

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, eine Verbindung mit trigonal-planaren Si_4 -Clustern und isometrischen Si_5 -Ringen

Reinhard Nesper, Hans Georg von Schnering* und Jan Curda

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 12. Juli 1986

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ist die Silicium-reichste Verbindung im binären System Li/Si, welches im Gegensatz zu den anderen I/IV-Systemen keine Phase MX enthält. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ entsteht durch direkte Synthese aus den Elementen in Form metallisch grauer orthorhombischer Säulen ($a = 860.0$; $b = 1975.5$; $c = 1433.6$ pm bei 290 K; $Pnma$, $Z = 8$). Die Verbindung reagiert wie ein Alkalimetall. Bei der Hydrolyse entstehen Silane, bei der Umsetzung mit Benzophenon (THF) amorphes Silicium. Die Kristallstruktur wurde bei 290 K ($R = 0.04$) und 140 K ($R = 0.02$) bestimmt. Sie enthält zwei neue Si_n -Cluster, nämlich trigonal-planare Si_4 -Sterne und Cyclopentadienyl-analoge planare Si_5 -Ringe ($\text{Si}-\text{Si} = 237.8$ bzw. 236.8 pm), die von Li-Atomen eingehüllt sind ($\text{Li}-\text{Si} = 259-309$ pm). $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ist ein diamagnetischer Halbleiter ($E_G = 0.6$ eV), der allerdings mit den genannten Si_n -Clustern die traditionellen Elektronenregeln für Zintl-Phasen nicht in einfacher Weise erfüllt. Die komplexe dreidimensionale Struktur wird nach einer geschickten Fraktionierung in eindimensionale Teilstrukturen einer quantenmechanischen Behandlung zugänglich. Die beiden Partialstrukturen $\frac{1}{2}[\text{Li}_{12}\text{Si}_4]$ und $\frac{1}{2}[\text{Li}_6\text{Si}_5]$ enthalten jeweils nur Si_4 -Sterne bzw. Si_5 -Ringe. Ihre Elektronenstruktur erlaubt eine sinnvolle Erweiterung des Zintl-Konzeptes auch für Elemente der höheren Perioden. Das (26e)-Fragment $\text{Li}_6\text{Si}_5 = \text{Li}_3(\text{LiSi}_3)$ ist ein unendlicher 1D-Sandwich-Stapel: Lithiosilacene. Im (28e)-Fragment $\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ werden die Einfachbindungen des Si_4 -Sterns durch ein Käfigorbital stabilisiert, an dem praktisch alle umhüllenden Li-Atome beteiligt sind. Vorläufige experimentelle Untersuchungen der Valenzelektronendichten unterstützen diese Ergebnisse.

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, a Compound with Trigonal Planar Si_4 Clusters and Isometric Si_5 Rings

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ is the silicon richest compound of the binary system Li/Si, which does not contain a MX phase contrary to the other I-IV systems. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ is formed by direct synthesis from the elements. The compound reacts like an alkali metal forming silanes under hydrolysis and amorphous silicon in the reaction with benzophenone (THF), respectively. The metallic grey phase grows in form of orthorhombic rod-shaped crystals ($a = 860.0$, $b = 1975.5$, $c = 1433.5$ pm at 290 K; $Pnma$, $Z = 8$). The crystal structure (at 290 K, $R = 0.04$, and at 140 K, $R = 0.02$) exhibits two novel Si_n clusters, namely a trigonal planar Si_4 star and a planar cyclopentadienyl-like Si_5 ring ($\text{Si}-\text{Si} = 237.8$ and 236.8 pm, resp.) which are enveloped by Li atoms ($\text{Li}-\text{Si} = 259-309$ pm). $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ is a diamagnetic semiconductor ($E_g = 0.6$ eV), which however does not fulfil in a simple way the classical electron counting rules for Zintl phases. The complicated 3D structure can be separated into two well chosen one dimensional partial structures $\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ and Li_6Si_5 , which allow for a quantum mechanical treatment. The resulting electronic structure gives rise to a reasonable improvement of the Zintl rules for elements of the higher periods. $\text{Li}_6\text{Si}_5 = \text{Li}_3(\text{LiSi}_3)$ (26e) is in fact an infinite 1D sandwich

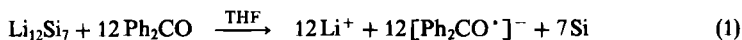
stack, a lithiosilacen. In the Li₁₂Si₄ fragment (28e) a cage orbital occurs, which has amplitudes at all lithium sites. The stabilisation of the CO₃²⁻ like geometry and the silicon backbone is mainly due this additional state.

1. Einleitung

Vor einiger Zeit haben wir begonnen, das System Lithium/Silicium erneut zu bearbeiten, da die von verschiedenen Autoren publizierten Beobachtungen stark differieren und zum Teil widersprüchlich sind. Die Verbindungen zwischen Lithium und Silicium sind aber sowohl in chemischer als auch technologischer Hinsicht äußerst interessant (Ionenleiter, Elektrodenmaterialien), und es ist deshalb notwendig, verlässliche Daten insbesondere bezüglich Stöchiometrie, Kristallstruktur und Eigenschaften zu erarbeiten. Wir konnten zeigen, daß nur die vier Verbindungen Li₂₁Si₅, Li₁₃Si₄, Li₁₄Si₆ und Li₁₂Si₇ als Gleichgewichtsphasen existieren^{1,2)}, und wir haben die wegen ihrer violetten Farbe besonders auffallende Phase Li₁₄Si₆, das sogenannte „Li₂Si“, eingehend erörtert¹⁾. Von Axel, Schäfer und Weiss³⁾ war Li₁₃Si₇ als eine weitere Phase angegeben worden. Diese Verbindung besitzt jedoch tatsächlich die Zusammensetzung Li₁₂Si₇, und wir haben bereits über deren Strukturprinzipien⁴⁾ und über quantenmechanische Rechnungen^{5,6)} berichtet. Die vorliegende Arbeit behandelt nun im Zusammenhang die Darstellung, die chemischen und physikalischen Eigenschaften, die Kristallstruktur bei 140 und 298 K sowie die elektronische Struktur von Li₁₂Si₇.

2. Darstellung und Eigenschaften von Li₁₂Si₇

Li₁₂Si₇ wird aus den Elementen dargestellt. Die Ausgangsstoffe werden im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt. Die Verbindung entsteht in Form unregelmäßig geformter orthorhombischer grauschwarzer Kristalle mit metallischem Glanz. Sie kann durch das charakteristische Röntgenbeugungsdiagramm eindeutig identifiziert werden (Tab. 1). Li₁₂Si₇ schmilzt bei 870 K kongruent. Wegen der beträchtlichen Empfindlichkeit gegen Oxidation und Hydrolyse muß es unter Argon gehandhabt und gelagert werden. Mit Wasser reagiert die Verbindung explosionsartig unter Bildung von LiOH und Silanen, die unter Feuererscheinung verbrennen, sowie zu einem schwarzen Rückstand. Es handelt sich hierbei sehr wahrscheinlich um amorphes Silicium. Li₁₂Si₇ verhält sich bei Einwirkung von Benzophenon in wasserfreiem THF wie ein Alkalimetall: Es reagiert nach (1) unter Bildung des blauen Benzophenon-Radikalanions und von schwarzem, röntgenamorphem Silicium. Versuche zur Isolierung der in festem Li₁₂Si₇ enthaltenen Si₄- bzw. Si₅-Cluster in molekularer Form werden z. Zt. unternommen.



3. Physikalische Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an einer kompakten Probe mit Hilfe der Vierpunktmethode bestimmt. Die Leitfähigkeit nimmt im Bereich von 293 bis

530 K von $1 \cdot 10^{-6}$ auf $2.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ist damit ein typischer Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_G = 0.6 \text{ eV}$, die entsprechend dem höheren Si-Gehalt deutlich größer als die von $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ist, welches seinerseits bereits im Grenzbereich von Halbleiter und Semimetall liegt¹⁾.

