

Neue gemischte Zinn-reiche Erdalkalimetall-Stannide – Synthese, Strukturchemie und chemische Bindung

New Mixed Tin-rich Alkaline Earth Stannides – Synthesis, Structural Chemistry and Chemical Bonding

Marco Wendorff und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstraße 21, 79104 Freiburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **2011**, 66b, 245 – 261; received January 11, 2011

Ternary mixed Ca/Ba-Sr pentastannides $A^{II}Sn_5$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ba$) have been synthesized from stoichiometric mixtures of the elements or from tin-rich melts. The crystal structures of two new compounds of overall composition ASn_5 ($A = Sr, Ba$) were determined by means of single-crystal X-ray data. The structures of both $Sr_{0.94}Ba_{0.06}Sn_5$ (monoclinic, space group $C2/m$, $a = 1762.8(11)$, $b = 704.1(3)$, $c = 1986(2)$ pm, $\beta = 100.31(6)^\circ$, $Z = 14$, $R1 = 0.0996$) and $Sr_{0.89}Ba_{0.11}Sn_5$ (orthorhombic, space group $Cmcm$, $a = 708.1(2)$, $b = 1770.4(8)$, $c = 2781.6(11)$ pm, $Z = 20$, $R1 = 0.0821$) are closely related and can be described by different stacking sequences of comparable nets. They both resemble the structural features of the tristannides $A^{II}Sn_3$ in forming dimers and trimers of face-sharing Sn_6 -octahedra, which are further connected *via* common corners. According to the higher tin content, the rods formed of the octahedra are interspersed by additional Sn atoms, which themselves show a bonding situation resembling the structure of elementary tin. The complex tin network formed by the strong Sn-Sn bonds alone can be regarded as a cutout of the hexagonal diamond structure. In this view, the similarities of the title compounds to the known binary stannides $BaSn_5$ and $SrSn_4$ become apparent. The phase widths of the latter have been investigated and shown to reach up to $Sr_{0.37}Ba_{0.63}Sn_5$ ($BaSn_5$ type, hexagonal, space group $P6/mmm$, $a = 536.8(2)$, $c = 695.2(3)$ pm, $R1 = 0.0312$) and $Sr_{0.79}Ca_{0.21}Sn_4$ ($SrSn_4$ type, orthorhombic, space group $Cmcm$, $a = 461.7(3)$, $b = 1714.1(14)$, $c = 706.7(4)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0861$), respectively. The total density of states calculated for the orthorhombic pentastannide within the FP-LAPW DFT band structure approach shows a broad minimum at the Fermi level, which can be explained using the Zintl and the Wade/Jemmis electron counting rules.

Key words: Stannides, Strontium, Crystal Structure, Band Structure Calculation

Einleitung

Die Zinn-reichen Stannide der Alkali- und Erdalkalimetalle (A) zeigen wie das Element Zinn selber einen Bindungscharakter, der zwischen kovalenter und metallischer Bindung einzuordnen ist [1, 2]. Im Unterschied zu den klassischen Zintl-Phasen [3, 4] wie z. B. KSn [5, 6], Ca_2Sn [7], $CaSn$ [8, 9] oder $BaSn_2$ [10] bzw. Clusterverbindungen [11] wie z. B. K_4Sn_9 [12], die strukturell mit dem um die Wade/Mingos-Regeln erweiterten Zintl-Konzept erklärt werden können und meist auch (Pseudo-)Bandlücken aufweisen, zeigen die Sn-reicheren Stannide bereits auch Charakteristika metallischer Bindung. So lassen sich z. B. die metallischen Tristannide ASn_3 [13–17] einerseits als Überstrukturen dichtester Kugelpackungen beschrei-

ben; andererseits können die gleichen Strukturen auch als kovalent kondensierte *closso*- $[Sn_6]$ -Oktaedercluster interpretiert werden, in denen – abhängig von der Stapelfolge der Schichten – die Oktaeder entweder über Ecken oder über Flächen verknüpft sind [17, 18]. Sn-reicher als die Tristannide sind (neben zahlreichen Clathraten [19–22]) nur die sämtlich von Fässler *et al.* beschriebenen metallischen Stannide $SrSn_4$ [23], $BaSn_5$ [24] und $NaSn_5$ [25] mit einer jeweils eigenen Strukturchemie.

Bei unseren Synthesen gemischter Erdalkalimetall-Tristannide, die zur Untersuchung der geometrischen Einflüsse auf die Stapelvarianten dieser Strukturfamilie durchgeführt wurden [17], konnten wir neben den Zielverbindungen auch Sn-reichere Phasen als Beiprodukte erhalten. Dabei handelt es sich nicht nur um

Tabelle 1. Einwaagen, Temperaturprogramme sowie röntgenographisch ermittelte Phasenzusammensetzung für ausgewählte Proben zur Synthese der Tetra- und Pentastannide.

