

Metallderivate von Molekülverbindungen. II [1]

Darstellung und Struktur des β -Kaliumsilanids

O. MUNDT, G. BECKER*, H.-M. HARTMANN und W. Schwarz

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Inhaltsübersicht. Kaliumsilanid kristallisiert bei -5°C aus 1,2-Dimethoxyethan/n-Pentan in einer bisher unbekanntem Tieftemperatur-Modifikation (β -Form: orthorhombisch, Pnma, $Z = 4$; $a = 880,0(2)$, $b = 541,6(1)$, $c = 682,3(1)$ pm bei $-110 \pm 3^{\circ}\text{C}$). Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ($R = 0,032$) baut sich die Verbindung ohne erkennbare Fehlordnung aus isolierten Kalium-Kationen und pyramidalen Silanid-Anionen auf. Zur Koordinationssphäre beider Teilchen gehören sieben Gegenionen ($\text{K}\cdots\text{Si}$ 356 bis 386 pm); beim Anion kommen zwei zusätzliche Kontakte zu gleichnamigen Nachbarn ($\text{Si}\cdots\text{Si}$ 355 pm) hinzu. Die Kristallstruktur stellt eine Defektvariante des Baryt-Typs dar, Verwandtschaft besteht aber auch zur Hochtemperatur-Modifikation (α -Form, Steinsalz-Typ) und zum Caesium-trihydrogengermanid¹⁾ (Thalliumiodid-Typ).

Metal Derivatives of Molecular Compounds. II. Preparation and Structure of β -Potassium Silanide

Abstract. At -5°C potassium silanide crystallizes from 1,2-dimethoxyethane/n-pentane in a to date unknown low temperature modification (β -form: orthorhombic, Pnma, $Z = 4$; $a = 880.0(2)$, $b = 541.6(1)$, $c = 682.3(1)$ pm at $-110 \pm 3^{\circ}\text{C}$). An x-ray structure determination shows the compound to be built up from isolated potassium cations and pyramidal silanide anions without perceptible disorder. Seven counterions make up the coordination sphere of either particle ($\text{K}\cdots\text{Si}$ 356 to 386 pm), two anion-anion contacts ($\text{Si}\cdots\text{Si}$ 355 pm) are observed in addition. The packing of ions represents a defect variant of the barite type, but there are also relationships to the high temperature modification (α -form, rock salt type) and to cesium trihydrogengermanide¹⁾ (thallium iodide type).

Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über intermolekulare Wechselwirkungen bei Verbindungen der schwereren Hauptgruppenelemente haben wir die Kristallstrukturen der Tetramethyl-Derivate $(\text{H}_3\text{C})_2\text{E}-\text{E}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{P}$, As [2], Sb [3], Bi [4]) mit Röntgenbeugungsmethoden bestimmt. Beim Distiban und Dibismutan auftretende, vermutlich durch Fehlordnung hervorgerufene Schwierigkeiten ([3, 4], vgl. auch [2, 5]) veranlaßten uns, die Synthese der silylierten Homologen $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{E}-\text{E}(\text{SiH}_3)_2$ anzugehen. Die Suche nach einem geeigneten Edukt lenkte

¹⁾ Während der Name Kaliumsilanid unseres Erachtens eindeutig ist, sollte die homologe Germanium-Verbindung zur Unterscheidung von den binären Phasen Caesium-trihydrogengermanid genannt werden.

unsere Aufmerksamkeit zunächst auf das seit 1937 bekannte [6], aus Silan und Natrium-Kalium-Legierung in 1,2-Dimethoxyethan leicht zugängliche Kaliumsilanid ([7] und dort zit. Lit.).

Nach den ersten, von RING und RITTER [8] bereits 1961 durchgeführten Strukturuntersuchungen kristallisiert Kaliumsilanid bei Zimmertemperatur im Steinsalz-Typ. WEISS u. Mitarb. [9] konnten die Ergebnisse 1970 bestätigen; zusätzlich leiteten sie aus temperaturabhängigen NMR-Messungen am Festkörper ab, daß zwischen -75°C und -100°C die Rotation der Silanid-Anionen um ihre dreizählige Drehachse einfriert. Eine Entscheidung, ob deren für den Steinsalz-Typ erforderliche Orientierungsfehlordnung dynamisch oder statisch bedingt ist, ließ sich mit dieser Methode nicht herbeiführen. Demgegenüber beobachteten wir, daß die nach FEHÉR und KRANCHER [7] aus 1,2-Dimethoxyethan und wenig Toluol bei Zimmertemperatur erhaltenen, durchsichtigen Kristalle beim Lagern um 0°C innerhalb weniger Minuten Transparenz und Glanz verlieren. Das zur Klärung dieses Phänomens im Meßbereich ($+25^{\circ}\text{C} \rightarrow -20^{\circ}\text{C} \rightarrow +20^{\circ}\text{C}$) aufgenommene Guinier-Simon-Diagramm zeigt eine Phasenumwandlung zwischen 0°C und -5°C beim Abkühlen bzw. zwischen $+15^{\circ}\text{C}$ und $+20^{\circ}\text{C}$ beim Aufwärmen; weitere Effekte ließen sich weder mit dieser Methode im Temperaturbereich ($-185^{\circ}\text{C} \rightarrow +15^{\circ}\text{C}$) noch mit einer Differential-Thermoanalyse in den Bereichen ($+20^{\circ}\text{C} \rightarrow +70^{\circ}\text{C}$) und ($+20^{\circ}\text{C} \rightarrow -80^{\circ}\text{C}$) registrieren. Das somit nachgewiesene Auftreten einer Tieftemperatur-Modifikation des Kaliumsilanids (β - KSiH_3)²⁾ mit vermutlich geordneten Silanid-Anionen bewog uns zur Züchtung von Einkristallen und zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse.

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Um eine Verunreinigung durch Natrium auszuschließen, wurde das zur Strukturbestimmung verwendete Kaliumsilanid nicht aus Natrium-Kalium-Legierung, sondern nach Literaturangaben [7] aus Kalium handelsüblicher Reinheit und Silan in 1,2-Dimethoxyethan dargestellt. Überschiebt man eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung im gleichen Solvens mit n-Pentan, so scheiden sich bei -5°C in der Grenzschicht hellgelbe, gut ausgebildete, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Säulen ab. Um den Übergang der so zugänglichen Tieftemperatur-Modifikation (β -Form) in die Hochtemperatur-Phase (α -Form) zu vermeiden, muß der Einkristall bei Temperaturen unter $+10^{\circ}\text{C}$ gelagert und montiert werden.