Tab. 1. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$; *hkl*, *d*-Werte (pm) und berechnete relative Intensitäten für Guinier-Pulveraufnahmen

H	K	L	D	I	H	K	L	D	I	H	K	L	D	I	H	K	L	D	I	
0	2	0	987.8	32	2	2	3	304.1	14	0	10	0	197.6	17	2	11	4	150.4	4	
1	0	1	737.5	4	0	6	2	299.2	2	4	4	0	197.1	3	4	8	4	147.7	21	
0	0	2	716.8	16	2	5	2	269.6	6	0	3	7	195.6	23	4	10	0	145.5	13	
1	1	1	690.9	11	2	4	3	268.3	2	2	8	3	195.4	16	4	3	7	144.7	15	
0	3	1	598.4	26	0	3	5	262.9	6	2	6	5	193.2	12	2	7	8	142.7	2	
1	2	1	590.9	7	2	6	1	257.2	3	4	4	2	190.1	6	6	0	1	142.6	3	
0	2	2	580.1	38	3	3	2	246.8	3	2	9	2	188.6	6	6	2	1	141.2	4	
1	1	2	530.4	5	3	4	1	244.3	2	4	5	1	187.2	7	4	5	7	138.8	3	
0	4	0	493.9	16	2	0	5	238.6	25	2	5	6	184.6	16	4	0	8	137.7	2	
1	3	1	491.2	2	2	7	0	235.9	6	0	5	7	181.8	3	2	11	6	136.2	4	
1	2	2	480.5	4	1	8	1	234.2	2	4	2	4	181.2	15	4	8	6	134.2	4	
2	1	0	420.2	4	2	2	5	231.9	4	4	6	0	180.0	7	2	14	1	133.5	2	
2	0	1	411.9	88	2	6	3	229.3	9	0	0	8	179.2	3	2	3	10	133.2	3	
1	4	1	410.4	3	2	5	4	225.9	29	2	10	1	178.1	7	4	11	3	132.4	3	
0	4	2	405.7	20	2	7	2	224.1	41	4	5	3	175.6	7	4	7	7	131.3	5	
0	3	2	386.8	4	4	0	0	215.0	51	2	4	7	173.2	3	4	12	2	128.6	4	
0	5	1	380.9	28	2	4	5	214.8	29	0	8	6	171.7	3	6	0	5	128.2	3	
2	2	1	380.1	100	2	8	1	211.8	23	2	8	5	171.6	6	6	5	4	126.1	4	
2	1	2	362.5	25	2	1	6	207.7	39	0	11	3	168.1	4	6	7	2	125.8	5	
2	3	0	360.0	3	0	1	7	203.7	3	4	3	5	166.4	3	6	4	5	124.1	1	
1	5	1	348.3	3	0	8	4	203.3	34	0	7	7	165.8	5	0	5	11	123.8	9	
0	2	4	336.9	55	4	3	1	202.3	2	0	12	2	160.4	3	6	8	1	123.5	4	
0	6	0	329.3	27	4	2	2	201.6	3	2	3	8	160.4	15	0	16	0	123.5	5	
2	3	2	321.7	22	0	7	5	201.1	2	2	12	1	152.9	7	6	1	6	122.7	7	
2	4	1	316.3	10	0	9	3	199.5	3	2	10	5	152.2	6	2	7	10	122.5	6	
0	5	3	304.5	23	2	3	6	199.1	5	2	9	6	151.3	6	0	13	7	122.0	6	
																2	14	5	121.5	2
																6	8	3	120.0	3

Tab. 2. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$; kristallographische Daten (Standardabweichungen)

Temperatur	290 K	140 K
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten	$a = 860.0(1)$, $b = 1975.5(3)$, $c = 1433.6(3)$ pm	$a = 856.6(5)$, $b = 1970.1(9)$, $c = 1429.9(8)$ pm
Volumen	$V = 2436(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 2412(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zellinhalt	$Z = 8$	$Z = 8$
Dichte (berechn.)	$1.526 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1.541 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Messung	Vierkreisdiffraktometer SYNTEX P2 ₁ ; MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$); $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.99 \text{ cm}^{-1}$; Graphitmonochromator; Scintillationszähler $0^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; Omega-Scan	$0^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$; Theta-Scan
Reflexe ($I > 3\sigma(I)$)	2552 (2097)	3730 (3565)
Auswertung	Verfeinerung der Parameter über kleinste Fehlerquadrate; volle Matrix; 129 Variable; Wichtung mit $1/\sigma^2(F)$ keine Absorptionskorrektur	Absorptionskorrektur nach Ψ -Scan
R(iso), R(aniso)	0.047 bzw. 0.038	0.055 bzw. 0.043
R(aniso, $2\theta \leq 40^\circ$)	-	0.026

Tab. 3. Li₁₂Si₇; Ortsparameter und thermische Parameter U_{eq} in pm² (Standardabweichungen). Die Atome besetzen die allgemeine Lage 8d oder die spezielle Lage 4c. Die erste und zweite Zeile der Ortsparameter gilt jeweils für 298 bzw. 140 K. Die dritte Zeile enthält Parameter für 140 K und Reflexe mit $2\Theta \geq 40^\circ$

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
S11	0.87491(9)	0.36853(3)	0.24849(4)	123(2)	Li3	0.3712(6)	0.1132(2)	0.7365(4)	242(13)
	0.87479(4)	0.36828(2)	0.24838(2)			0.3701(2)	0.1134(1)	0.7360(1)	
	0.87474(7)	0.36826(2)	0.24834(4)			0.3705(5)	0.1132(2)	0.7363(2)	
S12	0.88939(8)	0.43586(4)	0.38484(4)	132(2)	Li4	0.6320(5)	0.9945(3)	0.4335(3)	225(13)
	0.89077(3)	0.43550(2)	0.38526(2)			0.6323(2)	0.9945(1)	0.4331(1)	
	0.89071(5)	0.43546(3)	0.38527(3)			0.6321(5)	0.9946(2)	0.4330(2)	
S13	0.88097(8)	0.55033(4)	0.33300(4)	128(2)	Li5	0.6255(5)	0.1465(3)	0.3606(3)	250(14)
	0.88131(3)	0.55028(2)	0.33310(2)			0.625(2)	0.1464(1)	0.3606(1)	
	0.88116(6)	0.55026(3)	0.33313(3)			0.6266(5)	0.1460(2)	0.3607(2)	
S14	0.87928(8)	0.55246(4)	0.18713(4)	128(2)	Li6	0.1279(6)	0.0314(3)	0.2557(3)	245(13)
	0.87958(3)	0.55249(2)	0.18846(2)			0.1283(2)	0.0312(1)	0.2556(1)	
	0.87956(6)	0.55251(3)	0.18853(3)			0.1284(6)	0.0316(2)	0.2556(3)	
S15	0.86944(8)	0.43935(3)	0.11499(4)	122(2)	Li7	0.8630(7)	0.3275(4)	0.5231(5)	470(20)
	0.86910(3)	0.43920(2)	0.11474(2)			0.8614(3)	0.3282(2)	0.5225(2)	
	0.86915(6)	0.43921(2)	0.11473(3)			0.8612(5)	0.3274(3)	0.5228(4)	
S16	0.3683(1)	1/4	0.56946(6)	148(3)	Li8	0.1379(7)	0.3108(3)	0.8383(4)	312(16)
	0.36705(5)	1/4	0.56894(3)			0.1383(3)	0.3101(2)	0.8384(2)	
	0.36694(10)	1/4	0.56892(4)			0.1376(7)	0.3113(3)	0.8381(3)	
S17	0.3725(1)	1/4	0.73428(6)	131(3)	Li9	0.3894(6)	0.8126(3)	0.1584(3)	269(15)
	0.37221(5)	1/4	0.73387(3)			0.3912(2)	0.8125(1)	0.1583(2)	
	0.37217(11)	1/4	0.73390(3)			0.3910(4)	0.8124(2)	0.1578(3)	
S18	0.1265(1)	1/4	0.48891(6)	131(3)	Li10	0.1614(7)	0.1126(3)	0.5068(4)	303(15)
	0.12370(5)	1/4	0.48868(3)			0.1594(3)	0.1120(1)	0.5065(2)	
	0.12381(10)	1/4	0.48867(4)			0.1592(5)	0.1123(2)	0.5062(3)	
S19	0.6139(1)	1/4	0.49135(6)	123(3)	Li11	0.5096(8)	0.1253(3)	0.5275(4)	374(18)
	0.61359(5)	1/4	0.49064(3)			0.5073(3)	0.1255(1)	0.5287(2)	
	0.61361(8)	1/4	0.49069(5)			0.5071(5)	0.1251(3)	0.5285(3)	
Li1	0.1213(6)	0.1652(3)	0.3414(3)	275(14)	Li12	0.340(1)	1/4	0.1670(6)	535(35)
	0.1221(2)	0.1662(1)	0.3410(1)			0.3369(4)	1/4	0.1672(3)	
	0.1216(5)	0.1656(2)	0.3416(3)			0.3371(10)	1/4	0.1671(5)	
Li2	0.6286(5)	0.9723(3)	0.0652(3)	243(13)	Li13	0.3851(8)	1/4	0.3684(5)	285(21)
	0.6288(2)	0.9722(1)	0.0650(1)			0.3848(3)	1/4	0.3679(2)	
	0.6281(5)	0.9724(2)	0.0648(2)			0.3846(7)	1/4	0.3676(4)	

