

3391 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$. Verfeinerte Parameter: 200, $R = 0.0537$, $R_2 = 0.1144$, GOF = 1.180, $\Delta\rho = 0.317 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. – **3b**: $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{Al}_3\text{O}_4$, farbloses Prisma, $0.4 \times 0.27 \times 0.25 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.7180(7)$, $b = 8.3793(4)$, $c = 15.0832(6) \text{ \AA}$, $\beta = 110.625(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1977.5(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.083 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.197 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 704$, $T = 193 \text{ K}$, $2\theta = 2.60\text{--}54.94^\circ$, Reflexe: 10011 gemessen, 3625 unabhängige ($R(\text{int}) = 0.1147$) und 2296 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$. Verfeinerte Parameter: 199, $R = 0.0723$, $R_2 = 0.1267$, GOF = 1.203, $\Delta\rho = 0.382 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. – **4**: $\text{C}_{29}\text{H}_{70}\text{Al}_3\text{LiO}_6$, farblose Nadeln, $0.4 \times 0.24 \times 0.2 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 20.447(3)$, $b = 18.1972(1)$, $c = 21.833(6) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V = 8123(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 0.986 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.124 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2672$, $T = 203(3) \text{ K}$, $2\theta = 3.52\text{--}58.28^\circ$, Reflexe: 38008 gemessen, 8395 unabhängige ($R(\text{int}) = 0.0765$) und 4558 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$. Verfeinerte Parameter: 400, $R = 0.0655$, $R_2 = 0.1399$, GOF = 1.143, $\Delta\rho = 0.543 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Synthese und Struktur eines Tetragallans $[\text{R}_4\text{Ga}_4\text{I}_3]^-$ und eines polyedrischen Nonagallans $[\text{R}_6\text{Ga}_9]^{--*}$

Wolfgang Köstler und Gerald Linti*

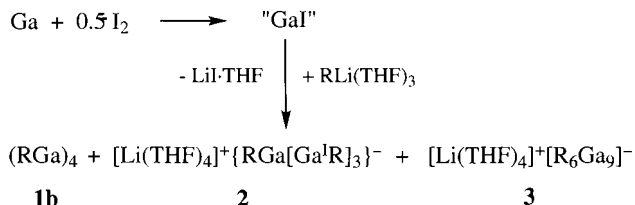
Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen üben eine besondere Faszination aus und geben mit wachsender Zahl an Atomen Einblicke in den Übergang vom Molekül zum Metall. Beim Gallium sind hier als strukturell untersuchte elektronenpräzise Oligogallane die Digallane(4) $\text{R}_4\text{Ga}_2^{[1]}$ sowie ein Cyclotrigallan $\text{R}_3\text{Ga}_3\text{M}_2$ ($\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$),^[2] ein Pentagallan $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{OEt}_2)]_3[\text{ClGa}(\text{OEt}_2)]\text{-Ga}^{[3]}$ und ein Cyclooctagallan $\text{Ga}_8\text{I}_8(\text{PET}_3)_6$ ^[4] zu nennen. Die Tetragallane(4) **1**^[5] mit einem tetraedrischen Gerüst aus Galliumatomen sind die bislang einzigen polyedrischen Molekülverbindungen des Galliums, die als Elektronenmangelverbindungen zu verstehen sind. Ebenfalls hier einzureihen ist das durch Reduktion von $(\text{Neopentyl})_2\text{GaCl}$ erhältliche Gemisch $(\text{NeopentylGa})_n$ ($n = 8.9\text{--}10.5$).^[6]

$(\text{RGa})_2$ **1a**: $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, **1b**: $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$

1a und **1b** sind durch Umsetzung von Gallium(II)-halogeniden $\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot 2 \text{ Dioxan}$ mit drei Äquivalenten RLi zugänglich, wobei aber maximal ein Drittel des Restes R und die Hälfte des eingesetzten Galliums in den gewünschten Verbindungen auftauchen können. Eine ökonomischere Synthese sollte von Gallium(I)-Derivaten ausgehen. Wir beschreiben im folgenden die Umsetzung des aus Gallium und Iod zugänglichen „GaI“^[7] mit Tris(trimethylsilyl)silyllithium (=Hypersilyllithium).^[8] Ersteres war bereits Gallium(I)-Quelle bei der Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{Bu}_2}]_2\text{Ga}$ ($\text{Tp}^{\text{Bu}_2} = \text{Tris}(3,5\text{-di-tert-butylpyrazolyl})\text{hydroborat}$).^[9]

