

Erwin Weiss, Günther Hencken und Heinrich Kühr

## Kristallstrukturen und kernmagnetische Breitlinienresonanz der Alkalisilyle $\text{SiH}_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )

Aus dem Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 23. April 1970)

$\text{SiH}_3\text{K}$ ,  $\text{SiH}_3\text{Rb}$  und  $\text{SiH}_3\text{Cs}$  haben bei Raumtemperatur Kristallstrukturen vom NaCl-Typ (Gitterkonstanten  $a = 7.23, 7.52$  bzw.  $7.86 \text{ \AA}$ ). Hieraus resultiert für das Silyl-Anion,  $\text{SiH}_3^-$ , ein effektiver Ionenradius von  $2.26 \text{ \AA}$ . Die gegenüber  $\text{CH}_3\text{K}$  (NiAs-Typ) abweichenden Kristallstrukturen werden auf die mehr kugelförmige Gestalt der  $\text{SiH}_3^-$ -Ionen zurückgeführt. Aus einer kernmagnetischen Breitlinienresonanzuntersuchung von  $\text{SiH}_3\text{K}$  ergibt sich bei Raumtemperatur eine Rotation der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen auf ihren Gitterplätzen. Unterhalb  $-100^\circ$  sind dagegen die Silylgruppen fixiert mit zu  $2.17 \text{ \AA}$  gemessenen H–H-Abständen. Unter Zugrundelegung des normalen Si–H-Abstands folgt hieraus ein H–Si–H-Valenzwinkel des Silyl-Anions von  $94 \pm 4^\circ$ .

### Crystal Structures and Nuclear Magnetic Wide-Line Resonance of Alkali Silyl Compounds $\text{SiH}_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )

The crystal structure of  $\text{SiH}_3\text{K}$ ,  $\text{SiH}_3\text{Rb}$  and  $\text{SiH}_3\text{Cs}$  is of the NaCl-type at room temperature (lattice constants  $a = 7.23, 7.52$ , and  $7.86 \text{ \AA}$ , resp.). For the silyl anion,  $\text{SiH}_3^-$ , an effective ionic radius of  $2.26 \text{ \AA}$  can be derived. The different structure in comparison with  $\text{CH}_3\text{K}$  (NiAs-type) is explained by the more spheric shape of the  $\text{SiH}_3^-$ -ions. A n.m.r. wide-line investigation of  $\text{SiH}_3\text{K}$  shows rotation of the  $\text{SiH}_3$ -groups at their sites at room temperature. Below  $-100^\circ$  the  $\text{SiH}_3$ -groups are fixed. Their H–H-distances are  $2.17 \text{ \AA}$ . Assuming normal Si–H-distances a H–Si–H-bond angle of  $94 \pm 4^\circ$  can be derived for the silyl anion.

Im Anschluß an Strukturbestimmungen einiger Methylalkali-Verbindungen ( $\text{CH}_3\text{Li}$ <sup>1,2</sup>,  $\text{CH}_3\text{Na}$  und  $\text{CH}_3\text{K}$ <sup>3</sup>) war es von Interesse, auch die analogen Alkalisilyle,  $\text{SiH}_3\text{M}$ , in den Kreis dieser Untersuchungen einzubeziehen. Hiervon war bisher lediglich die Struktur des Silylkaliums als vom NaCl-Typ bekannt<sup>4</sup>). Andererseits wurden für  $\text{CH}_3\text{Li}$  und  $\text{CH}_3\text{Na}$  tetramere Assoziate und für  $\text{CH}_3\text{K}$  ein Ionengitter vom NiAs-Typ nachgewiesen.

<sup>1</sup>) E. Weiss und E. A. C. Lucken, J. organomet. Chem. 2, 197 (1964).

<sup>2</sup>) E. Weiss und G. Hencken, J. organomet. Chem. 21, 265 (1970).

<sup>3</sup>) E. Weiss und G. Sauermann, Angew. Chem. 80, 123 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 133 (1968); Chem. Ber. 103, 265 (1970).

<sup>4</sup>) M. A. Ring und D. M. Ritter, J. physic. Chem. 65, 182 (1961); J. Amer. chem. Soc. 83 802 (1961).

Da sich die genannte Strukturbestimmung von SiH<sub>3</sub>K auf nur sieben Reflexe stützt, erschien eine erneute Untersuchung unter Einbeziehung weiterer Alkalisilyle angezeigt. Unsere Untersuchungen bestätigen die Strukturbestimmung von SiH<sub>3</sub>K, ferner konnten auch für SiH<sub>3</sub>Rb und SiH<sub>3</sub>Cs die NaCl-Struktur (Raumgruppe Fm3m) nachgewiesen werden.

