|F|)$, Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrekturen (XABS), $\mu = 6.00\text{ mm}^{-1}$, max./min. Transmission = 0.82/0.33. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und mit einer Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen $|F|$ verfeinert, 244 Parameter. Die Wasserstoffatome wurden lokalisiert oder in idealisierten Positionen einbezogen und nach dem Riding-Modell mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, $R = 0.0550$, $wR = 0.0857$, maximale Restelektronendichte = 1.80 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] G. Frommer, I. Mutikainen, F. J. Pesch, E. C. Hillgeris, H. Preut, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2429.
- [6] K. R. Dunbar, J. H. Matonic, V. P. Saharan, C. A. Crawford, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2201, zit. Lit.
- [7] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**.
- [8] A. R. I. Munns, P. Tollin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 1101.
- [9] R. H. Fish, H.-S. Kim, J. E. Babin, R. D. Adams, *Organometallics* **1988**, 7, 2250.
- [10] J. H. J. Den Hartog, M. L. Salm, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2001.

Ein mehr als 7 Å dicker Siliciumstrang in $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{Si}_7$ **

Christina Häußermann und Reinhard Nesper*

Professor Gerhard Fritz zum 75. Geburtstag gewidmet

Die binären Verbindungen aus Silicium und Erdalkali- (M) oder Seltenerdmetallen (M') unterscheiden sich wesentlich in ihren Kristallstrukturen, Zusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften. Barium bildet die fünf stabilen Silicide $\text{BaSi}_2^{[1]}$, $\text{Ba}_3\text{Si}_4^{[2]}$, $\text{BaSi}^{[3]}$, $\text{Ba}_5\text{Si}_3^{[4]}$ und $\text{Ba}_2\text{Si}^{[5]}$, während man von Europium nur $\text{EuSi}_2^{[6]}$ und $\text{EuSi}^{[3]}$ kennt. Außer bei

BaSi und EuSi , die beide im CrB-Typ kristallisieren und planare, eindimensionale Zickzackketten $^{1/2}[\text{Si}^{2-}]$ enthalten, gibt es keine direkten strukturellen Beziehungen zwischen Eu- und Ba-Siliciden: BaSi_2 enthält isolierte Si_4^{4-} -Tetraeder, während EuSi_2 ein dreidimensionales Si-Gerüst mit dreibindigen (3b), trigonal-planar koordinierten Si-Atomen aufweist. In Ba_3Si_4 tritt ein Si_4^{6-} -Schmetterlingsanion auf, das nach dem Zintl-Klemm-Konzept^[9] als reduzierte Form der Tetraederstruktur verstanden wird.

Nur wenige ternäre Silicide $\text{M}_x\text{M}'_y\text{Si}$ sind bisher bekannt^[7, 8]. Wir haben begonnen, solche mehrkomponentigen Verbindungen zu synthetisieren, um die magnetischen Wechselwirkungen in verdünnten Spinsystemen zu studieren. Bei der Untersuchung der Phasenbreite von $\text{Ba}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Si}_2$ haben wir auch die Titelverbindung $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{Si}_7$ erhalten und charakterisieren können. Weder ihre Zusammensetzung noch ihre Kristallstruktur sind bisher in binären Randsystemen vertreten; sie kann also nicht direkt aus binären Randphasen hergeleitet werden. Die Verbindung fällt in Form von grauen, metallischen Nadeln an^[10]. Da sie sich bei 1260 K peritektisch zersetzt, ist es schwierig, sie phasenrein zu erhalten.