Die mit den 2θ -Werten von 17 Reflexen ($30^{\circ} < 2\theta < 40^{\circ}$) am Vierkreisdiffraktometer bei $-110 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die

Tabelle 1 Kristalldaten des β -Kaliumsilanids

Orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62 [10b]); $Z = 4$; Meßtemperatur $-110 \pm 3^{\circ}\text{C}$

$a = 880,0(2) \text{ pm}$	$b = 541,6(1) \text{ pm}$	$c = 682,3(1) \text{ pm}$
$V = 325,2 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$	$d_{\text{röntg.}} = 1,434 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$F(000) = 144$

²⁾ Obwohl uns die unterschiedliche Handhabung dieser Terminologie [10a] bekannt ist, wählen wir doch der Einfachheit halber für die kubische und die orthorhombische Modifikation die Kurzbezeichnungen α - bzw. β -Form.

Tabelle 2 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA); MoK α -Strahlung mit Graphitmonochromator; 60 s pro Reflex als obere Grenze der variablen Meßzeit; Intervall von 98 Reflexen zwischen zwei Gruppen von je zwei Orientierungs- bzw. Intensitätskontrollreflexen; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur mit dem Programmsystem X-RAY 76 [10d]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren der neutralen Atome K und Si nach CROMER und MANN [10e], des H-Atoms nach STEWART, DAVIDSON und SIMPSON [10f]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix, einheitlichen Gewichten und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion $\Sigma(|F_o| - |F_c|)^2$; Konvergenz mit isotropen Auslenkungsparametern bei R = 0,059; Lokalisierung der Wasserstoffatome bei R = 0,044.

ungefähre Kristallabmessungen	0,3 × 0,4 × 0,4 mm; quaderförmig
Meßbereich und -temperatur	2° < 2 θ < 60°; -110 ± 3°C
gemessener Bereich des reziproken Raumes	0 ≤ h ≤ 12; 0 ≤ k ≤ 7; 0 ≤ l ≤ 9
Scanmodus und -breite	ω -Scan; 2,0° ^{a)}
symmetrieunabhängige Reflexe	517
Meßwerte mit {F _o < 2 σ (F _o)}	20 ^{b)}
linearer Absorptionskoeffizient	2,999 · 10 ³ m ⁻¹ [10 g]
Konvergenz bei einem R-Wert von	0,032 ^{c)}
maximale Restelektronendichte	0,55 · 10 ³⁰ e · m ⁻³

^{a)} Registrierung des Untergrunds zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer. ^{b)} 18 Meßwerte aus dieser Gruppe genügten nicht dem Kriterium {F_c > 2 σ (F_o)} und blieben bei den Verfeinerungen unbeachtet. ^{c)} R = $\Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_c|$.

Symmetrie der Elementarzelle sowie dem Datensatz zu entnehmende systematische Auslöschungen (0kl: k+l = 2n+1; hk0: h = 2n+1) führen eindeutig zur zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe Pnma (Nr. 62 [10b]). Die nach BILTZ [10c] aus Volumeninkrementen abgeschätzte Dichte von 1,35 g · cm⁻³ läßt auf vier Formeleinheiten pro Elementarzelle schließen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tab. 2 entnommen werden. Eine Pattersonsynthese [10d] lieferte die Lagen der beiden schwereren Atome. Die Koordinaten der Wasserstoffatome ließen sich zwar der bei einem R-Wert von 0,044 gerechneten Differenz-Fouriersynthese entnehmen, konnten aber nicht sinnvoll verfeinert werden. Ihren isotropen Verschiebungsparametern B ordneten wir den um 1,5 · 10⁻²⁰ m² erhöhten Wert des Siliciumatoms zu und hielten sie invariant. In Tab. 3 sind die Atomparameter aufgeführt, Abstände und Winkel folgen in Tab. 4.

Tabelle 3 Koordinaten, Parameter B des Debye-Waller-Faktors und anisotrope Verschiebungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit

Die Lagen sind nach WYCKOFF [10b] benannt. Die Komponenten U_{ij} (10⁻²² m²) des anisotropen Verschiebungsparameters $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$ wurden nach HAMILTON [10h] in die isotropen B-Werte (10⁻²⁰ m²) umgerechnet

Atom	Lage	Punkt-symm.	x · 10 ⁴	y · 10 ⁴	z · 10 ⁴	B	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₃
K	4c	m	1857(1)	2500	1579(1)	1,06(3)	1,10(3)	1,88(4)	1,25(4)	-0,04(3)
Si	4c	m	515(1)	2500	6541(2)	0,95(3)	0,95(4)	1,71(5)	1,17(4)	0,05(3)
H1	4c	m	1101	2500	6648	2,45				
H2	8d	1	839	4311	6021	2,45				

Tabelle 4 Koordinationsverhältnisse im β -Kaliumsilanid

a) Die zum Koordinationspolyeder des jeweils betrachteten Zentralatoms Si² oder K² gehörenden symmetrieäquivalenten Kalium- bzw. Siliciumatome sind nach steigendem Abstand geordnet und mit einer Laufzahl versehen; die Wasserstoffatome H1 und H $\bar{2}$ werden in der zweiten Stelle hinter dem Elementsymbol wie die zugehörigen Siliciumatome gekennzeichnet. Die Atome eines über die Spiegelebene ($x/1/4/z$) verknüpften Paares unterscheiden sich durch einen zusätzlichen Apostroph (').
 b), c) Die Standardabweichungen^{a)} bei Abständen und Winkeln der schwereren Atome betragen höchstens eine Einheit der letzten Stelle; für die entsprechenden Strukturparameter der Wasserstoffatome ist keine Angabe möglich, da diese Lagen nicht verfeinert wurden. Die mit einem Stern (*) markierten Größen treten im jeweiligen Koordinationspolyeder symmetriebedingt zweifach auf und werden bei der Bildung der Mittelwerte (M. W.) entsprechend gewichtet. Zur Verdeutlichung der starken Verzerrung haben wir bei den Winkeln zusätzlich die Idealwerte (I. W.) aufgeführt, wie sie sich unter der Voraussetzung eines einfach überdachten Oktaeders um K² bzw. eines dreifach überdachten trigonalen Prismas um Si²^{b)} berechnen.