Proben- zusammensetzung	Einwaage						Temperaturprogramm						Phasenzusammensetzung	
	Ca/Sr [mg]	Sr/Ba [mmol]	Sn [mg]	Sn [mmol]	\dot{T}_\uparrow	T_{\max}	\dot{T}_\downarrow	T	\dot{T}_\downarrow	T	\dot{T}_\downarrow	T	lt. Pulverdiffraktrogramm (in Klammern Strukturtyp)	
Ca _{0.25} Sr _{0.75} Sn ₃	33.8	0.843	227.4	2.595	1237.3	10.423	400	900	100	750	10	—	Ca _{0.54} Sr _{0.46} Sn ₃ (Cu ₃ Au) [17], Ca _{0.21} Sr _{0.79} Sn ₄ (SrSn ₄), Sn	
Ca _{0.25} Sr _{0.75} Sn ₅	24.2	0.604	146.7	1.674	1331.1	11.213	200	800	50	650	5	—	Ca _{0.21} Sr _{0.79} Sn ₄ (SrSn ₄), Ca _{0.54} Sr _{0.46} Sn ₃ (Cu ₃ Au), Sn	
Ca _{0.1} Sr _{0.9} Sn ₄	11.9	0.297	211.5	2.414	1276.4	10.752	200	850	100	600	5	200	100 Ca _{0.10} Sr _{0.90} Sn ₄ (SrSn ₄)	
Sr _{0.92} Ba _{0.08} Sn ₂₄	41.6	0.475	5.8	0.042	1454.1	12.249	200	800	100	350	5	200	50 —	
Sr _{0.57} Ba _{0.43} Sn ₅	105.8	1.208	125.7	0.915	1266.8	10.671	200	800	100	600	5	200	100 Sr _{0.74} Ba _{0.26} Sn ₅ (BaSn _{2.57} Bi _{0.43}) [17], Sr _{0.37} Ba _{0.63} Sn ₅ (BaSn ₅), Sr _{0.22} Ba _{0.78} Sn ₃ (Ni ₃ Sn), Sn	
Sr _{0.75} Ba _{0.25} Sn ₃	217.3	2.480	113.8	0.829	1169.9	9.8551	400	900	100	750	10	—	— SrSn ₄ , Sr _{0.41} Ba _{0.59} Sn ₅ (BaSn ₅)	
Sr _{0.75} Ba _{0.25} Sn ₅	141.9	1.620	75.0	0.546	1282.2	10.8011	200	800	50	650	5	200	100 —	

Substitutionsvarianten von SrSn₄ und BaSn₅, sondern es treten bei sehr eng begrenzten Sr:Ba-Verhältnissen nahe der unbekannten binären Phase SrSn₅ gemischte Sr/Ba-Pentastannide mit neuen Strukturtypen auf. Ihre komplexen Kristallstrukturen (über Sn-Atome verknüpfte [Sn₆]-Oktaederverbände) sowie die vorliegende chemische Bindung (gemäß Zintl/Wade-Regeln bzw. FP-LAPW-Bandstrukturrechnungen) werden – insbesondere auch im Vergleich mit den Tristanniden, SrSn₄ und BaSn₅ – hier beschrieben und diskutiert.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die ternären Erdalkalimetall-Tetra- und -Pentastannide wurden wie bereits einleitend erwähnt zunächst als Nebenprodukte bei den Synthesen gemischter Tristannide erhalten, da sich letztere wegen des inkongruenten Schmelzverhaltens nur aus Sn-reicherem Schmelzen erhalten lassen [17]. Entsprechendes gilt auch für die nahe an der ebenfalls peritaktisch schmelzenden Phase SrSn₄ [23, 26] liegende neue Verbindung Sr_{0.94}Ba_{0.06}Sn₅. Alle Synthesen erfolgten als Schmelzreaktionen aus den Elementen Strontium und Calcium bzw. Barium (Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99 %) sowie Zinn (99.9 %, Shots, ABCR Karlsruhe). Jeweils insgesamt ca. 1.5 g der Elemente (genaue Einwaagen s. Tabelle 1) wurden unter Ar-Atmosphäre in Tantal-Tiegel eingewogen, die anschließend im Lichtbogen verschlossen wurden. Die Proben wurden in Rohröfen unter Argon bei Maximaltemperaturen zwischen 800 und 900 °C aufgeschmolzen und im anhand der binären Phasendiagramme vermuteten Kristallisationsbereich (s. Tabelle 1) mit Gradienten zwischen 5 und 10 °C/h abgekühlt. Die Analyse der Phasenzusammensetzung der Produkte erfolgte anhand von Pulverdiffraktogrammen von fein gemörsernen Probenquerschnitten (Kapillar-Proben mit 0.3 mm Durchmesser; STADI P mit

linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK_{α1}-Strahlung) durch Vergleich mit aus den kristallographischen Daten der Titelverbindungen (s. Tabellen 2 und 3) bzw. weiterer Vergleichsverbindungen berechneten theoretischen Diffraktogrammen (Programm LAZY-PULVERIX [27]). Sr-reiche Pentastannide sind – ähnlich wie die binäre Phase SrSn₄ – einkristallin nur aus einer Sn-Schmelze, d. h. mit einem Überschuss an Zinn, zugänglich. Dies gilt jedoch nicht für die Ca-substituierte Variante von SrSn₄, die sogar aus einer Probe der Zusammensetzung Ca_{0.25}Sr_{0.75}Sn₃, d. h. auf dem 1:3-Schnitt, neben Ca_{0.56}Sr_{0.44}Sn₃ [17] als Nebenprodukt entstand. Auch Proben mit einem A:Sn-Verhältnis von 1:5 lieferten – neben elementarem Zinn – das Endglied der Phasenbreite Sr_{1-x}Ca_xSn₄ des SrSn₄-Strukturtyps mit x = 0.21. Röntgenographisch phasenrein sind die Verbindungen dieser Reihe aus stöchiometrischen Proben bis nahe an die binäre Randphase SrSn₄ erhältlich, wie die phasenreine Probe bei x = 0.1 belegt. Kristalle des monoklinen Pentastannids Sr_{0.94}Ba_{0.06}Sn₅ konnten als spröde Anteile aus Sn-reichen Proben, z. B. der Zusammensetzung Sr_{0.92}Ba_{0.08}Sn₂₄, von denen wegen der hohen Duktilität der Reguli keine Pulverdiffraktogramme aufgenommen werden konnten, isoliert werden. Die nur wenig Ba-reichere orthorhombische Verbindung Sr_{0.89}Ba_{0.11}Sn₅ konnte dagegen aus den Reguli annähernd stöchiometrischer Proben, wie z. B. Sr_{0.75}Ba_{0.25}Sn₅ erhalten werden. Bei Synthesen auf dem 1:5-Schnitt bildet sich bei weiter erhöhten Ba-Gehalten schließlich neben Tristanniden wie Sr_{0.74}Ba_{0.26}Sn₃ (BaSn_{2.57}Bi_{0.43}-Strukturtyp) und Sr_{0.22}Ba_{0.78}Sn₃ (Ni₃Sn-Typ) [17] auch die Randphase Sr_{0.37}Ba_{0.63}Sn₅ des Existenzbereichs des BaSn₅-Strukturtyps.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der Tetra- und Pentastannide Sr_{1-x}A_x^{II}Sn_{4/5} erfolgte an metallisch glänzenden, unregelmäßig geformten, Kristallbruchstücken von ca. 0.1 mm Kantenlänge, die unter getrockne-

Tabelle 2. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung der Erdalkalimetall-Stannide $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sn}_4$ und $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sn}_5$.

Verbindung	$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sn}_4$		$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sn}_5$	
x	0.29(3)	0.06(2)	0.11(2)	0.63(2)
Strukturtyp	SrSn_4	eigener	eigener	BaSn_5
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	hexagonal
Raumgruppe	$Cmcm$	$C2/m$	$Cmcm$	$P6/mmm$
Gitterkonstanten [pm, °]				
a	461.7(3)	1762.8(11)	708.1(2)	536.8(2)
b	1714.1(14)	704.1(3)	1770.4(8)	—
c	706.7(4)	1986(2)	2781.6(11)	695.2(3)
β	—	100.31(6)	—	—
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]	559.2(6)	2425(3)	3487(2)	173.49(14)
Z	4	14	20	1
Dichte (röntgenogr.) [g cm ⁻³]	6.56	6.56	6.54	6.80
Diffraktometer	Stoe IPDS-2			
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}K\alpha)$ [mm ⁻¹]	25.1	25.1	24.9	24.0
θ -Bereich [°]	2.4–29.6	2.1–27	1.5–27.5	2.9–29.2
Zahl der gemessenen Reflexe	3779	14673	15675	1663
Zahl der unabhängigen Reflexe	459	2850	2208	127
R_{int}	0.1841	0.1870	0.1338	0.0957
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (X-SHAPE [41])			
Strukturlösung	—	SHELXS-97 [28]		—
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [30]			
Zahl der freien Parameter	21	112	84	10
Goodness-of-fit on F^2	1.218	1.076	1.156	1.228
$R1$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0861	0.0996	0.0821	0.0312
$wR2$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1817	0.1224	0.1729	0.0679
$R1$ (alle Daten)	0.0894	0.2016	0.1203	0.0314
$wR2$ (alle Daten)	0.1850	0.1452	0.1898	0.0679
Restelektronendichte [$e^{-} \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³]	7.3/–4.8	3.0/–2.3	3.6/–2.2	1.5/–2.0

tem Paraffinöl in Kapillaren eingeschlossen wurden, auf einem Diffraktometer mit Image-Plate-Detektor (Stoe IPDS-II).