### Röntgenographische Untersuchung

Bei Raumtemperatur wurden von den feinkristallinen Pulvern einwandfrei kubisch-flächenzentriert indizierbare Diagramme (Reflexe z. T. mit K<sub>α1</sub>/K<sub>α2</sub>-Aufspaltung) mit ausgezeichneter Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Reflexintensitäten erhalten (vgl. Tab.).

Netzebenenabstände und Intensitäten bei der Röntgen-Untersuchung der Alkalisilyle

hkl	SiH <sub>3</sub> K			SiH <sub>3</sub> Rb			SiH <sub>3</sub> Cs		
	d <sub>beob.</sub> (Å)	I <sub>ber.</sub>	I <sub>beob.</sub>	d <sub>beob.</sub>	I <sub>ber.</sub>	I <sub>beob.</sub>	d <sub>beob.</sub>	I <sub>ber.</sub>	I <sub>beob.</sub>
111	4.18	5	5	4.35	38	37	4.58	81	89
002	3.60	98	100	3.77	98	100	3.96	106	100
022	2.555	57	53	2.661	53	57	2.792	72	70
113	2.179	1.7	2.2	2.267	15	17	2.379	34	39
222	2.086	16	16	2.170	17	17	2.277	23	25
004	1.8069	6	8	1.8791	6	7	1.9681	10	11
133	—	0.3	—	1.7235	4	6	1.7991	11	12
024	1.6164	13	16	1.6805	15	15	1.7603	22	21
224	1.4755	7	8	1.4681	8	8	1.6059	15	15
115	—	—	—	1.4435	1.3	3	1.5131	4.5	5
333	—	—	—	—	0.5	1.8	—	1.5	6
044	1.2784	1.4	1.5	1.3283	1.6	1.6	1.3875	3.2	3.7
135	—	—	—	1.2702	1.1	0.7	1.3284	4	5
006	1.2056	0.5	3	1.2513	0.5	3	1.3089	1.1	7
244	—	1.8	2.3	—	2.2	2.7	—	5	6
026	1.1434	1.3	1.7	1.1870	1.4	1.8	1.2416	3.3	3.6
335	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
226	1.0905	0.8	0.8	1.1321	1.0	2.0	—	—	—
444	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—
155	—	—	—	—	—	—	—	—	—
046	—	—	—	1.0427	0.5	1.8	—	—	—
246	—	—	—	—	0.8	—	—	—	—
355	—	—	—	—	—	—	—	—	—
446	—	—	—	0.9105	0.2	1.8	—	—	—
066	—	—	—	—	0.8	—	—	—	—
555	—	—	—	—	—	—	—	—	—
266	—	—	—	0.8621	0.1	0.4	—	—	—

$$R = \frac{\sum |I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}|}{\sum I_{\text{beob.}}} = \begin{matrix} 6.5\% & 7.1\% & 7.4\% \end{matrix}$$

$$\text{Temperaturfaktor } B = \begin{matrix} 4.3 \text{ \AA}^2 & 4.3 \text{ \AA}^2 & 4.2 \text{ \AA}^2 \end{matrix}$$

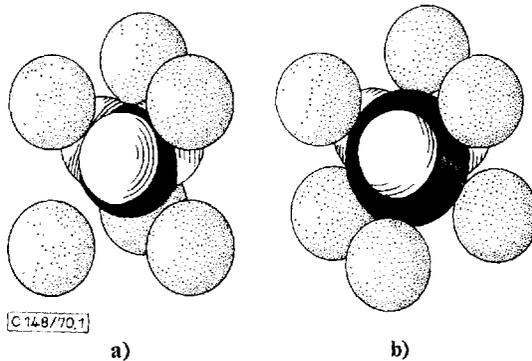
## Zellkonstanten und Dichten der Alkalisilyle

	SiH <sub>3</sub> K	SiH <sub>3</sub> Rb	SiH <sub>3</sub> Cs
Gitterkonstante $a$ (Å)	$7.23 \pm 0.01$	$7.52 \pm 0.01$	$7.86 \pm 0.01$
Zellvolumen $V$ (Å <sup>3</sup> )	377.9	425.3	485.6
Röntgenographische Dichte (g · cm <sup>-3</sup> )	1.241	1.824	2.243

Da die Punktgruppensymmetrie der Si-Lagen im NaCl-Gitter höher als die eines SiH<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions ist, ist anzunehmen, daß die SiH<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen entweder auf ihren Gitterplätzen „rotieren“ oder statistisch ungeordnete Orientierungen einnehmen. Bei Raumtemperatur ist nach <sup>1</sup>H-Kernresonanz-Untersuchungen der erste Fall realisiert.

