

- [106, 2531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2422; Y. Matsumura, T. Tomita, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 3737; M. Arend, N. Risch, *Angew. Chem. 1995*, 107, 2861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2861.]
[10] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 1982, 13, 1; T. Mukaiyama, *Org. React.* 1982, 28, 203; C. H. Heathcock in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, 1984, S. 111; S. Masamune, W. Choy, F. A. J. Kerdesky, B. Imperiali, *Angew. Chem. 1985*, 97, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 1; M. Braun, *ibid.* 1987, 99, 24 bzw. 1987, 26, 24.
[11] N. Risch, A. Esser, *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 233.
[12] D. Enders, B. B. Lohray, *Angew. Chem.* 1987, 99, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 351; D. Enders, S. Nakai, *Chem. Ber.* 1991, 124, 219; D. Enders, B. B. Lohray, F. Burkamp, V. Bushan, R. Hett, *Liebigs Ann.*, im Druck.
[13] R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 2868.
[14] A. Hosomi, S. Iijima, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 547; H. Heaney, G. Papageorgiou, R. F. Wilkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1161.
[15] Hergestellt durch Reaktion von Dibenzylamin mit Parafomaldehyd und fester K_2CO_3 in Methanol bei Raumtemperatur. Aufarbeitung durch Abfiltrieren fester Bestandteile und fraktionierende Destillation (Sdp. 116–118 °C / 0.1 Torr); T. D. Stewart, W. E. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54, 4172.
[16] D. Enders, D. Ward, unveröffentlichte Ergebnisse.
[17] Geeignete Einkristalle wurden durch Kristallisation aus Methanol bei Raumtemperatur gewonnen. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (4) mit $a = 6.644(6)$, $b = 24.243(2)$, $c = 10.688(1)$ Å und $\beta = 104.0(2)$. Bei einem Zellyvolumen von 1670.5 Å³, $Z = 2$ und $M_{ber.} = 592.8$ beträgt die Dichte 1.178 g cm⁻³. Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle 632. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å). Strukturlösung mit SHELLX86 [18]; Verfeinerung mit XTAL3.2 [19]. Die Wasserstoffpositionen wurden berechnet. 3248 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 343 Parameter gegen F verfeinert, $R = 0.061$ ($Rw = 0.035$). Maximale Restelektronendichte ± 0.6 e Å⁻³. Die absolute Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums in α -Position wurde auf der Basis der bekannten Konfiguration in α' -Position bestimmt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-11“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
[18] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goodard), University Press, Oxford, 1985, S. 175.
[19] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 Reference Manual*, Universitäten von West-Australien, Genf und Maryland, Perth, 1992.
[20] H. E. Zimmerman, M. D. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 1920; D. Enders, B. B. Lohray, *Angew. Chem.* 1988, 100, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 581.
[21] I. Flemming, *Pure Appl. Chem.* 1988, 60, 71; B. B. Lohray, D. Enders, *Helv. Chim. Acta* 1989, 72, 980.
[22] J. Adam, geplante Dissertation, RWTH Aachen.

