

- [2] a) A. S. Kende, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 1053–1054; b) A. Malabarba, P. Ferrari, A. Deapoli, G. G. Galla, B. Cavalleri, *Farmaco Ed. Sci.* **1986**, 41, 131–150.
- [3] a) J. Haynes, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1948**, 46–72; b) Y. Satomi, H. Nishino, A. Iwashima, M. Torihara, Y. Tamai, M. Ito, *Anti-Cancer Drug Des.* **1992**, 7, 169–179; c) T. Kawamori, T. Tanaka, Y. Hirose, K. Satoh, A. Hara, M. Torihara, Y. Tamai, J. Yamahara, H. Mori, *Cancer Lett.* **1995**, 92, 159–165; d) A. B. Peppermann, H. G. Cutler, *ACS Symp. Ser. Washington* **1991**, 443, 278–287 (*Synth. Chem. Agrochem.* 2); e) L. Sparapano, A. Evidente, *Nat. Toxins* **1995**, 3, 166–173; f) T. Staroske, L. Hennig, P. Welzel, H.-J. Hofmann, D. Müller, T. Häusler, W. S. Sheldrick, S. Zillikens, B. Gretzer, H. Push, H. G. Glitsch, *Tetrahedron* **1996**, 52, 12723–12744.
- [4] P. Hoffmann, L. A. Perez-Moya, O. Steigelmann, J. Riede, *Organometallics* **1992**, 11, 1167–1176, zit. Lit.
- [5] G. L. Geoffry, S. L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 28, 1–83, zit. Lit.
- [6] a) M. Murakami, K. Itami, Y. Ito, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2943–2946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2943–2946; b) M. S. Sigman, B. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11783–11788; c) C. A. Merlic, M. E. Pauly, *ibid.* **1996**, 118, 11319–11320; d) W. Huang, D. Fang, K. Temysler, T. T. Tidwell, *ibid.* **1997**, 119, 2832–2838.
- [7] C. F. Jewell, L. S. Liebeskind, M. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6715–6716.
- [8] R. Samtleben, H. Pracejus, *Z. Chem.* **1972**, 12, 153.
- [9] R. L. Lintvedt, A. M. Fatta, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2489–2495.
- [10] L. Sacconi, M. Ciampolini, *J. Chem. Soc.* **1964**, 276–280.
- [11] R. P. Houghton, D. J. Pointer, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4214–4220.
- [12] L. L. Koh, J. O. Ranford, W. T. Robinson, J. O. Svensson, A. L. C. Tan, D. Wu, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6466–6472.
- [13] Umsätze beziehen sich auf die Bisketene **1a–c**, Selektivitäten auf die Bildung der 2,3-Dihydrofuranone **3a–c**. Die Werte wurden nach 12 h IR-spektroskopisch ermittelt; die Standardabweichung beträgt etwas mehr als $\pm 1\%$. Einzige Nebenprodukte waren die Ketenylerster **2a–c**.

