

Ein neues Silicat-Anion: $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$

A New Silicate Anion: $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$

Wolfgang Heininger, Rolf Stucka und Günter Nagorsen*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **41b**, 702–707 (1986); eingegangen am 7. Februar 1986

New Hexacoordinated Anionic Silicon Complex, Hexaisothiocyanatosilicate, Synthesis, IR Spectra, X-Ray Spectra

Crystalline salts of the new hexa-co-ordinated silicon complex anion $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ were obtained by stoichiometric reaction of $\text{Si}(\text{NCS})_4$ with NEt_4NCS , NMe_4NCS or $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{NCS})_2$ in acetonitrile. Their crystallographic data were determined:

$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$: tetragonal, $P4_2/m$, $a = 1049$ pm, $c = 1546$ pm, $Z = 2$.

$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$: rhombohedral, $a = 879$ pm, $\alpha = 83.2^\circ$, $Z = 1$.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$: triclinic, $a = 933$ pm, $b = 1511$ pm, $c = 899$ pm, $\alpha = 105.8^\circ$, $\beta = 96.3^\circ$, $\gamma = 103.5^\circ$, $Z = 2$.

The X-ray structure analysis of $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ shows silicon to be coordinated nearly octahedrally by the nitrogen atoms of two linear and four slightly bent NCS groups. The mean Si–N, N–C and C–S bond lengths are 182.1 pm, 115.2 pm and 160.3 pm, respectively.

IR spectra are reported. The positions of the $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ bands are discussed in context with the structure.

Einleitung

Die Darstellung von Hexaisothiocyanato-Komplexen der Elemente der 4. Hauptgruppe in der Oxidationsstufe IV ist bisher nur beim Germanium und Zinn beschrieben, jedoch nicht beim Silicium. Während man bereits eine Vielzahl von $[\text{Sn}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salzen kennt [1–3], wurden nur die Alkalisalze und das Ammoniumsalz des $[\text{Ge}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anions isoliert [4]. Die Nachbar Elemente des Siliciums bilden ebenfalls vergleichbare Komplexe, nämlich $\text{K}_3[\text{Al}(\text{NCS})_6]$ [5] bzw. $[\text{N}(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4][\text{P}(\text{NCS})_6]$ [6].

Im folgenden wird über die Darstellung und Charakterisierung einiger Salze des neuen Hexaisothiocyanatosilicat-Anions berichtet. $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ ist der vierte Vertreter aus der Reihe der hexakoordinierten Silicat-Anionen des Typs $[\text{SiX}_6]^{2-}$ (X^- = negativ geladener einzähniger Ligand) nach $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{2-}$ [7] und dem kürzlich als $[\text{NEt}_4]^+$ -Salz erhaltenen $[\text{Si}\{\text{NCCr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ [8].

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Die Reaktion von NEt_4NCS mit $\text{Si}(\text{NCS})_4$ im molaren Verhältnis von 2:1 ergibt in hoher Ausbeute $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$:



Die Umsetzung ist in geeigneten Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur in wenigen Stunden vollständig. Noch rascher verläuft sie bei erhöhter Temperatur.

Die Verbindung wurde durch eine vollständige Elementaranalyse, eine Röntgenstrukturanalyse sowie IR-spektroskopisch charakterisiert.

Die Synthese und Untersuchung weiterer Salze des $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anions ist zur Zeit noch im Gange. Bisher konnten durch analoge Reaktion auch $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$ kristallin isoliert werden. Von diesen beiden Verbindungen wurden nach analytischer und IR-spektroskopischer Charakterisierung die Zelldaten durch Einkristallaufnahmen ermittelt.

Alle Salze sind in reinem Zustand farblos. Bei Aufbewahrung unter trockener N_2 -Atmosphäre bei 8°C und Lichtausschluß bleiben sie monatelang unverändert. An Luft zersetzen sie sich nur langsam unter Gelbfärbung. Dagegen werden sie in Lösung auch von geringen Wasserspuren im Lösungsmittel

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Nagorsen.