Modifikation von BaSi₂ beschrieben worden, welche mit einer VEK von 5 noch weniger zu dieser Strukturfamilie passen würde. Dann wiesen Axel et al. aber nach^[21], daß diese Modifikation nicht nur aus den Elementen Barium und Silicium gebildet wird, sondern daß durch Reaktion mit der verwendeten LiCl-Schmelze eine Verbindung der Zusammensetzung BaLiSi entsteht. Pikanterweise wurde in die Neuauflage von Pearsons Handbuch^[4] nur noch BaSi₂ aufgenommen. In der vorliegenden Untersuchung wird von uns gezeigt, daß die wahre Zusammensetzung dieses ternären Silicids Ba₄Li₂Si₆ ist und daß auch das isotype ternäre Germanid Ba₄Li₂Ge₆ existiert^[5, 6]. Beide Verbindungen bilden eine aufgefüllte Variante der orthorhomischen β -K₄P₆-Struktur^[7] (Abb. 1, oben) mit vollständigen und geordneten Heterographitnetzen $^2_c(Li_2Si_6)^{8-}$ bzw. $^2_c(Li_2Ge_6)^{8-}$, jedoch mit einer VEK von 4.25. Die Siliciumatome dieses Netzes liegen im Zentrum trigonaler Ba₆-Prismen. Bemerkenswert sind die isometrischen Ringe Si₆¹⁰⁻ und Ge₆¹⁰⁻ mit 34 Valenzelektronen, isoster mit P₆⁴⁻ bzw. As₆⁴⁻^[7, 8]. Beide Verbindungen sind Halbleiter mit kleiner Bandlücke ($E_g \approx 80$ meV) und mit schwachem van-Vleck-Paramagnetismus.

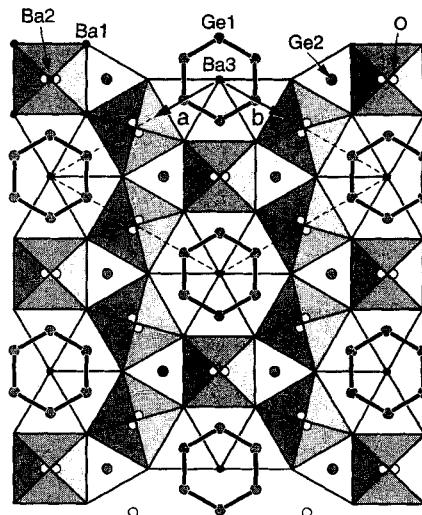
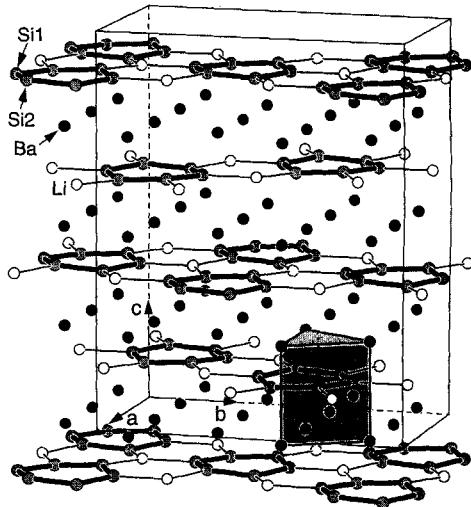


Abb. 1. Oben: Kristallstruktur von Ba₄Li₂Si₆ mit den schwach verdrillten Si₆-Ringen im Heterographit-Netz $^2_c(Li_2Si_6)^{8-}$. Die Ba-Atome bilden leicht verzerrte trigonale Prismen. In dieser Struktur kristallisiert auch Ba₄Li₂Ge₆. Unten: Projektion der Kristallstruktur von Ba₄Li₂Ge₆ auf die hexagonale Basis. Das Ge₆¹⁰⁻-Anion ist völlig planar. Die Ge2-Positionen (Ge⁴⁺) sind statistisch nur zur Hälfte besetzt. Dadurch rücken die O-Atome alternativ auf eine ihrer beiden Positionen (offene Kreise).

Hückel-Arene mit zehn π -Elektronen: Die cyclischen Zintl-Anionen Si₆¹⁰⁻ und Ge₆¹⁰⁻, isoster mit P₆⁴⁻ und As₆⁴⁻

Hans Georg von Schnerring*, Urs Bolle, Jan Curda, Karl Peters, Wilder Carrillo-Cabrera, Mehmet Somer, Martin Schultheiss und Ulrich Wedig