a) Kennzeichnung der Atome und erzeugende Symmetrieeoperationen					
K1	$-x+1/2, -y, z+1/2$	Si1	$-x+1/2, -y, z-1/2$	H21	$-x+1/2, y-1/2, z-1/2$
K1'	$-x+1/2, -y+1, z+1/2$	Si1'	$-x+1/2, -y+1, z-1/2$	H21'	$-x+1/2, -y+1, z-1/2$
K2	x, y, z	Si2	x, y, z	H12	x, y, z
				H22	$x, -y+1/2, z$
				H22'	x, y, z
K3	$x, y, z+1$	Si3	$x, y, z-1$	H23	$x, -y+1/2, z-1$
				H23'	$x, y, z-1$
K4	$-x, y-1/2, -z+1$	Si4	$-x, y-1/2, -z+1$	H14	$-x, y-1/2, -z+1$
				H24	$-x, y-1/2, -z+1$
K4'	$-x, y+1/2, -z+1$	Si4'	$-x, y+1/2, -z+1$	H14'	$-x, y+1/2, -z+1$
				H24'	$-x, -y+1, -z+1$
K5	$x-1/2, -y+1/2, -z+1/2$	Si5	$x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$	H15	$x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$

b) Abstände (pm) in den Koordinationspolyedern					M.W. ^{c)}	
einfach überdachtes Oktaeder um das Kalium-Kation						
*K2-Si1	356,1	K2-Si2	358,6	K2-Si3	363,5	364(4)
*K2-Si4	365,2	K2-Si5	385,9 ^{d)}			
*K2-H21	284	K2-Hn2	>400	*K2-H23	277	289(4)
*K2-H14 ^{e)}	304	*K2-H24 ^{e)}	295	K2-H15	284	
dreifach überdachtes trigonales Prisma um das Silanid-Anion						
*Si2-K1	356,1	Si2-K2	358,6	Si2-K3	363,5	364(4)
*Si2-K4	365,2	Si2-K5	385,9 ^{d)}			
*Si2...Si4 ^{f)}	354,6					
Si2-H12	142	Si2-H22	144			143

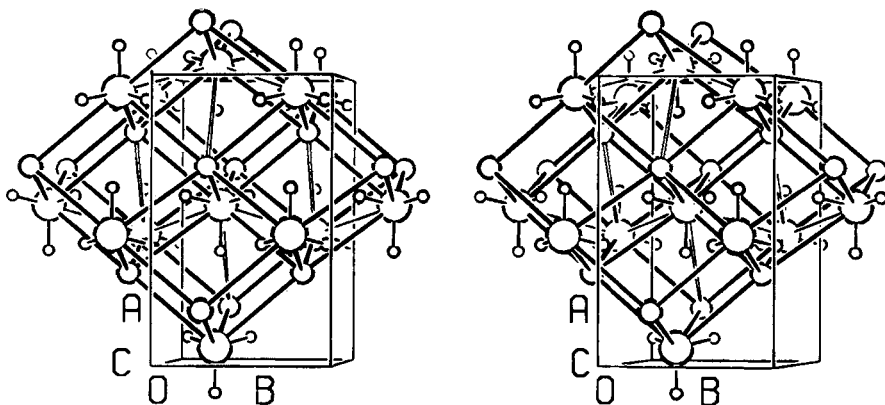
Tabelle 4 (Fortsetzung)

c) Winkel ($^\circ$) in den Koordinationspolyedern				M.W. ^{c)}	I.W.
einfach überdachtes Oktaeder um das Kalium-Kation					
*Si1-K2-Si5	56,9	Si3-K2-Si5	75,5	63(6)	54,7
*Si1-K2-Si2	102,8	*Si1-K2-Si3	101,8	*Si1-K2-Si4	79,0
Si1-K2-Si1'	99,0	*Si2-K2-Si4	58,7	*Si3-K2-Si4	98,4
Si4-K2-Si4'	95,7				
Si2-K2-Si5	142,7	*Si4-K2-Si5	132,1		136(4) 125,3
*Si1-K2-Si4'	159,7	Si2-K2-Si3	141,8		154(6) 180,0
dreifach überdachtes trigonales Prisma um das Silanid-Anion					
*K1-Si2-K3	77,4	*K1-Si2...Si4	65,8	*K2-Si2...Si4	61,6
*K3-Si2-K4	81,6	*K4-Si2...Si4	59,7	*K5-Si2...Si4	57,3
*K1-Si2-K2	78,1	*K1-Si2-K4	78,7	K1-Si2-K1'	99,0
K2-Si2-K5	75,8	*K4-Si2-K5	73,6	K4-Si2-K4'	95,7
*K3-Si2...Si4	130,1	Si4...Si2...Si4'	99,6		
*K1-Si2-K5	123,1	*K1-Si2-K4'	158,8	*K2-Si2-K4	121,3
*K1-Si2-Si4'	138,7	K2-Si2-K3	141,8	K3-Si2-K5	142,4
*K4-Si2...Si4'	128,9				
Silanid-Anion					
*H1-Si-H2	99	H2-Si-H2'	86	95	-

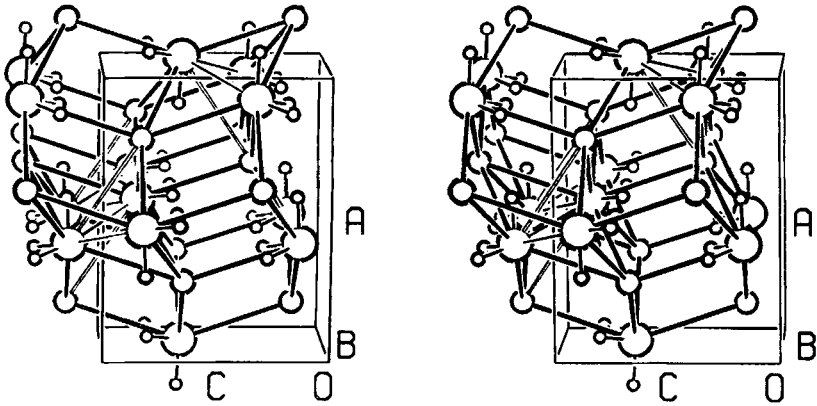
^{a)} Diese Werte berücksichtigen die Ungenauigkeiten von Gitterparametern (Tab. 1) und Koordinaten (Tab. 3), nicht aber die Korrelationen zwischen symmetrieäquivalenten Atomen. ^{b)} Bei der Berechnung wurde ein Polyeder mit gleich langen Kanten vorausgesetzt. ^{c)} Soweit sinnvoll sind mittlere Abweichungen [10 σ] aufgeführt. ^{d)} Der nächst größere K...Si-Abstand beträgt 569 pm. ^{e)} Das Kation K2 steht in Kontakt mit den Wasserstoffatomen H1 und H2 aus demselben Anion. ^{f)} Die kürzesten interionischen Si...H- und H...H-Abstände betragen 322 bzw. 288 pm.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Abb. 1 zeigt die aus Kalium-Kationen und Silanid-Anionen aufgebaute Raumnetzstruktur des β -Kaliumsilanids in stereoskopischen Darstellungen.



a) Blickrichtung [001]