Verwendete Abkürzungen:

DABCO: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan;

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$: 1,4-Dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octan.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/86/0600–0702/\$ 01.00/0

rasch hydrolysiert. Dies läßt auf eine teilweise Komplexdissoziation des Anions $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ in Lösung schließen, so wie das auch bei verdünnten Lösungen von $[\text{Ge}(\text{NCS})_6]^{2-}$ [4], $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{2-}$ [9] und $[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^{2-}$ [10] in Acetonitril der Fall ist.

Die $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze sind löslich in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Aceton, unlöslich in apolaren wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol.

Röntgenstrukturanalyse und Kristalldaten

Wichtige Daten der Strukturuntersuchung von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ sind in Tab. I zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt eine Ansicht der Elementarzelle. Die Struktur des Anions einschließlich der Bindungslängen ist in Abb. 2 dargestellt. Die zugehörigen Bindungswinkel enthält Tab. II.

Silicium ist mit sechs NCS-Gruppen über den Stickstoff koordiniert. Die N-Koordination steht im Einklang mit dem Konzept von Pearson [12]. Die harte Lewis-Säure Si^{4+} bildet die stabilere Bindung mit dem harten Stickstoff-Ende der Lewis-Base NCS^- . Bedingt durch die Raumgruppe ist die Atomfolge $\text{S3}-\text{C3}-\text{N3}-\text{Si}-\text{N3}'-\text{C3}'-\text{S3}'$ linear und

spiegelbildlich. Bei den übrigen vier Isothiocyanato-Liganden in der Spiegelebene beobachtet man am C-Atom nur eine geringfügige Abweichung von der Linearität, am N-Atom eine Abweichung um etwa 10° . N–C–S-Winkel von annähernd 180° und M–N–C-Winkel zwischen 160 und 180° sind die Regel bei Isothiocyanato-Komplexen [13, 14]. In der Kristallstruktur von $\text{Si}(\text{NCS})_4$ wurde ein Si–N–C-Winkel von $172,5^\circ$ gefunden [15].

Die Bindungslängen innerhalb der Komplexliganden liegen mit $115,2$ pm für den mittleren N–C-Abstand und $160,3$ pm für den mittleren C–S-Abstand im selben Bereich wie bei anderen Isothiocyanato-Komplexen [14].

Die mittlere Si–N-Bindungslänge von $182,1$ pm ist deutlich länger als in tetrakoordinierten Siliciumverbindungen mit NCS- (oder NCO-)Substituenten. Gefundene Si–N-Abstände von $168,8$ pm für $\text{Si}(\text{NCO})_4$ [16], $170,4$ pm bzw. $171,4$ pm für H_3SiNCS [17, 18], $173,5$ pm für Ph_3SiNCS [19] und 178 pm für Me_3SiNCS [20] spiegeln die hohe Bindungsordnung der Si–N-Bindungen in diesen Verbindungen wider. Der Si–N-Abstand im Anion $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ entspricht etwa dem nach der Regel von Schomaker und Stevenson [21] für die Si–N-Einfachbindung berechneten Wert von 180 pm. Die Si–N-Bindungslängen

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$\text{P}4_2/\text{m}$ (Nr. 84)
Gitterkonstanten	$a = 1049$ pm $c = 1546$ pm $V = 1701 \cdot 10^6$ pm ³
Volumen der EZ	$Z = 2$
Zahl der Formeleinheiten	$d_{\text{rönt}} = 1,244$ g/cm ³
Dichte	$d_{\text{exp}} = 1,248$ g/cm ³
Kristallform	quadrat. Bipyramide
Kristallgröße (ungefähr)	$0,2 \times 0,2 \times 0,5$ mm ³
Diffraktometer	Nicolet R 3
Meßtemperatur	Raumtemperatur
Strahlung, Wellenlänge	MoK_α , $71,069$ pm
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 4,45$ cm ⁻¹ (keine Abs.-Korr.)
F(000)	676
2 θ -Meßbereich	$4-50^\circ$
Anzahl der gemessenen Reflexe	11993
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1569
Anzahl der beobachteten Reflexe	1479 mit $I \geq 2\sigma(I)$
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELXTL-Programmsystem, [11] statistische Methoden alle Atome anisotrop (H isotrop)
Anzahl der verfeinerten Parameter	96
maximale Differenzelektronendichte	$+0,48 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ $-0,31 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³
R-Wert	0,0718
R_w -Wert	0,0727 ($w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0003 F^2)$)

Tab. I. $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$:
Daten zur Röntgenstrukturanalyse.