Die magnetische Suszeptibilität wurde an einer Faraday-Waage untersucht. Li₁₂Si₇ ist diamagnetisch mit $\chi_g = -0.56 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bzw. $\chi_{mol} = -157 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Messungen der Ionenleitfähigkeit belegen eine relativ hohe Beweglichkeit der Li⁺-Ionen bei 637 K⁷⁾. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient im Bereich $140 \leq T(\text{K}) \leq 298$ beträgt $\alpha = 14.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

4. Strukturbestimmung bei 298 K⁸⁾

Simon-Guinier-Aufnahmen⁹⁾ von Li₁₂Si₇ lassen sich mit den von *Axel, Schäfer* und *Weiss*³⁾ angegebenen Gitterkonstanten vollständig indizieren. Damit ist die Identität der Produkte eindeutig. Die quantitative Auswertung ergab nur geringfügig verschiedene Werte. Für die Einkristalluntersuchungen wurden Kristalle unter Inertbedingungen abgefüllt und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Tab. 2 enthält die wichtigsten kristallographischen Daten.

Wegen des ungewöhnlichen Ergebnisses der Strukturanalyse wurde die Struktur auf verschiedenen Wegen gelöst (Patterson-Synthese; direkte Methoden) und z. B. alle quantitativ vergleichbaren Sätze von Phasenbeziehungen systematisch untersucht (SHELX¹⁰⁾, MULTAN¹¹⁾). In diesem Zusammenhang ist wichtig, daß alle Reflexe hkl mit $h = 2n + 1$ zwar nur kleine Intensitäten aufweisen (Pseudozelle mit $a' = a/2$), für die interessanten Details der Struktur (Si₄-Stern) aber eine fundamentale Bedeutung besitzen. Sämtliche sinnvollen Lösungsansätze führen zum

gleichen Strukturmodell mit 9 kristallographisch unabhängigen Si-Atomen und 13 Li-Atomen. Es gibt keinerlei Anzeichen für die Unterbesetzung einzelner Atomlagen (U_i , U_{ij} , SOF), was insbesondere die Zusammensetzung $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ sichert. Die Atomparameter sind in Tab. 3 aufgeführt.

5. Strukturbestimmung bei 140 K⁸⁾

Eine weitere genaue Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ bei 140 K sollte vor allem die Existenz des Si_4 -Sternes sichern und eventuell Informationen über die Verteilung der Valenzelektronen erbringen. Zudem war nicht vollständig sicher, ob dynamische Phänomene eine Rolle für die Ausbildung der Struktur spielen. Eine Überprüfung der Struktur von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ergab zunächst an Hand einer Pulverprobe, daß zwischen 700 und 140 K kein Phasenübergang auftritt. Die Untersuchungen wurden an einem ellipsoidförmigen Einkristall mit Hilfe einer Stickstoffstrom-Kühleinrichtung vorgenommen. Die Messung der Beugungsintensitäten wurde bis zu hohen Bragg-Winkeln ausgeführt, um gegebenenfalls eine Valenz-Elektronendichtebestimmung (X-X) zur Klärung der Bindungsverhältnisse durchführen zu können. Bei $2\Theta \geq 95^\circ$ waren praktisch keine Beugungsintensitäten mehr zu beobachten. Im inneren Bereich ($2\Theta \leq 40^\circ$) wurde die halbe Reflexkugel, im äußeren Bereich nur ein Oktant vermessen. Nach jeweils 30 Einzelmessungen wurden 3 Eichreflexe mitbestimmt. Tab. 2 enthält die kristallographischen Daten. Die Verfeinerung mit den bei 298 K erhaltenen Parametern konvergierte sofort. Bei anisotroper Beschreibung aller Atome ergab sich für alle Reflexe $R = 0.047$ und für den inneren Bereich ($2\Theta \leq 40^\circ$) $R = 0.027$. Die Atomparameter sind in Tab. 3 angegeben. Zur Ermittlung möglichst sicherer Parameter auch für die Li-Atome wurden Verfeinerungen mit einem partiellen Datensatz ($2\Theta \geq 40^\circ$) durchgeführt. Deutliche Änderungen treten dabei nur für das Atom Li8 auf (Tab. 3), wodurch sich der Abstand Li8 – Li8 von 237 auf 242 pm vergrößert.

6. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Struktur von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ enthält zwei neue Si_n -Cluster, einen planaren dreizähligen Si_4 -Stern und einen planaren Si_5 -Ring (Abb. 1). Beide Einheiten waren in der Siliciumchemie unbekannt. Der Si_4 -Stern ist ungewöhnlich; er besitzt die Topologie des Carbonat-Anions CO_3^{2-} und ist auch bei benachbarten Elementen noch nicht beobachtet worden. Beide Cluster liegen „isoliert“ vor, d. h. sie sind ausschließlich von Li-Atomen koordiniert, und sie treten jeweils nur in bestimmten Bereichen der Struktur auf, die wiederum durch Li-Atome voneinander getrennt sind (Abb. 1). Dabei werden interessante Teilstrukturen gebildet. Die Si_5 -Ringe sind längs [100] ekliptisch gestapelt, wobei immer ein Li-Atom (Li6) sandwichartig eingefaßt wird. So entsteht eine eindimensionale unendliche Säule $\frac{1}{\infty}[\text{LiSi}_5]$, die an der Peripherie durch fünf weitere Lithiumatome vollständig koordiniert ist und somit die Zusammensetzung $\frac{1}{\infty}[\text{Li}_6\text{Si}_5]$ erreicht. Die Säule besitzt D_{5h} -Symmetrie (Abb. 1, unten rechts) und im wesentlichen die Periode $a/2$ (starke Reflexe hkl mit $h = 2n$). Die Säulen sind ihrerseits längs [001] gestapelt, wodurch parallel (010) Blöcke entstehen, die nur Li-Atome und Si_5 -Ringe enthalten und welche durch