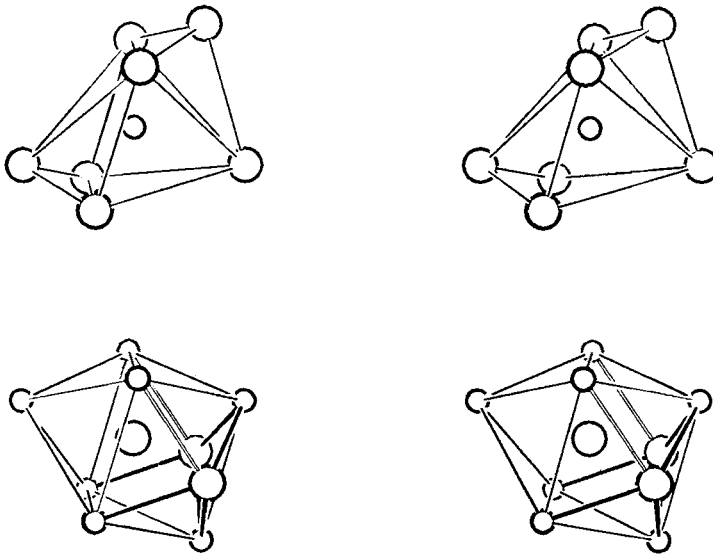


b) Blickrichtung $[010]$

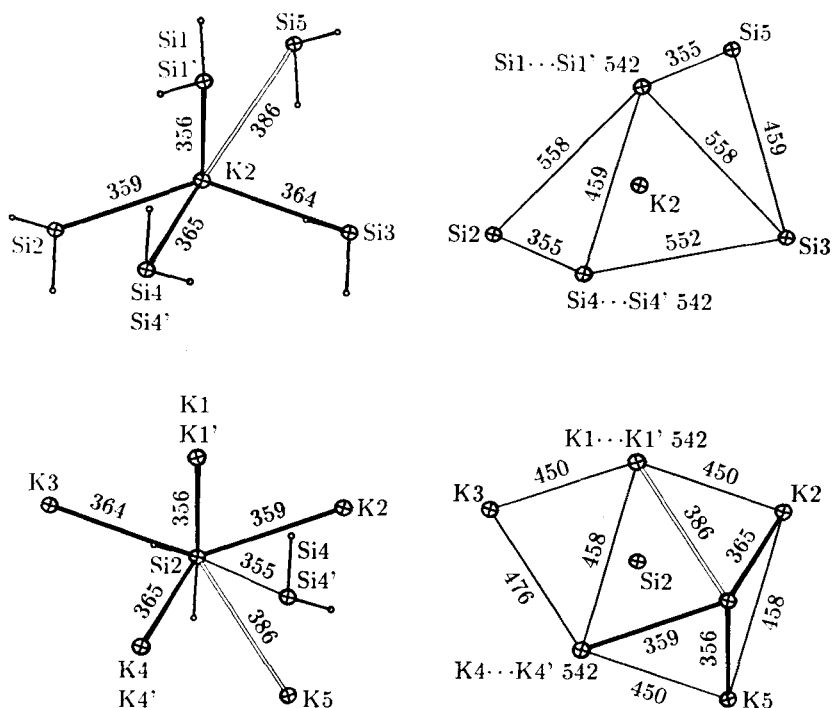
Abb. 1 Kristallstruktur des β -Kaliumsilanids

Mit den in beiden Abbildungsteilen übereinstimmend gewählten Ausschnitten aus der Kristallstruktur des β -Kaliumsilanids läßt sich die Verwandtschaft zum Steinsalz-Typ (a), aber auch eine nicht zu übersehende Verzerrung (b) erkennen. Bei willkürlich gewählten Radien sind Silicium-, Kalium- und Wasserstoffatome als große, mittlere bzw. kleine Kugeln wiedergegeben [10 j]. Die topologisch vom Steinsalz abgeleitete sechsfache Koordination wird durch ausgefüllte, die zusätzliche siebente durch offene Bindungsstäbe verdeutlicht. Die im Text erwähnten, engen Kontakte zwischen Anionen sind als schmale Linien dargestellt.

Während die bereits erwähnte, von WEISS u. Mitarb. untersuchte Hochtemperatur-Modifikation (α -Form) [9] mit fehlgeordneten Wasserstoffatomen im Steinsalz-Typ ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225 [10b]) kristallisiert, zeichnet sich die hier beschriebene Struktur durch eine stark erniedrigte Symmetrie ($Pnma$, Nr. 62 [10b]), eindeutig



a) Koordinationspolyeder in stereoskopischer Darstellung



b) Abstände in den Koordinationspolyedern

Abb. 2 Koordination im β -Kaliumsilanid

Hinsichtlich des Abbildungsmaßstabes stimmen die stereoskopischen Darstellungen [10 j], hinsichtlich der Blickrichtung [010] beide Abbildungsteile mit Abb. 1b überein. Als Zentrum wurde das Kalium- bzw. Siliciumatom mit der kleinsten x-Koordinate gewählt.

a) Die Bezeichnung der Atome ist Abbildungsteil b zu entnehmen.

b) Für Kalium und Silicium getrennt sind links die radialen und rechts die peripheren Abstände (pm) angegeben. Die Kennzeichnung der Atome folgt Tab. 4a; dort sind auch die zugehörigen Symmetrieoperationen zusammengestellt. Beim Vergleich ist zu beachten, daß die mit Apostroph (') gekennzeichneten, hinter der Projektionsebene (010) liegenden Atome verdeckt sind. Die Ellipsoide [10 j] umschließen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Radien der als kleine Kugeln dargestellten Wasserstoffatome sind willkürlich festgelegt. Die differenzierte Darstellung von Kontakten zwischen unterschiedlich und gleich geladenen Ionen lehnt sich an Abb. 1 an.

orientierte Silanid-Anionen und eine höhere Dichte aus. Um die trotz allem immer noch vorhandene Verwandtschaft zu veranschaulichen, wählen wir in Abb. 1a den einer Elementarzelle des Steinsalz-Typs entsprechenden Ausschnitt. Nach Drehung um etwa 90° (Abb. 1b) läßt sich aus der Blickrichtung [010] die hochgradige Verzerrung besonders gut erkennen.

Die Analyse der Packung ergibt zunächst für beide Ionen eine Erweiterung der Koordination von sechs, wie sie für den Steinsalz-Typ und damit für die α -Form charakteristisch ist, auf sieben Gegenionen in der β -Modifikation (Abb. 2).