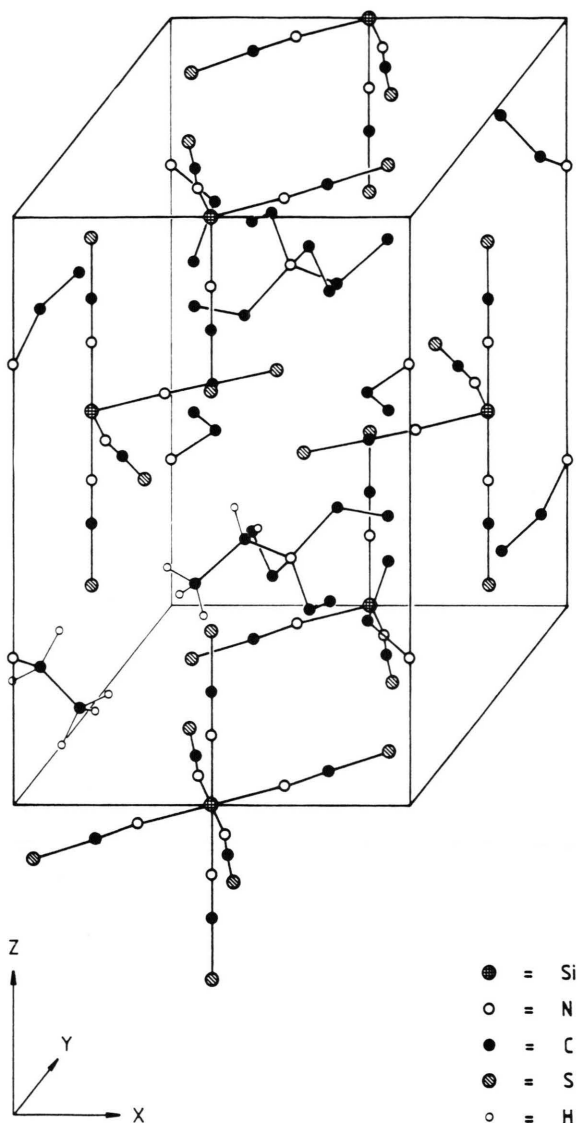


Abb. 1. Packung der Ionen in der Elementarzelle von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$. Ein $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anion ist über die Grenzen der Elementarzelle hinaus vollständig dargestellt. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber nur bei 2 Ethylgruppen mit eingezeichnet.

Tab. II. Bindungswinkel zu Abb. 2 (Standardabweichungen 0,2–0,5°).

N1–Si–N2	89,5°
Si–N1–C1	169,6°
Si–N2–C2	173,4°
N1–C1–S1	178,8°
N2–C2–S2	178,7°

Die übrigen Winkel betragen bedingt durch die Raumgruppe exakt 180 bzw. 90°.

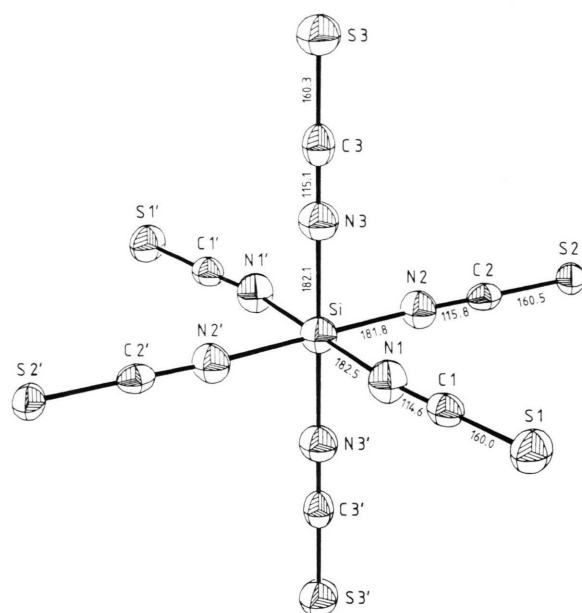


Abb. 2. ORTEP-Bild des Anions $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$; Schwingungsellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Raumtemperaturmessung); Bindungslängen in pm (Standardabweichungen der Längenangaben: 0,4–0,8 pm); die Winkel sind in Tab. II angegeben.