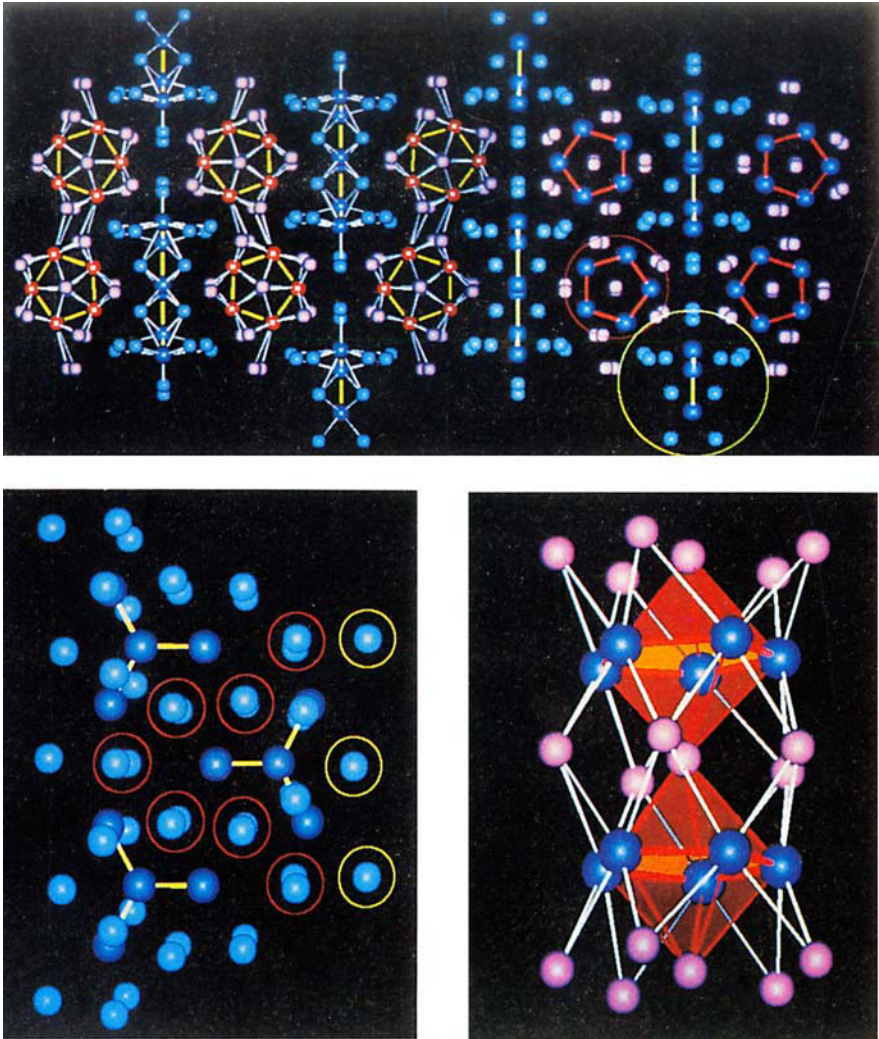


Abb. 1. Struktur von Li₁₂Si₇. *Oben*: Parallelprojektion längs [100]; [001] vertikal; längs der horizontalen *b*-Achse sind zwei Elementarzellen dargestellt. Auf der linken Seite sind die Bindungsstrukturen (Si–Si gelb; Li–Si weiß) eingetragen. Man erkennt die Separierung der Gesamtstruktur in die Fragmente Li₆Si₃ (Si = rot; Li = violett) und Li₁₂Si₄ (Si = dunkelblau; Li = hellblau). Auf der rechten Seite sind diese Fragmente durch Kreise hervorgehoben und nur durch die Bindungen Si–Si charakterisiert (Si₃ = rot; Si₄ = gelb). *Unten links*: Blick auf das Band $\frac{1}{2}[\text{Li}_{12}\text{Si}_4]$ (Si = dunkelblau, Li = hellblau). Die Glieder des „Reißverschlusses“ verlaufen entlang der vertikalen *a*-Achse ([001] horizontal). Ein Fragment Li₁₂Si₄ ist durch rote bzw. gelbe Kreise um die Li-Atome hervorgehoben (vgl. Abb. 2). Die Li-Koordination zerstört deutlich die angenäherte *D*_{3h}-Symmetrie des Si₄-Clusters. Die Li-Atome oberhalb der Clusterebene (rote Kreise) sind für die Bildung des Käfigorbitals, des höchsten besetzten Zustandes HOMO, verantwortlich (vgl. Text). Die Li-Atome in der Ebene der Si-Atome (gelbe Kreise) tragen entscheidend zur Stabilisierung des anti-bindenden Zustandes $\sigma^*(\text{Si}-\text{Si})$ bei (zweithöchster besetzter Zustand). *Unten rechts*: Der eindimensional unendliche Sandwich-Komplex $\frac{1}{2}[\text{Li}_5(\text{LiSi}_6)]$ mit der zentralen LiSi₅-Kette (rote Schattierung; Si = dunkelblau; Li = violett)

Strukturbereiche beiderseits der Spiegelebenen ($x, \pm 1/4, z$) voneinander getrennt werden. Auf diesen Ebenen liegen die Si_4 -Sterne wie die Glieder eines Reißverschlusses aufgereiht (Abb. 1, unten links). Diese eigenartige Anordnung der Si-Atome kann formal durch Auflösung eines Netzes sechsgliedriger Ringe (z. B. wie in CaSi_2) erreicht werden. In einem ersten Schritt entstehen aus einem 6-Ringnetz durch Öffnen von zueinander parallel verlaufenden Bindungen eindimensionale Bänder aus 6-Ringen wie z. B. in Ta_3B_4 ¹²). Öffnet man weiterhin jede dritte der verbleibenden Bindungen, so erhält man das für $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ typische Muster zueinander ausgerichteter Si_4 -Sterne (Abb. 1, unten links).

Im zentralen Bereich besitzt diese Teilstruktur eine röhrenförmige Li-Koordination mit rechteckigem Querschnitt, deren quaderförmige Einheiten durch die Atome Si_7 zentriert werden (Abb. 1, 2). Die Si-Sterne sind mit jeweils einer Spitze aus zwei Richtungen ataktisch in die eindimensionale Li-Röhre geschoben. Diese Baueinheit ist formal Teil einer kubisch-raumzentrierten Struktur und zeigt deutlich die Verwandtschaft zu den Strukturen der anderen Li-Silicide. Li_2 -Paare ($\text{Li}_8 - \text{Li}_8$, $\text{Li}_9 - \text{Li}_9$) senkrecht zur Ebene des Sternes mit auffällig kurzen Abständen $d(\text{Li} - \text{Li})$ verzerren die bcc-Partialstruktur, die dann in der Nachbarschaft der Li_6Si_5 -Säulen vollständig verloren geht. Es sei bereits hier angemerkt, daß die quantenmechanische Rechnung keine 2-Zentren-Bindung für diese Li_2 -Paare ergibt.

6.1. Der Si_5 -Ring

Der Si_5 -Ring (Abb. 2, Tab. 4) weist nur geringfügige, aber signifikante Abweichungen von der Symmetrie D_{5h} auf. Die Abstände von der ausgleichenden Ebene betragen $-1.7, -0.8, 3.1, -4.1$ und 3.5 pm für Si_1 bis Si_5 . Der mittlere Bindungsabstand $\bar{d}(\text{Si} - \text{Si}) = 236.8$ pm entspricht praktisch einer Einfachbindung von 236 pm. Der mittlere Bindungswinkel ist $\beta = 108^\circ$. Maximale Abweichungen von den Mittelwerten betragen 1.3 pm bzw. 2.1° für die Abstände bzw. Bindungswinkel. Die größte Aufweitung einer Bindung tritt zwischen Si_2 und Si_3 auf. Sie ist auf die etwas asymmetrische Stellung von Si_3 zurückzuführen. Demzufolge ist der Abstand $\text{Si}_3 - \text{Si}_4 = 235.5$ pm entsprechend klein. Beide Abstände ergänzen sich aber zum Mittelwert.

6.2. Der Si_4 -Stern

Der Si_4 -Stern (Abb. 2) liegt auf einer Spiegelebene und besitzt nahezu die Symmetrie D_{3h} . Weder bei Raumtemperatur noch bei 140 K gibt es Anzeichen für ein Durchschwingen oder für eine Aufspaltung der Elektronendichte des zentralen Atoms Si_6 senkrecht zur Spiegelebene. Auch die Parameter der anderen Atome des Si_4 -Sterns verhalten sich völlig normal, so daß bei der Güte der Strukturbestimmungen Existenz und Topologie dieses neuen Si_4 -Clusters gesichert ist. Der Mittelwert der Bindungsabstände $\bar{d}(\text{Si} - \text{Si}) = 237.8$ pm ist um 1 pm größer als der Mittelwert für den Si_5 -Ring. Das kann als Indiz für eine im Mittel höhere formale Ladung der Si-Atome im Si_4 -Cluster gedeutet werden (vgl. Kap. 7). Während der Winkel $\text{Si}_7 - \text{Si}_6 - \text{Si}_8$ trotz unterschiedlicher Abstände den idealen Wert von 120° besitzt, erzeugt offenbar die Li-Koordination um das Atom Si_9 bei den beiden anderen Winkeln $\text{Si} - \text{Si} - \text{Si}$ Abweichungen von $\pm 3^\circ$, die auch von einer

Aufweitung des Abstandes Si6–Si9 auf 239.1 pm begleitet werden (Abb. 2, Tab. 4). Die gesamte Anordnung der benachbarten Lithiumatome bricht die zentrale D_{3h} -Symmetrie schließlich vollständig. Die Li-Atome oberhalb und unterhalb (Li7, Li8, Li9, Li10, Li11) bzw. in der Ebene des Si₄-Sterns (Li12, Li13) umgeben die terminalen Si-Atome nämlich in unterschiedlicher Weise und erzeugen damit unterschiedliche Wechselwirkungen Li–Si. Wie in Kap. 7 gezeigt wird, hat das für die Stabilisierung der Elektronenkonfiguration am Si₄-Stern eine fundamentale Bedeutung.

