Die Kristallstruktur der Phase BaLi₂Si

H. AXEL, W. MÜLLER, HERBERT SCHÄFER und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **22 b**, 1081 [1967]; eingegangen am 14. Juni 1967)

Erhitzt man äquimolare Mengen von BaSi und Li₂Si im Eisentiegel kurzfristig auf etwa 1000 °C, so erhält man einen einheitlich erscheinenden, metallisch glänzenden Regulus, aus dessen Oberfläche säulenförmige Kristalle herausstehen. Gut ausgebildete Kristalle zeigen (010)-, (001)- und (011)-Flächen als Begrenzung.

Die Analyse (Tab. 1) zeigt, daß die Probe nicht die erwartete Zusammensetzung BaLi₂Si₂ hat, sondern aus weitgehend reinem BaLi₂Si besteht. Das überschüssige Silicium wird während der Reaktion vom Eisentiegel aufgenommen, wobei sich an der Gefäßwand Eisensilicide bilden. Das BaLi₂Si selbst ist eisenfrei. Die Strukturbestimmung bestätigt die gefundene Stöchiometrie.

	Gehalt in Gew.-% gefunden	BaLi ₂ Si berechnet für	BaLi ₂ Si ₂ berechnet für
Ba	75,8	76,6	66,3
Li	8,8	7,8	6,7
Si	15,4	15,6	27,0

Tab. 1. Analysendaten der Phase BaLi₂Si.

BaLi₂Si kristallisiert orthorhombisch mit den Achsen $a = 4,74 \pm 0,01$ Å, $b = 6,75 \pm 0,01$ Å, $c = 6,25 \pm 0,01$ Å. Mit der experimentellen Dichte von $2,95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ errechnen sich 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle; die röntgenographische Dichte beträgt $2,99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Weissenberg-Aufnahmen zeigen nur Auslöschungen in der $hk0$ -Ebene für $h+k=2n+1$; es kommen also die Raumgruppen

in Frage. Der allgemeine Verlauf der Intensitäten läßt sich mit den speziellen x - und y -Parametern der Lagen

Tris-trimethylgermanyl-bismutin

INGEBORG SCHUMANN-RUIDISCH und HANS BLASS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **22 b**, 1081—1082 [1967]; eingegangen am 21. Juni 1967)

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Organogermanium-Element-Verbindungen des Typs $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_n\text{X}^1$ interessierten uns die Struktur und die Eigenschaften

2(a) bzw. 2(b) der letzten Raumgruppe gut deuten. Die z -Parameter des Bariums und des Siliciums wurden aus Patterson- und Fourier-Synthesen entnommen, die Lithiumparameter aus räumlichen Überlegungen hergeleitet.

Die Phase BaLi₂Si enthält isolierte Siliciumatome; der kürzeste Si—Si-Abstand beträgt 4,74 Å. Jedes Siliciumatom ist von 4 Ba- und 6 Li-Atomen umgeben. Die nächsten Bariumnachbarn sind 3,44 Å und 3,61 Å, die nächsten Lithiumatome 2,50 Å und 2,97 Å entfernt. Der Radius der Bariumatome liegt in gleicher Größenordnung wie im reinen Metall; die Lithiumatome zeigen dagegen eine starke Kontraktion wie in vielen intermetallischen Phasen.

Ba—Ba-Abstand im BaLi₂Si 4,30 Å,
im Bariummetall 4,34 Å¹.

Li—Li-Abstand im BaLi₂Si 2,66 Å,
im Lithiummetall 3,03 Å².

Ba—Li-Abstand im BaLi₂Si 3,47 Å bzw. 3,55 Å.

Kristallographische Daten:

Raumgruppe D_{2h}^{13} —Pmmn

$a = 4,74$ Å, $b = 6,75$ Å, $c = 6,25$ Å.

$d_{\text{exp.}} = 2,95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $d_x = 2,99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 2$.

