

Abb. 3. Struktur von $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$ im Kristall. Der größere Ausschnitt zeigt die sechs unabhängigen, einander durchdringenden Quarz-artigen Netze.

Wie der Prototyp Quarz ist auch $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$ enantiomorph. Alle sechs Netze haben dieselbe Händigkeit. Im untersuchten Kristall war die absolute Konfiguration der dreizähligen Helices innerhalb eines jeden Netzes die einer rechtshändigen Schraube.

Die nächste Annäherung zwischen den Netzen ist ein $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakt von 3.11 Å. Solche Kontakte sind in Abbildung 1 zwischen dem gelben und dem dunkelblauen und zwischen dem grünen und dem hellblauen Gerüst zu sehen. Auch in Abbildung 3 sind diese und andere entsprechende $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte zu erkennen. Die Verbiegung der Zn-NC-Au-CN-Zn -Verbindungsstücke, wie sie in den Abbildungen 1 b und 3 zu erkennen ist, deutet auf anziehende Au-Au -Wechselwirkungen hin. Schmidbaur hat überzeugende Nachweise für die Existenz von solchen bindenden $\text{Au}^{\text{l}} \cdots \text{Au}^{\text{l}}$ -Wechselwirkungen erbracht, die in ihrer Stärke Wasserstoffbrückenbindungen entsprechen und die wie diese „konformationsbestimmend“ sein können^[8a]. Homoatomare $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkungen im allgemeinen wurden in einem Übersichtsartikel von Jansen^[8b] behandelt.

Der hier behandelte Basisstrukturtyp erscheint für eine umfangreiche Variation der Zusammensetzung geeignet, und es bleibt abzuwarten, wieviele verwandte, von $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ abgeleitete Festkörper mit dieser Topologie hergestellt werden können. Durch den Einbau chiraler Gastmoleküle passender Größe und Gestalt könnte es möglich sein, Festkörper mit weniger als sechs unabhängigen Quarz-artigen Netzen zu erzeugen.

Experimentelles

Zu einer Lösung von $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (8.6 mg, 0.029 mmol) in H_2O (2 mL) wurde eine Lösung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25.0 mg, 0.087 mmol) in H_2O (2 mL) gegeben. Sofort bildete sich eine kleine Menge eines sehr feinen, wolkigen Niederschlags, der sich beim Stehenlassen absetzte. Innerhalb von 24 h wuchsen große, farblose, luftstabile Kristalle von $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$, von denen viele die Gestalt brillanter hexagonaler Bipyramiden aufwiesen.

Kristalldaten: $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$, $M = 563.4$, hexagonal, Raumgruppe $P6_222$ (Nr. 181), $a = 8.4520(10)$, $c = 20.622(11)$ Å, $V = 1275.8(7)$ Å³, $Z = 6$, ungefähre Kristallabmessungen: $0.21 \times 0.21 \times 0.29$ mm, $\rho_{\text{ber.}} = 4.400$ gcm⁻³, $F(000) = 1440$, 2959 gemessene, 757 unabhängige Reflexe, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$. Die Intensitätsdaten wurden bei 293(2) K mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Kristallmonochromator) auf einem ENRAF-NONIUS-CAD-4MachS-Diffraktometer mit der $\omega-2\theta$ -Scan-Methode gemessen; Korrekturen für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 37.146$ mm⁻¹, minimale/maximale Transmission: 0.0221 bzw. 0.0463).

Die Struktur wurde mit einer Kombination aus Patterson-, direkten und Differenzsynthesemethoden gelöst (SHELX-76 [9] und SHELXS-86 [10]). Es wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate, basierend auf F^2 (SHELXL-93 [11]), verfeinert, und alle Atome erhielten anisotrope thermische Parameter. Im Falle der Raumgruppe $P6_222$ (Nr. 180) waren $R_1 = 0.0551$ und $wR_2 = 0.0858$. Der Absolute-Struktur- oder Flack-Parameter zeigte an, daß die wahre Raumgruppe $P6_222$ (Nr. 181) war. Dies wurde durch die Verfeinerung in dieser Raumgruppe bestätigt, die die folgenden Werte ergab: $R_1 = 0.0459$ und $wR_2 = 0.0616$ (für alle Daten). $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR_2 = [\sum |w(F_o^2 - F_c^2)|^2 / \sum |w(F_o^2)|^2]^{0.5}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58823 angefordert werden.