Mit Hilfe der Paulingschen Ionenradien (K: 1.33 Å, Rb: 1.48 Å, Cs: 1.69 Å) läßt sich für das Silyl-Anion ein einheitlicher effektiver Radius von  $2.26 \pm 0.04$  Å ableiten.

Interessant ist ein Vergleich mit dem im NiAs-Gitter kristallisierenden CH<sub>3</sub>K. Hier ist jede CH<sub>3</sub>-Gruppe nicht oktaedrisch, sondern trigonal-prismatisch von sechs K-Ionen umgeben (vgl. Abbild. 1). Die unterschiedlichen Strukturen sind



Abbild. 1. a) trigonal-prismatische Koordination der CH<sub>3</sub>-Ionen in CH<sub>3</sub>K, b) oktaedrische Koordination der SiH<sub>3</sub>-Ionen in SiH<sub>3</sub>K (Kalottenmodelle)

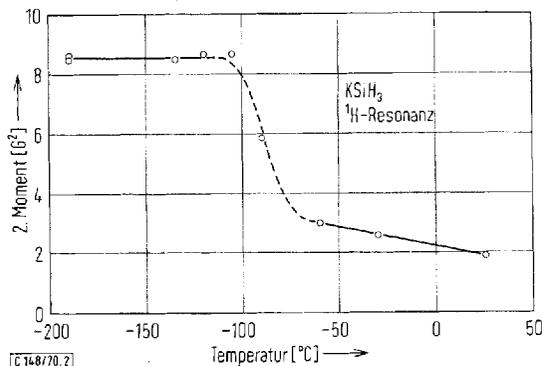
offensichtlich durch die mehr kugelförmige Gestalt der SiH<sub>3</sub>-Gruppen bedingt. Die CH<sub>3</sub>-Gruppe besitzt demgegenüber eine ausgeprägtere trigonale Gestalt und erlaubt eine dichtere Ionenpackung bei einer Struktur vom NiAs-Typ. Dies kommt in den Kalottenmodellen der Abbild. 1 sowie bei einem Vergleich der Dichten (CH<sub>3</sub>K: 1.37 g · cm<sup>-3</sup>, SiH<sub>3</sub>K: 1.24 g · cm<sup>-3</sup>) deutlich zum Ausdruck.

### Untersuchung der <sup>1</sup>H-Breitlinienresonanz

Am festen polykristallinen Silylkalium wurden Breitlinienkernresonanzmessungen im Temperaturbereich von  $-25$  bis  $-180^\circ$  durchgeführt. Das aus den Spektren bestimmte 2. Moment

$$S_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(H) \Delta H^2 dH / \int_{-\infty}^{+\infty} F(H) dH \quad [G^2]$$

zeigte folgenden Verlauf mit der Temperatur (Abbild. 2):

Abbild. 2. Temperaturabhängigkeit des 2. Moments von  $\text{SiH}_3\text{K}$ 

Dieses Verhalten kann wie folgt interpretiert werden:

Unterhalb von ca.  $-100^\circ$  sind die Silylgruppen in ihrer Lage fixiert. Aus dem gemessenen 2. Moment  $S_2 = 8.6 \text{ G}^2$  (Abbild. 2) läßt sich nach der Formel<sup>5)</sup>

$$S_2 = \frac{3}{5} I(I+1) N^{-1} g_k^2 \mu_k^2 \sum_{i \neq k}^k r_{ik}^{-6} [\text{G}^2]$$

der Abstand  $r_{ik}$  der Protonen in einer  $\text{SiH}_3$ -Gruppe berechnen. Er ergibt sich zu  $2.17 \pm 0.05 \text{ \AA}$ . (Der intermolekulare Anteil zum 2. Moment wurde zu etwa  $1.5 \text{ G}^2$  abgeschätzt.)

Würde man für den Winkel  $\text{H-Si-H}$  den Tetraederwinkel annehmen, so ergäbe sich ein  $\text{Si-H}$ -Abstand von  $1.32 \text{ \AA}$ . Dieser Abstand ist als völlig unwahrscheinlich anzusehen, da alle bisher nach anderen Methoden bestimmten  $\text{Si-H}$ -Abstände bei  $1.48 \pm 0.05 \text{ \AA}$  liegen<sup>6)</sup>.

Nimmt man umgekehrt an, daß der  $\text{Si-H}$ -Abstand mit  $1.48 \text{ \AA}$  vorgegeben ist und berechnet man den Winkel  $\text{H-Si-H}$ , so erhält man  $94 \pm 4^\circ$ . Dies spricht für einen erheblichen p-Anteil der  $\text{Si-H}$ -Bindung, wie er analog auch beim  $\text{CH}_3\text{K}$  diskutiert wurde<sup>7)</sup>.