Die Kristallstruktur ist an Einkristallen bestimmt worden. $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{Si}_7$ kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P\bar{6}2m-D_{3h}^{3h}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle^[11]. Es handelt sich um einen Strukturtyp mit einem neuartigen Zintl-Anion des Siliciums. Die Siliciumatome bilden eindimensional unendliche Stränge $^{1/2}[(\text{Si}(\text{Si}_3)\text{Si}_3)^{10-}]$ (Abb. 1). Entsprechend

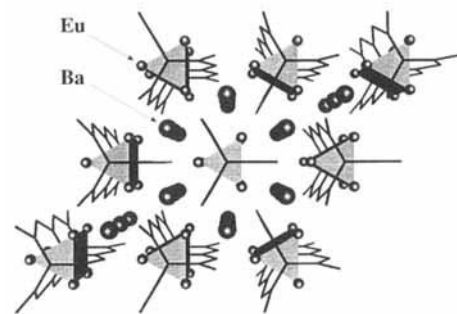


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{Si}_7$ in $[001]$ -Richtung. Die Si-Si-Bindungen sind als schwarze Striche, die Eu-Prismen als schattierte Polyeder dargestellt. Zwischen die $^{1/2}[(\text{Eu}_3\text{Si}_7)^{4-}]$ -Stränge sind die Ba-Atome (große schattierte Kugeln) eingeschoben.

der formalen Ladungsübertragung von 10 Elektronen pro Formeleinheit treten zwei- (2b) und dreibindige (3b) Siliciumatome auf^[9]. Die letzteren sind ohne Ausnahme trigonal-planar koordiniert und bilden die zentralen Si-Si-Verknüpfungen, während die zweibindigen zur Peripherie gehören, wie in Abbildung 2a–c dargestellt ist. 2b- und 3b-Si bilden zusammen ebenfalls planare Anordnungen^[12]. Die Si-Si-Abstände sind mit 2.409 und 2.437 Å etwas länger als die, die man für ungeladene Einfachbindungen erwartet. Man weiß aber, daß sich Coulomb-Abstoßung und Kationeneinflüsse erheblich auf die Bindungslängen in festen Phasen auswirken können^[13–15]. Auch für Si-Si-Einfachbindungen in Molekülen wurden große Unterschiede, hier eher in Abhängigkeit von den Substituenten, beschrieben^[16].

Die Winkel am dreibindigen Atom Si2 haben keine Symmetriestriktionen; sie weichen aber um weniger als drei Grad von dem für dreizählige Symmetrie ab, während der am zweibindigen Atom Si3 mit ca. 114° auf den ersten Blick etwas groß für ein Atom mit zwei freien Elektronenpaaren erscheint. Wir nehmen an, daß auch hier der Kationeneinfluss eine wichtige Rolle spielt.

[*] Prof. Dr. R. Nesper, B. Sc. C. Häußermann
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632-1149

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. A. Currao für seine Unterstützung.