in den angeführten tetrakoordinierten Verbindungen liegen zwischen diesem Wert und dem berechneten Wert [22] von 162 pm für die Si=N-Doppelbindung. Analoge Verhältnisse kennt man bei SiF_4 und den Fluorosilicaten $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

Die Kristalldaten der beiden anderen untersuchten Salze, $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$, sind in Tab. III bzw. Tab. IV zusammengestellt.

$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ ist nach unseren Informationen das erste Hexaisothiocyanato-Komplexsalz eines Elements in der Oxidationsstufe IV, dessen vollständige Kristallstruktur bestimmt wurde. Einige wenige

Tab. III. $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$: Kristalldaten.

Kristallsystem	rhomboedrisch
Gitterkonstanten	$a = 879 \text{ pm}$
	$\alpha = 83,2^\circ$
Volumen der EZ	$V = 666 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 1$
Dichte	$d_{\text{rönt}} = 1,309 \text{ g/cm}^3$
	$d_{\text{exp}} = 1,306 \text{ g/cm}^3$

Tab. IV. $[\text{DABCO} \cdot 2 \text{ Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$: Kristalldaten.

Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten	$a = 933 \text{ pm}$ $b = 1511 \text{ pm}$ $c = 899 \text{ pm}$ $\alpha = 105,8^\circ$ $\beta = 96,3^\circ$ $\gamma = 103,5^\circ$
Volumen der EZ	$V = 1165 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Dichte	$d_{\text{rönt}} = 1,479 \text{ g/cm}^3$ $d_{\text{exp}} = 1,473 \text{ g/cm}^3$

damit potentiell isotype Verbindungen wurden jedoch schon röntgenographisch durch Pulver- oder Einkristallaufnahmen charakterisiert.

Einkristallaufnahmen ergaben, daß $[\text{NET}_4]_2[\text{Ti}(\text{NCS})_6]$ tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/\text{mbc}$ (oder $P4_2/\text{bc}$) mit $a = 2101 \text{ pm}$, $c = 1543 \text{ pm}$ und $Z = 8$ kristallisiert [23]. Die Ti-Verbindung kristallisiert also in einem dem Si-Komplex sehr ähnlichen Gitter mit einer c -Achse nahezu gleicher Länge und einer a -Achse doppelter Länge.

Von $[\text{NET}_4]_2[\text{Zr}(\text{NCS})_6]$ und $[\text{NET}_4]_2[\text{Hf}(\text{NCS})_6]$ sind nur Pulverdaten veröffentlicht (d-Werte und relative Intensitäten von je 17 Reflexen) [24]. Sie zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Pulverdiagramm von $[\text{NET}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$. Diese drei Verbindungen scheinen isotyp zu sein, jedenfalls soweit das aus den begrenzten und etwas ungenauen Daten des Zr- und Hf-Komplexes geschlossen werden kann. Eine Berechnung der Achsen unter Verwendung von jeweils 12 eindeutig indizierbaren Reflexen ergab $a \approx 1055 \text{ pm}$ und $c \approx 1560 \text{ pm}$ für $[\text{NET}_4]_2[\text{Zr}(\text{NCS})_6]$ sowie $a \approx 1055 \text{ pm}$ und $c \approx 1570 \text{ pm}$ für $[\text{NET}_4]_2[\text{Hf}(\text{NCS})_6]$.

Bei der Suche nach bekannten Verbindungen, die mit dem rhomboedrisch kristallisierenden $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ isotyp sind, fiel auf, daß $[\text{NMe}_4]_2[\text{Tc}(\text{NCS})_6]$ kubisch indiziert werden konnte [25], also zum analogen Si-Komplex nicht in Isotypiebeziehung steht, während überraschend das Tc(V) -Komplexsalz $[\text{NMe}_4][\text{Tc}(\text{NCS})_6]$ rhomboedrisch mit $a = 884 \text{ pm}$ und $\alpha = 82,9^\circ$ kristallisiert [10], also mit Gitterkonstanten, die denen des Si(IV) -Komplexes sehr ähneln.

