

- [15] Kristallographische Daten von **9** (aus *n*-Hexan kristallisiert): $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{CO})$, $M_r = 394.3$; $\mu = 0.811 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1664$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.38 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, $C2/c$, $Z = 8$, $a = 20.758(3)$, $b = 10.966(1)$, $c = 16.934(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.239(7)^\circ$, $V = 3804.7(8) \text{ \AA}^3$, 30 Reflexe ($2\theta < 25^\circ$). Ein violettes Prisma mit der Abmessung $0.16 \times 0.18 \times 0.20 \text{ mm}$ wurde zum Schutz vor Zersetzung in eine Kapillare eingebracht. Die Dimensionen der Elementarzelle und die Intensitäten wurden bei Raumtemperatur mit einem Stoe-AD14-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) bestimmt, ω - 2θ -Scans, und einer Scanweite von $1.05^\circ + 0.35 \text{ tg } \theta$. Zwei Kontrollreflexe, die alle 45 min gemessen wurden, zeigten geringere Abweichungen als $3.1\sigma(I)$, $-23 < h < 23$; $0 < k < 12$; $0 < l < 19$. Es wurden 3136 Reflexe gemessen; von 3016 unabhängigen Reflexen wurden 2091 als beobachtet eingestuft ($|F_o| > 4\sigma(F_o)$). Die Daten wurden in bezug auf Absorption sowie Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert [16]. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit Hilfe von MULTAN 87 [17] gelöst, alle anderen Berechnungen mit dem XTAL- [18] und ORTEP-Programmen [19] durchgeführt. Atomare Streufaktoren und anomale Dispersionsfaktoren wurden aus Lit. [20] entnommen. Verfeinerung mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren und voller Matrix gegen $|F|$ mit der Gewichtung $1/\sigma^2(F_o)$ ergab die abschließenden Werte $R = 0.043$; $wR = 0.023$ und $S = 1.78$ für 313 Variable und 2091 beobachtete Reflexe. Der maximale Shift/error-Wert betrug im letzten Zyklus 0.003. Alle Koordinaten der Wasserstoffatome wurden lokalisiert und mit einem festen Wert isotrop verfeinert ($U = 0.05 \text{ \AA}^2$); die restlichen 26 Atome wurden anisotrop verfeinert. Die abschließende Auftragung der Restelektronendichte zeigte ein Maximum von $+0.45$ und ein Minimum von -0.50 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] E. Blanc, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1035–1041.
- [17] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, University of York, England/Louvain la-Neuve, Belgien, **1991**.
- [18] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 User's Manual*, Universities of Western Australia and Maryland, **1992**.
- [19] C. K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oakridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, **1976**.
- [20] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Birmingham, Kynoch, **1974**.
- [21] Interanularer H-Transfer kommt bei Polyen-Metallkomplexen häufig vor. Ein neueres Beispiel aus der Ferrocenchemie findet sich bei: A. Cunningham, Jr., *Organometallics* **1994**, *13*, 2480–2485. Nach der Reaktion von $[\text{D}_3]\text{-2a}$ mit $t\text{BuLi}$ fehlte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes $[\text{D}_3]\text{-7f}$ das Signal für das *endo*-H-Atom am C1-Atom des Benzocyclohexadienyliganden ($\delta = 3.89$).
- [22] Tityl-Kationen wurden schon häufig für die Abspaltung von *exo*-Wasserstoffatomen aus Organometallkomplexen verwendet: Ein Beispiel aus der Fe-Chemie findet sich bei: D. Mandon, L. Toupet, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1320–1322.

Kondensierte RuSn_6 -Oktaeder in $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ **

Werner Reichelt, Tilo Söhnle, Otto Rademacher, Heinrich Oppermann, Arndt Simon*, Jürgen Köhler und Hansjürgen Mattausch

Das System $\text{SnO}_2/\text{RuO}_2$ ist im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften von dimensionsstabilen Anoden (DSA) interessant^[1]. Detaillierte Untersuchungen des ternären Systems $\text{Ru}/\text{Sn}/\text{O}$ ^[2] führten zur Entdeckung neuer sauerstoffarmer Pha-

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. J. Köhler, Dr. H. Mattausch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Doz. Dr. W. Reichelt, Dipl.-Chem. T. Söhnle, Dr. O. Rademacher,
Prof. Dr. H. Oppermann
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Mommensstraße 13, D-01062 Dresden
Telefax: Int. + 351/643-7287