Soweit in der nun folgenden Diskussion nicht auf die Wasserstoffatome selbst eingegangen wird, soll das Siliciumatom das Silanid-Anion hinsichtlich seiner Lage vertreten:

Beim Kalium-Kation gehen wir von einem einfach überdachten Oktaeder aus. Sechs Abstände gleichen mit 356 bis 365 pm dem Wert von 360 pm, wie er auch in der Hochtemperatur-Phase auftritt. Der Kontakt zum siebenten Anion schließt bei 386 pm die Koordinationssphäre ab; übernächste Nachbarn finden sich erst in einer wesentlich größeren Entfernung ab 542 pm zu Kalium bzw. 569 pm zu Silicium (Tab. 4). Damit entsprechen die von uns bestimmten $K \cdots Si$ -Abstände Werten, wie man sie in der Zintl-Phase KSi (334 bis 361 pm [11]) oder der clathratartig aufgebauten Verbindung K_8Si_{46} (330 bis 382 pm [12], s. auch [13]) ermittelt hat.

Beim Silanid-Anion hingegen reichen die sieben Gegenionen allein zur Beschreibung der ersten Koordinationssphäre nicht aus (Abb. 2). Im Abstand von nur 355 pm finden sich vielmehr zwei weitere Anionen Si_4 bzw. Si_4' (Tab. 4), so daß insgesamt ein dreifach überdachtes trigonales Prisma aufgespannt wird. Die zum Teil beträchtliche Verzerrung beider Koordinationspolyeder läßt sich aus den radialen Abständen allein nicht entnehmen; deutlicher tritt sie in den unterschiedlichen Kantenlängen (Abb. 2b) sowie in den Differenzen zwischen beobachteten und für einen regelmäßigen Körper berechneten Winkeln hervor (Tab. 4c).

Die Lokalisierung der Wasserstoffatome in einer Differenz-Fouriersynthese erlaubt unter den gängigen Vorbehalten eine Diskussion der Geometrie und Orientierung des Silanid-Anions. Mit 143 pm gleicht der $Si-H$ -Abstand der Bindungslänge im Silan (148 pm [14]). Der mittlere Winkel ist mit 95° wie im Phosphan ($93,3^\circ$ [15]) gegenüber dem Tetraeder deutlich verkleinert; hierauf haben bereits WEISS u. Mitarb. aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen am Festkörper hingewiesen [9]. Die Orientierung der Silanid-Anionen ermöglicht neun $K \cdots H$ -Kontakte (Tab. 4b); drei der sieben Gegenionen um K_2 koordinieren über zwei Wasserstoffatome, drei weitere über nur eines, während zum Anion Si_2 kein entsprechender Kontakt zustande kommt (Abb. 1a und 2b). Umgekehrt weist jede $Si-H$ -Bindung nicht unmittelbar auf ein Kation, sondern in eine von drei Kalium-Ionen gebildete Lücke. Diese Art der Annäherung hat zur Folge, daß enge $K \cdots H$ - nicht mit weiten $K \cdots Si$ -Kontakten korrelieren und nicht der von Wasserstoff unbeeinflusste Abstand $K_2 \cdots Si_2$, sondern $K_2 \cdots Si_1$ das Minimum darstellt.

Im β -Kaliumsilanid nähern sich Kalium-Kationen und Wasserstoffatome auf 277 bis 304 pm an (Tab. 4b). Ähnliche Entfernungen werden sowohl im Kaliumhydrid (285 pm) [16] als auch in den ternären Verbindungen $KMgH_3$ (285 pm) und K_2MgH_4 (283 bis 287 pm) [17] beobachtet.

Vergleich mit verwandten Strukturen

Die Hochtemperatur-Modifikationen (α -Formen) des Kaliumsilanids [9], -dihydrogenphosphids [18] und -hydrogensulfids [19] sowie einer Vielzahl homologer Verbindungen (Übersicht: [20]) kristallisieren fehlgeordnet im Steinsalz-Typ. Unterhalb der jeweiligen Umwandlungstemperatur (Tab. 5) verzerrt sich die Packung um so stärker, je mehr Wasserstoffatome das betreffende Anion aufweist: Während in der rhomboedrischen Kristallstruktur des β -Kaliumhydrogensulfids keine Differenzierung der sechs $K \cdots S$ -Abstände auftritt, kommt es beim

Tabelle 5 Vergleich der Kristallstrukturen von Kaliumsilanid, -dihydrogenphosphid, -hydrogensulfid und -chlorid

Mit der Matrix \mathbf{P} lassen sich die jeweiligen Gittervektoren vom Steinsalz-Typ herleiten. Die zum Vergleich benötigten Volumina V und die K...E-Abstände wurden aus den für die angegebenen Meßtemperaturen publizierten Gitterkonstanten berechnet

KEH _n	β -KSiH ₃	β -KPH ₂ [18]	β -KSH [19]	KCl [21]
$T_{\alpha \rightarrow \beta}$ (°C)	-5	+100	+148	—
Raumgruppe	Pnma	$P2_1/n^a$	$R\bar{3}m^b$	$Fm\bar{3}m$
Matrix \mathbf{P} [10b]	$\begin{pmatrix} 1 & -1/2 & 0 \\ 1 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 1 \\ 0 & 1/2 & 1 \\ -1/2 & 0 & 1 \end{pmatrix}^c$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Meßtemp. (°C)	-110	-108	-127	-115
V/Formeleinh. (10^{-30} m ³)	81	80	69	61
K—E (pm)	356 (2×) 359; 364 365 (2×) 386	343 (2×) 347 (4×)	328 (6×)	313 (6×)
$T_{\beta \rightarrow \gamma}$ (°C)	—	-119 ^d)	-166 ^d)	—

^a) Aufgrund dynamischer Fehlordnung ließen sich die Wasserstoffatome nicht lokalisieren. ^b) Die Wasserstoffatome sind dynamisch auf zwei Lagen verteilt. ^c) Die Matrix transformiert in die hexagonale Aufstellung der Raumgruppe $R\bar{3}m$. ^d) Die Autoren erwarten für die unterhalb dieser Temperatur stabile Modifikation eine vollständige Ordnung der Wasserstoffatome.

β -Kalium-dihydrogenphosphid zur Ausbildung einer monoklin deformierten Variante des tetragonal aufgestellten Steinsalz-Typs mit geringfügig aufgespaltenner (2+4)-Koordination. Obwohl in dieser Reihe die orthorhombische Kristallstruktur des β -Kaliumsilanids wieder höher symmetrisch erscheint, erlauben die nur hier freien Lageparameter dennoch eine maximale Verzerrung der Atomanordnung; insbesondere erhöht sich die Koordinationszahl von sechs auf sieben bzw. neun. Erwartungsgemäß nehmen vom β -Kaliumsilanid zum Kaliumchlorid sowohl das Volumen pro Formeleinheit als auch der kürzeste Kation-Anion-Abstand ab. Zum β -Kalium-dihydrogenphosphid und -hydrogensulfid ist aber anzumerken, daß bei diesen Phasen im Unterschied zum β -Kaliumsilanid die Wasserstoffatome weiterhin dynamisch fehlgeordnet sind. In beiden Fällen wird bei noch tieferen Temperaturen ein Übergang zu einer dritten, strukturell bisher nicht aufgeklärten Modifikation beobachtet (Tab. 5).