Eingegangen am 2. Januar 1995 [Z 7601]

Stichworte: Cyanokomplexe · Festkörperstrukturen · Goldverbindungen · Zinkverbindungen

- [1] O. Baumgartner, A. Preisinger, P. W. Krempf, H. Mang, *Z. Kristallogr.* **1984**, 168, 83.
- [2] A. F. Wright, A. N. Fitch, A. C. Wright, *J. Solid State Chem.* **1988**, 73, 298.
- [3] H. G. F. Winkler, *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 27.
- [4] Wir sind einem der Gutachter zu Dank verpflichtet. Er wies uns darauf hin, daß die hier beschriebene Struktur der von $\text{CoAu}_2(\text{CN})_4$ entspricht (S. C. Abrahams, L. E. Zyontz, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5485). Diese Autoren wiesen aber weder auf die dem Quarz verwandte Topologie noch auf das Vorhandensein sechs unabhängiger Netze hin.
- [5] T. Kitazawa, T. Kikuyama, M. Takahashi, M. Takeda, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2933, zit. Lit.
- [6] B. F. Hoskins, R. Robson, N. V. Y. Scarlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2025.
- [7] T. Soma, H. Yuge, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1665.
- [8] a) H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 417; b) M. Jansen, *ibid.* **1987**, 99, 1136 bzw. **1987**, 26, 1098.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, Großbritannien, **1976**.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-86, A Program for Crystal Structure Determination, in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELX-93, A Program for Crystal Structure Determination, Göttingen, **1993**.

Hyperbolische Elektronenpaar-Struktur in RhBi_4

Yuri Grin, Ulrich Wedig und Hans Georg von Schnering*

Bei der Untersuchung der Elektronenstruktur einiger Zinnverbindungen mit niederwertigem Zinn, z.B. SnSe , SnP_3 und SrSnP , konnte Wagner^[1] zeigen, daß auch in SrSnP eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung freier Elektronenpaare vorherrscht. Dadurch werden in dieser Struktur mit formal Sn^{l} die Sn-Sn-Bindungen erheblich geschwächt, verglichen mit den Ga-Ga-Bindungen im isostrukturellen CaGaN . Verbindungen mit PdGa_5 ^[2, 3], PtPb_4 ^[2], PdSn_3 ^[2] und RhBi_4 erwiesen sich jetzt als geeignete Strukturen, um diesem Phänomen auch in klassischen intermetallischen Phasen nachzugehen. Die hier vorgestellte Elektronenstruktur von RhBi_4 ist wegen ihrer außerordentlichen Topologie besonders bemerkenswert.

Die Kristallstruktur von RhBi_4 ist schon seit längerem bekannt^[4]. Sie wird durch je ein kristallographisch unabhängiges Rh-Atom und Bi-Atom aufgebaut und wurde einfach als Packung tetragonaler Antiprismen beschrieben^[5]. Das Besondere

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. Yu. Grin, Dr. U. Wedig
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 0711/689-1562