[**] Wir danken den Herren Professoren P. Böttcher und H. G. von Schnering für hilfreiche Diskussionen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

sen. Von der durch Phasenanalyse als „ RuSn_5O_4 “ beschriebenen Verbindung konnten in einer Zinnschmelze rot durchscheinende Kristalle erhalten werden^[3]. Die Röntgenstrukturanalyse^[4] ergab die Zusammensetzung $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14} \cong \text{RuSn}_5\text{O}_{4.67}$ in guter Übereinstimmung mit der durch systematische Untersuchungen der Phasengleichgewichte und durch Elektronenstrahlmikroanalyse an Einkristallen^[5] zuvor bestimmten Zusammensetzung $\text{RuSn}_{4.95}\text{O}_{4.2}$. Das Verhältnis $\text{M}:\text{O} > 1$ der Verbindung ließ eine ungewöhnliche Struktur erwarten. Tatsächlich ist die $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ -Struktur aus mehreren Gründen bemerkenswert.

Die Projektion der monoklinen Elementarzelle parallel [010] (Abb. 1) zeigt charakteristische Dreifachketten eckenverknüpf-

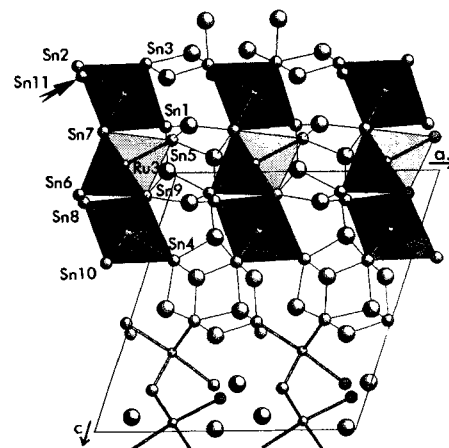


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ parallel [010]. Die Ru-, Sn- und O-Atome sind mit steigender Kugelgröße gezeichnet, und die RuSn_6 -Oktaeder sind im oberen Teil hervorgehoben. Das nicht zu einem RuSn_6 -Oktaeder gehörende Sn-Atom (Sn 11) ist mit einem Pfeil markiert. Zwischen den Cluster-Strängen sind Heterododecan-Einheiten aus Sn- und O-Atomen erkennbar.

ter RuSn_6 -Oktaeder. Sie verlaufen in Projektionsrichtung [010] und sind allseitig von O-Atomen umhüllt, welche die Stränge partiell miteinander verknüpfen. Jeder Strang hat die Zusammensetzung $\text{Ru}_3\text{Sn}_{14}\text{O}_{14}$. Die Anordnung der Sn-Atome im Strang ist in Abbildung 2 als Polyederdarstellung wiedergege-

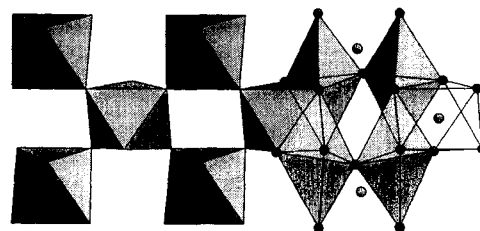


Abb. 2. Strang eckenverknüpfter RuSn_6 -Oktaeder (links) und Darstellung der durch Kippung der Oktaeder resultierenden Sn_4 -Tetraeder (rechts).

ben. Zusätzlich enthält die Struktur ein weiteres, in Abbildung 1 durch Pfeil markiertes Sn-Atom (Sn 11), das nicht zum Verband des Stranges gehört. Dieses Sn-Atom führt zum Verlust der Symmetriezentren (C_m statt $C2/m$), während die Abweichung aller anderen Atome von der höheren Symmetrie gering ist. Damit gibt es zwei äquivalente Positionen für das einzeln liegende Sn-Atom, die über ein Pseudoinversionszentrum im Zentrum des Stranges verknüpft sind. Nach röntgenographischem Befund^[4] ist ausschließlich eine Position besetzt (Abb. 1). Bin-