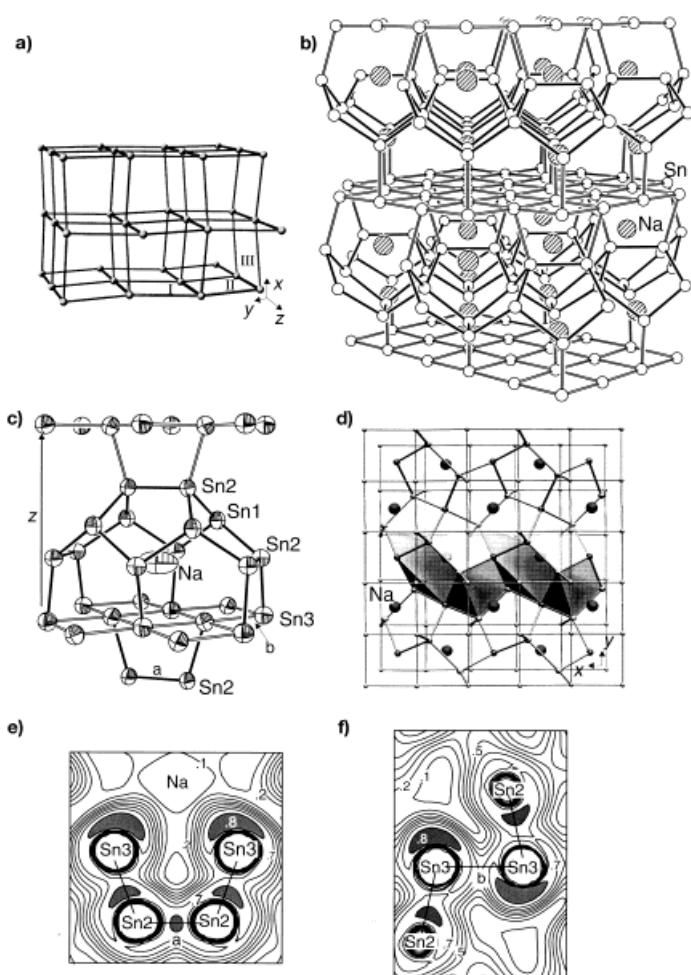


Abb. 1. a) Ausschnitt aus der β -Sn-Struktur. Die Atome liegen in Schichten parallel zur xz - und yz -Ebene vor. Die eingezeichneten Parallelogramme sind coplanar (I und II) oder orthogonal (II und III) zueinander (siehe auch B in Schema 1). b)–d) Ausschnitte aus der Struktur von NaSn_5 . b) Der große Ausschnitt macht die Stapelung der Fünfringeinheiten deutlich. c) Die zwölf Sn-Atome dieses Ausschnitts (Sn1- und Sn2-Atome), die nicht Teile quadratischer Sn-Netze sind, bilden eine von Polyquinanen abgeleitete Struktureinheit. Zusammen mit den acht überbrückten Atomen des unteren quadratischen Netzes ist der Ausschnitt topologisch äquivalent zu einem pentagonalen Dodekaeder (siehe auch Schema 2). Die Auslenkungsparameter sind mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. d) Die beiden ausgefüllten Einheiten zeigen mit ihrer Öffnung nach unten. Die konvexen Einbuchtungen, die durch die translationssymmetrische Anordnung der konkaven Wannen entstehen, entsprechen diesen. Sie zeigen mit ihrer Öffnung nach oben und füllen zusammen mit den zuerst genannten den Raum zwischen den Netzebenen vollständig aus. Abstände und Winkel siehe Schema 1, Tabelle 1 und Text. e) und f) Darstellungen der ELF auf Schnitten durch die Struktur von NaSn_5 parallel zur z -Richtung und durch die in c) bezeichneten Bindungen a und b. Die ELF ist auf Werte zwischen 0 und 1 normiert. Die Höhenlinien sind mit der Abstufung $\text{ELF} = 0.1$ gewählt. In e) erkennt man deutlich die Abwinkelung und Ausrichtung der freien Elektronenpaare der Sn3-Atome (Details siehe Text).

NaSn₅ – eine intermetallische Phase mit Strukturmotiven des kovalent aufgebauten α - und des metallischen β -Zinns

Thomas F. Fässler* und Christian Kronseder

Unter Standardbedingungen liegt Zinn in der metallischen β -Modifikation vor, wobei im Kristall jedes Sn-Atom verzerrt oktaedrisch von sechs weiteren Sn-Atomen umgeben ist (Abb. 1a, Schema 1, Tabelle 1). Bekanntlich wandelt sich β -Sn unterhalb von 13.2 °C in das um 2.09 kJ mol⁻¹ stabilere kubische α -Sn (Diamantstruktur) um.^[1] In dieser weniger dichten Modifikation beträgt die Koordinationszahl aller Atome vier, und die Struktur lässt sich mit lokalisierten Zwei-Zentren-zwei-Elektronen(2z2e)-Bindungen beschreiben (Schema 1). Wie α -Sn sind auch alle strukturell charakterisierten binären, zinnreichen Alkalimetallstannide kovalent aufgebaute Verbindungen. Werden entsprechend dem