Wird frisch bereitetes „GaI“ bei -78°C in Toluol mit $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ (Schema 1) zur Reaktion gebracht, bildet sich eine dunkelrote Lösung. Nach Einengen der Reaktionslösung zur Trockne kristallisiert **1b** aus dem typisch violett gefärbten Pentanextrakt. Zuvor kann noch gelbes **2**



Schema. 1. $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$.

isoliert werden. Dieses bildet sich bevorzugt, wenn das Ga:I:Hypersilyl-Verhältnis von 1:1:1 auf 2:1:0,7 verändert wird. Diese reproduzierbare Variation im Produktverhältnis zeigt das Problem mit dem verwendeten „GaI“ auf. Es handelt sich hier mit Sicherheit um ein Gemisch von Galliumsubiodiden, dessen weitere Aufklärung sehr wichtig wäre. Erste Hinweise mag hier die genauere Betrachtung der Reaktionsprodukte liefern. Wird der schwarze Filterkuchen nach Pentanextraktion mit Toluol extrahiert, bildet sich eine dunkelrote Lösung, aus der nach der Abtrennung von Lithiumiodid $\cdot \text{THF}$ schwarze Kristalle von diamagnetischem **3** wachsen.

Die Röntgenstrukturanalyse des Tetragallan-Derivates **2**,^[10] das monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, kristallisiert, zeigt eine Cuban-artige Anordnung von vier Ga-Atomen und drei Iodatomen (Abb. 1). Eine Würfecke bleibt unbesetzt. Die

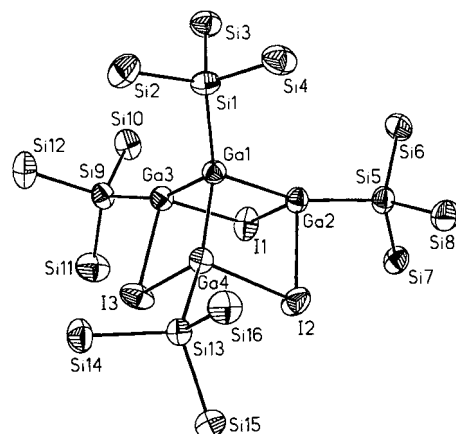


Abb. 1. Struktur des Anions in **2** im Kristall. Die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Ga1–Ga2 253.51(7), Ga1–Ga3 253.56(7), Ga1–Ga4 252.88(8), I1–Ga2 285.70(7), I1–Ga3 287.35(7), I2–Ga4 283.23(7), I2–Ga2 285.99(8), I3–Ga3 285.43(8), I3–Ga4 285.94(7), Ga1–Si1 242.23(14), Ga2–Si5 246.83(14), Ga3–Si9 246.90(14), Ga4–Si13 245.70(13), Si–Si 232.8–236.0; Ga4–Ga1–Ga2 94.05(3), Ga4–Ga1–Ga3 94.28(2), Ga2–Ga1–Ga3 94.52(2), Ga–I–Ga 81.04(2)–81.22(2), Ga1–Ga–I 91.90(2)–92.75(2), I–Ga–I 96.85(2)–99.39(3).

drei Ga–Ga–Kanten sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich lang (mittlerer Ga–Ga–Abstand: 253.3 pm). Dies liegt im üblichen Bereich für Ga–Ga–Bindungen in Digallanen, z.B. $[\text{Ga}_2\text{Cl}_2(\text{Hypersilyl})_2]_2$ ($d_{\text{Ga–Ga}} = 250.5 \text{ pm}$).^[11] Die Iodbrücken sind nahezu symmetrisch [$d_{\text{Ga–I}} = 283.2(1)\text{--}287.4(1) \text{ pm}$]. Die Ga–I–Abstände sind um rund 30 pm länger als terminale Ga–I–Bindungen in $[\text{GaI}_4]^-$,^[12] sind aber ähnlich den verbrückenden in $\text{Ga}_8\text{I}_8(\text{PET}_3)_6$.^[4] Der Ga1–Si1–Abstand ist mit 242.4(1) pm kürzer als die übrigen Ga–Si–Bindungen (Mittelwert: 246.6 pm). Dieser Unterschied, der mit einer leichten Verkleinerung der

[*] Dr. G. Linti, Dipl.-Chem. W. Köstler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4854
E-mail: linti@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Zur Chemie des Galliums, II. Mitteilung. Wir danken Prof. D. Fenske und Herrn Prof. P. Klüfers für die Mithilfe bei den Röntgenstrukturanalysen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. – 10. Mitteilung: G. Linti, R. Frey, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 531–538.