Die Reflexe eines Kristalls von $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$ ließen sich mit einem orthorhombisch *C*-zentrierten Gitter mit den in Tabelle 2 angegebenen Gitterparametern indizieren. Die Reflexstatistiken zeigten als zusätzliche zonale Auslösungsbedingung das Fehlen der Reflexe $h0l$ mit ungeradem *l*-Index, so dass als mögliche Raumgruppen nur *Cmcm* und *Cmc2*₁ verblieben. Die Lösung der Struktur gelang mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXS-97 [28] in der zentrosymmetrischen Raumgruppe und lieferte unmittelbar alle Atompositionen. Nach deren Standardisierung (Programm STRUCTURE TIDY [29]) und der Nummerierung der Atome entsprechend der in der Strukturbeschreibung unten erläuterten Systematik, erfolgte die Verfeinerung der Struktur (Programm SHELXL-97 [30]), wobei die Sr(2)- und Sr(3)-Lagen (bei gemeinsamen Lage- und Verschiebungsparametern) zur statistischen Besetzung mit Strontium und Barium freigegeben wurden. Bei anisotroper Behandlung der Auslenkungsparameter aller Atompositionen ließen sich die Intensitätsdaten bis zu einem $R1$ -Wert von 8.2 % verfeinern. Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 2 (3. Spalte) und 3 zusammengestellt (s. a. [31]).

$\text{Sr}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sn}_5$ kristallisiert monoklin *C*-zentriert. Da hier weitere Auslösungsbedingungen fehlen, verblieben *C2*, *Cm* und *C2/m* als mögliche Raumgruppen. Bei der wie oben durchgeführten Strukturlösung in der Raumgruppe *C2/m* konnten wiederum direkt alle vier *A* und elf Sn-Positionen erhalten und auf Basis der Atomabstände zugeordnet werden. Die wieder im Least-Squares-Verfahren verfeinerten Atomparameter und die äquivalenten isotropen Verschiebungsparameter sind in den Tabellen 2 (2. Spalte) und 3 wiedergegeben.

Kristalle der verschiedenen Verbindungen $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sn}_4$ des SrSn_4 -Strukturtyps ließen sich wie der Muttertyp orthorhombisch *C*-zentriert indizieren. Die Intensitätsdaten erlaubten für die Randphase des Existenzbereichs ($x = 0.79$) – wieder bei Freigabe des Sr-Besetzungsparameters – die Verfeinerung der Lageparameter der binären Randverbindung [23] auf die in den Tabellen 2 (1. Spalte) und 3 (oben) angegebenen Werte.

Auch die gesammelten Reflexdaten der ternären Varianten des BaSn_5 -Typs ließen sich ausgehend von den kristallographischen Daten dieser Randphase [24] problemlos auf gute $R1$ -Werte verfeinern. In den Tabellen 2 (letzte Spalte) und 3 (unten) sind die Parameter für die Sr-reichste Verbindung $\text{Sr}_{0.37}\text{Ba}_{0.63}\text{Sn}_5$ angegeben.

Tabelle 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von (von oben nach unten) $\text{Sr}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{Sn}_4$ (SrSn₄-Typ), $\text{Sr}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sn}_5$, $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$ (eigene Strukturtypen) und $\text{Sr}_{0.41}\text{Ba}_{0.59}\text{Sn}_5$ (BaSn₅-Typ).