Zintl-Klemm-Busmann(ZKB)-Konzept die Valenzelektronen der elektropositiven Alkalimetallatome den Sn-Atomen zugewiesen, lässt sich die Zahl drei- und vierbindiger Zinnatome sowie die Zahl der homoatomaren Bindungen mit der (8-N)-Regel bestimmen. Die dreibindigen Atome weisen eine negative Ladung oder ein freies Elektronenpaar auf. Die anionischen Teilstrukturen in ASn oder A₄Sn₄ (A = Na – Rb;

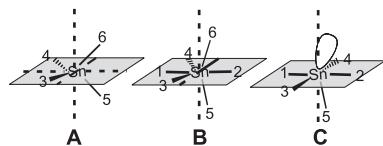
[*] Dr. T. F. Fässler, C. Kronseder

Laboratorium für Anorganische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1149
E-mail: faessler@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich gefördert.

Tabelle 1. Sn-Sn-Sn-Winkel [$^\circ$] in den Strukturen **B** und **C** (siehe Schema 1).

	3–4	5–6	1–3	1–4	2–3	2–4	1–5(6)	2–5(6)	3–5(6)	4–5(6)
B	149.5	149.5	74.8	74.8	105.2	105.2	105.2	74.8	94.0	94.0
C	178.0	—	89.0	90.0	90.0	91.0	102.2	79.5	102.2	79.5



Schema 1. Abstände und Winkel in α -Sn (**A**), β -Sn (**B**) und in der Koordinationssphäre um Sn3 in NaSn₅ (**C**). **A:** 2.810 Å (4 ×); 109.5° (6 ×); **B:** Sn-Sn(3) bis Sn-Sn(6) 3.016, Sn-Sn(1) und Sn-Sn(2) 3.175 Å; **C:** Sn3-Sn(1) bis Sn3-Sn(4) 3.143, Sn3-Sn(5) 2.886 Å; die Winkel zwischen den Sn-Atomen in **B** und **C** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

NaPb-Typ),^[2] A₈Sn₄₄ \square ₂ (A = K, Cs; Clathrat-I-Strukturtyp mit zwei Fehlstellen)^[3] und das kürzlich beschriebene Na₅Sn₁₃^[4] können mit lokalisierten 2z2e-Bindungen und freien Elektronenpaaren beschrieben werden. Neben Sn-Dreiringen der tetraedrischen Cluster in ASn^[5] sind als hervortretendes Strukturmotiv Sn-Fünfringe vorhanden. In Na₅Sn₁₃ bilden sie über Kantenverknüpfungen und externe Bindungen ein komplexes dreidimensionales Netz, und im Clathrat-I-Typ treten sie als Baueinheiten pentagonaler Dodekaeder auf. Die vierbindigen Atome in diesen Strukturen sind verzerrt tetraedrisch umgeben. In keiner der bekannten Zintl-Phasen spiegeln sich die Bindungsmotive der metallischen Zinnmodifikation wider.^[7]

Wir berichten hier über die zinnreichste Phase des Systems Na-Sn: NaSn₅. Damit liegt erstmals eine Verbindung mit einem Netz aus Sn-Atomen vor, in dem Fragmente pentagonaler Dodekaeder mit vierbindigen Atomen zwischen planaren Netzen aus Sn-Atomen eingebunden sind. Die Sn-Atome der planaren Netzeinheiten sind verzerrt quadratisch-pyramidal mit fünf weiteren Sn-Atomen verbunden. Diese bilden mit einem am zentralen Sn-Atom lokalisierten freien Elektronenpaar ein Ψ -oktaedrisches Koordinationspolyeder, mit Verzerrungen, wie sie auch in der β -Sn-Struktur auftreten.