IR-Spektren

In Festkörper-Spektren beobachtet man häufig eine Aufspaltung der Banden gegenüber dem IR-Spektrum derselben Substanz in Lösung. Dieser Effekt beruht auf einer Erniedrigung der Symmetrie infolge von Wechselwirkungen durch die Teilchenpackung im Kristallgitter. Wegen der Gefahr teilweiser Komplexdissoziation in Lösung und zur Vermeidung störender Lösungsmittelbanden wurde dennoch in KBr aufgenommenen Spektren der Vorzug gegeben.

Bei den in Tab. V angegebenen IR-Daten der drei untersuchten $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze handelt es sich um die Maxima der infolge der Aufspaltung teilweise strukturierten Banden des $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anions. Die Banden der organischen Gegenionen wurden durch Vergleich mit IR-Spektren ihrer Halogenide erkannt, so daß auch die schwächeren der verbleibenden, bei allen drei Salzen auftretenden, Banden als $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Banden identifiziert werden konnten. Die Zuordnungsvorschläge wurden aufgrund bekannter Kriterien [14, 28] und von Vergleichen mit Spektren des $\text{Si}(\text{NCS})_4$ und des „freien“ NCS^- -Ions (Tab. V) gemacht.

Tab. V. Charakteristische IR-Banden $[\text{cm}^{-1}]$ der untersuchten $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze und von Vergleichsverbindungen.

Verbindung	ν_{CN}	ν_{CS}	$2 \delta_{(\text{Si})\text{NCS}}$	$\delta_{(\text{Si})\text{NCS}}$	ν_{SiN}	δ_{NSiN}	Phase	Lit.
KNCS („freies“ NCS^-)	2053 vs ^a	746 m	969 m 948 m	486 m 471 m	—	—	KBr	[26]
$\text{Si}(\text{NCS})_4$	1998 vvs	1078 vs	1122 m, sh 962 m	~560 m, sh 484 m	598 vs	290 m	Lösung in CS_2	[27]
$[\text{NET}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$	2092 s	794 sh ^{b,c}	913 m ^c	464 s ^d	514 s ^d	331 w	KBr	^e
$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$	2106 s	785 w ^c	906 m ^c	459 s ^d	500 s ^d	331 w	KBr	^e
$[\text{DABCO} \cdot 2 \text{ Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$	2105 s	787 w ^c	911 m ^{f,c}	458 s ^d	499 s ^d	339 w	KBr	^e

^a Intensitätsangaben: v = sehr, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter; ^b Bande des $[\text{NET}_4]^+$ -Kations bei 783 m; ^c zur Zuordnung $\nu_{\text{CS}}/2\delta_{\text{SiNCS}}$ siehe Text; ^d zur Zuordnung $\delta_{\text{SiNCS}}/\nu_{\text{SiN}}$ siehe Text; ^e diese Arbeit; ^f überlagert durch Bande des $[\text{DABCO} \cdot 2 \text{ Me}]^{2+}$ -Kations.

Die hohe Intensität der CN-Valenzschwingung ist charakteristisch für Isothiocyanato-Komplexe, ihre Lage bei etwa 2100 cm^{-1} ist an der oberen Grenze des üblichen Wellenzahlenbereichs bei N-Koordination der NCS-Gruppe.

Die CS-Valenzschwingung und der Oberton der NCS-Deformationsschwingung liegen üblicherweise im selben Frequenzbereich und können deshalb leicht miteinander verwechselt werden. Die Position der ν_{CS} -Bande gilt als zuverlässigstes Kriterium zur Unterscheidung zwischen N- und S-Koordination. Im Vergleich zum „freien“ NCS^- -Ion ist sie in allen bekannten Isothiocyanato-Komplexen zu höheren Wellenzahlen, in Thiocyanato-Komplexen zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Die in Frage kommenden IR-Banden bei 790 cm^{-1} und 910 cm^{-1} entsprechen beide diesem Kriterium. Da aber nur zu letzterer eine passende Grundschwingung bei 460 cm^{-1} gefunden wurde, liegt die CS-Valenzschwingung vermutlich bei 790 cm^{-1} .