Eine wesentlich engere Strukturbeziehung als zu diesen chemisch nahe verwandten Verbindungen besteht überraschenderweise zum Bariumsulfat [22], das nicht nur im selben Raumgruppentyp mit ähnlichen Gitterparametern kristallisiert, sondern auch eine weitgehende Übereinstimmung in den Atomlagen zeigt (Tab. 6). β -Kaliumsilanid ist somit dem Baryt im Sinne einer Defektvariante homöotyp [23]. Diese Beschreibung gibt Anlaß zu der Frage, ob das Silanid-Anion nicht doch in unterschiedlichen Orientierungen so fehlgeordnet ist, daß

Tabelle 6 Vergleich der Kristallstrukturen des β -Kaliumsilanids und des Baryts

Baryt [22]	Atom	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	β -KSiH ₃	Atom	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$
Pnma	Ba	185	250	158	Pnma	K	186	250	158
a = 888 pm	S	63	250	691	a = 880 pm	Si	52	250	654
b = 546 pm	O	-88	250	606	b = 542 pm	H	-110	250	665
c = 715 pm	O	181	250	552	c = 682 pm	—	—	—	—
	O	81	470	819		H	84	431	802

sich im Mittel ein tetraedrisches Gebilde ergibt. Obwohl dies bereits aufgrund der in Tab. 4c aufgeführten, unter 100° liegenden H—Si—H-Winkel ausgeschlossen erscheint, haben wir in Abb. 3 das Ergebnis einer Differenz-Fouriersynthese für den fraglichen Schnitt durch die Elementarzelle wiedergegeben. Das Elektronendichte-Maximum entspricht der Lage des Wasserstoffatoms H1³⁾ (Tab. 3); die gegebenenfalls für ein zusätzliches Wasserstoffatom in Frage kommende Position ist in der Abbildung mit einem Kreuz (×) markiert. Zwar wird dort ebenfalls eine leicht erhöhte Elektronendichte berechnet; wir schließen aber

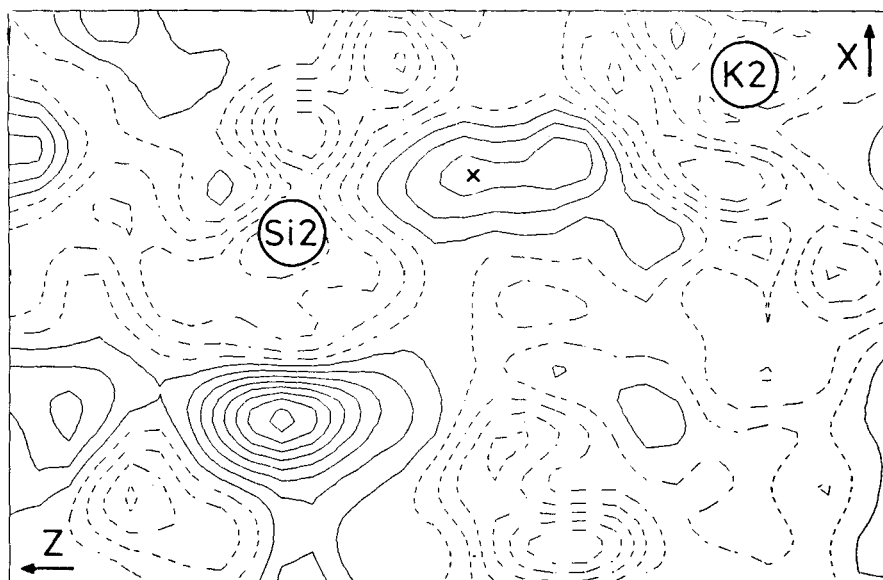


Abb. 3 Restelektronendichte in der Umgebung des Siliciumatoms

Für die Ebene ($x/1/4/z$) ist im Bereich von etwa $(-0,25 \leq x \leq 0,25)$ und $(0 \leq z \leq 1)$ das Ergebnis einer Fouriersynthese ohne die Beiträge der Kalium- und Siliciumatome ($R = 0,042$) wiedergegeben. Blickrichtung und Atombezeichnung stimmen mit Abb. 2b überein. Die mit einer Schrittweite von $1/8 \cdot 10^{30} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$ aufeinander folgenden Konturlinien sind für Elektronendichten größer null durchgezogen, für null und kleinere Werte jedoch gestrichelt.

³⁾ Das Wasserstoffatom H2 findet sich mit einem relativen Maximum von $0,8 \cdot 10^{30} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$ außerhalb der Schnittebene.

eine Fehlordnung vorerst aus, da dieses relative Maximum weit niedriger, im Anstieg flacher und in Richtung des Vektors Si—K auf etwa 50 pm ausgedehnt ist. Eine endgültige Bestätigung erwarten wir von geplanten Neutronenbeugungsuntersuchungen.

Die bisherige Diskussion führt die Kristallstruktur des β -Kaliumsilanids (Abb. 1) und damit auch des Baryts einerseits auf den Steinsalz-Typ zurück; andererseits erinnern aber die Koordinationszahlen von sieben für das Kation und neun für das Anion (Abb. 2) an den Thalliumiodid-Typ. Im Hinblick auf Untersuchungen an ähnlichen, häufig jedoch nur als Pulver erhältlichen Verbindungen sollte zur Entwicklung von Strukturvorschlägen auch diese Verwandtschaft eingehender erfaßt werden. Als Grundlage für einen Vergleich haben wir deshalb in Abb. 4 die Kristallstrukturen des

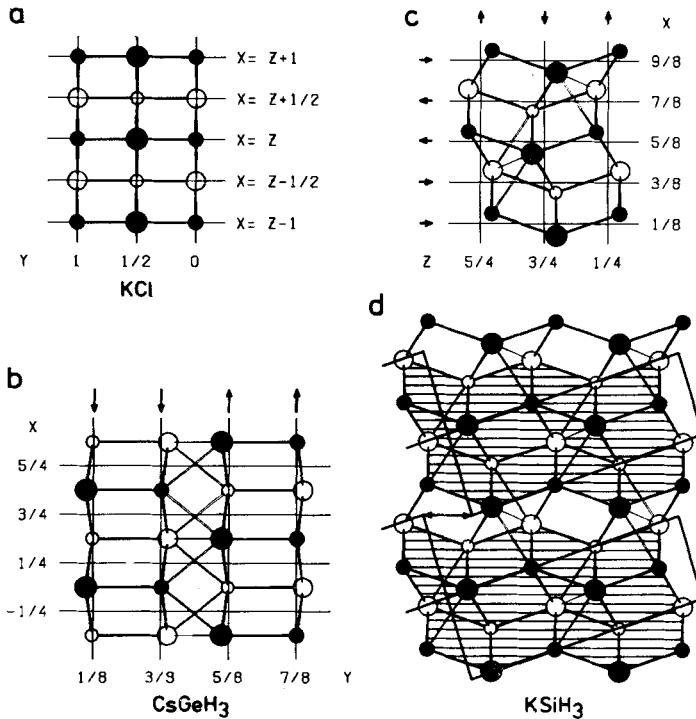


Abb. 4 Vergleich der Kristallstrukturen von Kaliumchlorid, Caesium-trihydrogengermanid und β -Kaliumsilanid

Wie in Abb. 2a sind die Kationen durch kleine, die Anionen durch große Kugeln und die Koordinationsverhältnisse durch Bindungsstäbe wiedergegeben [10j]; weitere Erläuterungen finden sich im Text.