Oberhalb von ca.  $-75^\circ$  ist die Silylgruppe in ihrer Lage nicht mehr fixiert, auch bei Raumtemperatur ist jedoch hauptsächlich nur die Rotation um die dreizählige Achse angeregt. Die Bedingung

$$S_{2, \text{rot.}} = \frac{1}{4} S_{2, \text{starr}},$$

die für diesen Fall<sup>8)</sup> gilt, ist angenähert erfüllt. Wahrscheinlich ist aber auch bei Raumtemperatur die Umorientierungsfrequenz der dreizähligen Achse schon relativ groß, so daß röntgenographisch nur eine statistische Verteilung aller Orientierungen beobachtet werden kann. Eine schnelle Rotation der dreizähligen Achse erscheint jedoch ausgeschlossen, da sich für diesen Fall ein deutlich kleineres 2. Moment ergeben müßte.

<sup>5)</sup> J. H. van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).

<sup>6)</sup> Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions, London (1958, 1965).

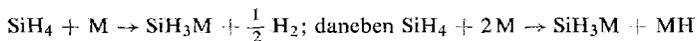
<sup>7)</sup> G. Saueremann, Dissertation, Univ. Hamburg 1969.

<sup>8)</sup> H. S. Gutowsky und G. E. Pake, J. chem. Physics **18**, 162 (1950).

Wir danken herzlich dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen, der *Hans-Heinrich-Hütte*, Langelsheim/Harz, für die Überlassung von Rubidium- und Cäsiummetall und Herrn Professor Dr. *E. Amberger*, München, für eine Substanzprobe von Silylkalium.

### Beschreibung der Versuche

Die *Alkalisilyle* wurden im wesentlichen nach *Amberger* et al.<sup>9)</sup> durch Umsetzung von *Silan* mit überschüssigem *Alkalimetall* in Monoglyme bei Raumtemperatur dargestellt:



#### *Darstellung von SiH<sub>3</sub>K*

Zur Umsetzung dienten dickwandige, am oberen Ende ausgezogene Reaktionsrohre (Vol. ca. 400 ccm) mit zwei weiteren seitlichen Ansatzrohren. Letztere wurden nach Einfüllen (Schutzgas: N<sub>2</sub>) von ca. 5 g einer *Na-K*-Legierung (77.3 Gew.-% K) abgeschmolzen. Sodann wurden nach Evakuieren ca. 50 ccm getrocknetes Monoglyme einkondensiert und hierzu, unter Kühlung mit flüss. N<sub>2</sub>, ca. 1.5 l (67 mMol) *Silan*. Nach Abschmelzen des zentralen Rohransatzes blieb das Gefäß ca. 1 Woche lang bei 20° stehen. Dabei entfärbte sich die zunächst blaue Lösung. Das Gefäß wurde über die seitlichen Rohransätze vorsichtig geöffnet, wobei H<sub>2</sub> über ein Hg-Ventil entweichen konnte; die Lösung wurde von der nun schwammartigen Legierung abfiltriert, das Filtrat unter *n*-Octan-Zusatz eingedampft und das zurückbleibende, feinkristalline, farblose bis hellgelbe *SiH<sub>3</sub>K* mehrere Std. bei 10<sup>-3</sup> Torr/60° getrocknet.

#### *Darstellung von SiH<sub>3</sub>Rb und SiH<sub>3</sub>Cs*

Diese Verbindungen wurden analog dargestellt, jedoch unter Verwendung der reinen *Alkalimetalle* (je ca. 3 g für 500 ccm *Silan*), welche vorher in dünnwandigen Ampullen in das Reaktionsgefäß eingebracht und nach Zertrümmern i. Vak. ausgeschmolzen wurden. Die Reaktionsdauer betrug für *SiH<sub>3</sub>Rb* 3–4 Wochen, für *SiH<sub>3</sub>Cs* 2 Wochen. Die nach Trocknen als gelbe Kristallpulver erhaltenen Substanzen sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Aus konzentrierten Lösungen kristallisierte bei längerem Stehenlassen *SiH<sub>3</sub>Cs* in bis zu 2 mm großen farblosen Würfeln.

Alle Präparate wurden nach einer bereits früher beschriebenen Aufnahmetechnik<sup>10)</sup> mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers untersucht (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 1.54178 Å).

<sup>9)</sup> *E. Amberger, R. Römer und A. Layer, J. organomet. Chem.* **12**, 417 (1968).

<sup>10)</sup> *E. Weiss und W. Büchner, Z. anorg. allg. Chem.* **330**, 251 (1964).