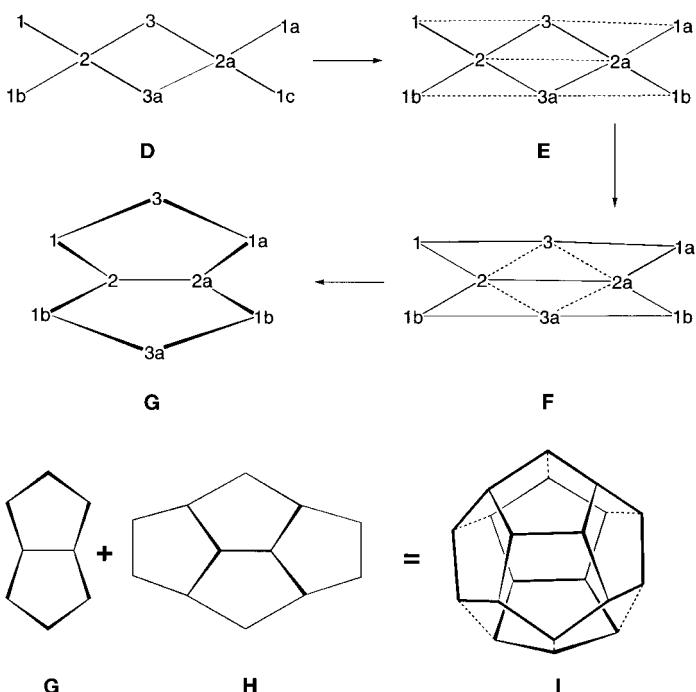
Einkristalle^[8] von NaSn₅ erhält man durch Umsetzung der Elemente.^[9] Die Verbindung kristallisiert in einem neuen Strukturtyp mit drei unabhängigen Sn- und einer Na-Position (Pearson-Symbol tP12, Abb. 1 b–d). Die Sn3-Atome bilden ein nahezu planares und nur leicht verzerrtes quadratisches Netz (Sn3-Sn3 3.1429(5) Å), und die Sn1- und Sn2-Atome bauen ein Fragment eines pentagonalen Dodekaeders auf (Abb. 1 c). Die zwölf Atome eines solchen Fragments bilden vier Fünfringe mit fünf gemeinsamen Kanten. Das Resultat ist eine wannenartige Halbschale mit C_{2v} -Punktsymmetrie, die sich von Kohlenwasserstoff-analogen Polyquinanen ableitet.^[10] Die Wanne kann auch als zehngliedrige Kette, die von einer Hantel überbrückt ist, beschrieben werden. Die überbrückende Hantel aus Sn2-Atomen und sechs symmetriäquivalenten Atomen der zehngliedrigen Kette (Sn2) sind mit den Atomen des quadratischen Netzes verbunden (Sn2-Sn3 2.886(1) Å). Das Polyederfragment überspannt acht Sn3-Atome (Abb. 1 c). In Abbildung 1 d ist ein größerer Aus-

schnitt gezeigt, der die relative Anordnung dieser Fragmente zwischen zwei planaren Netzen wiedergibt. Die zweidimensionale Verknüpfung der Fragmente führt zu einer Schicht vierbindiger Atome, die sich in z -Richtung mit den quadratischen Netzen abwechselt (Abb. 1 b). Eine schichtweise Anordnung von verknüpften Fünfringeinheiten findet man auch in den Zintl-Phasen Li₇Ge₁₂ und Li₃NaSi₆.^[11]

Die Sn1- und Sn2-Atome sind je vierfach koordiniert, wobei die Sn1-Umgebung nur geringfügig von einer tetraedrischen abweicht: Die Sn1-Sn2-Bindungen sind 2.8626(6) Å lang, und die Bindungswinkel an Sn1 liegen zwischen 108.32(1) und 111.80(3)°. Die Sn2-Sn3-Abstände betragen 2.886(1) Å, wobei die Bindungswinkel an Sn2 Werte zwischen 101.94(2) und 117.25(2)° aufweisen. Im Zentrum jeder Wanne befindet sich je ein Na-Atom, das kurze Abstände (3.054(1) Å) zu zwei Sn2-Atomen aufweist.^[12] Benachbart sind auch Sn3-Atome im Abstand von 3.409(6) und 3.415(6) Å (je 2 ×), Sn1-Atome mit Abständen von 3.625(4) Å (4 ×) und zwei weitere Sn2-Atome (Sn2-Atome der überbrückenden Hantel in Abb. 1 c) in einer Entfernung von 3.687(8) Å (2 ×). Vier weitere Sn2-Atome weisen größere Abstände (4.663 Å) auf.