Atom	Ca- bzw. Ba-Gehalt x	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{äquiv.}}$
$A(1)$	0.85(11)	4c	0	0.38803(17)	1/4	247(10)
Sn(1)		8f	0	0.19590(8)	0.04361(19)	273(5)
Sn(2)		4c	0	0.58978(12)	1/4	280(6)
Sn(3)		4a	0	0	0	294(6)
$A(1)$	0.12(4)	2b	0	1/2	0	220(3)
$A(2)$	0.41(9)	4i	0.5560(4)	0	0.2869(4)	209(16)
$A(3)$	—	4i	0.3736(4)	0	0.4273(3)	173(12)
$A(4)$	0.26(11)	4i	0.7399(3)	0	0.1418(3)	144(17)
Sn(11)		4i	0.1253(3)	0	0.5640(2)	174(9)
Sn(12)		8j	0.03915(16)	0.2085(5)	0.42949(14)	193(6)
Sn(13)		8j	0.20963(17)	0.2935(5)	0.42890(14)	221(6)
Sn(21)		4i	0.0541(3)	0	0.2814(2)	153(7)
Sn(22)		8j	0.38928(15)	0.2925(5)	0.28843(13)	164(6)
Sn(23)		8j	0.22004(17)	0.2074(5)	0.28291(15)	207(6)
Sn(31)		4i	0.2429(3)	0	0.1439(2)	174(9)
Sn(32)		8j	0.07382(16)	0.2072(4)	0.14255(14)	200(6)
Sn(33)		8j	0.40512(16)	0.2085(4)	0.14425(14)	188(6)
Sn(41)		2a	0	0	0	158(12)
Sn(42)		8j	0.16574(16)	0.2083(4)	0.00182(14)	171(5)
$A(1)$	—	8f	0	0.1111(2)	0.05089(9)	299(6)
$A(2)$	1.80(20)	8f	0	0.09857(17)	0.65037(9)	333(10)
$A(3)$	0.33(11)	4c	0	0.6880(3)	1/4	313(15)
Sn(11)		8f	0	0.61171(15)	0.04566(7)	337(5)
Sn(12)		16h	0.2072(2)	0.44509(10)	0.04930(5)	362(4)
Sn(13)		16h	0.2932(2)	0.27554(11)	0.04981(5)	367(4)
Sn(21)		8f	0	0.40149(15)	0.15058(7)	340(5)
Sn(22)		16h	0.2068(2)	0.23557(10)	0.15210(5)	341(4)
Sn(23)		16h	0.2948(2)	0.06777(10)	0.14905(5)	349(4)
Sn(31)		4c	0	0.1852(2)	1/4	330(7)
Sn(32)		8g	0.2061(3)	0.35325(15)	1/4	372(6)
Sn(33)		8g	0.2068(3)	0.02376(15)	1/4	366(6)
$A(1)$	0.63(2)	1a	0	0	0	367(6)
Sn(1)		1b	0	0	1/2	386(5)
Sn(2)		4h	1/3	2/3	0.28702(13)	382(4)

Bandstrukturrechnungen

Bandstrukturen und Zustandsdichten (DOS) wurden für die orthorhombische Phase $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$ (berechnet als reine Sr-Verbindung) sowie zum Vergleich auch für die beiden binären Stannide SrSn₄ [23] und BaSn₅ [24], von denen im Rahmen dieser Arbeit ternäre Varianten charakterisiert werden konnten, mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) in der skalar-relativistischen Version und mit der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [32] mit dem Programm WIEN2K [33] durchgeführt. Auf die Berechnung der monoklinen Struktur von $\text{Sr}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sn}_5$ wurde wegen der sehr großen Elementarzelle und der weitgehenden strukturellen Ähnlichkeit zur orthorhombischen Phase verzichtet. Die gewählten Muffin-Tin-Radien, die Zahl der k -Punkte sowie die 'Cut-off'-Energien sind zusammen mit ausgewählten Ergebnissen der Rechnungen in Tabelle 6 zusammengestellt. Als Kriterium für die

Selbstkonsistenz wurde ein 'Charge Distance' von 0.00001 gewählt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten (s. Abb. 8) erfolgte mit der Tetraedermethode. Die Ladungsverteilung zwischen den Bindungspartnern wurde mit einer Topologieanalyse der Elektronendichte nach dem Bader-AIM-Formalismus berechnet [34]. Für die komplexe Phase $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$ wurden exemplarisch nur die Ladungen der Atome der Schichten 1 und 2 berechnet (s. Tab. 6). Die Valenzelektronendichte (ρ_{val}) wurde mit einer Abschneide-Energie von -12 eV relativ zu E_F berechnet und mit den Programmen XCRYSDEN [35] bzw. DRAWXTL [36] dargestellt (Abb. 5).

Ergebnisse und Diskussion

Übersicht über die Tri-, Tetra- und Pentastannide

In das Lagediagramm in Abbildung 1 sind zur Übersicht neben der Reihe der bekannten Tristanni-

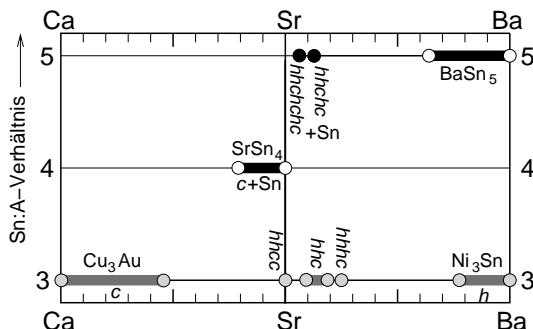


Abb. 1. Übersicht über Zusammensetzung und Strukturchemie gemischter Tri-, Tetra- und Pentastannide der Erdalkalimetalle (s. Text).

