

Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀, die erste *Zintl*-Phase mit einer Si₃-Kette

Reinhard Nesper* und **Steffen Wengert**

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Schweiz

Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀, the First *Zintl*-Phase with a Si₃ Chain

Summary. The investigation of the quaternary systems *EA*/Mg/Li/Si (*EA* = Ca, Sr, Ba) led to a new *Zintl* compound Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀ with an interesting allylic Si₃ unit. The electronic configuration was analyzed with the help of quantum chemical calculations.

Keywords. Crystal structures; Silicon; *Zintl* phase; Silicon chain, Electron localization friction..

Einleitung

In der letzten Decade sind zahlreiche Untersuchungen zu ternären Siliciden in den Systemen *EA*/Mg/Si (*EA* = Ca, Sr, Ba) durchgeführt worden, bei denen eine große Menge neuer stöchiometrisch gut definierter *Zintl*-Phasen mit zum Teil neuartigen oligomeren Anionen des Siliciums gefunden wurde [1–7]. Mit der zunehmenden Zahl unterschiedlicher Siliciumeinheiten in den neuen binären und ternären Alkali- und Erdalkalimetallsiliciden wurden mehr und mehr *Zintl*-Anionen charakterisiert, die jedoch alle wie auch die entsprechenden Phasen der Homologen von Silicium eine gerade Zahl von Si-Atomen enthalten. Vielfach sind deren Bindungsverhältnisse nicht mehr zufriedenstellend im Rahmen der einfachen oder auch erweiterten (8-*N*)-Regel zu verstehen; zugleich tritt oft ein Verlust der für *Zintl*-Phasen charakteristischen Halbleitereigenschaft auf. Zahlreiche bisher durchgeführte theoretische Untersuchungen haben gezeigt, daß die in Betracht zu ziehenden elektronischen Zustände trotz allem im wesentlichen Siliciumcharakter besitzen und dass es in der Regel für das Verständnis nicht notwendig ist, kationische Zustände mit einzubeziehen. Aufgrund dieser Erkenntnisse war zu vermuten, daß die in Frage kommenden Verbindungen in gewissen Grenzen eine elektronische Phasenbreite aufweisen. Die Strukturen sollten demnach gegenüber kleinen Veränderungen der Valenzelektronenzahl pro Formeleinheit stabil sein.

Die ternären Systeme *EA*/Mg/Si (*EA* = Ca, Sr, Ba) schienen für eine experimentelle Untersuchung einer solchen elektronischen Phasenbreite prädestiniert, da

* Corresponding author

sich hier die Möglichkeit bot, durch eine Dotierung mit Lithium die Valenzelektronenzahl zu verändern. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen jedoch, daß die Phasen weitaus empfindlicher auf eine Lithiumdotierung reagieren als erwartet und mit dem Li/Mg-Verhältnis ein zusätzlicher Parameter erhalten wird, der die strukturelle Bandbreite der ternären Systeme nochmals in interessanter Weise erweitert [3]. Im Rahmen der Untersuchungen im System Sr/Mg/Li/Si haben wir eine neue Phase $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}$ gefunden, die das erste ungeradzahlige Zintl-Anion des Siliciums enthält.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur von $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}$ konnte mit Hilfe einer Röntgenstrukturbestimmung am Einkristall ermittelt werden [8]. Abbildung 1 zeigt eine