dungslänge-Bindungsstärke-Betrachtungen^[6, 7] ergaben vollkommen ausgeglichene Bindungsverhältnisse um die besetzte und die leere Position, die sich in einheitlichen Bindungsordnungssummen nahe 2 für die beteiligten O-Atome manifestieren. Für das einzeln liegende Sn-Atom ergibt sich gleichfalls die Valenz 2. Die entsprechende Analyse der Sn-O-Bindungen für die Sn-Atome im Strang zeigt, daß alle endständigen Atome ebenfalls die Valenz 2 aufweisen (Sorte 1: Sn 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10), während die Atome mit verknüpfender Funktion im Strang (Sorte 2: Sn 7, 9) Bindungsordnungssummen nahe 1 zeigen^[8]. Der Unterschied ergibt sich unmittelbar aus der Koordination der Sn-Atome: Acht Atome der Sorte 1 bilden die Spitzen von SnO_4 -Pyramiden wie in SnO , zwei Atome die Spitzen von trigonalen SnO_3 -Pyramiden. Die Spitzen der Pyramiden weisen jeweils auf die Ru-Atome zu. Die (vier) Atome der Sorte 2 sind verzerrt tetraedrisch von je zwei O- und Ru-Atomen koordiniert. Das auffallendste Strukturmerkmal in $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ sind die über Ecken verknüpften RuSn_6 -Oktaeder. Die Ru-Sn-Abstände liegen im Bereich zwischen 251 und 262 pm und die Sn-Sn-Abstände zwischen 333 und 380 pm. Die Anordnung in Form eines RuSn_6 -Oktaeders findet sich in der intermetallischen Phase Ru_2Sn_3 ^[11]. Hier betragen die Ru-Sn-Abstände ($2 \times$) 282 und ($4 \times$) 259 pm. Das RuSn_6 -Oktaeder ist auch von dem „Anorganometall-Komplex“ $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$ bekannt^[12].

Das in Abbildung 2 gezeigte Verknüpfungsschema steht in engem Zusammenhang mit den topologischen Verhältnissen in der Perowskitstruktur. Dort sind eckenverknüpfte TiO_6 -Oktaeder parallel ausgerichtet. Beim Übergang zur GdFeO_3 -Variante^[13] kippen die Oktaeder gegeneinander. Der in $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ gefundene Strang entspricht einem eindimensionalen Ausschnitt dieser Struktur. Die Kippung der Oktaeder im Strang ist allerdings so weitgehend, daß Flächen und Kanten benachbarter Oktaeder nahezu reguläre Tetraeder aufspannen, die ihrerseits über eine Fläche, Kanten und zwei Ecken miteinander verknüpft sind. Damit entspricht die Abfolge der Sn-Atome im Strang parallel (001) dem Ausschnitt aus einer hexagonal dichtesten Anordnung.

Der obige Vergleich mit der Perowskitstruktur ist insofern eine grobe Vereinfachung, als in $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ metallzentrierte Metalloctaeder miteinander verknüpft sind. Systeme kondensierter Cluster mit derartigen Einheiten, unter anderem mit Ru als interstitiellem Atom, sind mit den elektropositiven Selten-erdmitteln bekannt, allerdings nur im Motiv der Kantenverknüpfung^[14, 15]. Eckenverknüpfte Systeme von Metalloctaedern treten in großer Vielfalt bei metallreichen Oxoniobaten auf^[16]. Hier liegen anders als in $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ starke homonucleare Metall-Metall-Bindungen vor, und die Oktaeder sind leer. Der in letzterer Verbindung gefundene Strang entspricht in der Tat einem eindimensionalen Ausschnitt aus der Oktaederschicht in $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ mit einer Kippung der Oktaeder um etwa 30° . Interessanterweise konnte die spezielle Richtung dieses Schnittes bei den metallreichen Oxoniobaten trotz gezielter Suche bislang nicht nachgewiesen werden.

Die Bandstrukturrechnung nach der Extended-Hückel-Methode^[17, 18] weist $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ als Halbleiter aus (Abb. 3a), in Übereinstimmung mit der Transparenz der Verbindung. Die COOP-Analyse zeigt, daß erwartungsgemäß keine Sn-Sn-Bindungen, sondern ausschließlich starke Sn-O- und Ru-Sn-Bindungen vorliegen.