Unsere Untersuchungen an LiBC ($\equiv Li^+ + (BC)^-$), einem vollständig intercalierten Heterographit^[1], zeigten, daß nur sehr wenige Verbindungen dieses Strukturtyps und seiner Varianten von der Valenzelektronenkonzentration (VEK) 4 für das Heterographitnetz $^2_c(BC)^-$ abweichen. Zu diesen gehört vor allem BaLiSi ($\equiv Ba^{2+} + (LiSi)^{2-}$) mit einer VEK von 3.5^[2]. Ursprünglich war diese Phase von Gladishevskij^[3] als hexagonale

* Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. U. Bolle, Dipl.-Ing. J. Curda, Dr. K. Peters, Dr. W. Carrillo-Cabrera, Dr. M. Somer, Dipl.-Chem. M. Schultheiss, Dr. U. Wedig
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. +711/6891-562

Untersuchungen zur Bildung von Clathraten im System Na/Ba/Ge führten gleichzeitig zur Entdeckung des ungewöhnlichen Germanidoxids $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$, formal ein Oxidationsprodukt eines Bariumgermanids. Diese Verbindung entstand zunächst als Nebenprodukt bei Synthesen, bei denen Sauerstoff-Kontaminationen nicht völlig ausgeschlossen werden konnten. Sie läßt sich aber auch direkt aus BaO , Ba und NaGe beim thermischen Abbau von Natrium erhalten^[19]. In der hexagonalen Struktur (Abb. 1, unten) bilden die Ba-Atome ein Gerüst überkappter trigonaler Prismen und tetragonaler Bipyramiden, deren Zentren durch isolierte Ge-Atome bzw. O-Atome sowie durch die Atome sechsgliedriger Ge-Ringe besetzt sind^[10]. Die Elektronenbilanz nach den Zintl-Klemm-Regeln wird mit der Verteilung Ba^{2+} , O^{2-} , Ge^{4-} und Ge_6^{10-} erfüllt, also wiederum mit einem cyclischen 34-Elektronensystem.

In $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ und $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Ge}_6$ sind die Sechsringe schwach gewellt (Wannenkonformation, Torsionswinkel $\pm 4^\circ$; siehe Abb. 2) so wie auch in $\beta\text{-K}_4\text{P}_6$ ^[17]. Die Bindungslängen $d(\text{Si-Si})$ und $d(\text{Ge-Ge})$ betragen 238.2 pm ($6 \times$) bzw. 250.8 pm ($2 \times$) und 252.0 pm ($4 \times$); die endocyclischen Bindungswinkel sind ebenfalls nahezu gleich groß ($119.8 - 119.9^\circ$). Die X_6 -Ringe werden durch die Li-Atome zu Heterographitnetzen miteinander verbunden ($d(\text{Li-Si}) = 266 - 269$ pm; $d(\text{Li-Ge}) = 260 - 266$ pm). Der für BaSi_2 ^[31] sowie für BaLiSi ^[21] angenommene hexagonale AlB_2 -Typ ist auch an den Beugungsintensitäten als dominante Substruktur von $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ deutlich erkennbar, was sich auch in den Beziehungen der Gitterkonstanten widerspiegelt ($a = 2 a_{\text{hex}}$, $b \approx 2\sqrt{3} a_{\text{hex}}$, $c = 4 c_{\text{hex}}$). In dieser Substruktur wären die Abstände $d(\text{Si-Si})$ und $d(\text{Li-Si})$ 252.4 pm bzw. $d(\text{Ge-Ge})$ sowie $d(\text{Li-Ge})$ 257.4 pm lang. Die kleineren Abstände in den Polyanionen der vorliegenden Strukturen sind also auch bei diesen Verbindungen nicht durch die Kristallstruktur erzwungen^[17] ($d(\text{Ba-Ba}) = 436 - 483$ pm; $d(\text{Ba-Si}) = 340 - 356$ pm, $d(\text{Ba-Ge}) = 348 - 358$ pm; $d(\text{Ba-Li}) = 350 - 360$ pm).