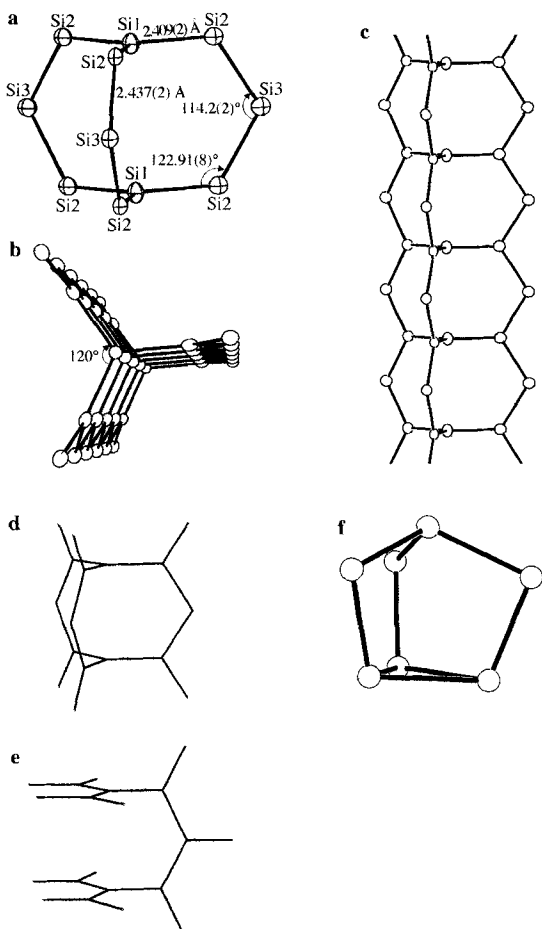


Abb. 2. a) Bicyclisches Si_7 -Fragment (3,3,3-Barrelan) aus der eindimensionalen Si-Kette in $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{Si}_7$ (Bindungslängen und Winkel sind angegeben); b) perspektivische Ansicht längs der Kette; c) Seitenansicht; d) Ausschnitt aus dem Polyanion $[\text{Si}_7]^{10-}$ und e) zum Vergleich ähnlich orientierter Ausschnitt aus der Si-Teilstruktur in EuSi_2 ; f) Struktur von P_3^{3-} und X_4Y_3 mit $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ und $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$.

Der Siliciumstrang hat einen Durchmesser von ca. 7.5 \AA , ist allerdings nicht sehr kompakt, wenn man nur die Si-Atome betrachtet (Abb. 2c). Es handelt sich um den größten eindimensionalen Silicium-Polymerstrang, der bisher in definierten Verbindungen synthetisiert werden konnte.

Die freien Elektronenpaare von Si3 zeigen nicht direkt auf Barium- oder Europiumatome, sondern in Bereiche zwischen diesen. Die Bariumatome umgeben den zentralen Strang wie eine innere Oberfläche und sind auffällig in den Bereichen der Europiumatome getrennt (vgl. Abb. 1). Letztere bilden trigonale Prismen um die zentralen Si-Atome der Stränge, während die Ba-Atome eher die terminalen Si-Atome koordinieren (Abb. 1). Trigonal prismatische Anordnungen findet man häufiger bei den Übergangsmetall- und Seltenerdmetallatomen in Siliciden, wobei mehrere Varianten möglich sind. Die unter Normalbedingungen stabile Form von EuSi_2 beispielsweise hat die $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Struktur^[6, 18] mit um 90° gegeneinander verdrehten Prismen. Ternäre Verbindungen vom Typ $\text{Eu}(\text{Cu}_x\text{Si}_{2-x})$ bilden dagegen die AlB_2 -Struktur, in der die Eu-Prismen alle gleich ausgerichtet sind^[18]. Gerade an Zintl-Anionen des Siliciums kann man gut die Einflüsse der Kationen auf Siliciumteilstrukturen studieren^[15] und durch geeignete Kombination auch in gewissem Maße steuern.

Vergleicht man chemische Reaktivitäten und Schmelzpunkte von Ba- und Eu-Siliciden, so folgt, daß die letzteren deutlich stabiler sind, was als stärkere Wechselwirkung zwischen Seltenerdmetall und Silicium interpretiert werden kann und die Vertei-

lung der Eu-Atome im zentralen Strang plausibel scheinen läßt. Offenbar bilden die Ba-Atome die positiv geladene Hülle zum $[\text{Eu}_3\text{Si}_7]^{4-}$ -Polymer. Das Si-Polyanion kann als Teil der Eu-Si_2 -Struktur verstanden werden, in das jeweils zwei der drei (2b)Si-Atome als Endgruppen eingeschoben werden (vgl. Abb. 2d, e). Das dritte ist bereits in der Vergleichsstruktur enthalten. Beim Betrachten der Abbildungen 1 und 2 gewinnt man den Eindruck, als wäre die EuSi_2 -Struktur mit Hilfe von Bariumliganden teilweise aufgelöst worden. Reaktionen zur Isolierung der Siliciumteilstruktur werden zur Zeit untersucht.

Molekulare, isoelektronische Verwandte zum Zintl-Anion Si_7^{10-} sind bei den Pnictogenverbindungen in Form von X_3^{3-} und X_4Y_3 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$; $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) bekannt^[17]. Ihr Verknüpfungsmuster ist allerdings ein anderes: Nur drei der 3b-X-Atome sind miteinander verbunden (Abb. 2f).