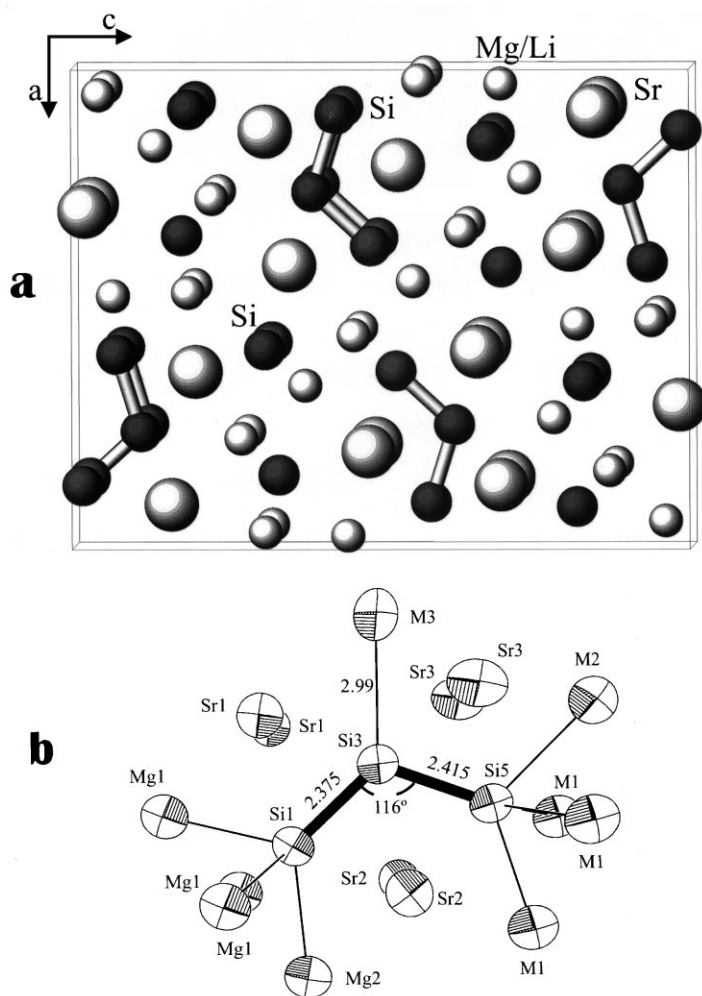


Abb. 1. a) Perspektivische Darstellung der Struktur von $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}$; b) Koordination der Silicium-Dreierkette in $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}$

perspektivische Darstellung der Struktur, die wie bei vielen neuen *Zintl*-Phasen einen neuen Strukturtyp definiert. Sie weist neben isolierten Siliciumatomen Si-Dreierketten auf. Sowohl diese Siliciumbaueinheit als auch ganz allgemein ungeradzahlige E_n -Cluster waren bislang im Bereich der *Zintl*-Phasen der vierten Hauptgruppe nicht bekannt. Bei den Pnictiden kennt man die zu Cl₂O isostere Dreierkette in Form von P₃⁵⁻ [9] oder As₃⁵⁻ [10] schon seit längerem.

Die Dreierkette kann als einfacher Grundbaustein allgemeiner Ketten (1b)X{(2b)X}_n(1b)X aus Hauptgruppenelementen X mit $6n + 14$ Valenzelektronen verstanden werden. Dabei können durch unterschiedliche Verknüpfungen Ketten realisiert werden, deren Grenzformen die *cis-trans*- bzw. die *all-trans*-Ketten sind. Eine Verknüpfung in *all-cis*-Konformation führt je nach Bindungswinkel zu Ringen verschiedener Größe.

Die Si-Dreierketten schließen einen Winkel von 116° ein und besitzen zwei unterschiedliche Si–Si Bindungslängen von 2.38 und 2.42 Å. Dies deutet auf einen partiellen Doppelbindungscharakter in Richtung einer siliciumanalogen Allyleinheit hin. Hierfür spricht auch die Elektronenbilanz der Verbindung. Führt man einen formalen Ladungsübertrag auf das Siliciumteilgerüst durch, so erhält man Si₂₀^{61.8-}. Unter Berücksichtigung einer Ladung von $q = -4$ für die isolierten Siliciumatome verbleiben somit nach Si₂₀^{61.8-} = (Si⁴⁻)₈(Si₃^{7.45-})₄ noch 7.45 negative Ladungen auf der Dreierkette. Für eine einfach gebundene zu Cl₂O bzw. P₃⁵⁻ isostere Dreierkette wäre hingegen eine formale Ladung von $q = -8$ zu erwarten. Interessanterweise würde diese Ladung gerade dann realisiert, wenn alle mischbesetzten Mg/Li-Lagen ausschließlich mit Magnesiumatomen besetzt wären; eine entsprechende Verbindung wurde bisher jedoch nicht beobachtet.