In $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$ sind die Ge_6 -Ringe planar mit deutlich kleinen Abständen (Ge-Ge-Abständen (247.5 pm)). Durch die einfache Packung der Ge_6 -Ringe bleibt deren Punktsymmetrie $6/mmm$ in dieser Struktur erhalten. Die Abstände zu den Ba-Atomen betragen 337.6 ($1 \times$), 355.2 ($2 \times$) und 357.3 ($6 \times$) pm für die Ringatome bzw. 337.8 ($3 \times$) und 352.4 ($6 \times$) pm für die isolierten Ge^{4-} -Anionen. Die O-Atome sind aus den Zentren

der gestauchten tetragonalen Bipyramiden herausgerückt (Abb. 1) und weisen eine verzerrt tetraedrische ($2 + 2$)-Koordination auf ($d(\text{Ba-O}) = 257$ ($2 \times$) und 279 ($2 \times$) pm). Die Verschiebung erfolgt alternativ auf zwei nahe benachbarte Positionen und ist offensichtlich gekoppelt mit der Besetzung der statistisch nur zur Hälfte besetzten Positionen der Ge^{4-} -Anionen.

Die Bindungsverhältnisse in diesem 34-Elektronensystem können am Beispiel des Anions Si_6^{10-} im Rahmen des Hückel-Formalismus verstanden werden: 24 Elektronen bilden sechs σ -Bindungen und sechs n-Elektronenpaare. Die restlichen zehn Elektronen besetzen drei bindende und zwei antibindende Molekülorbitale des π -Systems. Sehr deutlicher erkennt man die elektronische Struktur mit der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) nach Becke und Edgecombe^[11, 12]. Die ELF wird unter Verwendung der Gesamtwellenfunktion des Systems berechnet ($0 \leq \text{ELF} \leq 1$). Sie ist ein Maß für die lokalen Auswirkungen des Pauli-Prinzips in einem Fermionensystem. Hohe ELF-Werte kennzeichnen kovalente Bindungen, n-Elektronenpaare und Rumpfschalen^[12].

Innerhalb des dreidimensionalen ELF-Rasters von $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ erkennt man an einem zweidimensionalen Schnitt, der durch die Ebene des Si_6 -Rings verläuft, die kovalenten Si-Si-Bindungen, die n-Elektronenpaare an den Si-Atomen und die 1s-Schalen der Li-Atome (weiße Bereiche in Abb. 2, links). Mit Hilfe einer Isofläche ($\text{ELF} = 0.68$) kann die Wechselwirkung zwischen den Li- und Si-Atomen verdeutlicht werden. Eine Polarisierung zu den Li-Atomen ist daran zu erkennen, daß die ELF-Maxima (Attraktoren) oberhalb und unterhalb der Si-Atome in Richtung auf die coplanaren Li-Atome verschoben sind. Die dunkelblauen Bereiche zwischen Si- und Li-Atomen kennzeichnen die Trennung zwischen Rumpf- und Valenzbereich. Eine merkliche Polarisierung der n-Elektronenpaare senkrecht zur Ringebene führt offensichtlich vom Einfluß der Li-Atome benachbarter Heterographitebenen her (Abb. 1). Auf deren Einfluß geht mit großer Wahrscheinlichkeit auch die schwache Verdrillung der Si_6 -Ringe zurück, denn das Kristallfeld hat bei den Si_6 -Ringen in $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ nur noch die Symmetrie $222-D_2$. Wegen der ungewöhnlichen Beteiligung der n-Elektronenpaare an den Bindungsbereichen im Si_6 -Ring ist mit einer starken Elektronenfluktuation zwischen n-Elektronenpaaren und kovalenten