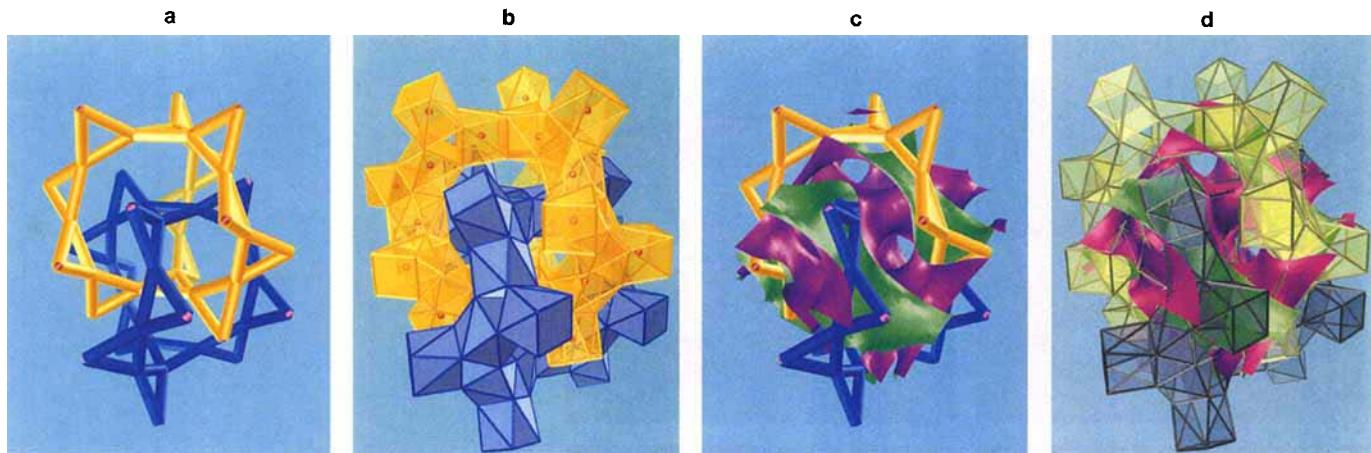


Abb. 1. a) Zwei zueinander enantiomorphe chirale ($3^2 \cdot 10^4$)-Netze [7] bilden das V*-Netzwerk nach Hellner et al. [6]. Jeder vierbindige Knoten (hier Rh) gehört zu zwei dreigliedrigen und vier zehngliedrigen Ringen. b) Die beiden chiralen Netze kondensierter ($\text{RhBi}_{8/2}$)-Polyeder mit Rh (rot/purpur) in den Zentren und Bi auf den Eckpunkten der tetragonalen Antiprismen. c) und d) Die PNS $I_2\text{-}Y^{**}$ hüllt die beiden Teile (V*-Netzwerk (c), Polyeder (d)) ein und trennt sie voneinander. Es liegen zwei getrennte interpenetrierende Labyrinthe (grün) und ein gemeinsamer hyperbolischer Zwischenraum (violett) vor.

dieser Struktur ist aber, daß die Rh-Atome und damit auch die kondensierten ($\text{RhBi}_{8/2}$)-Polyeder das V*-Netzwerk nach Hellner et al.^[6] bilden (Abb. 1), d. h. zwei interpenetrierende chirale ($3^2 \cdot 10^4$)-Netze, die zueinander enantiomorph sind. Chemische Strukturen vom Typ interpenetrierender Netze zeigen nach aller Erfahrung in besonders auffälliger Weise die Aufteilung des Strukturraumes in Regionen mit unterschiedlichen Wechselwirkungen^[8]. In der RhBi_4 -Struktur sind diese Regionen durch die beiden ($3^2 \cdot 10^4$)-Netze kondensierter ($\text{RhBi}_{8/2}$)-Antiprismen einerseits und durch die Räume zwischen diesen Polyedernetzen andererseits definiert. Deshalb war zu vermuten, daß diese Separierung auch in der Elektronenstruktur zum Ausdruck kommt.

In der RhBi_4 -Struktur sind die leicht verzerrten tetragonalen Antiprismen ($\text{RhBi}_{8/2}$) jeweils zu dritt über die quadratischen Flächen eines gemeinsamen (leeren) trigonalen Bi_6 -Prismas kondensiert (Abb. 1). Dadurch zeigen die beiden Polyedergerüste gemeinsam nicht nur die Charakteristik des V*-Netzwerks, sondern auch die des Y^{**} -Netzwerks mit den dreibindigen Knoten im Zentrum der trigonalen Prismen^[6]. Die gesamte hyperbolische Organisation der RhBi_4 -Struktur wird durch die Periodische Knotenfläche (PNS) $I_2\text{-}Y^{**}$ ^[9] perfekt beschrieben. Die PNS ist allein durch die Symmetrie der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ bestimmt und läßt sich in einfacher Weise berechnen^[10]. Sie umhüllt jeweils die beiden interpenetrierenden Polyedergerüste und trennt sie vom leeren Zwischenraum, in dem sie eingebettet sind (Abb. 1). Dieser Zwischenraum hat die Topologie der hyperbolischen PNS Y^{**} ^[9] und die der Minimalfläche „Gyroide“ von Schoen^[11], die beide nicht-euklidische Spiegel sind.