Die Banden bei 460 cm^{-1} und 910 cm^{-1} entsprechen folglich der Grund- und Oberschwingung der SiNCS-Deformation. Diese Lage steht im Einklang mit dem üblichen Frequenzbereich der δ_{NCS} -Bande in Isothiocyanaten.

Die SiN-Valenzschwingung ist im hexakoordinierten Komplex als Bande hoher Intensität und wegen der schwächeren Si–N-Bindung im Vergleich zum tetrakoordinierten $\text{Si}(\text{NCS})_4$ bei tieferen Wellenzahlen zu erwarten. Somit kommt als ν_{SiN} -Schwingung nur die starke Bande bei etwa 500 cm^{-1} in Betracht, wenn man davon ausgeht, daß die Identifizierung der ebenfalls starken Bande bei 460 cm^{-1} als δ_{SiNCS} -Schwingung korrekt ist.

Die NSiN-Deformationsschwingung wird im Vergleich mit $\text{Si}(\text{NCS})_4$ bei etwas höherer Frequenz gefunden.

Experimentelles

Ausgangsverbindungen und Synthesevorschriften

NET_4NCS ist im Handel (Fluka) erhältlich. $\text{Si}(\text{NCS})_4$ [29] und NMe_4NCS [30] lassen sich nach Literaturvorschriften darstellen.

1,4-Dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octan-dithiocyanat, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{NCS})_2$

Diese neue Verbindung wurde aus $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{I}_2$ [31] durch Anionenaustausch dargestellt. Nach Umkristallisieren aus einem 1:1-Ge-

misch von abs. Ethanol und Methanol beträgt die Ausbeute 81%. Farblose, hygroskopische Kristalle. Schmp. $201\text{--}203\text{ }^\circ\text{C}$.

Analysen: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ (258,40)

Ber. C 46,48 H 7,02 N 21,68 S 24,81 NCS 44,95,
Gef. C 45,68 H 7,12 N 21,47 S 24,43 NCS 44,68.

Tetraethylammonium-hexaisothiocyanatosilicat, $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$

$3,77\text{ g}^-$ ($20,0\text{ mmol}$) NET_4NCS und $2,60\text{ g}$ ($10,0\text{ mmol}$) $\text{Si}(\text{NCS})_4$ werden in 70 ml CH_3CN zum Sieden erhitzt. Dabei resultiert eine nahezu klare Lösung. Nach 2 h werden mögliche geringe Mengen an unlöslichen Hydrolyseprodukten heiß abfiltriert. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert die Titelverbindung in Form von farblosen Kristallen aus. Zur Ausbeutesteigerung wird zuletzt im Eisbad gekühlt. Die Kristalle werden abgetrennt, mit wenig kaltem CH_3CN gewaschen und im Vakuum bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Ausbeute beträgt $5,21\text{ g}$ ($8,2\text{ mmol}$; 82%). Die Verbindung kann aus CH_3CN nochmals umkristallisiert werden. Dabei werden auch Einkristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung gewonnen. Alle beschriebenen Prozeduren werden in ausgeheizten Schlenk-Glasgeräten unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt; die Reagenzien werden möglichst trocken eingesetzt.

Analysen: $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{S}_6\text{Si}$ (637,06)

Ber. C 41,48 H 6,33 N 17,59 S 30,19 Si 4,41 NCS 54,70,
Gef. C 41,26 H 6,46 N 17,64 S 30,23 Si 4,31 NCS 54,55.

Analog lassen sich die beiden anderen $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze erhalten. Tetramethylammonium-hexaisothiocyanatosilicat, $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$, ist in CH_3CN besser löslich als das Tetraethylammonium-Salz, doch erhält man ebenfalls leicht gute Einkristalle. 1,4-Dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octan-hexaisothiocyanatosilicat, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$, weist eine geringere Kristallisationsneigung auf als die beiden anderen Salze. Deshalb sind bei dieser Verbindung hohe Ausbeute, Reinheit und gute Einkristalle nicht so leicht erreichbar.