A



B

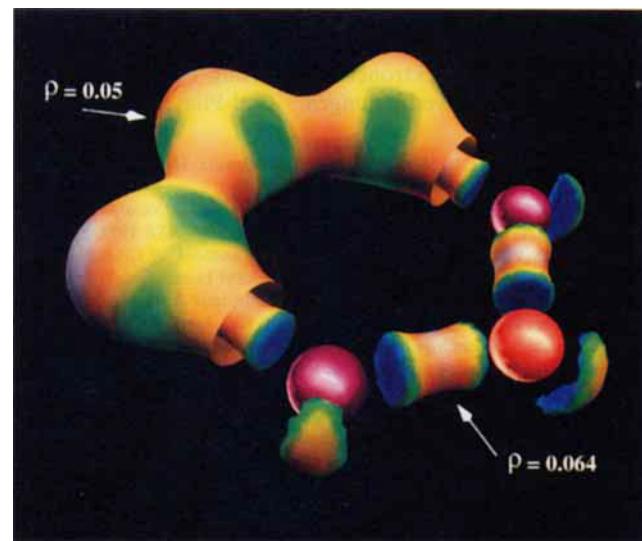


Abb. 2. A: Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) für das Anion Si_6^{10-} in der Struktur von $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ (Farbskala: niedrige ELF-Werte sind in dunkelblau, hohe in weiß wiedergegeben). Der Schnitt durch die mittlere Ringebene zeigt die ELF-Maxima ($\text{ELF} \approx 1$) der kovalenten Si-Si-Bindungen, der n-Elektronenpaare und der Li-Rümpfe (weiß, E = n-Elektronenpaar). An der Form der gelben Isofläche ($\text{ELF} = 0.68$) erkennt man die ungewöhnliche Beteiligung der n-Elektronenpaare an den Bindungsbereichen und die Polarisierung durch die Li-Atome. B: Zwei Isoflächen mit der Valenzelektronendichte ρ (0.05 bzw. 0.064 e^-/au^3) sind mit den zugehörigen ELF-Werten texturiert (Farbskala siehe Bild A). Die Bereiche hoher ELF-Werte der diffusen n-Elektronenpaare liegen bei kleineren ρ -Werten als die der Bindungen. Die Si-Atome sind zur Kennzeichnung ihrer kristallographischen Lagen unterschiedlich farbig wiedergegeben.

Bindungen zu rechnen. Aufschlußreich ist auch die Wertung der Elektronendichte ρ mit der ELF. Abbildung 2 (rechts) zeigt zwei Isoschichten der Valenzelektronendichte ($\rho = 0.05$ bzw. $\rho = 0.064 \text{ e}^-/\text{au}^3$), angefärbt mit den zugehörigen ELF-Werten. Man sieht, daß die hohen ELF-Werte der Si-Si-Bindungen zu den größeren ρ -Werten gehören, die hohen ELF-Werte der wesentlich diffusen n-Elektronenpaare aber zu den kleineren ρ -Werten.

Das Si_6^{10-} -Anion kann formal als aromatisches System betrachtet werden, was besonders durch die Abweichung der ELF-Werte von einer zylindersymmetrischen Verteilung entlang der Si-Si-Bindungen zum Ausdruck kommt. Anders als bei isolierten C=C-Bindungen (z.B. in Ethen) ist die Separierung des Bindungsbereiches in zwei Attraktoren (ELF-Maxima) nicht zu erkennen, ähnlich wie bei Benzol^[13].

Das zu Cyclohexen analoge Anion X_6^{n-} mit 34 Valenzelektronen ist offenbar in Zintl-Phasen mit stark elektropositiven Metallen besonders gut stabilisierbar, denn in den binären Systemen sind K_4P_6 , Rb_4P_6 , Cs_4P_6 und Rb_4As_6 die einzigen stabilen Phasen, welche in ihren homonuclearen Polyanionen Mehrfachbindungen ausbilden (P-P-Abstand in den drei Hexaphosphiden 2.15 Å, in P-P-Einfachbindungen dagegen 2.21 Å^[7]). Dafür spricht auch, daß $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ und $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$ erstmals unter sehr ungünstigen Bedingungen erhalten wurden: ersteres bei der Synthese von BaSi_2 aus LiCl-Schmelzen, letzteres als Nebenprodukt bei Reaktionen kontaminiertener Edukte^[9]. Bemerkenswert ist ferner die Existenz des Ozonid-analogen Radikalansions P_3^{4-} des thermisch instabilen K_4P_3 ^[14], das formal durch Spaltung des P_6^{4-} -Rings mit vier zusätzlichen Elektronen entsteht. Es sieht ganz so aus, als seien 10π-Elektronen-Hückel-Arene X_6^{n-} bei den höheren Homologen der Elemente der Gruppen 14 und 15 eine Alternative zur Ausbildung diskreter Doppelbindungen.