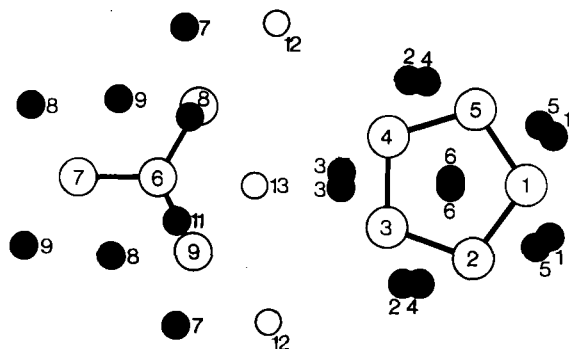


Abb. 2. links: Partialstruktur Li₁₄Si₄ parallel [010]. Die Li-Atome sind als kleine Kreise (in der Ebene des Si₄-Sterns) bzw. als schwarze Punkte (ober- und unterhalb der Ebene) dargestellt. Die Ziffern entsprechen der kristallographischen Benennung (vgl. Tab. 3, 4); rechts: Partialstruktur Li₆Si₅ parallel [100]

6.3. Koordination und Bindung

Die Si-Atome der Verbindung Li₁₂Si₇ gehören bezüglich ihrer vollständigen Koordination zu drei verschiedenen Gruppen (vgl. Tab. 4):

1. Die fünf Atome des Si₅-Ringes sind von zwei Si-Nachbarn sowie von 7 bzw. 8 Li-Atomen koordiniert: Si1 (2 + 8), Si2 (2 + 7), Si3 (2 + 8), Si4 (2 + 8), Si5 (2 + 7). Die mittleren Abstände der (2 + 8)-Koordinationen sind etwas größer, so daß alle Si-Atome als äquivalent koordiniert gelten können.

2. Die drei peripheren Si-Atome des Si₄-Sterns weisen entsprechende Koordinationen auf, jedoch jeweils mit nur einem Si-Nachbarn: Si7 (1 + 10), Si8 (1 + 9), Si9 (1 + 10). Auch diese Atome müssen als nahezu gleichwertig angesehen werden. Es wird aber deutlich, daß die verglichen mit Si6–Si8 schwächere Bindung Si6–Si9 durch eine stärkere Einbindung von Si9 in seine Li-Umgebung kompensiert wird (Tab. 4).

3. Si6 hat als Zentralatom des Si₄-Sterns eine Sonderstellung. Es besitzt neben den drei (Si–Si)-Bindungen erwartungsgemäß nur noch schwache Kontakte zu Li-Atomen (3 + 7). Der kürzeste Abstand $d(\text{Si6–Li}) = 281.2$ pm ist um etwa 10 pm größer als die Mittelwerte $\bar{d}(\text{Si–Li})$ für die übrigen Si-Atome. Si6 ist also im wesentlichen durch seine homöopolaren Bindungen Si–Si abgesättigt und trägt praktisch keine Ladung⁹. Sein p_z-Orbital sollte aber an einem zusätzlichen Bindungszustand beteiligt sein (vgl. Kap. 7).

Tab. 4. Li_2Si_7 ; ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Bindungswinkel (rechts unten); Standardabweichungen in Klammern für 298 K

S11 - S12 236.8(1)	S17 - S16 236.4(1)	L14 - S12 269.9(5)	L19 - S13 270.8(5)
- S15 237.1(1)	- L13 269.9(5)	- S15 270.2(5)	- S18 273.0(5)
- L11 259.2(5)	- L13 269.9(5)	- S13 273.0(4)	- S17 279.2(5)
- L11 262.1(5)	- L18 278.3(5)	- S14 278.2(4)	- S16 284.2(5)
- L112 265.2(4)	- L18 278.3(5)	- S15 282.2(4)	- S17 284.7(5)
- L15 268.2(5)	- L18 278.3(6)	- L111 271.8(7)	- L19 247.3(10)
- L15 270.0(5)	- L18 278.3(6)	- L16 280.9(6)	- L18 259.1(7)
- L113 287.9(4)	- L19 279.2(5)	- L12 287.2(6)	- L110 266.3(7)
- L16 290.3(5)	- L19 279.2(5)	- L110 289.2(7)	- L17 289.9(8)
- L16 294.2(5)	- L19 284.7(5)	- L14 287.6(9)	- L13 290.2(7)
	- L19 284.7(5)	- L111 309.8(7)	- L13 294.5(7)
		- L15 317.9(7)	
		- L13 323.4(7)	
S12 - S11 236.8(1)	S18 - S16 238.1(1)	L15 - S11 268.2(5)	L110 - S13 263.2(5)
- S13 238.0(1)	- L11 269.8(5)	- S15 270.0(5)	- S15 270.3(5)
- L12 268.9(4)	- L11 269.8(5)	- S11 270.0(5)	- S18 274.0(5)
- L14 269.9(5)	- L19 273.0(5)	- S19 277.3(5)	- S16 307.6(5)
- L15 281.6(5)	- L19 273.0(5)	- S15 280.3(5)	- L11 261.3(7)
- L12 283.6(5)	- L110 274.0(5)	- S12 281.6(5)	- L19 266.3(7)
- L16 283.9(5)	- L110 274.0(5)	- L111 262.6(7)	- L17 283.8(8)
- L11 289.1(5)	- L17 278.1(6)	- L112 278.1(9)	- L14 289.2(7)
- L17 292.3(7)	- L17 278.1(6)	- L16 282.0(7)	- L12 297.0(7)
- L110 307.6(5)	- L113 281.9(7)	- L113 290.9(7)	- L111 302.2(9)
- L16 309.0(5)		- L11 292.0(7)	- L12 312.3(7)
		- L17 314.1(8)	
		- L14 317.9(7)	
S13 - S14 235.6(1)	S19 - S16 239.3(1)	L16 - S12 283.9(5)	L111 - S14 266.1(6)
- S12 238.0(1)	- L113 264.4(7)	- S15 284.6(5)	- S19 267.1(6)
- L12 262.2(5)	- L111 267.1(6)	- S13 289.0(5)	- S15 269.4(6)
- L110 263.2(5)	- L111 267.1(6)	- S11 290.3(5)	- L18 255.3(8)
- L13 269.1(5)	- L17 267.4(6)	- S14 293.3(5)	- L14 271.8(7)
- L19 270.8(5)	- L17 267.4(6)	- S11 294.2(5)	- L110 302.2(9)
- L14 273.0(4)	- L18 273.0(5)	- S12 294.2(5)	- L14 309.8(7)
- L13 283.1(5)	- L18 273.0(5)	- S14 297.9(5)	- L17 318.2(9)
- L16 289.0(5)	- L15 277.3(5)	- S13 299.5(5)	- L13 323.3(7)
- L16 299.5(5)	- L112 299.2(10)	- S15 305.9(5)	
		- S12 309.0(5)	L112 - S11 265.2(4)
		- L14 280.9(6)	- S11 265.2(4)
		- L15 282.0(7)	- S19 299.2(10)
		- L12 282.1(6)	- L15 278.1(9)
		- L13 286.9(7)	- L15 278.1(9)
		- L11 291.3(7)	- L113 291.3(11)
			- L11 294.7(11)
		L17 - S19 267.4(6)	- L11 294.7(11)
		- S18 278.1(6)	- L12 294.7(11)
		- S12 292.3(7)	- L17 313.3(10)
		- L18 279.7(8)	- L17 313.3(10)
		- L110 283.8(8)	
		- L19 289.9(8)	L113 - S19 264.4(7)
		- L12 292.1(8)	- S18 281.9(7)
		- L17 306.3(13)	- S11 287.9(4)
		- L112 313.3(10)	- S11 287.9(4)
		- L15 314.1(8)	- S16 288.8(7)
		- L111 318.2(9)	- L11 284.8(8)
			- L11 284.8(8)
			- L15 290.9(7)
		L18 - S14 270.5(6)	- L15 290.9(7)
		- S19 273.0(5)	
		- S17 278.3(5)	
		- S17 278.3(6)	
		- S16 292.9(6)	
		- L18 240.0(11)	
		- L111 255.3(8)	S12 - S11 - S15 109.63(4)
		- L19 259.1(7)	S11 - S12 - S13 105.92(3)
		- L17 279.7(8)	S14 - S13 - S12 109.22(4)
		- L13 290.0(7)	S13 - S14 - S15 108.00(4)
		- L13 294.5(7)	S15 - S15 - S11 107.09(3)
			S17 - S16 - S18 119.92(5)
			S17 - - - S19 117.06(5)
			S18 - - - S19 123.02(5)
S16 - S17 236.4(1)	L13 - S14 264.6(5)		
- S18 238.1(1)	- S13 269.1(5)		
- S19 239.3(1)	- S17 269.9(5)		
- L111 281.1(6)	- S14 281.7(5)		
- L111 281.1(6)	- S13 283.1(5)		
- L19 284.2(5)	- L16 286.9(7)		
- L19 284.2(5)	- L18 290.0(7)		
- L113 288.8(7)	- L19 290.2(7)		
- L18 292.9(6)	- L19 294.5(7)		
- L18 292.9(6)	- L11 323.3(7)		
	- L14 323.4(7)		