Si-Si-Si-Winkel von im Mittel 108.1° an Si1 auf 106.4° an Si5, Si9 und Si13 einhergeht, kann zum Teil über den Rauman-spruch der Iodatome erklärt werden, sollte aber bei der auch sonst üblichen Schwankungsbreite von Ga-Si-Abständen nicht überbewertet werden.^[13]

Die Röntgenstrukturanalyse von **3**,^[10] das monoklin, Raumgruppe $C2/c$, kristallisiert, belegt, daß es sich hierbei um $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [(\text{Hypersilyl})_6\text{Ga}_9]^-$ handelt. Die Anionen bilden Kanäle, in die das Gegenion hochgradig fehlgeordnet eingelagert ist. Das C_2 -symmetrische Clusteranion (Abb. 2) kann

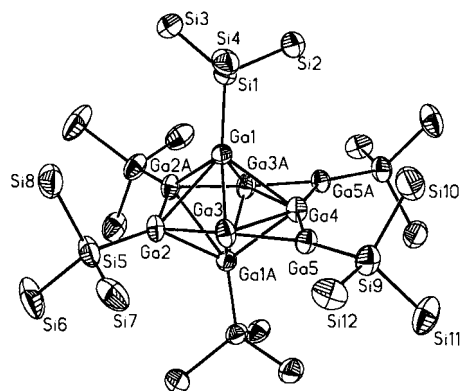


Abb. 2. Struktur des Clusteranions in **3** im Kristall. Die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

als leicht verzerrte pentagonale Bipyramide aus Ga-Atomen beschrieben werden, bei der zwei der äquatorialen Kanten durch weitere Ga-Atome überbrückt werden. Sechs der Ga-Atome, die apicalen, zwei äquatoriale und die brücken-ständigen, tragen Hypersilylreste. Ga2, Ga3 und Ga4 bilden mit ihren Symmetriäquivalenten einen fünfgliedrigen Ring, der nur geringfügig von der Planarität abweicht. So liegt Ga2 nur 22 pm oberhalb der Ga3/Ga4/Ga3A-Ebene. Auch die überbrückenden Ga-Atome Ga5 und Ga5A befinden sich nur wenig (11 pm) außerhalb dieser Ebene. Die Abstände (Abb. 3) der apicalen Gallium-Atome zu den basalen liegen zwischen 265 und 290 pm. Im Mittel (276.5 pm) entspricht dies den längeren Abständen im elementaren Gallium. Innerhalb des fünfgliedrigen Ringes finden sich vier kurze Abstände (242.5, 246.5 pm) neben dem langen Ga3-Ga4-Abstand (279.2 pm). In Kontrast dazu stehen die sehr kurzen Ga3-Ga5- und Ga4-Ga5-Abstände (234.4 bzw. 237.7 pm) zu den Kanten-überbrückenden Gallium-Zentren. In einer vergleichenden Betrachtung sind die Ga-Ga-Abstände im elektronenpräzisen **2** um 16 bzw. 6 pm kürzer als in den Elektronenmangel-Clustern **1a**^[5a] und **1b**^[5b] was den Übergang von Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen(2c2e)-Bindungen in **2** zu Mehrzentrenbindungen dokumentiert. Die Ga-Ga-Abstände im ebenfalls nichtklassisch zu beschreibenden **3** zeigen mit 234.4 bis 290 pm ein breites Spektrum, entsprechend den verschiedenen Koordinationszahlen 3 bis 6 mit unterschiedlichen Umgebungen der Gallium-Zentren. Auch in den Ga_{12} -Iko-saedern im dreidimensionalen Netzwerk von $\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ betragen die Ga-Ga-Abstände zwischen 269 und 273 pm.^[14]

Für den Cluster **3** stehen, wenn RGa als Zweielektronen- und die nicht silylsubstituierten Ga-Atome als Einelektronenlieferanten gezählt werden, $(n-1)$ -Gerüstelektronen-paare zur Verfügung; gemäß den Wade-Rudolph-Mingos-Regeln wäre eine zweifach überkappte pentagonale Bipyramide zu erwarten. Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen^[15] an