Die entsprechende Analyse der Ru-Sn-Wechselwirkungen ergibt sehr ähnliche Bindungsverhältnisse für die peripheren Ru1- und Ru2-Atome, jedoch erheblich andere für das zentrale Ru3-Atom (Abb. 3b). Der Unterschied mag wegen der geometrisch sehr ähnlichen Koordination der Ru- durch Sn-Atome zunächst überraschen, drückt jedoch lediglich die bereits hervorgehobene

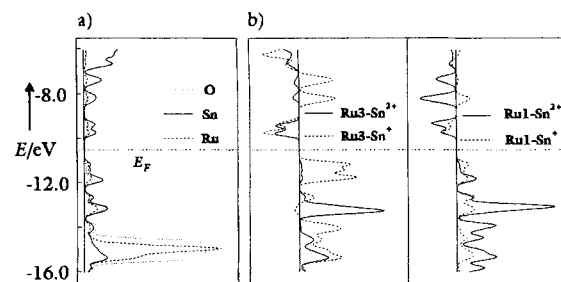


Abb. 3. a) Projizierte Zustandsdichten für $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$. b) COOP-Kurven für Ru3-Sn- und Ru1-Sn-Wechselwirkungen im RuSn_6 -Oktaeder (nach rechts bindend). Ru1- und Ru2-Atome zentrieren die peripheren, Ru3-Atome die zentralen RuSn_6 -Oktaeder. Innerhalb eines RuSn_6 -Oktaeders sind die COOP-Kurven für Sn-Atome gleicher Oxidationsstufe sehr ähnlich und daher in der Abbildung jeweils als Summe dargestellt.

chemische Verschiedenheit der Sn-Atome aus. Bis zur Fermi-Kante E_F werden ausschließlich bindende Ru-Sn-Zustände besetzt. Die Oberkante des Valenzbandes wird von Ru-Sn^{1+} -Wechselwirkungen dominiert, und, da das zentrale Ru3-Atom von vier Sn-Atomen dieser Sorte umgeben ist, wird die elektronische Struktur unmittelbar unterhalb der Fermi-Kante von den Zuständen dieses Atoms besonders stark geprägt.

In einem einfachen Ansatz läßt sich ein Bild für die Valenzelektronenverteilung entwickeln, welches die elektronische Lokalisierung verständlich macht. Ausgehend von der Oxidationsstufe II für alle Sn-Atome der Sorte 1 und das einzeln liegende Sn-Atom kommt man zu einer ionischen Grenzformulierung ($\text{Ru}_3\text{Sn}_{8/2}^{6+}(\text{Sn}^{2+})_{10}\text{Sn}^{2+}(\text{O}^{2-})_{14}$). Mit der Oxidationsstufe I für die Sn-Atome der Sorte 2 folgt eine mögliche Ladungsverteilung gemäß $(\text{RuSn}_{4/2})^{2+}(\text{RuSn}_{2/2})_2^{2+}$ mit formal nullwertigem zentralem Ru-Atom und einwertigen peripheren Ru-Atomen. Die Verteilung ist plausibel, weil die Sn-Atome der Sorte 2 (3-Elektronen-Donoren) zusammen mit den jeweils vier bzw. zwei Atomen der Sorte 1 (2-Elektronen-Donoren) zur 18-Elektronen-Konfiguration für alle Ru-Atome führen:

$0 \quad 1+ \quad 2+$
 RuSn_4Sn_2 mit $8e + 4 \times 1/2 \times 3e + 2 \times 1 \times 2e = 18e$
 (zentrales Oktaeder)

$1+ \quad 1+ \quad 2+$
 RuSn_2Sn_4 mit $7e + 2 \times 1/2 \times 3e + 4 \times 1 \times 2e = 18e$
 (periphere Oktaeder)

wobei das verknüpfende $\text{Sn}(3e)$ halb und endständiges $\text{Sn}(2e)$ ganz zählt. $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ bildet damit ein Festkörperanalogon zu einem hypothetischen (polymeren) Carbonyl-Nitrosyl-Komplex $[\text{Ru}_3(\text{NO})_4(\text{CO})_{10}]^{2-}$.

Eingegangen am 9. Juni 1995 [Z 8074]

Stichworte: Cluster · Festkörperstrukturen · Rutheniumverbindungen · Zinnverbindungen

- [1] C. Iwakura, K. Sakamoto, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 2420.
- [2] G. Nichtenwitz, H. Oppermann, W. Reichelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 61.
- [3] Synthese aus $\text{SnO}_2/\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}/\text{Sn}_{14}$ - oder $\text{Ru}_3\text{Sn}_7/\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}/\text{Sn}_{14}$ -Mischungen. Diese werden in 1 h auf 1000°C erhitzt, mit 1 K h^{-1} auf 700°C und anschließend unregelmäßig auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Einkristalle befinden sich im Sn-Regulus und werden mit HCl herausgelöst.
- [4] Kristallographische Daten von $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$: $M = 2307.55 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin; Cm (Nr. 8); $a = 1239.0(2)$, $b = 707.4(2)$, $c = 1290.8(3) \text{ pm}$, $\beta = 108.60(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 7.147$, $\rho_{\text{pyk.}} = 7.2(2) \text{ g cm}^{-3}$; 2603 gemessene Reflexe (CAD4, Enraf-Nonius), davon 2583 mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturlösung mit Direkten Methoden, FMLS-Verfeinerung an F^2 (SHELX 93). Atompositionen:

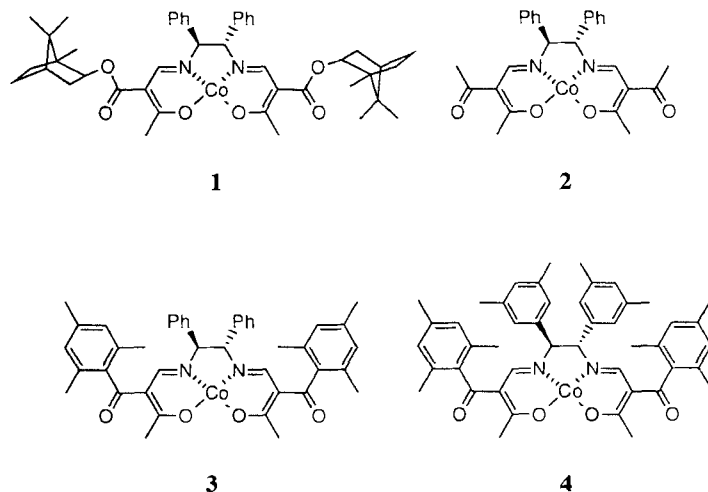
Optisch aktive (β -Oxoaldiminato)cobalt(II)-Komplexe als Katalysatoren in der enantioselektiven Reduktion von Ketonen mit Natriumborhydrid

Takushi Nagata, Kiyotaka Yorozu, Tohru Yamada und Teruaki Mukaiyama*

Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

Für die enantioselektive Reduktion prochiraler Ketone wurde eine große Zahl asymmetrischer reduzierender Reagentien entwickelt^[1]. Vor allem die durch chirale Oxazaborolidine katalysierte asymmetrische Reduktion ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert^[2]. Für diese Reaktion gibt es viele erfolgreiche Beispiele: So konnten optisch aktive sekundäre Alkohole wie Prostaglandin-Intermediate^[3a], -Agonisten^[3b] und Verbindungen, die das Öffnen der Kaliumkanäle verhindern^[3c], durch Katalyse mit Oxazaborolidinen synthetisiert werden. Dagegen wurde nur über wenige Verbindungen berichtet, die durch Reduktion mit Natriumborhydrid unter Verwendung chiraler Metallkomplexe als Katalysatoren hergestellt werden konnten^[4, 5]. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß optisch aktive β -Oxoaldimine eine neue Klasse effektiver Liganden für die aerobe enantioselektive Epoxidierung einfacher Alkene mit Mangan(III)-Komplexen als Katalysatoren bilden^[6]. Wir berichten hier über eine neuartige enantioselektive Reduktion von Ketonen mit Cobalthydridspezies^[7], die aus Natriumborhydrid und katalytischen Mengen optisch aktiver Cobalt(II)-Komplexe entstehen. Dabei enthält der Metallkomplex ein β -Oxoaldimin vom Typ *N,N'*-Bis(3-oxobut-2-enyliden)ethyldiamin^[6] als Liganden.

Die optisch aktiven Cobalt(II)-Komplexe 1–4 wurden durch Erhitzen einer Methanol-Wasser-Lösung des entsprechenden β -



Oxoaldimins mit Natriumhydroxid und Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat auf 60 °C erhalten^[8]. Zunächst wurde anhand der Reduktion von 2,2-Dimethylchroman-4-on mit Natriumborhydrid [Gl.(a)] die Güte der Liganden ermittelt (Tabelle 1). Die Reduk-

[*] Prof. Dr. T. Mukaiyama
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science
Science University of Tokyo
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokio 162 (Japan)
T. Nagata, Dr. K. Yorozu, Dr. T. Yamada
Basic Research Laboratories for Organic Synthesis
Mitsui Petrochemical Industries
Nagaura, Sodegaura-shi, Chiba 299-02 (Japan)
Telefax: Int. + 438/625395