Die Interpretation der sehr unterschiedlichen Li-Koordinationen ist erheblich schwieriger, weil die Abstände Li-Si und Li-Li den ganzen Bereich zwischen bindenden und nichtbindenden Kontakten überdecken. Man weiß auch, daß kleine Abstände zwischen Atomen der Mehrheitskomponente einer Verbindung durch-

aus nicht ungewöhnlich sind (vgl. Li₂O¹³) bzw. Li₃N¹⁴). Die meisten der Kationen (Li1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 13) sind von vier bzw. fünf Si-Atomen mit ähnlichen mittleren Abständen $270 \text{ pm} \leq \bar{d}(\text{Li}-\text{Si}) \leq 280 \text{ pm}$ umgeben. Li6 wird dagegen sandwichartig von zwei Si₅-Ringen eingefasst und erhält dadurch eine pentagonal prismatische Koordination durch 10 Si-Atome. Der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{Li}-\text{Si}) = 294.8 \text{ pm}$ ist entsprechend groß. Li7 und Li12 sind dagegen von nur drei nahe benachbarten Si-Atomen koordiniert. Solche lokal scheinbar unvorteilhaften Koordinationsverhältnisse können für die Ausbildung der Gesamtstruktur jedoch notwendig und günstig sein. Li7 und Li12 sowie auch diejenigen Lithiumatome, welche nicht durch konvexe Si_n-Polyeder koordiniert werden (Li10, Li11), weisen Temperaturbewegungen auf, die als Anzeichen für deren schwächere lokale Fixierung durch die Si-Nachbarn gewertet werden können. Eine temperaturabhängige Analyse könnte Aufschluß darüber geben, ob nicht gerade diese Atome für die gute Li⁺-Ionenleitung bei höheren Temperaturen verantwortlich werden. Li8 und Li9 besitzen auffällig kleine (Li-Li)-Abstände: $d(\text{Li8}-\text{Li8}) = 240 \text{ pm}$ bzw. $d(\text{Li9}-\text{Li9}) = 247 \text{ pm}$ und auch die weiteren Abstände $d(\text{Li8}-\text{Li9}) = 259 \text{ pm}$ und $d(\text{Li8}-\text{Li11}) = 255 \text{ pm}$ sind recht kurz, gemessen an den Abständen kovalenter Einfachbindungen (246 pm). Beide Li-Atome sind andererseits aber auch vollständig von vier bzw. fünf Si-Atomen umgeben, und die mittleren Abstände $d(\text{Li}-\text{Si}) = 278.5$ bzw. 278.3 pm sind nicht größer als für Li-Atome, die eindeutig nur an Si gebunden sind. Man kann also aus den kurzen Abständen nicht ohne weiteres Hinweise auf Bindungen zwischen diesen Li-Atomen ableiten (vgl. Kap. 7).

6.4. Aufteilung in 1D-Partialstrukturen

Einen wesentlichen Schritt zum Verständnis der elektronischen Struktur von Li₁₂Si₇ erbringt die Aufteilung in die eindimensional unendlichen Teilstrukturen $\frac{1}{\infty}[\text{Li}_2\text{Si}_4]$ und $\frac{1}{\infty}[\text{Li}_6\text{Si}_5]$. Beide erstrecken sich in Richtung [100], und sie sind beide bezüglich ihrer Si-Atome deutlich voneinander getrennt (Abb. 1, oben). Schwierigkeiten macht allerdings die Zuordnung der Li-Atome. Analysen, die nur die Kenntnis der interatomaren Abstände berücksichtigen (ECON¹⁵, partielle Madelungfaktoren, Bindungsordnungssummen¹⁶) etc.) lassen keinerlei eindeutige Aufteilung zu. Die entscheidende Unterstützung unserer Vermutung, daß der Si₅-Cluster als Si₅⁶⁻ ein aromatisches System vom Cyclopentadienyl-Typ darstellt und deshalb die Teilstruktur $\frac{1}{\infty}[\text{Li}_6\text{Si}_5]$ als Polydeckerkomplex beschrieben werden kann, lieferte die Synthese der neuen ternären Verbindung Li₈MgSi₆¹⁸. Diese enthält nämlich fast übereinstimmende zentrale $\frac{1}{\infty}[\text{LiSi}_5]$ -Säulen, die, als $[\text{LiSi}_5]^{5-}$ bzw. als Li₃[LiSi₅] klassifiziert, zwanglos zum Verständnis von Struktur und Eigenschaften der Verbindung mit der Formulierung als (Li⁺)₈Mg²⁺[Si₅⁶⁻][Si⁴⁻] führen¹⁷. In beiden Verbindungen sind die Si₅-Ringe planar, und alle bisher bekannten endlichen Anordnungen dieser Art sind Polydecker-Sandwichkomplexe aromatischer Ringsysteme. Berücksichtigt man dann die topologische Anordnung der Si-Si-Bindungen bei der Analyse der Koordinationen zwischen Li und Si, so erweisen sich nicht alle kürzeren Li-Si-Kontakte bezüglich elektronischer Wechselwirkungen als geometrisch günstig gelegene. Solche strukturchemischen Über-

legungen führen schließlich zu einer Aufteilung der Struktur, die im Nachhinein sogar rein geometrisch sehr befriedigend erscheint (Abb. 1, oben), ihre stärkste Unterstützung aber durch die quantitative Analyse der elektronischen Strukturen der Partialstrukturen erfährt.