Die Sn3-Atome sind ähnlich koordiniert wie die Sn-Atome im metallischen Zinn. In β -Sn liegen die Atome in Ebenen parallel zur xz - und yz -Ebene, die aus Parallelogrammen mit 74.8°- und 105.2°-Winkeln aufgebaut sind (Abb. 1 a). Die beiden unterschiedlichen Sn-Sn-Abstände sind um 7% und 13% größer als die in α -Sn. Die Bindungslängen und -winkel können Schema 1 und Tabelle 1 entnommen werden. In NaSn₅ sind die planaren Netze aus quadratischen Einheiten aufgebaut. Die Abstände zwischen den Atomen des Netzes sind 12% größer als die in α -Sn. Beschreibt man das Sn3-Atom mit einem freien Elektronenpaar (siehe unten) und wird dieses nach den VSEPR-Regeln als Pseudo-Ligandatom betrachtet, so erhält man eine zu den Atomen in β -Sn analoge Umgebung für das Sn3-Atom. In beiden Fällen sind die in Schema 1 gezeigten axialen Positionen 5 und 6 in **B** sowie die Position 5 und ein freies Elektronenpaar in **C** gegenüber einer idealen oktaedrischen Anordnung in Richtung der Position 2 bzw. der Winkelhalbierenden des Winkels Sn(2)-Sn-Sn(4) verschoben.

Die Bindungsverhältnisse in NaSn₅ sind in zweifacher Hinsicht interessant. Erstens weist die Titelverbindung den topologischen Übergang der Koordinationen in β -Sn zu pentagonalen Dodekaeder-Einheiten auf, die in Zintl-Phasen des Chlathrat-I-Typs und in K₆Sn₂₅ sowie K₆Sn₃Bi₂ vorkommen. Die beiden zuletzt genannten Phasen kristallisieren im Ba₆In₄Ge₂₁-Strukturtyp^[6a, 14] und enthalten als einziges Bauelement verzerrte pentagonale Dodekaeder der Elemente Sn^[3b, 15] und der Elementkombinationen Sn/Bi^[15] bzw. In/Ge, die über drei Flächen und eine externe Bindung ein dreidimensionales, zeolithartiges Netz aufbauen.^[14, 16] In NaSn₅



Schema 2. Topologische Transformation von acht Atomen eines quadratischen Netzes und einer Einheit aus vier Fünfringen zu einem pentagonalen Dodekaeder. Im Ausschnitt **D** eines quadratischen Netzes werden Verknüpfungen entlang der Diagonalen, wie in **E** gezeigt, geschlossen. Öffnen der in **F** gestrichelten Linien bei gleichzeitiger Auswärtsbewegung der Zentren **3** und **3a** führt zu zwei kantenverknüpften Fünfringen (**G**). Die Fragmente **G** und **H** ergänzen sich zum pentagonalen Dodekaeder **I**.

zeichnet sich die Bildung eines solchen Polyeders aus der β -Sn-Struktur ab. In Schema 2 ist die topologische Transformation der C_{2v} -symmetrischen Halbkugel (bestehend aus $12 + 8 = 20$ Sn-Atomen) in ein pentagonales Dodekaeder gezeigt. Die Verzerrung des quadratischen Teilnetzes aus acht Sn3-Atomen (**D**), welches das Fragment **H** begrenzt, führt über die Strukturen **E** und **F** zu zwei kantenverknüpften Fünfringen (**G**, Pentalen-Analogon). Diese Einheit ergänzt das Fragment **H** zum pentagonalen Dodekaeder **I**. Weiterhin liegen in NaSn_5 sowohl lokalisierte Bindungen vierbindiger Atome wie in α -Zinn und in den Zintl-Phasen vor als auch delokalisierte Bindungen wie im metallischen β -Zinn. Neben den oben beschrieben Strukturmerkmalen wird dies durch Bandstrukturrechnungen belegt.