Die endständigen Siliciumatome sind durch Magnesiumzentren koordiniert, welche zusammen mit der quadratisch-planaren Anordnung der Strontiumatome um die Si–Si Bindungsmitten in typischer Weise ein quadratisches Antiprisma bilden (vgl. Abb. 1b). Das zentrale Si₃-Atom weist eine trigonal-prismatische Koordination durch Strontium auf, wie sie in ähnlichen *Zintl*-Phasen stets durch die größeren Kationen ausgebildet wird. Damit hat auch dieses ungewöhnliche kurze Kettenglied bezüglich der Kationenumgebung alle typischen Merkmale, die bereits in längeren Ketten gefunden wurden.

Die Si₃-Kette läßt sich formal durch eine mischbesetzte Li/Mg-Lage im Abstand von 2.9 Å zu der aus Ba₅Mg₁₈Si₁₃ [11] bekannten trigonal planaren Vierereinheit, hier jedoch in verzerrter Form, ergänzen. Neben der Dreierkette existieren zwei isolierte Siliciumlagen. Die Si₄-Position ist näherungsweise von einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma aus Sr- und Mg-Atomen umgeben. Die Si₂-Lage weist eine ähnliche Koordination auf, die jedoch weit mehr verzerrt ist und eher an ein dreifach überkapptes trigonales Prisma erinnert.

Auf Basis der EHMO-Methode [12] wurden quantenchemische Bandstrukturrechnungen an Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀ durchgeführt. Ausgehend von der experimentellen Valenzelektronenzahl von 141.8e⁻/Formeleinheit erwies sich die erhaltene Bandstruktur (unter Verwendung der Standardparameter für Strontium, Magnesium, Lithium und Silicium [13]) als unabhängig von der jeweiligen Besetzung der M-Lage (Magnesium oder Lithium). Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀ sollte demnach eine metallische Leitfähigkeit aufweisen (vgl. Abb. 2), die sich weitgehend im Rahmen der Zustände des Siliciumteilgerüsts verstehen läßt.