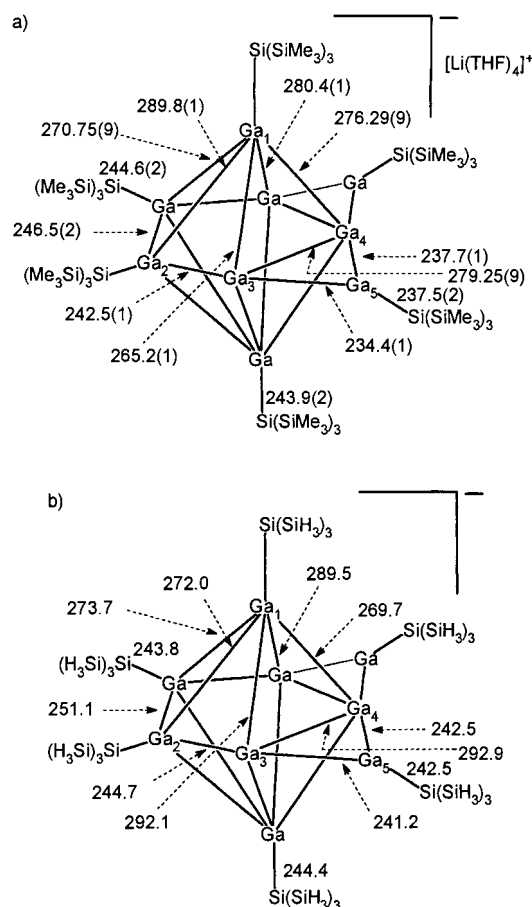


Abb. 3. a) Kristallographisch bestimmte, ausgewählte Abstände in **3** [pm]; b) Ergebnisse der DFT-Rechnungen an $[(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si}]_6\text{Ga}_9^-$

$[\text{Ga}_9\text{R}_6]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiH}_3, \text{Si}(\text{SiH}_3)_3$) ergeben trotz der drastischen Reduzierung des Rauman-spruchs der Substituenten eine gute Übereinstimmung der Struktur des Ga_9 -Gerüsts mit dem von **3**. In Abbildung 3 sind die Ergebnisse der Kristall-strukturanalyse denen der quantenchemischen Rechnungen gegenübergestellt. Betrachtet man die Bindungsverhältnisse mit Hilfe der Roby-Davidson-Populationsanalysen, so befinden sich auf den Polyederflächen und den angesetzten „Ohren“ hohe Dreizentrenbindungsanteile. Dies ist in Einklang mit der von Boranclustern übertragenen Beschreibung mit acht 2c2e-Bindungen und sechs 3c2e-Bindungen für das Ga_9Si_6 -Gerüst. Mit **3** ist die Synthese eines Clusters mit einer präze-denzlosen Struktur gelungen, bei dem die mittlere Oxida-tionsstufe von Gallium 0.56 beträgt. Dies zeigt – bei der noch ungeklärten Konstitution des verwendeten „GaI“ – die Grat-wanderung zwischen Disproportionierung zu Gallium und Gallanen in höheren Oxidationsstufen auf. **2**, isoelektrisch zu einem Trigallylarsan^[16] $\text{As}[\text{Ga}(\text{R})\text{X}]_3$, bietet sich als Bau-stein für weitere Galliumcluster mit Heteroatomen an.

Experimentelles

a) Zu einer heftig gerührten Suspension von frisch bereitetem „GaI“ (0.59 g, 3.0 mmol) in 15 mL Toluol wird bei -78°C eine Lösung von 1.42 g (3.0 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{THF}$ in 20 mL Toluol getropft. Das Gemisch wird innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nach Einengen der Reaktionslösung zur Trockne wird der Rückstand zuerst mit 30 mL Pentan und dann mit 20 mL Toluol extrahiert. Durch fraktionierende Kristallisation werden aus Pentan bei 0°C 0.38 g **1b** (40%) und 0.18 g **2** (12%) isoliert. Aus der eingeeengten Toluolfraction kristallisieren nach $\text{LiI} \cdot \text{THF}$ 0.09 g **3** (11%). b) Bei

der analogen Umsetzung von 0.77 g „GaI“ (2.9 mmol bezogen auf GaI) – bei dessen Herstellung Gallium in 100% Überschuß eingesetzt wird – mit 0.96 g (2.0 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{THF}$ werden 0.07 g **1b** (8%), 0.55 g **2** (39%) und 0.07 g **3** (9%) isoliert.