Die elektronische Struktur von RhBi_4 wurde mit Hilfe des Tight-Binding-LMTO-Programms^[12] in der lokalen Näherung der Dichtefunktionalmethode (LDA) bestimmt, wobei das Austausch-Korrelations-Potential aus^[13] verwendet wurde. Zur Berechnung der Partialwellen wurde die radiale skalar-relativistische Dirac-Gleichung gelöst. Um die Überlappung der im Rahmen der Atomic-Sphere-Approximation (ASA mit Korrekturen nach^[14]) vergrößerten Atomsphären zu verringern, wurden in den Zwischenbereichen Leerkugeln (E1 bis E5) eingefügt. Der Volumenanteil der Leerkugeln beträgt 27.8 %, ein Wert, der auf eine offene Struktur hindeutet. Die Radien der einzelnen Atomsphären betragen: Rh 1.533 Å, Bi 1.714 Å, E1 1.223 Å, E2 1.208 Å, E3 1.110 Å, E4 0.947 Å, E5 0.867 Å.

Die Elektronen-Lokalisierung-Funktion (ELF)^[15] wurde im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie aus der lokalen kinetischen Energiedichte nach Pauli ($t_p(r)$) bestimmt. Dabei ist $t_p(r)$ der auf das Pauli-Prinzip zurückzuführende Anteil der lokalen kinetischen Energiedichte $t(r)$ ^[16]. ELF wird an jedem Punkt r auf den Wert $t_{p,h}(\rho(r))$ für das homogene Elektronengas mit der Dichte $\rho(r)$ bezogen. ELF ist auf Werte zwischen 0 und 1 beschränkt^[15]. Hohe ELF-Werte kennzeichnen Bereiche hoher Lokalisierung wie Bindungen und freie Elektronenpaare.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt. Für die Elektronendichte wurde die Isofläche ($\rho(r) = 0.035 \text{ e a}_0^{-3}$ blau), für die Elektronen-Lokalisierung-Funktion die Isofläche $\text{ELF}(r) = 0.7$ (rot) gewählt. Zur Berechnung wurden nur die Bänder aus dem Valenzbereich herangezogen, wodurch die Minima der Dichte am Ort der Kerne zu erklären sind. Der Unterschied zwischen der Elektronendichte und ELF ist bemerkenswert:

– Die Isofläche der Dichte $\rho(r)$ ist um die Bi-Atome sphärisch, hat schlauchartige Verbindungen zu den Rh-Atomen im Zentrum der ($\text{RhBi}_{8/2}$)-Polyeder und vermittelt unmittelbar den Eindruck von kontinuierlichen elektronischen Netzen, welche Rh- und Bi-Atome miteinander verbinden.

– Die ELF der Valenzelektronen hat dagegen nur Maxima bei den Bi-Atomen, aber abgewandt von den Polyedern und in den Raum zwischen den beiden Polyedernetzen gerichtet. Weder bei den Zweizentren-Bindungen Rh–Bi, noch in den peripheren Regionen möglicher Bi–Bi-Wechselwirkungen (Zweizentren- bzw. Dreizentren-Bindungen) treten nennenswerte Elektronenlokalisierungen auf.

Die ELF-Maxima haben also mit Bindungselektronen nichts zu tun, sondern zeigen offensichtlich die freien Elektronenpaare der Bi-Atome. Sämtliche Elektronen im Bereich der Rh–Bi-Bindungen sind dagegen stark delokalisiert und entsprechen damit mehr metallischem Charakter. Die hyperbolische PNS $I_2\text{-}Y^{**}$ trennt nun in der RhBi_4 -Struktur gerade die Bereiche mit sehr unterschiedlicher Lokalisierung der Valenzelektronen voneinander, also Bereiche mit unterschiedlichem Bindungsscharakter. Es sieht so aus, als wären metallisch leitende ($3^2 \cdot 10^4$)-Netze durch hyperbolische Isolatorschichten voneinander getrennt.