Eingegangen am 2. März 1995 [Z 7755]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Lanthanoidverbindungen · Siliciumverbindungen · Zintl-Anionen

- [1] H. Schäfer, K. H. Janzon, A. Weiss, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 393.
- [2] B. Eisenmann, K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 457.
- [3] F. Merlo, M. L. Fornasini, *J. Less-Common Met.* **1967**, 13, 603.
- [4] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1966**, 21, 287.
- [5] G. Bruzzone, E. Francheschi, *J. Less-Common Met.* **1978**, 57, 201; A. Widera, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 1434.
- [6] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss, F. Hulliger, *J. Less-Common Met.* **1983**, 90, 119.
- [7] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss, *J. Less-Common Met.* **1980**, 69, 399.
- [8] Nakano-Hideyuki, Yamanaka-Shoji, *J. Solid State Chem.* **1994**, 108, 260.
- [9] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1; E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem. B* **1933**, 20, 245; E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, 154, 1; *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 16, 183; W. Klemm, *FIAT-Review of German Science, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946*, Anorganische Chemie Teil IV, Vol. 103; *Trab. Reun. Int. React. Solidos 3rd* **1956**, 1, 447; *Proc. Chem. Soc. London* **1959**, 329; E. Mooser, W. B. Pearson, *Phys. Rev.* **1956**, 101, 1608; in *Progress in Semiconductors*, Vol. 5 (Hrsg.: A. F. Gibson, R. E. Burgess, P. Aigrain, F. A. Kröger), Wiley, New York, **1960**, S. 103; W. Klemm, *Festkörperprobleme*, Vieweg, Braunschweig, **1963**; E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 90; H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 694.
- [10] Nach differential-thermoanalytischen Untersuchungen schmilzt $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{Si}_7$ nicht kongruent, sondern zersetzt sich peritektisch bei 1260 K. Wir haben die Phase deshalb bisher nur in Ausbeuten von etwa 50% erhalten können. Synthetisiert wurde die Verbindung aus den reinen Elementen (Ba-Stäbe, 99.5%; Eu-Stäbe, 99.5%; Si-Pulver, 99.99%) im Verhältnis 1:3:7 in verschweißten Nb-Ampullen in Argonatmosphäre. In einer typischen Synthese wird insgesamt etwa 1 g auf 1570 K erhitzt und danach mit 50 K h^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt.
- [11] Kristallstruktur von $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{Si}_7$: Einkristall, $M = 927.19 \text{ g mol}^{-1}$; $a = 927.42(5)$, $c = 409.12(7) \text{ pm}$; Raumgruppe $P6_2m-D_{3h}^2$ (Nr. 189); $Z = 1$; $V = 183.51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $\rho_{\text{ber.}} = 5.052 \text{ g cm}^{-3}$; $N(hkl) = 452$, davon 436 mit $F \geq 2\sigma(F)$; $R_{\text{int}} = 0.041$; $R_{\text{anis}} = 0.020$; Messung: STOE-STA-D14-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, MoK_α -Strahlung, ω -Scan, $5^\circ \leq \theta \leq 65^\circ$, 293 K; Auswertung: empirische Absorptionskorrektur über ψ -Scan, Strukturlösung SHELXS (Kombination von Patterson- und Direkten Methoden), Strukturverfeinerung SHELX93 (kleinste Fehlerquadrate). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58983 angefordert werden.
- [12] Die Planarität der Si-Umgebung in Übergangsmetall- und Seltenerdverbindungen geht vermutlich auf den Einfluß der d-Orbitale zurück. Aber auch bei den Siliciden der schwereren Erdalkalimetalle sind kürzlich einige mit trigonalplanar koordinierten Si-Atomen nachgewiesen worden (vgl. Lit. [15]). Der Grund hierfür ist bisher nicht klar.
- [13] H. G. von Schnering in *Homoatomic Rings, Chains and Makromolecules of Main-Group Elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, New York, **1977**, Kap. 14, S. 317.
- [14] R. Nesper, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, **1988**.
- [15] R. Nesper, A. Currao, S. Wengert, *Organosilicon Chemistry, Vol. II*.
- [16] H. Bock, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 414.
- [17] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
- [18] R. Nesper, H. G. von Schnering, J. Curda, VIth Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Stuttgart, **1979**, Abstracts-Band S. 150.