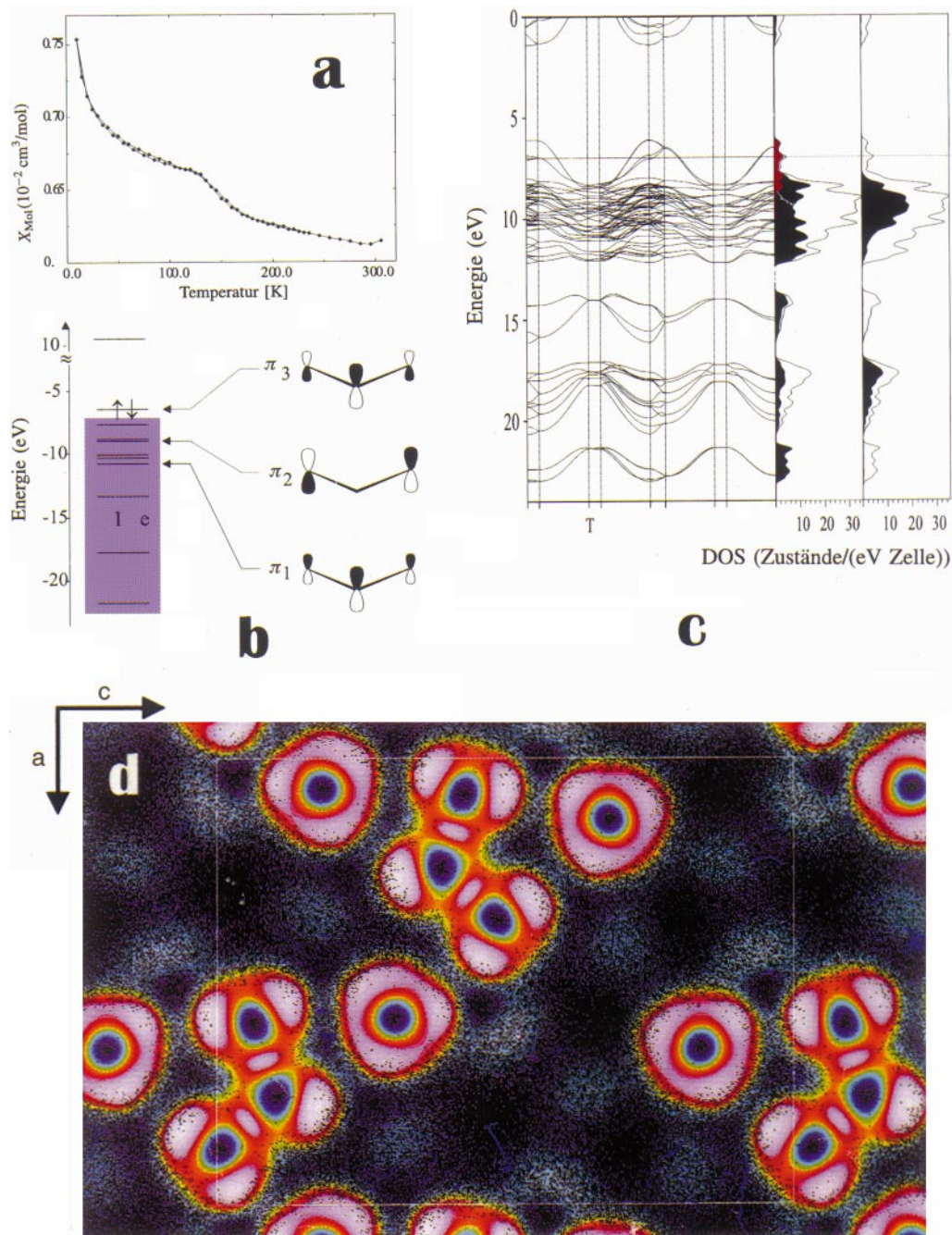


Abb. 2. a) Temperaturabhängige Messungen der Molsuszeptibilität von $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}$; b) MO-Diagramm der Si_3 -Kette aus $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}$; c) EHMO-Bandstruktur und elektronische Zustandsdichte von $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}$ mit entsprechenden Projektionen auf die Anteile des Silicium-Teilgerüsts; d) ELF-Verteilung in einer Ebene senkrecht zu $[010]$ durch die Struktur von $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}$

Eine detaillierte Analyse der EHMO-Bandstruktur zeigt, daß die oben vorgeschlagene formale Ladungsverteilung von Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀ = (Sr²⁺)₁₂(Mg²⁺)_{17.8}(Li⁺)_{2.2}(Si⁴⁻)₈(Si₃^{7.45-})₄ durchaus begründet ist. Alle von den isolierten Si⁴⁻-Einheiten herrührenden Zustände liegen deutlich unterhalb des *Fermi*-Niveaus, während im Bereich des *Fermi*-Niveaus hauptsächlich die π -Zustände der Si₃-Kette zum Tragen kommen.

Betrachtet man zunächst das MO-Diagramm dieser Kette, so entspräche einem einfach gebundenen System mit 20 Valenzelektronen (VE) die in Abb. 2a vorgeschlagene Besetzung; in einer allylischen 18 VE-Einheit wäre hingegen das 10. MO, ein antibindendes π -Orbital, unbesetzt. Es ist gerade dieses MO, das im Bereich des *Fermi*-Niveaus die Bandstruktur bestimmt, wie aus einer Projektion der DOS auf dieses Fragmentorbital ersichtlich ist (vgl. Abb. 2c, rot unterlegt). Die vier von diesem Fragmentorbital abgeleiteten Bänder (es existieren vier Si₃-Einheiten in der Elementarzelle) zeigen wie alle π -Bänder des Systems eine beträchtliche Dispersion von ca. 3 eV in [010]-Richtung ($Y \rightarrow \Gamma$, $X \rightarrow S$, $R \rightarrow U$, $Z \rightarrow T$), die, wie bereits an anderer Stelle gezeigt wurde, aus einer Wechselwirkung zwischen den in dieser Richtung ekliptisch gestapelten Si_n-Einheiten resultiert (vgl. Abb. 1a). Da diese Bänder nicht vollständig besetzt sind, entsteht, auf das MO-Bild übertragen, eine ungeradzahlige Besetzung des HOMO ($n = 1.45$), deren Verständnis im Rahmen der Bandstrukturvorstellungen keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