LMTO-ASA-Rechnungen^[18] weisen NaSn_5 als einen anisotropen metallischen Leiter aus. Die Zustandsdichte am Fermi niveau E_F ist überwiegend auf Beiträge der Sn3-Atome zurückzuführen (Abb. 2, rechts). Die „Fat-band“-Analyse, bei der die Breite des Bandes der Wichtung der ausgewählten Atomorbitale entspricht, ergab, daß die das Fermi-Niveau kreuzenden Bänder fast ausschließlich p_x - und p_y -Orbitalanteile der Sn3-Atome aufweisen. Die metallische Leitfähigkeit wird demnach überwiegend über Zustände mit Sn3-Orbitalanteilen ermöglicht. Das Vorliegen von Strukturbereichen mit delokalisierten Bindungen auf der einen Seite und das Auftreten von lokalisierten Bindungen der vierbindigen Atome Sn1 und Sn2 sowie von freien Elektronenpaaren an den Sn3-Atomen (siehe Schema 1) auf der anderen, wird weiter durch eine Analyse der quantenmechanischen Ergeb-

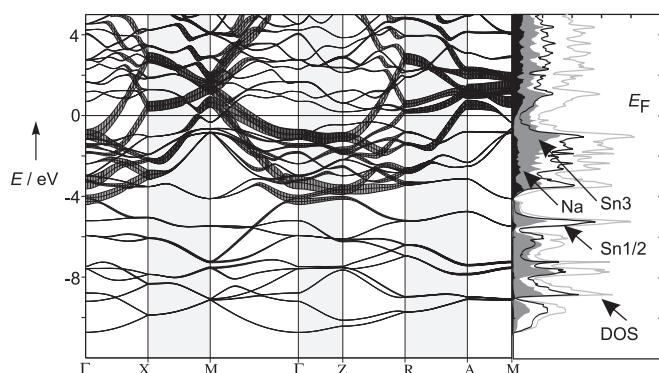


Abb. 2. Bandstruktur mit einer Darstellung der p_x - und p_y -Orbitalanteile der Sn3-Atome („Fat-band“-Analyse),^[18] sowie der Zustandsdichte (density of states, DOS) und der atomaren Beiträge zur DOS.

nisse mit der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) gestützt.^[19]

In Abbildung 1e und 1f ist die ELF auf zwei Ebenen, die jeweils parallel zur z -Richtung sind und durch die Sn2-Sn2-Bindung a (entlang [110]) bzw. durch die Sn3-Sn3-Bindung b ([100]) verlaufen, als Höhenliniendiagramm dargestellt. Man erkennt deutlich Bereiche mit $\text{ELF} > 0.8$ zwischen den Atompaaren Sn2-Sn2 und Sn2-Sn3, die je $2z2e$ -Bindungen charakterisieren. Der ELF-Bereich entlang der Sn2-Sn3-Verbindungsline ist typisch für eine polare Bindung.^[19c] Nicht gezeigt sind die Bereiche hoher ELF-Werte, die auch die Sn1-Sn2-Verbindungslien als $2z2e$ -Bindungen ausweisen. Zwischen den Sn3-Atomen ist die Elektronenlokalisierung deutlich geringer ($\text{ELF} < 0.6$) und die ELF weist kein lokales Maximum (Attraktor^[19d]) auf der Kern-Kern-Verbindungslien auf (Abb. 1f). Sehr deutlich zeichnet sich ein freies Elektronenpaar an Sn3 ab (Abb. 1e). Es weist in Richtung des elektropositiven Na-Atoms und bildet zusammen mit den fünf weiteren gebundenen Sn-Atomen ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder um Sn3. Der Vergleich mit der Koordination der Sn-Atome im metallischen Zinn ist in Schema 1 verdeutlicht. Verteilt man in NaSn_5 $[\text{Na}_2(\text{Sn}1)_2(\text{Sn}2)_4(\text{Sn}3)_4]$ die Elektronen nach dem ZKB-Konzept, ergibt sich für Sn3 eine Partialladung von -0.5 .^[20] Berücksichtigt man für das freie Elektronenpaar zwei Elektronen, verbleiben für die Bindungen des quadratischen Netzes 0.75 Elektronen pro kürzestem Sn3-Sn3-Abstand. Dies entspricht delokalisierten $4z3e$ -Bindungen zwischen den Atomen des planaren Netzes. In BaAl_4 liegen mit Al-Atomen überdeckte quadratische Netze aus Al-Atomen vor. Zwischen apicalen Atomen und Atomen des Netzes sind $5z6e$ -Bindungen vorhanden, und die ELF-Werte zwischen den Atomen des Al-Netzes sind ebenfalls niedrig ($\text{ELF} < 0.6$).^[21]