2: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 300 K): $\delta = 0.282, 0.276$ (je s, 1:2, 81 H, SiMe_3), 0.24 (s, 27 H, SiMe_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 323 K): $\delta = 0.297, 0.290$ (je s, 1:1, 81 H, SiMe_3), 0.26 (s, 27 H, SiMe_3) [dies deutet auf einen Angriff von THF auf die Ga-I-Brücken hin]; $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 300 K): $\delta = 5.0, 4.5, 3.9$ (SiMe_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 300 K): $\delta = -7.5$ (3 SiMe_3), -9.0 (1 SiMe_3), -114.0 (3 Si), -121.5 (1 Si); MS (70 eV): ausgewählte, charakteristische Peaks: m/z (%) 1322 (1) $[\text{Ga}_4\text{Hypersilyl}_4\text{I}^+ - \text{SiMe}_3]$, 1085 (12) $[\text{Ga}_3\text{Hypersilyl}_3\text{I}_2^+]$, 73 (100) $[\text{SiMe}_3^+]$.

3: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 300 K): $\delta = 3.49$ (OCH_2), 1.70 (CH_2), 0.49 (SiMe_3); MS (70 eV): ausgewählte, charakteristische Peaks: m/z (%) 843 (0.5) $[\text{Ga}_4\text{Hypersilyl}_4\text{I}_2^+]$, 565 (7) $[\text{GaHypersilyl}_2\text{I}_2^+]$, 232 (100) $[\text{Hypersilyl}^+ - \text{Me}]$.

Eingegangen am 20. Juni 1997 [Z 10572]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Elektronenmangel · Gallium · Hauptgruppenelemente · Silicium

- [1] a) W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386; b) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *ibid.* **1996**, *108*, 141 bzw. **1996**, *35*, 129; c) N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein, T. Scheiring, *ibid.* **1997**, *109*, 1258 bzw. **1997**, *36*, 1213.
- [2] a) X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578; b) X.-W. Li, Y. Xie, P. R. Schreiner, K. D. Gripper, R. C. Crittendon, C. F. Campana, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3798.
- [3] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059.
- [4] C. V. Doriati, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1969.
- [5] a) W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364; b) G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107.
- [6] O. T. Beachley, Jr., J. C. Pazik, M. J. Noble, *Organometallics* **1994**, *13*, 2885.
- [7] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763.
- [8] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91; b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *ibid.* **1982**, *225*, 1; c) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694.
- [9] M. C. Kuchta, J. B. Bonnano, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10914.
- [10] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: STOE-IPDS, MoK_α -Strahlung. Strukturlösung mit direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 . Wasserstoff-Atome als riding model. Verwendetes Programm: Siemens SHELXTL 5.0 (PC). **2:** $\text{C}_{52}\text{H}_{140}\text{Ga}_4\text{Li}_3\text{O}_4\text{Si}_{16} \cdot 0.25\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, Kristallgröße: $0.20 \times 0.15 \times 0.15$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1763.3(2)$, $b = 2377.3(3)$, $c = 2517.4(5)$ pm, $\beta = 99.91(2)^\circ$, $V = 10.395(3)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.255$ g cm⁻³, $\mu = 2.13$ mm⁻¹, 41561 gemessene Reflexe in $2\theta = 4-50^\circ$, 16324 (13847 mit $F > 4\sigma(F)$) unabhängige Reflexe, 945 Parameter. $R_1 = 0.043$, $wR_2 = 0.135$ (alle Daten), max. Restelektronendichte 0.82 e Å⁻³. Zwei Hypersilylgruppen sind derart fehlgeordnet, daß für jede der drei Trimethylsilylgruppen zwei Siliciumlagen beobachtet werden, 2/3 der Kohlenstoff-Atome aber keine gesplitteten Lagen zeigen. **3:** $\text{C}_{70}\text{H}_{194}\text{Ga}_4\text{Li}_3\text{O}_4\text{Si}_{24}$, Kristallgröße: $0.20 \times 0.20 \times 0.15$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 2060.0(4)$, $b = 2280.4(5)$, $c = 2929.0(6)$ pm, $\beta = 108.25(3)^\circ$, $V = 13.067(5)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.224$ g cm⁻³, $\mu = 2.078$ mm⁻¹, $F(000) = 5056$, 38397 gemessene Reflexe in $2\theta = 4-48^\circ$, 10081 (6456 mit $F > 4\sigma(F)$) unabhängige Reflexe, 830 Parameter. $R_1 = 0.044$, $wR_2 = 0.127$ (alle Daten), max. Restelektronendichte 0.82 e Å⁻³. Die hochgradige Fehlordnung des Li(THF)₂-Ions, kann durch ein gesplittetes Modell nur unzureichend beschrieben werden. Das Ga₄-Gerüst zeigt ebenfalls eine geringe Fehlordnung (96:4), die einer Dehnung um eine C₂-Achse senkrecht zur Ga₄-Ebene entspricht. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76433 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407072 (**2**) und CSD-407017 (**3**) angefordert werden.
- [11] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 550.
- [12] a) J. C. Beamish, M. Wilkinson, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2026. – b) G. Gerlach, W. Hönl, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 7.
- [13] G. Linti, R. Frey, A. Appel, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 561.
- [14] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 58.
- [15] DFT-Rechnungen mit RI-Näherung mit dem Programmpaket TURBO-MOLE; B-P86 Funktional, SV(P)-Basis, R. Ahlrichs, **1996**.
- [16] R. L. Wells, S. Shafieezad, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1823.