2 Ba in 2(a): 0, 0, z ; 1/2, 1/2, $\bar{z}$ mit $z = 0,098$,

2 Si in 2(b): 0, 1/2, z ; 1/2, 0, $\bar{z}$ mit $z = 0,302$,

4 Li in 4(c): 0, y , z ; 0, $\bar{y}$, z ; 1/2, 1/2— y , $\bar{z}$;

1/2, 1/2+ y , $\bar{z}$ mit $y = 0,250$
und $z = 0,598$.

Die Richtigkeitsquotienten³ ergaben sich für die $0kl$ -Serie zu 0,17₆, die $1kl$ -Serie zu 0,16₄ und die $2kl$ -Serie zu 0,16₅. Dabei wurden Absorptionseinflüsse, aber keine Temperaturfaktoren berücksichtigt.

¹ F. EBERT u. H. HARTMANN, Z. anorg. Chem. **179**, 418 [1929].

² E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. physik. Chem. Abt. B **20**, 245 [1933].

³ Dem Leibniz-Rechenzentrum München möchten wir für die Bereitstellung von Rechenzeit an der TR4 danken.

jener Moleküle, deren Grundgerüst aus der pyramidenförmigen Anordnung Ge_3X (X=Element der V. Hauptgruppe) besteht. Aus dieser Verbindungsklasse wurden bisher verschiedene Phenyl-^{2,3} und Äthyl-⁴ sowie $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{N}^{5,6}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{P}^7$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{As}^7$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{Sb}^{8,9}$ beschrieben. Uns gelang nunmehr auch die Synthese des letzten Gliedes dieser homologen Reihe der Methylverbindungen, nämlich des Tris-trimethyl-germanyl-bismutins.

¹ I. RUIDISCH, Habilitationsschrift, Universität Marburg 1965.

² C. A. KRAUS u. C. B. WOOSTER, J. Amer. chem. Soc. **52**, 372 [1930].

³ H. SCHUMANN, P. SCHWABE u. M. SCHMIDT, Inorg. nuclear Chem. Letters **2**, 309 [1966].

⁴ N. S. VYAZANKIN, G. A. RAZUVAEV, O. A. KRUGLAYA u. G. S. SEMCHIKOVA, J. organometal. Chem. **6**, 474 [1966].

⁵ I. RUIDISCH u. M. SCHMIDT, Angew. Chem. **76**, 229 [1964].

⁶ M. J. SATGÉ u. M. BAUDET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **263**, 435 [1966].

⁷ I. SCHUMANN u. H. BLASS, Z. Naturforsch. **21 b**, 1105 [1966].

⁸ E. AMBERGER u. R. W. SALAZAR, J. organometal. Chem. **8**, 111 [1967].

⁹ I. SCHUMANN-RUIDISCH u. H. BLASS, in Vorbereitung.

Trimethylgermaniumchlorid reagiert mit einer Suspension von Natriumbismutid in flüssigem Ammoniak unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit augenblicklich unter Abscheidung von Natriumchlorid und feinverteiltem Wismut. Nach Entfernung des Ammoniaks und Zugabe von Diäthyläther gelingt es, aus der überstehenden klaren Lösung Tris-trimethylgermanyl-bismutin (I) in Ausbeuten zwischen 5 und 10%, bezogen auf eingesetztes Trimethylgermaniumchlorid, durch Destillation zu gewinnen:

Eine Darstellung der Verbindung durch Umsetzung von Trimethylgermanyl-dimethylamin mit Wismutwasserstoff, eine Methode, die im Falle von Phosphin bzw. Arsin in guten Ausbeuten zum homologen Phosphor- bzw. Arsenderivat⁷ führt, scheitert an der Unbeständigkeit des Wismutwasserstoffs.

Die niedrigen Ausbeuten dürften einmal auf die außergewöhnliche Empfindlichkeit von I, zum anderen auf die Heterogenität der Reaktion und zuletzt auf die Unbeständigkeit des bei etwaigem Reaktionsverlauf über die Stufe von Hexamethyldigermazan nach:

intermediär auftretenden Wismutwasserstoffs zurückzuführen sein.

I ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die nur in Argon-Atmosphäre im Dunkeln längere Zeit haltbar ist. Selbst raue Glasoberflächen, beispielsweise Frittenböden, katalysieren den Zerfall zu Wismut und Hexamethyldigerman:

Bei der Einwirkung geringster Spuren Feuchtigkeit und Luftsauerstoff bildet sich Hexamethyldigermoxan und Wismut:

I zeigt im ¹H-NMR-Spektrum¹⁰ in benzolischer Lösung erwartungsgemäß ein Singulett für die Methylprotonen mit einer chemischen Verschiebung von +383 Hz gegen Benzol als Standard. Im IR-Spektrum¹¹ erscheinen neben den Schwingungen der Trimethylgermanylgruppe

bei 2960, 2892, 2780, 1655, 1398, 1225, 805, 588, 553 und 190 cm⁻¹ zwei Banden bei 210 und 157 cm⁻¹, die wir den für die Symmetrie C_{3v} zu fordernden Schwingungen $\nu_{\text{as}}\text{BiGe}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{BiGe}_3$ zuordnen. Wie die folgende Tabelle zeigt, ordnen sie sich in ihrer Lage sinnvoll in die Reihe der ν_{as} bzw. $\nu_{\text{s}}\text{XGe}_3$ der pyramidenförmigen Tris-trimethylgermanyl-Verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe des Periodensystems ein.

	N	P	As	Sb	Bi
$\nu_{\text{as}}\text{XGe}_3$	846	397	275	229	210
$\nu_{\text{s}}\text{XGe}_3$	730	320	256	176	157

Tab. 1. Valenzschwingungen von Verbindungen des Typs $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{X}$ in cm⁻¹.

Experimentelles

In einen mit gereinigtem Argon gespülten Zweihalskolben werden ca. 200 ml trockenes Ammoniak kondensiert und 2,3 g (0,1 Mol) Natrium sowie 7 g (0,03 Mol) feinstgepulvertes Wismut bei -78 °C im Verlauf einer Stde. zu Na₃Bi umgesetzt. Unter Überleitung eines mäßigen Argon-Stromes werden anschließend 12,4 ml (0,1 Mol) Trimethylgermaniumchlorid langsam zugetropft. Nach 1–2-stdg. Rühren wird das Ammoniak durch Entfernen des Kühlbades und Einleiten von Argon langsam abdestilliert. Zum braunschwarzen Rückstand gibt man 200 ml absoluten Diäthyläther und löst durch kurzes Rühren die löslichen Bestandteile. Nach Absitzenlassen des ungelösten Rückstandes wird die klare Ätherlösung sorgfältig unter Argonatmosphäre abdekantiert. Filtration über eine Umkehrfritte ist unbedingt zu vermeiden! Es muß gleichfalls darauf geachtet werden, daß beim Dekantieren keine Spuren des Rückstandes mitgerissen werden. Aus der so gewonnenen klaren Ätherlösung wird das Lösungsmittel unter Argon bei Normaldruck abdestilliert. Es verbleibt eine schwarzbraune, kristalline Masse und wenig Flüssigkeit. Letztere wird wiederum unter Argon sorgfältig abdekantiert und im Vakuum destilliert. I siedet bei 114–116 °C/1 mm als leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit. Ausbeute 5–10% d. Th., bez. auf eingesetztes Trimethylgermaniumchlorid.

Analyse $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{Bi}$:

Ber.	C 19,23	H 4,84	Bi 37,18,
Gef.	C 20,24	H 5,12	Bi 35,81.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Union Minière du Haute Katanga für die kostenlose Überlassung von Germanium.

BRIEGLEB und Herrn Dr. K. HERRE vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg danken wir für die Gelegenheit zur Benützung des Beckman IR 11).

¹⁰ 5-proz. Lösung in Benzol, Varian A 60/60 Mc.

¹¹ Perkin-Elmer 221, 0,025 mm Schichtdicke in CsBr-Küvette; Beckman IR 11, 5-proz. Lösung in Cyclohexan, 1 mm Schichtdicke in Polyäthylenküvette (Herrn Prof. Dr. G.