Daß eine lokale Interpretation mit isolierten Anionen in erster Näherung weiterhin ihre Berechtigung hat, belegt die auf der Basis der EHMO-Bandstruktur berechnete Elektronenlokalisierungsfunktion ELF [14]. Abbildung 2d zeigt diese für einen zweidimensionalen Schnitt senkrecht zu [010] durch die Struktur von Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀. Deutlich zeichnen sich in dieser Ebene die isolierten Si-Atome und Si₃-Fragmente mit Bindungs- und n -Elektronenpaaren durch Bereiche hoher Lokalisierung (orange bis weiße Bereiche) ab.

Experimentelles

Die Darstellung von Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀ erfolgt in Niobampullen bei 1350 K aus den Elementen (Aufheizrate 150 K/h, Haltezeit 4 h, Abkühlrate 50 K/h). Man erhält hierbei ein röntgenographisch phasenreines Produkt. Es handelt sich bei Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀ um ein sprödes, silbrig glänzendes Material, das mit Luft langsam und mit Wasser unter heftiger Gasentwicklung reagiert. Gemäß DTA-Untersuchungen schmilzt Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀ kongruent bei ca. 1150 K.

Die Einkristalluntersuchung erfolgte auf einem mit Flächendetektor ausgestatteten Diffraktometer (IPDS, Fa. STOE) an einem 0.1 × 0.2 × 0.2 mm großen Einkristallbruchstück [8]. Die an Proben von Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀ durchgeführten temperaturabhängigen magnetischen Messungen (vgl. Abb. 2b) zeigen bei Raumtemperatur eine paramagnetische Molsuszeptibilität von $\chi_{\text{mol}} = 6.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Messung bei $H = 1000 \text{ Oe}$) und stehen somit im Einklang mit einem erwarteten metallischen Verhalten. Weitgehend unklar ist das beobachtete Temperaturverhalten. Man findet bei abnehmender Temperatur eine leichte Zunahme der Molsuszeptibilität mit einer Stufe bei ca. 140 K. Inwieweit diese Abweichungen vom typischen Verhalten eines *Pauli*-Paramagneten signifikant sind, kann beim derzeitigen Kenntnisstand nicht entschieden werden. Es ist nicht auszuschließen, daß diese Effekte durch Verunreinigungen bedingt werden. Andererseits können auch intrinsische Effekte wie z.B. Ordnungsphänomene für dieses Verhalten verantwortlich sein. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, die noch nicht durchgeführt werden konnten, sollten bei 140 K ebenfalls eine

Anomalie aufweisen. Denkbar wäre z.B. eine mit einer Paarbildung verbundene *Peierls*-Verzerrung der eindimensional gestapelten Kettenstücke.

Dank

Diese Arbeit wurde vom *Schweizer Nationalfonds* durch das Projekt Nr. 2000-050675.97 und dem C⁴-Projekt der ETH Zürich gefördert.