NaSn_5 weist ein neues, ungewöhnliches dreidimensionales Netz auf, in dem sich zu β -Sn analoge metallische Schichten mit valenzgesättigten Einheiten aus Sn-Atomen abwechseln. Die Titelverbindung steht so wie auch das kürzlich beschriebene Stannid BaSn_3 an der Grenze zwischen Zintl-Phasen und intermetallischen Verbindungen. Die Bestimmung der nach theoretischen Betrachtungen vermuteten interessanten physikalischen Eigenschaften^[6b] und eine vertiefende, quantitative Untersuchung der chemischen Bindung mit der ELF

(elektronische Wirkungsbereiche)^[21b] sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Eingegangen am 2. Dezember 1997 [Z11225]

Stichwörter: Bindungstheorien • Elektronenlokalisierungsfunktion • Intermetallische Phasen • Zintl-Phasen • Zinn

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1995.
- [2] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 197; I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328, 283.
- [3] a) J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 655; b) Y. N. Grin, L. Z. Melekhou, K. A. Chuntonov, S. P. Yatsenko, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1987**, 32, 290; c) J. Zhao, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5721; d) $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ -Typ: J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pousard, C. Cros, *Science* **1965**, 150, 1713. e) Ursprünglich wurde der Clathrat-I-Strukturtyp mit der Zusammensetzung A_8E_{46} ($\text{E} = \text{Si} - \text{Sn}$) beschrieben. Die korrigierte Zusammensetzung A_8E_{44} , die das Resultat von zwei Fehlstellen pro Formeleinheit ist, ergibt ein Zinngerüst mit drei- und vierbindigen Atomen, welches der $(8 - N)$ -Regel folgt: H. G. von Schnerring, *Nova Acta Leopoldina* **1985**, 59, 168.
- [4] J. T. Vaughey, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4316.
- [5] In BaSn_3 ^[6a] bilden Sn-Dreiringe die Baueinheit einer Kette flächenverknüpfter Oktaeder. BaSn_3 ist supraleitend und kann als Zintl-Phase mit 2π -aromatischen Sn_3^{2-} -Anionen angesehen werden, die untereinander stark wechselwirken (Sn-Sn 3.058 ($2 \times$), 3.266 ($4 \times$) Å).^[6b]
- [6] a) R. Kröner, Dissertation, Universität Stuttgart, 1989; b) T. F. Fässler, C. Kronseder, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2683.
- [7] Koordinationszahlen größer vier treten auch im anionischen Teilgerüst von BaSn_3 ^[10] und bei diskreten Zintl-Anionen Sn_n^{x-} mit $n = 5, 6, 9$ auf. Für Beispiele siehe: J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, 87, 157; B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 297; T. F. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 837; H. G. von Schnerring, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *ibid.* **1997**, 623, 1037.
- [8] Kristallstrukturanalyse von NaSn_5 . Eine Kristallnadel mit den Abmessungen $0.20 \times 0.12 \times 0.48$ mm³ wurde in einer Glaskapillare montiert. $T = 293$ K; $a = b = 6.2850(1)$, $c = 8.794(2)$ Å; $V = 347.4(1)$ Å³; Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ (Nr. 113), $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 5.893$ g cm⁻³, $\mu = 17.66$ mm⁻¹. Datensammlung: STOE-IPDS-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $2\theta_{\text{max.}} = 56.38^\circ$ (Bildplattenabstand 60 mm), 3663 Reflexe, davon 479 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.066$). Die Absorptionseinflüsse wurden mit dem Programm ABCOR (STOE-Programmpaket) berücksichtigt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86). Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung gegen F^2 für alle Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern (SHELXL-96) konvergierte mit $R_1 = 0.025$ und $wR = 0.059$ für 20 Parameter und 466 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; max./min. Restelektronendichte 1.115/−0.963 e Å⁻³. Das Na-Atom weist gegenüber den Sn-Atomen größere Auslenkungsparameter auf (Abb. 1c). Die Elektronendichtheckarte zeigt keine Aufspaltung der Lage an. Eine mögliche Na-Unterbesetzung auf dieser Lage oder die Besetzung mit Sauerstoff führt nach der Verfeinerung der entsprechenden Besetzungsparameter zu einem schlechteren Modell. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408045 angefordert werden.