- Kaliumchlorid [21] (Steinsalz-Typ; Blickrichtung $[\bar{1}0\bar{1}]$). Für die durch ausgefüllte Kreise dargestellten Atome gilt die Beziehung $(x + z = 1)$, für die übrigen $(x + z = 1/2)$.
- Caesium-trihydrogengermanid [24] (Thalliumiodid-Typ; Blickrichtung $[001]$). Die durch ausgefüllte Kreise dargestellten Atome liegen auf $(z = 1/4)$, die anderen auf $(z = 3/4)$.
- β -Kaliumsilanid. Auf die von Abb. 1b übernommene Blickrichtung $[010]$ sei besonders hingewiesen. Wiederum ist die Höhe der Atome $(y = 1/4$ bzw. $y = 3/4)$ durch ausgefüllte und offene Kreise gekennzeichnet.
- β -Kaliumsilanid. Blickrichtung und Höhen der Atome stimmen mit Abbildungsteil c überein.

Kaliumchlorids [21] als Vertreter des Steinsalz-Typs (a), des Caesium-trihydrogengermanids [24] als Vertreter des Thalliumiodid-Typs (b) sowie des β -Kaliumsilanids (c, d) in Projektionen zusammengestellt. Die Blickrichtung aller Ansichten ist eine Flächendiagonale der zugrundeliegenden Steinsalz-Elementarzelle. In den Abbildungsteilen a, b und c sind Raster eingetragen, deren Knoten die vom Prototyp (a) auf das jeweilige, spezielle Koordinatensystem übertragenen Atomlagen darstellen.

Nach der gängigen Beschreibung [25] läßt sich die Kristallstruktur des Thalliumiodids aus dem Steinsalz-Typ entwickeln, indem Paare parallel (010) verlaufender Schichten abwechselnd um $(1/8/0/-1/8)$ bzw. $(-1/8/0/1/8)$ verschoben werden. Diese hypothetische Bewegung um eine halbe Maschenweite des Rasters ist in Abb. 4b durch Pfeile symbolisiert. Beim β -Kaliumsilanid kann man in der entsprechenden Richtung ebenfalls eine gegenläufige Bewegung erkennen (senkrechte Pfeile in Abb. 4c); sie betrifft jedoch nur einzelne Schichten und ist vom Betrag her kleiner. Mit vergleichbarer Stärke erfolgt aber senkrecht hierzu eine weitere Deformation: bezogen auf das Koordinatensystem des Steinsalz-Typs sind parallel $(10\bar{1})$ verlaufende Schichten wiederum in Paaren alternierend entlang [010] ausgelenkt (waagerechte Pfeile in Abb. 4c). Die Abweichung eines einzelnen Ions von der Ideallage als Resultierende aus den genannten Komponenten weist nun bemerkenswert genau in Richtung auf das siebente, zusätzlich koordinierte und durch einen offenen Bindungsstab mit dem betrachteten Zentrum verbundene Gegenion (Abb. 4c). Folglich dürfte primär das Streben nach einem zusätzlichen Kontakt für die Verzerrung verantwortlich sein. Sie resultiert in einer räumlich periodischen Kontraktion und Dilatation des Raumnetzverbandes, die in den verdichteten Bereichen eine starke Annäherung der Anionen und damit eine Erhöhung ihrer Koordinationszahl auf neun erzwingt, ohne daß eine unmittelbare bindende Wechselwirkung zwischen den gleich geladenen Teilchen vorhanden wäre. Damit ergibt sich für die Anionen, nicht aber für die Kationen des β -Kaliumsilanids ein Koordinationspolyeder wie im Thalliumiodid (Abb. 4b, c).

Bemerkenswerterweise lassen sich die in Abb. 4d schraffiert wiedergegebenen, schichtförmig parallel (100) ausgedehnten Bereiche⁴) mit dem Thalliumiodid-Typ zur Deckung bringen (Abb. 4b); zur besseren Übersicht sind die Äquivalente entsprechender Elementarzellen eingetragen. Die Umkehrung der durch einen Doppelpfeil angedeuteten Scherung entlang [001] führt zur vollständigen Übereinstimmung. Dabei gilt es zu beachten, daß die Eigensymmetrie der Anionen (3m) nicht mit der Symmetrie ihrer Lage (m2m) in der ungestörten Thalliumiodid-Struktur vereinbar ist; Caesium-trihydrogengermanid (Abb. 4b) kristallisiert daher fehlgeordnet [24].

WEISS u. Mitarb. haben kürzlich eine Neutronenbeugungsuntersuchung am Kalium-trideuteromethanid KCD_3 veröffentlicht [26] und mußten dabei die früher mit Röntgenbeugungsdaten an Pulvern abgeleitete Symmetrie $P6_3/mmc$ nach Pmn bzw. $Pnma$ erniedrigen. Die Struktur stellt eine verzerrte Variante des Nickelarsenid-Typs dar; eine enge Verwandtschaft mit dem hier diskutierten β -Kaliumsilanid ist trotz des gleichen Raumgruppen-Typs nicht gegeben.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aus Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (BMFT) unter dem Förderkennzeichen 03-BEISTU-0 gefördert. Die Berechnungen führten wir an den Anlagen CYBER 174 und CRAY 2 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart durch. Herr Prof. Dr. E. WEISS, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, überließ uns freundlicherweise eine Druckfahne seiner Publikation über die Neutronenbeugung am Kalium-trideuteromethanid. Wir danken Herrn Dr. H. BORRMANN aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. A. SIMON, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,

⁴) Aufgrund der Gleitspiegelung mit der Translationskomponenten $(1/2/0/0)$ muß es beim Abgrenzen der Bereiche zwei äquivalente Möglichkeiten geben, von denen eine willkürlich herausgegriffen wurde.