de [15–17] die im Rahmen dieser Arbeit neu erhaltenen Sr-reichen Pentastannide $\text{Sr}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sn}_5$ und $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$ (schwarze Punkte) sowie die Phasenbreite des BaSn_5 -Typs (bis $\text{Sr}_{0.37}\text{Ba}_{0.63}\text{Sn}_5$) und des SrSn_4 -Typs (bis $\text{Sr}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{Sn}_4$) (schwarze Balken) eingetragen. Ungeachtet der kristallchemischen Beziege, die unten nach den Strukturbeschreibungen betrachtet werden, fällt auf, dass der Sn-Gehalt des jeweils zinnreichsten Stannids mit dem Radius der A-Kationen von CaSn_3 über SrSn_4 bis BaSn_5 zunimmt. Ebenfalls direkt sichtbar ist, dass für alle drei bekannten Zusammensetzungen, ASn_3 , ASn_4 und ASn_5 , die größte Strukturvielfalt im Bereich um die binären Sr-Verbindungen liegt.

Die neuen Pentastannide: Beschreibung der Gesamtstrukturen

Die beiden bezüglich der Zusammensetzung sehr nahe beieinander liegenden Pentastannide $\text{Sr}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sn}_5$ (monoklin) und $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$ (orthorhombisch) kristallisieren jeweils in neuen Strukturtypen, die strukturell eng miteinander verwandt sind. In Abbildung 2 ist das gemeinsame Bauprinzip beider Strukturen am Beispiel der ersten vier Schichten der orthorhombischen Phase dargestellt, die die Stapelung der charakteristischen Netze sowie die Flächen- und Eckverknüpfung der resultierenden $[\text{Sn}_6]$ -Oktaeder zeigt. In beiden Strukturen verlaufen diese planaren bzw. annähernd planaren Netze der Gesamtzusammensetzung ASn_5 parallel zur a/b -Ebene. Die Sn-Atome bilden in den Netzen jeweils Paare aus zwei Dreiecken, die über eine gemeinsame Spitze (Atome $\text{Sn}(X1)$) miteinander verknüpft sind. (Die Sn-Atome sind im folgenden so nummeriert, dass jeweils die erste Stelle

X in $\text{Sn}(XY)$ der Schichtnummer entspricht, zu der auch die entsprechende A-Lage $A(X)$ gehört. Y bezeichnet dagegen einheitlich die Position des Sn-Atoms in der Schicht, so dass z. B. die Lagen $\text{Sn}(X1)$ jeweils den gemeinsamen Spitzen der beiden Dreiecke der Schicht X entsprechen). Die Sn_3 -Dreiecke der Netze sind entweder Teil der durch die Stapelung entstehenden $[\text{Sn}_6]$ -Oktaeder (helle Dreiecke in Abb. 2) oder sie bleiben bei der Stapelung als 'isolierte' Dreiecke erhalten (dunkelgraue Dreiecke). Diese Doppel-dreiecke sind innerhalb der Schicht so über kurze Sn-Sn-Bindungen **b** verknüpft, dass in a -Richtung verlaufende planare *cis-trans*-Ketten entstehen (Bindungen **a** und **b** zwischen $\text{Sn}(X2)$ und $\text{Sn}(X3)$), die die Dreieckpaare verknüpfen. In den Lücken dieser Sn-Schicht befinden sich die Sr/Ba-Gegenionen, die damit innerhalb der Netze eine ähnliche sechsfache Koordination aufweisen wie in den dichtesten Kugelpackungen z. B. der Tristannide ASn_3 [17]. Die Netze können insgesamt nach Schläfli als verzerrte $3^6 + 3^34^2$ (1:2) Netze bezeichnet werden. Diese weitgehend identischen Schichten sind entlang c so gestapelt, dass die in Abbildung 2 hell dargestellten Dreiecke gegenüberliegende Flächen von $[\text{Sn}_6]$ -Oktaedern bilden. Nach Inversion der Schicht 1' am Punkt $0, \frac{1}{2}, 0$ erhält man so die symmetriäquivalente Schicht 1. Die $\text{Sn}(11)$ - und $\text{Sn}(12)$ -Atome bilden Oktaeder, während die $[\text{Sn}(11)\text{Sn}(13)_2]$ -Dreiecke 'frei' blieben. Die Atome $\text{Sn}(13)$ (sowie alle Atome $\text{Sn}(X3)$ von Schichten mit ungeradem X) sind damit nicht am Oktaederverbund beteiligt. Die dritte Schicht (Orientierung 2) ist darüber so angeordnet, dass über gemeinsame Flächen verknüpfte Oktaeder (wie z. B. auch in BaSn_3 und den gemischten Tristanniden) entstehen. Die Schicht 2 (und im monoklinen Fall der Schicht 4, d. h. alle Schichten mit gerader Nummerierung) enthält keine freien Dreiecksmaschen; alle Sn_3 -Dreiecke bilden hier die Flächen von ober- bzw. unterhalb der Netze liegenden Oktaedern. Alle Sn-Atome sind Teile des Oktaederverbands, und die Verknüpfung der Oktaeder erfolgt in diesen geradzahligen Schichten nur über gemeinsame Ecken (vgl. c -Schichten der Tristannide). In allen ungeraden Schichten bilden dagegen die Dreiecksmaschen $[\text{Sn}(X1)\text{Sn}(X2)_2]$ gemeinsame Flächen zwischen zwei Oktaedern (vgl. h -Schichten der Tristannide). Unabhängig von der Stapelfolge entstehen insgesamt voneinander isolierte, in Stapelrichtung c verlaufende Säulen aus flächen- und eckenverknüpften $[\text{Sn}_6]$ -Oktaedern. Die Umrisse dieser Ok-