7. Elektronische Struktur

$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ist ein diamagnetischer Halbleiter (vgl. Kap. 3), besitzt also die typischen physikalischen Eigenschaften einer Zintl-Phase im Sinne einer klassisch-chemischen Valenzverbindung. Die Kristallstruktur und vor allem die hier enthaltenen Si_n -Cluster können jedoch nicht mit den üblichen Elektronenregeln¹⁹⁻²¹⁾ in einfacher Weise erklärt werden, wenn man die Si-Si-Bindungen als Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen beschreibt. Die Verteilung der 24 Valenzelektronen der Lithiumatome in $\text{Li}_{24}[\text{Si}_4][\text{Si}_5]_2$ kann man auf unterschiedliche Weise vornehmen:

	Ladungsverteilung			Elektronenanzahl		
	A 24 Li	B [Si ₄]	C 2 [Si ₅]	A 24	B 16	C 2 × 20
(1)	(Li ⁺) ₂₄	[Si ₄] ⁴⁻	2 [Si ₅] ¹⁰⁻	0	20	2 × 30
(2)	(Li ⁺) ₂₄	[Si ₄] ⁶⁻	2 [Si ₅] ⁹⁻	0	22	2 × 29
(3)	(Li ⁺) ₂₄	[Si ₄] ⁸⁻	2 [Si ₅] ⁸⁻	0	24	2 × 28
(4)	(Li ⁺) ₂₄	[Si ₄] ¹⁰⁻	2 [Si ₅] ⁷⁻	0	26	2 × 27
(5)	(Li ⁺) ₂₄	[Si ₄] ¹²⁻	2 [Si ₅] ⁶⁻	0	28	2 × 26

Die Verteilungen (2) und (4) können wegen der zu erwartenden paramagnetischen Einheiten Si_3^{9-} bzw. Si_5^{7-} verworfen werden. Auch entsprechende Li-kordinierte oligomere Si_5 -Einheiten weisen nach quantenmechanischen Rechnungen paramagnetische Elektronenkonfigurationen auf. Für (1) kann der Si_5 -Ring glatt mit σ -Einfachbindungen erklärt werden. Zahlreiche Verbindungen belegen jedoch, daß man für vieratomige 20e-Systeme tetraedrische Konfiguration zu erwarten hat (Y_4^{4-} in MY mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{Y} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; sowie Ba_2Si_4). Der Vorschlag (3) liefert ein elektronisch und geometrisch befriedigendes Resultat für die Si_4 -Gruppe, nämlich ein CO_3^{2-} -Analogon. Die wegen der Y-Aromatizität erwartete Bindungsverkürzung wird zwar nicht beobachtet, könnte aber durch Kristallfeldeffekte kompensiert sein. Allerdings wäre auch hier der planare Si_5 -Ring wegen eines halb besetzten zweifach entarteten HOMO's paramagnetisch. Die Verteilung (5) liefert schließlich für den Ring ein aromatisches 6π -System analog zum Cyclopentadienyl-Anion $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$. Die Einheit $[\text{Si}_4]^{12-}$ wäre dann aber isoelektronisch mit vier Halogenatomen (z. B. 2Cl_2 bzw. IF_3), für die man sicherlich nicht die Konfiguration des Si_4 -Sterns erwarten würde.

Nach unserer ersten Publikation⁴⁾ haben *Liebman* und *Vincent*²²⁾ unter der Annahme von $[\text{Si}_5]^{6-}$ und $[\text{Si}_4]^{2-}$ die Ladungsverteilung $(\text{Li}^+)_9(\text{Li}^+)_5[\text{Si}_4]^{2-}([\text{Si}_5]^{6-})_2$ abgeleitet. Gegen diesen Vorschlag spricht ganz wesentlich, daß die Struktur keine Li_n -Cluster enthält, welche die restlichen 10 Valenzelektronen pro $\text{Li}_{24}(\text{Si}_5)_2\text{Si}_4$ aufnehmen können. Andererseits stimmt die Zuordnung der Fünfringe als 26-Elektronensysteme $(\text{Si}_5)^{6-}$ durch diese Autoren mit unseren Bandstrukturechnun-

gen^{5,6)} vollständig überein. Die Betrachtung der planaren Si₅-Ringe in Li₁₂Si₇ als Analoga zum aromatischen Cyclopentadienylsystem liegt eigentlich auch nahe, und wir bekennen, daß uns seinerzeit⁴⁾ zur schriftlichen Fixierung dieser Aussage der Mut fehlte. Die eigentlichen Schwierigkeiten bereiten nämlich auch bei dieser akzeptablen Interpretation der Si₅-Ringe das Verständnis der Si₄-Sterne. Unsere quantenmechanischen Rechnungen^{5,6)} an Li₁₂Si₇ und verwandten Verbindungen unterstützen jetzt aber eindeutig die Annahme, daß Mehrzentren- und Mehrfachbindungen auch bei den Elementen der höheren Perioden auftreten. Daß diese inzwischen „normal“ sind, wird auch durch die stetig steigende Zahl von Molekülen und Komplexen mit solchen Mehrfachbindungen belegt^{23–26)}.

Die Si₄-Sterne bilden mit den verbleibenden 12 Li-Atomen 28-Elektronensysteme [Li₁₂Si₄]. Der zentrale Cluster (Si₄)¹²⁻ ist also tatsächlich isoelektronisch mit zwei Halogenmolekülen (z. B. 2Cl₂) oder mit IF₃ und Analoga. Die quantenmechanische Behandlung des Problems liefert in faszinierender Weise einen sinnvollen Zusammenhang zwischen Struktur und Elektronenstruktur der Li₁₂Si₄-Einheit und gibt auch Hinweise darauf, wie die Elektronenabzählregeln in solchen Grenzfällen zu erweitern sind.

Geht man von der Analogie zum 24e-System des CO₃²⁻ mit drei σ -Bindungen und einer delokalisierten π -Bindung aus, so sind durch die vier zusätzlichen Elektronen zwei weitere Zustände zu besetzen, die im isolierten Cluster [Si₄]¹²⁻ antibindende Eigenschaften hätten. Diese beiden Zustände vom Typ σ^* und π^* besitzen in der Einheit Li₁₂Si₄ zwar ebenfalls noch antibindenden Charakter bezüglich der Si–Si-Bindungen, jedoch ist dieser gegenüber dem reinen Si₄-Fragment schon deutlich abgeschwächt. Beide Zustände sind nämlich an stark bindenden Dreizentren-Wechselwirkungen Si–Li–Si beteiligt, die für die Stabilisierung des Clusters Li₁₂Si₄ letztlich verantwortlich sind. Die D_{3h}-Symmetrie der Si₄-Gruppe wird durch die Umhüllung mit Li-Atomen nachhaltig gebrochen, da α - und π -artige Wechselwirkungen nicht der Symmetrie D_{3h} entsprechen. Mithin geht auch der direkte Bezug zu CO₃²⁻ verloren.

Die quantenmechanische Analyse mit Hilfe von lokalisierten Orbitalen weist für den höchsten besetzten Zustand dominierende Li-Anteile aus²⁷⁾. Es handelt sich hier um ein Käfigorbital, das durch den zentralen Si₄-Cluster stabilisiert wird, und für welches dessen planare Geometrie wichtig ist. Dieses Käfigorbital ist über alle Li-Atome delokalisiert und hüllt praktisch kugelförmig den Si₄-Cluster ein. Es hat darüber hinaus schwache antibindende Beiträge für die Si–Si-Bindungen. Da weiterhin der zweithöchste besetzte Zustand einen merklichen σ^* -Charakter für die Atompaaire Si–Si aufweist, liegen also in voller Übereinstimmung mit den Bindungsabständen Si–Si-Einfachbindungen vor. Die planare Geometrie der Partialstruktur Li₁₂Si₄ in Li₁₂Si₇ ist also nicht auf π -Bindungen im Si₄-Stern, sondern auf die überraschenden Wechselwirkungen Li–Si zurückzuführen, welche schließlich die Ausbildung eines Käfigorbitals ermöglichen.

Die Elektronenverteilung in Li₁₂Si₇ kann auch mit einfachen formalen Ladungen dargestellt werden als [(Li⁺)₆(Si₅⁹⁻)]₂[(Li⁺)₁₂(Si₄¹²⁻)]. Die formalen Ladungen dienen – und das muß betont werden – lediglich zur korrekten Abzählung der besetzten elektronischen Zustände des jeweiligen zentralen Clusters. Andererseits sei

aber auch hier nochmals darauf hingewiesen, daß die quantitative Analyse der elektronischen Struktur^{4,5)} in überzeugender Weise selbst diese simpel abgezählten formalen Ladungen im richtigen Verhältnis wiedergibt, im Detail lediglich reduziert um einen Skalenfaktor.