Literatur

- [1] Nesper R, Currao A, Wengert S (1995) *Organosilicon Chemistry*, Vol 2. Verlag Chemie, Weinheim, p 469 ff
- [2] Currao A (1996) *Synthese, Struktur und Eigenschaften von Zintlphasen der Erdalkali- und Alkali-Erdalkalimetalle mit Silicium*. Dissertation, ETH Zürich
- [3] Wengert S (1997) *Experimentelle und theoretische Lösungsansätze zu grundlegenden Problemen in Zintlverbindungen*, Dissertation, ETH Zürich
- [4] Currao A, Curda J, Nesper R (1996) *Z Anorg Allg Chem* **622**: 85–94
- [5] Currao A, Wengert S, Nesper R, Curda J, Hillebrecht H (1996) *Z Anorg Allg Chem* **622**: 501
- [6] Currao A, Nesper R (1998) *Angew Chem* **110**: 843; Currao A, Nesper R (1998) *Angew Chem Int Ed Engl* **6**: 841
- [7] Nesper R, Currao A, Wengert S (1998) *Chem Eur J* (im Druck)
- [8] Vollmatrix-Least-Squares-Verfeinerung an F^2 [15]. Messung der Einkristallintensitäten: Image Plate Diffractometer (IPDS, Fa. STOE); Mo-K α -Strahlung. Sr₁₂Mg_{17.8}Li_{2.2}Si₂₀: Pnma; $a = 1435.2(3)$, $b = 446.40(10)$, $c = 1843.1(4)$ pm. Sr(1): 0.4139(1), $\frac{1}{4}$, 0.3453(1); Sr(2): 0.2059(1), $\frac{1}{4}$, 0.5217(1); Sr(3): 0.1359(1), $\frac{1}{4}$, 0.3065(1); Mg(1): 0.4479(2), $\frac{1}{4}$, 0.5450(1); Mg(2): 0.1655(2), $\frac{1}{4}$, 0.1297(1); M(1)(88% Mg, 12% Li): $-0.0219(2)$, $\frac{1}{4}$, 0.4388(1); M(2)(72% Mg, 28% Li): 0.0365(2), $\frac{1}{4}$, 0.6881(1); M(3)(88% Mg, 12% Li): 0.2321(2), $\frac{1}{4}$, 0.7265(2); Si(2): 0.3520(1), $\frac{1}{4}$, 0.1722(1); Si(3): 0.7470(1), $\frac{1}{4}$, 0.6118(1); Si(4): 0.4181(1), $\frac{1}{4}$, 0.6888(1); Si(5): 0.9080(1), $\frac{1}{4}$, 0.5735(1); $R_{\text{int}} = 0.10$, $R_1 = 0.03$, $wR_2 = 0.08$ (alle 1047 unabhängigen Reflexe). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung (zu den Kristallstrukturuntersuchungen) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter der Hinterlegungsnummer CSD-408937 angefordert werden
- [9] Lin J, Hönle W, von Schnering HG (1992) *J Alloys Compd* **178**: 455
- [10] Hartweg M (1987) PhD Thesis, Universität Stuttgart
- [11] Nesper R, Wengert S, Currao A, Zürcher F (1998) *Chem Eur J* (eingereicht 1998)
- [12] Häußermann U, Nesper R, Wengert S, Fässler TF (1993) Program MEHMACC: Modified Extended-Hückel Version Based on the QCPE Program EHMACC [16], ETH Zürich
- [13] Hückel-Parameter für Lithium, Magnesium, Strontium und Silicium: Sr: $H_{ii}(5s) = -6.62$, $\zeta(5s) = 1.21$, $H_{ii}(5p) = -3.92$, $\zeta(5p) = 1.21$; Li: $H_{ii}(2s) = -5.4$, $\zeta(2s) = 0.65$, $H_{ii}(2p) = -3.5$, $\zeta(2p) = 0.65$; Mg: $H_{ii}(3s) = -9.0$, $\zeta(3s) = 1.38$, $H_{ii}(3p) = -4.5$, $\zeta(3p) = 1.38$; Si: $H_{ii}(3s) = -17.3$, $\zeta(3s) = 1.10$, $H_{ii}(3p) = -9.2$, $\zeta(3p) = 1.10$
- [14] Savin A, Nesper R, Wengert S, Fässler TF (1997) *Angew Chem* **109**: 1892; (1997) *Angew Chem Int Ed Engl* **36**: 1808
- [15] Sheldrick GM, SHELXS, Göttingen 1985 und SHELXI-96, Göttingen 1996
- [16] Wangbo MH, Evain M, Hughbanks T, Kertesz M, Wijeyesekera S, Wilker C, Zheng C, Hoffmann R, Program EHMACC: Extended Hückel Molecular and Crystal Calculations

Received June 13, 1998. Accepted (revised) July 13, 1998