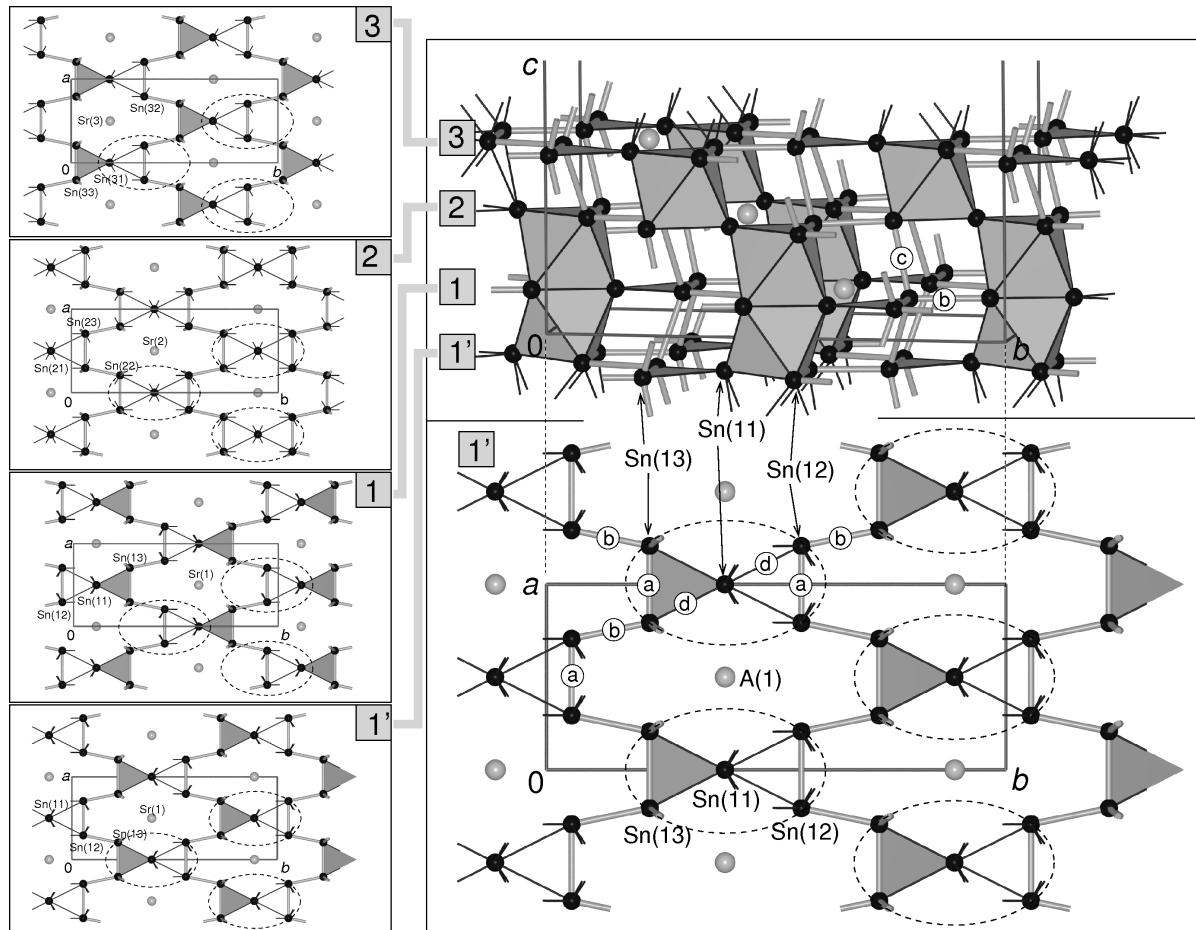


Abb. 2. Prinzip des Aufbaus der Kristallstrukturen der Pentastannide durch Stapelung ähnlicher Basisnetze (Nummerierung s. Quadrate), exemplarisch gezeigt an vier Schichten der orthorhombischen Verbindung $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$ (kleine schwarze Kugeln: Sn; große hellgraue Kugeln: Sr/Ba; Polyeder: $[\text{Sn}_6]$ -Oktaeder [36]; gestrichelte Ellipsen: Projektion der Oktaedersäulen).