Durch Rasterkraftmikroskopie atomar aufgelöste Struktur an den Bruchflächen eines Ba/Si/O/C-Glases**

Wolfgang Raberg, Volker Lansmann, Martin Jansen* und Klaus Wandelt*

Zu den amorphen Feststoffen^[1] zählen die sehr umfangreiche und vielseitige Werkstoffklasse der klassischen oxidischen Gläser sowie ausgesprochen zukunftssträchtige Materialien wie die amorphen Halbleiter^[2] und Hochleistungskeramiken,^[3] doch zwischen der Bedeutung der amorphen Feststoffe und dem zuverlässigen Wissen über ihre Struktur^[4] besteht eine auffällige Diskrepanz. So versagt das hochentwickelte und wirksame Methodenrepertoire zur Strukturaufklärung von Molekülen und kristallinen Festkörpern weitgehend bei der Anwendung auf Gläser. Recht zuverlässig können mit spektroskopischen Methoden Teilinformationen über die Nahordnung (erste Koordinationsphäre) erhalten werden;^[5] doch trotz beachtlicher Fortschritte, z.B. bei der magnetischen Kernresonanz (Spincho- und Doppelresonanzverfahren)^[6] und bei den Beugungsmethoden (Bestimmung partieller Strukturfaktoren),^[7] sind für die Ordnungen über mittlere und große Entfernungen mit diesen Methoden nur Durchschnittswerte zugänglich. Daher ist es bisher nur in Einzelfällen wie bei den amorphen Elementmodifikationen^[8] gelungen, konkrete und detaillierte Strukturmodelle aufzustellen, die alle experimentellen Befunde widerspruchsfrei erklären.

Da die meisten struktursensitiven Sonden bei der Anwendung auf amorphe Stoffe an die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit stoßen und daher keine eindeutigen Informationen liefern können, besteht ein Weg darin, möglichst viele verschiedene Methoden einzusetzen, um überlappende und komplementäre Strukturinformationen zu erhalten. Diese können auf innere Konsistenz geprüft und mit Simulationsmethoden zu einem konkreten Strukturmodell zusammengefügt werden, aber auch ein so abgeleitetes Modell liefert die Strukturinformationen nur indirekt. Der bessere Weg ist die Anwendung von Methoden, die eine direkte Abbildung der Struktur ermöglichen. Dazu gehören in jüngster Zeit die Rastersondenmethoden. In dieser Zuschrift stellen wir die erste, mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM)^[9] erstellte Abbildung einer Glasbruchfläche in echter atomarer Auflösung vor; diese Abbildung ermöglicht unmittelbare Einblicke in die Glasstruktur.

Als Modellsystem wurde ein Bariumsilicatglas gewählt, da hier gute Kontraste und ein differenziertes Abstandsspektrum zu erwarten waren. Darüber hinaus sind die Kristallstrukturen mehrerer kristalliner Bariumsilicate^[10] bekannt, anhand derer eine Zuordnung der beobachteten Struktur motive möglich sein sollte. Zur Erhöhung der Rigidität des Silicatgerüsts wurde Kohlenstoff zugesetzt, dessen Einbau ^{29}Si -MAS-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.^[11] Die mit

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. V. Lansmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5660
E-mail: unc419@ibm-rhrz.uni-bonn.de
Prof. Dr. K. Wandelt, Dipl.-Phys. W. Raberg
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, D-53115 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-2551

[**] Die Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 408 (Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie) durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.