- Ru 1: 0.69763(9), 0.0000, 0.69367(9) O 1: 0.9103(7), 0.2122(11), 0.5356(6)
Ru 2: 0.38424(9), 0.5000, 0.23182(9) O 2: 0.9606(12), 0.0000, 0.9917(9)
Ru 3: 0.78852(10), 0.5000, 0.96509(10) O 3: 0.6204(10), 0.5000, 0.5257(9)
Sn 1: 0.90146(8), 0.0000, 0.82168(8) O 4: 0.1250(9), 0.5000, 0.9423(10)
Sn 2: 0.48714(8), 0.0000, 0.58026(9) O 5: 0.4237(11), 0.0000, 0.4109(9)
Sn 3: 0.74593(6), 0.74369(10), 0.57386(6) O 6: 0.3449(12), 0.0000, 0.6293(12)
O 7: 0.7014(6), 0.7259(10), 0.4068(6)
Sn 4: 0.59472(8), 0.5000, 0.33965(10) O 8: 0.5866(7), 0.7687(11), 0.1182(8)
Sn 5: 0.94243(9), 0.5000, 0.87329(10) O 9: 0.9901(7), 0.7536(10), 0.8177(6)
Sn 6: 0.65110(9), 0.5000, 0.08000(9) O 10: 0.7258(9), 0.5000, 0.2516(9);
Sn 7: 0.66898(6), 0.75967(10), 0.83762(6)
Sn 8: 0.17984(9), 0.5000, 0.11191(9)
Sn 9: 0.40866(6), 0.26267(10), 0.08877(6)
Sn 10: 0.83666(6), 0.74117(11), 0.34677(6)
Sn 11: 0.51563(8), 0.5000, 0.61972(9)
R = 0.044, wR2 = 0.109. Die naheliegende rhomboedrische Aufstellung ($a = 1290.8$ pm, $\alpha = 31.74^\circ$) ist nach den Reflexaufspaltungen im Pulverdiagramm nicht zutreffend. Das Vorliegen von *Cm* (anstelle von *C2/m*) folgt eindeutig aus der Verfeinerung. Die Rechnung in *C2/m* ohne Sn 11 ergibt $R1 = 0.20$ ($wR2 = 0.47$), mit halbbesetzter Sn-11-Position $R1 = 0.12$ ($wR2 = 0.28$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401827 angefordert werden.
- [5] Ru = 9.88 Mol-%, Sn = 48.89 Mol-%, O = 41.23 Mol-%: T. Söhnel, W. Reichelt, G. Nichterwitz, 7. Vortragsstagung der Arbeitsgruppe Festkörperchemie der GDCh, Bonn, 1994, Poster PO II 66.
- [6] Mit $s(\text{Sn-O}) = [d(\text{Sn-O})/1.86]^{-4.5}$ nach I. D. Brown [7] folgt als Bindungsordnungssumme $\sum s(\text{Sn-O})$ für Sn 1 = 1.86, Sn 2 = 2.08, Sn 3 = 2.03, Sn 4 = 2.01, Sn 5 = 1.85, Sn 6 = 1.98, Sn 7 = 0.88, Sn 8 = 1.95, Sn 9 = 0.93, Sn 10 = 2.04, Sn 11 = 2.09.
- [7] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, 1981, S. 1 ff.
- [8] Auch in *SrSnP* liegt Zinn in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe +1 vor [9, 10].
- [9] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 251.
- [10] F. R. Wagner, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1993.
- [11] O. Schwomma, H. Nowotny, A. Wittmann, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 1538.
- [12] T. Yamakawa, H. Moriyama, S. Shinoda, Y. Saito, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3347.
- [13] P. Coppens, M. Eibschütz, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 524.
- [14] T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 631.
- [15] M. W. Payne, P. K. Dorhout, S.-J. Kim, T. R. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1389.
- [16] J. Köhler, G. Svensson, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1437.
- [17] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397. H_f -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686. Tight-binding-Ansatz: M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093. Spezielle k-Punkte: R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 391; R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240.
- [18] J. Köhler, P. Wunsch, PC-Version des Programms EHMACC (Extended-Hückel-Programm von M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, modifiziert von M. Evain, J. Mitchell), Stuttgart, 1991. Parameter für die EH-Rechnungen: Atomorbitalenergien H_{ii} [eV] (Koeffizienten ζ_i) für O: 2s – 32.26 (2.275), 2p – 14.8 (2.275); Sn: 4s – 16.16 (2.12), 4p – 8.32 (1.82); Ru: 5s – 10.4 (2.08), 5p – 6.87 (2.04), 4d – 14.90 (5.38). Doppel- ζ -Funktionen wurden für Ru verwendet: C_1 0.5340, ζ_2 2.30 und C_2 0.6365.