Die kubische Phase RhBi_4 ist als Ganzes zwar isotrop, zeigt aber intrinsisch in Atomverteilung und elektronischer Struktur die ausgeprägte Anisotropie einer typischen Schichtstruktur. Durch die hyperbolische (nicht-euklidische^[8]) Form dieser

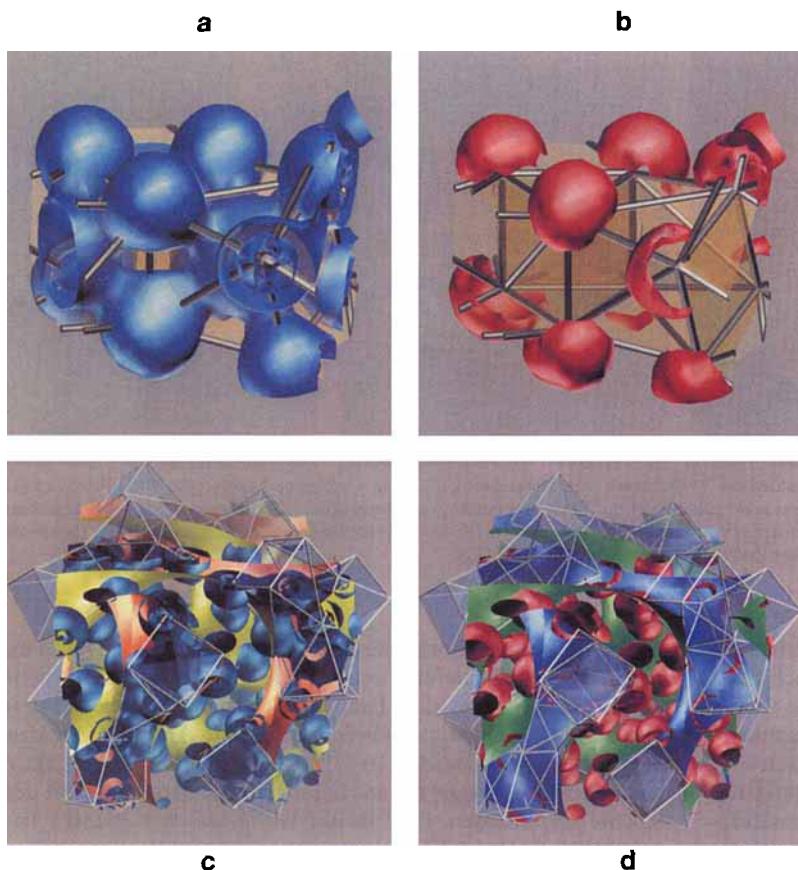


Abb. 2. a) Die Valenzelektronendichte $\rho(r)$ (Isofläche $\rho = 0.035 \text{ e} \cdot \text{a}_0^{-3}$; blau) zeigt einen sphärischen Verlauf bei den Bi-Atomen, sowie ausgeprägte Schläuche um die Rh-Bi-Bindungen. b) Die Elektronen-Lokalisierung-Funktion zeigt dagegen hohe Lokalisierungen ausschließlich für die freien Elektronenpaare der Bi-Atome an der Peripherie der Polyedernecke (Isofläche ELF = 0.7; rot). c) Polyedernetze und $\rho(r)$ gemeinsam mit der PNS I₂-Y**. d) Polyedernetze und ELF gemeinsam mit der PNS I₂-Y**. Der gemeinsame Zwischenraum (grün) repräsentiert eine hyperbolische Schicht freier Elektronenpaare.

Schichten werden im Kristall jedoch sämtliche Komponenten der Anisotropie kompensiert.