Es ist daher sicher eine lohnende Aufgabe, diejenigen Phasen mit Graphit- bzw. Heterographitnetzen nochmals genau zu untersuchen, in denen die Atome des anionischen 6³-Netzes VEK-Werte ungleich 4 aufweisen^[15]. Durch die Variation des stöchiometrischen Verhältnisses dieser Atome und durch Leerstellenbildung kann offensichtlich auf einfache Weise die Ausbildung metallischer Phasen vermieden werden (z.B. $[\text{Li}_2\text{Si}_6]^{8-}$ statt $[\text{Li}_4\text{Si}_6]^{8-}$; $[\square_2\text{P}_6]^{4-}$ statt $[\text{P}_8]^{4-}$). $\text{Al}_4\square_2\text{B}_6$ statt AlB_2 wäre etwa eine Variante mit dem Benzol-analogen B_6^{12-} -Anion (6π-Elektronen-Hückel-Aren).

Eingegangen am 21. Dezember 1995 [Z 8686]

Stichworte: Elektronenlokalisierung · Germaniumverbindungen · Siliciumverbindungen · Zintl-Phasen

- [1] M. Wörle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1153.
- [2] H. Axel, K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1968**, *23*, 108.
- [3] E. I. Gladishevskij, *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR* **1959**, *3*, 294.
- [4] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2. Aufl., 1991, ASM International.
- [5] $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ und $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Ge}_6$ werden quantitativ durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 4:2:1:6 (Li-Überschuß zum Ausgleich von Verdampfungsverlusten) in verschweißten Nb-Ampullen unter reduziertem Ar-Druck bei 1000 °C synthetisiert. Einkristalle zur Röntgenstrukturbestimmung werden durch langsames Abkühlen auf 400 °C und anschließendes Temperiern bei dieser Temperatur erhalten.
- [6] Kristallstruktur von $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$: $M_t = 731.7 \text{ g mol}^{-1}$; $a = 872.6(2)$, $b = 1517.4(3)$, $c = 1932.2(4)$ pm; Raumgruppe $Fdd\bar{d}-D_{2h}^{24}$ (Nr. 70); $Z = 8$; $V_m = 192.58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\rho_{ber.} = 3.799 \text{ g cm}^{-3}$; $N(hkl) = 677$; davon 575 mit $F \geq 2 \sigma(F)$, $R_{int} = 0.049$ (Meßbereich $-1 \leq h \leq 11$, $-1 \leq k \leq 19$, $-1 \leq l \leq 25$); $R_{aniso} = 0.034$. Kristallstruktur von $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Ge}_6$: $M_t = 998.78 \text{ g mol}^{-1}$; $a = 890.1(1)$, $b = 1546.9(2)$, $c = 1943.0(2)$, Raumgruppe $Fdd\bar{d}-D_{2h}^{24}$ (Nr. 70); $Z = 8$; $V_m = 201.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\rho_{ber.} = 4.960 \text{ g cm}^{-3}$; $N(hkl) = 773$; davon 586 mit $F \geq 2 \sigma(F)$, $R_{int} = 0.037$ (Meßbereich $-1 \leq h \leq 11$, $-1 \leq k \leq 20$, $-1 \leq l \leq 25$); $R_{aniso} = 0.038$; Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer (Graphit-

monochromator, Szintillationszähler, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scan, $3.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 293 K); empirische Absorptionskorrektur über ψ -Scan; SHELXTL-Programmpaket. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404707 ($\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$) bzw. CSD-404705 ($\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Ge}_6$) angefordert werden.