- [9] Ein Einkristall wurde aus einem Ansatz mit einem Na:Sn-Verhältnis von 1.2:5 ausgelesen. Die Reaktion wurde in einer verschweißten Niobampulle durchgeführt, die sich in einem evakuierten Quarzrohr befand. Das Reaktionsgemisch wurde mit 150 Grad pro Stunde auf 620°C erhitzt, bei dieser Temperatur 5 h umgesetzt und anschließend mit 50 Grad pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Pulverdiagramm eines stöchiometrischen Ansatzes enthält neben den erwarteten Linien von NaSn_5 auch Linien geringer Intensität von Zinn. Auch ist eine weitere bisher nicht identifizierte Phase vorhanden. Der silbergraue Schmelzkuchen weist eine laminaire Strukturierung auf, entlang der sich die Probe leicht zerkleinert lässt. Senkrecht dazu ist sie sehr hart.
- [10] M. Venkatachalam, M. N. Deshpande, M. Jadowski, G. Kubiak, S. Wehrli, J. M. Cook, U. Weiss, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1597; A. Nickon, E. F. Silversmith, *Organic Chemistry, The Name Game*, Pergamon, 1987; L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 119, 1.
- [11] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, 20, 1.
- [12] Unter Berücksichtigung der Anisotropie der Auslenkungsparameter des Na-Atoms^[8] berechnet sich der Na-Sn2-Abstand zu 3.13 Å.^[13] Ähnlich kurze Na-Sn-Abstände (3.17 Å) gibt es auch in $\text{Na}_5\text{Sn}_{13}$ ^[14] und Na_6Sn_4 : W. Müller, K. Volk, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 275.
- [13] SHELLXTL Version 5, Reference Manual, Siemens Analytical X-Ray Systems, Inc., 1996.
- [14] R. Kröner, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1988**, 182, 164.
- [15] T. F. Fässler, C. Kronseder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 561.
- [16] Pro Formeleinheit gibt es 17 vierbindige und 8 dreibindige Gerüstatome, womit die ternären Verbindungen als Zintl-Phasen beschrieben werden können. Die geometrische Anordnung von acht freien Elektronenpaaren bedingt die energetische Anhebung eines Zustands (Band) bei den zinnreichen Verbindungen. In dem Band sind die Orbitalanteile aller acht freien Elektronenpaare enthalten. Bei K_6Sn_{25} ist dieses Band nicht besetzt. Dies kommt einer partiellen Unterbesetzung der acht freien Elektronenpaare gleich. K_6Sn_{25} kann daher als elektronenarme Zintl-Phase angesehen werden.^[17] Eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}_{7.4}\text{Sn}_{25}$ wird ebenfalls diskutiert.^[3c]
- [17] T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 569.
- [18] LMTO-ASA: linear muffin-tin orbital in the atomic sphere approximation: M. van Schilfgaarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, G. Krier, unveröffentlichtes TB-LMTO-Programm, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 1994; U. Barth, L. Hedin, *J. Phys. Chem.* **1972**, 5, 1629; O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys. B* **1995**, 97, 35.
- [19] a) A. D. Becke, E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397; A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 31, 185; b) A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *ibid.* **1997**, 109, 1892 bzw. **1997**, 36, 1808; c) T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, 31, 110; d) B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, 371, 683.
- [20] Bei dieser Ladungsverteilung sollten die kürzesten Abstände die zwischen den Na- und Sn3-Atomen sein. Kürzere Na-Sn3-Abstände bedingen jedoch längere Na-Sn1-Abstände, und diese sind mit 3.625 Å auch für vierbindige Sn-Atome schon verhältnismäßig lang.^[4]
- [21] a) U. Häußermann, S. Wengert, P. Hofmann, A. Savin, O. Jepsen, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2069; b) U. Häußermann, S. Wengert, R. Nesper, *ibid.* **1994**, 106, 2150 bzw. **1994**, 33, 2073.