IR-Spektren

Gerät: Perkin-Elmer 325 Infrarot-Gitterspektrometer. Die Substanzen wurden als KBr-Preßlinge vermessen.

Röntgenographische Untersuchung

Dichten wurden experimentell nach der Schwebemethode in trockenem Toluol/ CH_2Cl_2 bzw. CCl_4 bestimmt.

Gitterkonstanten und Symmetrien aller drei untersuchten $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Komplexsalze wurden zunächst durch Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ermittelt.

Von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$ wurden anschließend Guinier-Pulveraufnahmen mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154,051 \text{ pm}$) und Siliciumeichung gemacht. 13 bzw. 36 eindeutig indizierbare Reflexe wurden dann dazu verwendet, die Gitterkonstanten mit einer Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu verfeinern.

Die Kristallstruktur von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ wurde vollständig bestimmt. Die wichtigsten experimentel-

len Daten zur Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. I enthalten. Weitere Einzelheiten, wie Atomkoordinaten, Thermalparameter, alle Bindungslängen und -winkel sowie Strukturfaktorlisten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51837, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ im Rahmen der Institutszusammenarbeit danken wir Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann.

-
- [1] G. Brokaar, W. L. Groeneveld und J. Reedijk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 1117 (1970).
- [2] P. P. Singh und S. B. Sharma, *Can. J. Chem.* **54**, 1563 (1976).
- [3] C. Oldham, M. J. Taylor und D. G. Tuck, *Inorg. Chim. Acta* **100**, L9 (1985).
- [4] V. M. Samoilenko und S. V. Garbuz, *Zh. Neorg. Khim.* **23**, 2087 (1978).
- [5] O. Schmitz-DuMont und B. Ross, *Angew. Chem.* **76**, 647 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 586 (1964).
- [6] K. B. Dillon und A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1199.
- [7] N. W. Alcock, V. M. Tracy und T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2238 und 2243.
- [8] E. Bär, W. P. Fehlhammer, D. K. Breitingen und J. Mink, *Inorg. Chim. Acta* **82**, L17 (1984).
- [9] A. M. Sych und N. I. Bogatyr', *Zh. Neorg. Khim.* **20**, 1224 (1975).
- [10] K. Schwochau, L. Astheimer und H. J. Schenk, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 2249 (1973).
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, Program for Crystal Structure Determination, Revision 4.1, August 1983.
- [12] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- [13] W. Beck und W. P. Fehlhammer, *MTP Int. Rev. Sci.: Inorg. Chem. Ser. One* **2**, 253 (1972).
- [14] A. H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 231 (1975).
- [15] W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette und G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* **8**, 435 (1971).
- [16] K. E. Hjortaas, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1381 (1967).
- [17] C. Glidewell, A. G. Robiette und G. M. Sheldrick, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 526 (1972).
- [18] D. R. Jenkins, R. Kewley und T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1284 (1962).
- [19] G. M. Sheldrick und R. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **87**, 145 (1975).
- [20] K. Kimura, K. Katada und S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 416 (1966).
- [21] V. Schomaker und D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 37 (1941).
- [22] W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **15**, 81 (1947).
- [23] J. Sala-Pala und J. E. Guerschais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2683.
- [24] R. A. Bailey, T. W. Michelsen und A. A. Nobile, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 2427 (1970).
- [25] J. Hauck und K. Schwochau, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 303 (1973).
- [26] P.-O. Kinell und B. Strandberg, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1607 (1959).
- [27] G. L. Carlson, *Spectrochim. Acta* **18**, 1529 (1962).
- [28] R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen und W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.* **6**, 407 (1971) und dort zitierte Literatur.
- [29] R. G. Neville und J. J. McGee, *Inorg. Syn.* **8**, 27 (1966).
- [30] N. Bertazzi und R. Barbieri, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 591 (1969).
- [31] A. K. Banerjee, L. M. Vallarino und J. V. Quagliano, *Coord. Chem. Rev.* **1**, 239 (1966).