8. Experimentelle Valenzelektronendichte

Die eingehende Analyse der Messung bei 140 K ergab, daß trotz zahlreicher Korrekturen (Zeit, Extinktion, Absorption) keine hinreichend gute Deformationsdichten erhalten werden konnten. Neben nichtkontinuierlichen Schwankungen bei der Messung (ca. 7 Wochen) sind offenbar aber auch schwierig korrigierbare Extinktionseffekte und Umweganregungen dafür verantwortlich. Darüber hinaus handelt es sich bei $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ um eine recht komplexe Struktur, für die zunächst einmal 195 Parameter genau bestimmt werden müssen. Eine dezidierte Deutung der Bindungsverhältnisse ist daher mit den vorliegenden Deformationsdichtekarten nicht möglich. Trotzdem schien uns die Erörterung der dreidimensionalen Valenzdichteverteilung in Hinblick auf die jetzt vorliegende Kenntnis der Bindungsverhältnisse interessant. In Abb. 3 sind die entsprechenden Dichten für die Teilstrukturen Li_6Si_5 (rechts) und $\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ (links) dargestellt. In beiden Fällen werden die Si_n -Cluster weitläufig auch oberhalb und unterhalb der Clusterebenen von Flächen gleicher Dichte (grün) umhüllt. Für $\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ (Abb. 3, links) erscheint diese relativ stärker ausgedehnt als für Li_6Si_5 . Das eingeschlossene Volumen pro Si erscheint in der Tat größer zu sein, ein Hinweis auf den relativen Elektronenreichtum dieser Einheit und auch auf das Käfigorbital: Die Dichtekonturen konzentrieren sich gerade nicht in Richtung einzelner Li-Atome.

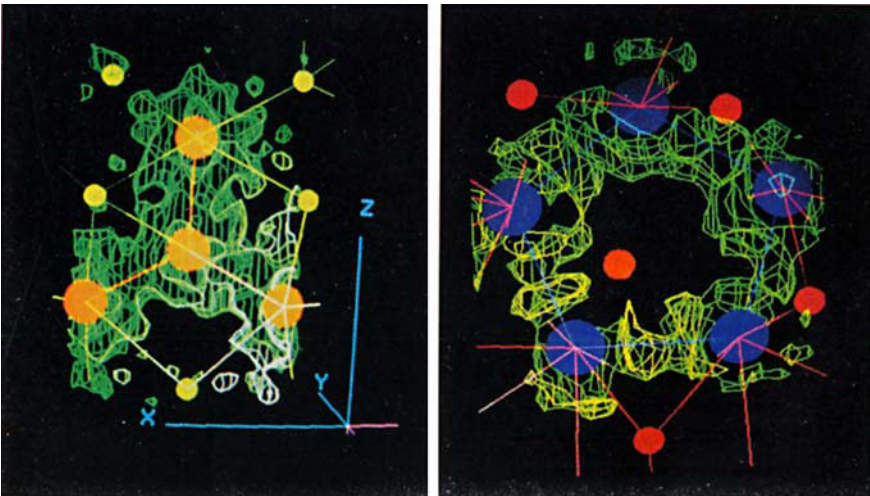


Abb. 3. Dreidimensionale Darstellung der Valenzelektronendichten in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Links: Partialstruktur $\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ mit einhüllender Valenzdichtefläche (grüne Kontur = $0.13 e/\text{\AA}^3$; Si = orange; Li = gelb). Rechts: Partialstruktur Li_6Si_5 mit einhüllender Valenzdichtefläche (grüne Kontur = $0.13 e/\text{\AA}^3$; Si = blau; Li = rot)

Es ist erstaunlich, daß bei einer Verbindung wie Li₁₂Si₇, die nach dem üblichen Verständnis die Grenzen des Zintlischen Konzeptes berührt, die *Tendenz des Konzeptes, nämlich die Ladungsübertragung* auf den elektronegativeren Partner, so deutlich zum Ausdruck kommt. Darüber hinaus weist die beträchtliche Elektrodendichte ober- und unterhalb der Clusterebenen auf erhebliche π -Bindungsanteile im Li₆Si₅-Teil hin.

Wir danken Herrn Dr. *W. Bauhofer* für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, Herrn Dr. *R. Ramirez* für die quantenmechanischen Rechnungen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Darstellung von Li₁₂Si₇: Unter Argon werden 1.45 g Lithium und 2.8 g Silicium (4NLi, 6NSi, Merck) in eine sorgfältig ausgeheizte Tantalampulle (15 cm × 1.5 cm) gebracht. Diese wird im Lichtbogen verschweißt, in einem mit Argon gefüllten Quarzrohr innerhalb von 3–6 h auf 1200 K erhitzt und dann im Verlauf von 48 h auf Raumtemp. abgekühlt. Ausb. ca. 4 g Li₁₂Si₇, Schmp. 870 K.

- ¹⁾ H. G. v. Schnering, R. Nesper, K. F. Tebbe und J. Curda, *Z. Metallkde.* **71**, 357 (1980).
- ²⁾ H. G. v. Schnering, *Nova Acta Leopold.* **59**, 165, Neue Folge Nr. 264 (1985).
- ³⁾ H. Axel, H. Schäfer und A. Weiss, *Z. Naturforsch., Teil B* **20**, 1302 (1965).
- ⁴⁾ H. G. v. Schnering, R. Nesper, J. Curda und K. F. Tebbe, *Angew. Chem.* **92**, 1070 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1033 (1980).
- ⁵⁾ M. C. Böhm, R. Ramirez, R. Nesper und H. G. v. Schnering, *Phys. Rev. B* **30**, 4870 (1984).
- ⁶⁾ M. C. Böhm, R. Ramirez, R. Nesper und H. G. v. Schnering, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 465 (1985).
- ⁷⁾ R. N. Seefurth und R. A. Sharma, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1101 (1980); B. A. Bonkamp, G. C. Lesh und R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 725 (1981); R. Nesper und J. Curda, unveröffentlichte Ergebnisse (1981).
- ⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52143, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ⁹⁾ A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 11 (1970).
- ¹⁰⁾ G. Sheldrick, Program System SHELX-76, 1976, Universität Göttingen.
- ¹¹⁾ P. Main, J. P. Declercy, G. Germain und M. M. Woolfson, MULTAN 80, 1980, University of York.
- ¹²⁾ R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.* **3**, 603 (1949).
- ¹³⁾ J. M. Bijvoet und A. Karssen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **43**, 680 (1924).
- ¹⁴⁾ E. Zintl und G. Brauer, *Z. Elektrochem.* **41**, 102 (1935).
- ¹⁵⁾ R. Hoppe, *Angew. Chem.* **82**, 7 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 25 (1970).
- ¹⁶⁾ L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- ¹⁷⁾ R. Nesper, J. Curda und H. G. v. Schnering, *J. Solid State Chem.* **61**, 199 (1986).
- ¹⁸⁾ R. Ramirez, R. Nesper, H. G. v. Schnering und M. C. Böhm, *Chem. Phys.* **95**, 17 (1985).
- ¹⁹⁾ E. Zintl, *Angew. Chem.* **52**, 1 (1939).
- ²⁰⁾ W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1958**, 329; W. Klemm, *Festkörperprobleme*, Vol. III, Vieweg, Braunschweig 1963.

- ²¹⁾ E. Mooser und W. B. Pearson, *Phys. Rev.* **101**, 1608 (1956).
- ²²⁾ J. F. Liebman und K. S. Vincent, *Angew. Chem.* **94**, 649 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1424; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 632 (1982).
- ²³⁾ N. Wiberg, G. Wegner und G. Müller, *Angew. Chem.* **97**, 220 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 229 (1985).
- ²⁴⁾ A. A. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando und T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7751 (1983).
- ²⁵⁾ A. A. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman und M. Pakulski, *Angew. Chem.* **95**, 1019 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 978 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1493.
- ²⁶⁾ H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato und Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 781.
- ²⁷⁾ R. Ramirez, R. Nesper, H. G. v. Schnering und M. C. Böhm, *J. Phys. Chem. Solids*, zur Publikation eingereicht.

[148/86]