Die Bildung von Regionen mit sehr unterschiedlicher Lokalisierung der Valenzelektronen und die dadurch erzeugte mikroskopische Anisotropie sollte sich auf die elektrokinetischen Eigenschaften auswirken und könnte z.B. mit der Supraleitung dieser Verbindung zusammenhängen ($T_c = 2.9 - 3.4 \text{ K}$ ^[17]).

Eingegangen am 9. Dezember 1994 [Z 7566]

Stichworte: Elektronen-Lokalisierung-Funktion · Intermetallische Phasen · Periodische Knotenflächen · Polyedernetzwerke

- [1] F. Wagner, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1993.
- [2] Yu. Grin, U. Wedig, H. G. von Schnerring, *11th Int. Conf. Solid Compounds of Transition Elements*, Abstracts, Warschau, 1994, S. 39.
- [3] Yu. Grin, U. Wedig, F. Wagner, H. G. von Schnerring, *J. Alloys Comp.*, eingereicht.
- [4] V. P. Glagoleva, G. S. Zhdanov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1956**, *30*, 248, *Sov. Phys. JETP (Engl. Transl.)* **1956**, *3*, 155.
- [5] P. I. Kripiakovich, *Structure types of intermetallic compounds* (russisch), Nauka, Moskau, 1977, S. 118.
- [6] E. Hellner, E. Koch, A. Reinhardt, *Phys. Daten/Phys. Data* **1981**, 16-2, definieren Bauverbände (frameworks, Netzwerke) über die kristallographischen Punktkonfigurationen der Raumgruppen. Verbindet man die Positionen der Lage 24c ($1/8, 0, 1/4$ usw.) der Raumgruppe Ia $\bar{3}d$ (Nr. 230) miteinander, so erhält man zwei sich durchdringende Netze vierbindiger Knoten. Die beiden enantiomorphen Netze werden ^+V und ^-V , beide zusammen V^* genannt. Jeder dieser vierbindigen Knoten gehört zu sechs Ringen, nämlich zwei dreigliedrigen und vier zehngliedrigen: $(3^2 \cdot 10^4)$ nach Wells [7].
- [7] A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, 1977, S. 74 ff.
- [8] H. G. von Schnerring, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1097, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1059.

- [9] H. G. von Schnerring, R. Nesper, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1991**, *83*, 407; H. G. von Schnerring, M. Oehme, G. Rudolf, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 873.
- [10] Die PNS I₂-Y** sind die Nullstellen einer Fourier-Reihe mit den geometrischen Strukturfaktoren $|S(112)| = |S(220)| = 1$ und den Phasen $\alpha(112) = \alpha(220) = 0$ als Koeffizienten unter der Berücksichtigung der Permutationen der Raumgruppe Ia $\bar{3}d$. Die reduzierte Form ist ($c = \cos$, $s = \sin$, $X = 2\pi x$, $Y = 2\pi y$, $Z = 2\pi z$): $0 = -2[s2X cY sZ + sX s2Y cZ + cX sY s2Z] + c2X c2Y + c2Y c2Z + c2X c2Z$. Die Bezeichnung I₂-Y** verwendet die Symbole nach [6] und zeigt, daß die Punktkonfigurationen I₂ und Y** durch die PNS voneinander separiert werden [8]. Sämtliche 16 Punkte eines 2³-fachen kubisch-raumzentrierten Gitters I liegen in einem Labyrinth, welches zwei andere enantiomorphe Labyrinthe voneinander trennt. In diesen liegen alle 2 × 8 Punkte der Netze: $^+Y^* + ^-Y^* = Y^{**}$.
- [11] A. H. Schoen, NASA Technical Note D-5541, Washington, D.C., 1970.
- [12] G. Krier, M. van Schifgarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, Program TB-LMTO, unveröffentlicht.
- [13] U. Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, *5*, 1629.
- [14] O. K. Andersen, Z. Pawłowska, O. Jepsen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1986**, *34*, 5253.
- [15] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409.
- [16] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuß, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187.
- [17] N. E. Alekseevskii, G. S. Zhdanov, N. N. Zhuravlev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1955**, *28*, 237.