- [7] H.-P. Abicht, W. Höhne, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 7.
- [8] W. Höhne, Dissertation, Universität Münster 1975; W. Höhne, J. Wolf, D. Weber, H. G. von Schnering, *Collected Abstracts IIIrd Europ. Conf. Solid State Chem.*, Vol. 1, **1986**, S. 45.
- [9] Einkristalle von $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$ werden beim Abbau (2 h, 450 °C, Ultrahochvakuum) einer mit Sauerstoff kontaminierten Legierung der nominellen Zusammensetzung Na_2BaGe erhalten. Polykristallines $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$ ist auch aus BaO , Ba und NaGe unter sonst gleichen Abbaubedingungen und anschließendem Temperiern synthetisierbar.
- [10] Kristallstruktur von $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$: $M_t = 1929.53 \text{ g mol}^{-1}$; $a = 1170.1(2)$, $c = 509.5(1)$ pm; Raumgruppe $P\bar{6}/mmm-D_{6h}^1$ (Nr. 191); $Z = 1$; $V_m = 363.79 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\rho_{ber.} = 5.304 \text{ g cm}^{-3}$; $N(hkl) = 320$; davon 246 mit $F \geq 3 \sigma(F)$, $R_{int} = 0.070$ (Meßbereich $0 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 6$); $R_{aniso} = 0.045$; Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scan, $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 293 K); empirische Absorptionskorrektur über ψ -Scan; SHELXTL-Programmpaket. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404706 angefordert werden.
- [11] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [12] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. W. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409.
- [13] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.*, im Druck.
- [14] H. G. von Schnering, M. Hartweg, U. Hartweg, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 56.
- [15] Anmerkung bei der Korrektur (21. März 1996): Inzwischen gelang auch die Synthese von $\text{Sr}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$, das ebenfalls orthorhombisch kristallisiert ($a = 852.5(1)$, $b = 1481.2(2)$, $c = 1816.2(2)$ pm, Raumgruppe $Fddd$) [16]. Unserer Überzeugung nach ist diese Verbindung identisch mit der von Müller et al. [17] beschriebenen Phase $\text{Sr}_4\text{Li}_4\text{Si}_{10} = \text{Sr}_{4.2}\text{Li}_{2.4}\text{Si}_6 \approx \text{Sr}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$, für die ebenfalls der AlB_2 -Typ mit statistischer Verteilung von Li und Si angegeben wurde.
- [16] U. Bolle, K. Peters, W. Carrillo-Cabrera, H. G. von Schnering, noch unveröffentlicht.
- [17] W. Müller, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 650.

Molekulare, schalenartig aufgebaute Dilithium(silyl)phosphandiid- und Dilithium(silyl)arsandiid-Aggregate mit einem $[\text{Li}_6\text{O}]^{4+}$ -Kern**

Matthias Driess*, Hans Pritzkow, Stefan Martin, Stefan Rell, Dieter Fenske und Gerhard Baum

Professor Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet

Dilithiumderivate primärer Amine, Phosphane und Arsane vom Typ $[\text{RELi}_2]_n$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Silyl}$; $\text{E} = \text{N, P, As}$), die als nucleophile Bausteine in der elementorganischen Chemie des Stickstoffs, Phosphors und Arsens von Nutzen sind, nehmen als molekulare Aggregate eine Zwischenstellung zwischen den Molekülverbindungen R_3E und den salzartigen Festkörperverbindungen Li_3E (Lithiumpnictide) ein. Über ihre Strukturen weiß

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Driess, Dr. H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/54 41 97
E-mail: dp0@ix.urz.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. D. Fenske, G. Baum
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyedermoleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.