Stuttgart, für die Guinier-Simon-Aufnahmen und die Differential-Thermoanalyse, der Firma Dynamit-Nobel, Troisdorf-Oberlar, für Chemikalienspenden und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Unterstützung. Ganz besonders danken wir außerdem Herrn Prof. Dr. H. P. BECK, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für eine kritische Durchsicht des Manuskripts und wertvolle Hinweise.

Anmerkung bei der Korrektur: Auch Bleisulfid [27] kristallisiert in einer Defektvariante des Baryt-Typs. Im Unterschied zum Kaliumsilanid bleibt jedoch eine andere Sauerstoff-Lage (-0,088/0,25/0,606; Tab. 6) des Baryts unbesetzt; bei den Gitterparametern des Bleisulfids findet sich die größte Abweichung zur Stammstruktur nicht wie beim Kaliumsilanid in c, sondern in a. Diese enge Beziehung zwischen Punktlagenbesetzung einerseits und Zelldimensionen andererseits werten wir als weiteren Hinweis auf vollständig geordnete Anionen in beiden Fällen.

Literatur

- [1] Vorbericht: BECKER, G.; HARTMANN, H.-M.; MUNDT, O.; SCHWARZ, W.: Z. Kristallogr. **186** (1989) 20;
I. Mitteilung: BECKER, G.; HARTMANN, H.-M.; MÜNCH, A.; RIFFEL, H.: Z. anorg. allg. Chem. **530** (1985) 29; s. auch: BECKER, G.; WITTHAUER, C.: Z. anorg. allg. Chem. **492** (1982) 28; BECKER, G.; MÜNCH, A.; WITTHAUER, C.: Z. anorg. allg. Chem. **492** (1982) 15; MUNDT, O.; BECKER, G.; RÖSSLER, M.; WITTHAUER, C.: Z. anorg. allg. Chem. **506** (1983) 42; BECKER, G.; HARTMANN, H.-M.; HENGGE, E.; SCHRANK, F.: Z. anorg. allg. Chem. **572** (1989) 63.
- [2] MUNDT, O.; RIFFEL, H.; BECKER, G.; SIMON, A.: Z. Naturforsch. **B 43** (1988) 952.
- [3] MUNDT, O.; RIFFEL, H.; BECKER, G.; SIMON, A.: Z. Naturforsch. **B 39** (1984) 317.
- [4] BECKER, G.; BAUMGARTEN, J.; MEISER, M.; RIFFEL, H.; SIMON, A.; THURN, H.: unveröffentlicht.
- [5] BECKER, G.; MEISER, M.; MUNDT, O.; WEIDLEIN, J.: Z. anorg. allg. Chem. **569** (1989) 62.
- [6] ISENBURG, S.: Dissertation, Chicago 1937; zit. nach [7].
- [7] FEHÉR, F.; KRANCHER, M.: Z. anorg. allg. Chem. **509** (1984) 95.
- [8] RING, M. A.; RITTER, D. M.: J. Phys. Chem. **65** (1961) 182.
- [9] WEISS, E.; HENCKEN, G.; KÜHR, H.: Chem. Ber. **103** (1970) 2868.
- [10] a) Deutscher Zentrallausschuß für Chemie: Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie, Bd. 2, Gruppe 1, Weinheim: Verlag Chemie, 1976, S. 117; b) HAHN, TH. (Hrsg.): International Tables for Crystallography, Bd. A Space-Group Symmetry, 2. Aufl., Dordrecht (NL), Reidel Publ. Comp., 1984; c) BILTZ, W.: Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig: Verlag Leopold Voss, 1934; d) STEWART, J. M. (Hrsg.): The X-ray System, Version of 1976, Technical Report TR-446 of the Computer Science Center, College Park (Maryland): University of Maryland, 1976; e) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: Acta Crystallogr. **A 24** (1968) 321; f) STEWART, R. F.; DAVIDSON, E. R.; SIMPSON, W. T.: J. Chem. Phys. **42** (1965) 3175; g) IBERS, J. A.; HAMILTON, W. C. (Hrsgg.): International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, Birmingham (GB): Kynoch Press, 1974, S. 47; h) HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 699; i) STOUT, G. H.; JENSEN, L. H.: X-ray Structure Determination, A Practical Guide; New York: Macmillan, 1968, S. 423; j) JOHNSON, C.-K.: ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge (Tennessee): Oak Ridge National Laboratory, 1965.
- [11] BUSMANN, E.: Z. anorg. allg. Chem. **313** (1961) 90; HEWAIDY, I. F.; BUSMANN, E.; KLEMM, W.: Z. anorg. allg. Chem. **328** (1964) 283.
- [12] GALLMEIER, J.; SCHÄFER, H.; WEISS, A.: Z. Naturforsch. **B 24** (1969) 665.
- [13] CROS, C.; POUCHARD, M.; HAGENMULLER, P.; KASPER, J. S.: Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2737.
- [14] BOYD, D. R. J.: J. Chem. Phys. **23** (1955) 922.
- [15] SIRVETZ, M. H.; WESTON, R. E., jr.: J. Chem. Phys. **21** (1953) 898.

- [16] ZINTL, E.; HARDER, A.: Z. phys. Chem. **B 14** (1931) 265.
- [17] PARK, H.-H.; PEZAT, M.; DARRIET, B.; HAGENMULLER, P.: Rev. Chim. Miner. **24** (1987) 525.
- [18] JACOBS, H.; HASSLEPEN, K. M.: Z. anorg. allg. Chem. **531** (1985) 108.
- [19] JACOBS, H.; ERTEN, C.: Z. anorg. allg. Chem. **473** (1981) 125.
- [20] JUZA, R.: Angew. Chem. **76** (1964) 290.
- [21] HELLWEGE, K.-H. (Hrsg.): Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe III, Bd. 7a, Berlin: Springer, 1973, S. 346.
- [22] Structure Reports **A 32** (1967) 327.
- [23] LAVES, F.: Die Chemie **57** (1944) 30.
- [24] THRASE, G.; WEISS, E.; HENNIG, H. J.; LECHERT, H.: Z. anorg. allg. Chem. **417** (1975) 221.
- [25] WELLS, A. F.: Structural Inorganic Chemistry, 5. Aufl., Oxford: Clarendon Press, 1984.
- [26] WEISS, E.; LAMBERTSEN, T.; SCHUBERT, B.; COCKCROFT, J. K.: J. Organomet. Chem. **358** (1988) 1.
- [27] LUTZ, H. D.; BUCHMEIER, W.; ENGELEN, B.: Z. Naturforsch. **B 38** (1983) 523.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1988.

Anschr. d. Verf.: Dr. OTTO MUNDT, Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. HANS-MARTIN HARTMANN
und Dr. WOLFGANG SCHWARZ, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)