taedersäulen sind in den Projektionen der Strukturen in Abbildung 2 als gestrichelte Ellipsen ange- deutet.

Mit Hilfe dieses Bauprinzips lassen sich nun die beiden Strukturen beschreiben und die Unterschiede verdeutlichen: Im Fall der Ba-reichereren orthorhombischen Phase (Abb. 3 links) erfolgt an den Grenzen der drei flächenverknüpften Oktaeder (Oktaeder- tripel), d. h. zwischen den Schichten $2'-1'-1-2$, eine Eckverknüpfung zur Schicht 3. Die Atome des Net- zes 3 liegen auf einer Spiegelebene, so dass sich ins- gesamt eine Stapelfolge $\parallel 1-2-3-2-1-1'-2'-3'-2'-1' \parallel$ er- gibt. Identität ist damit nach 10 Schichten erreicht, Tripel und Doppel aus flächenverknüpften Oktaedern wechseln sich in den Oktaedersäulen ab. In der Ba-

ärmeren monoklinen Phase liegt dagegen eine Sta- pelfolge $\parallel 1-2-3-4-3'-2'-1' \parallel$ der Basisnetze vor; auf ein Oktaedertripel folgen damit zwei Oktaederdop- pel. Auch hier entsprechen gerade Schichtnummern (in Anlehnung an die Tristannide: Orientierung c [17]) einer Eckverknüpfung der Oktaeder, bei ungeraden Schichtnummern erfolgt Flächenverknüpfung (h - Orientierung), und jeweils eines der Sn_3 -Dreiecke der Basisnetze bleibt frei. Damit sind in dieser Struktur die Zinn-Atome $\text{Sn}(13)$ und $\text{Sn}(33)$ nicht am Aufbau der Oktaeder beteiligt. Diese $\text{Sn}(X3)$ -Atome der 'freien' Dreiecke von h -Schichten (X ungerade) bilden neben den beiden $\text{Sn}-\text{Sn}$ -Bindungen innerhalb der *cis-trans*- Ketten noch zwei weitere starke Bindungen \mathbf{c} zu Sn- Atomen der Nachbarschichten (s.u.). Sie weisen damit

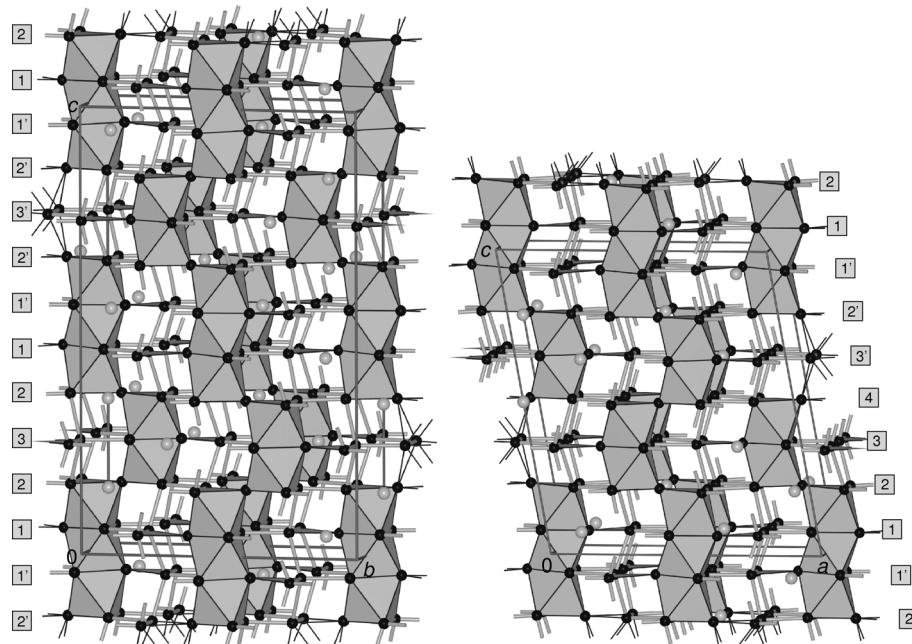


Abb. 3. Vergleich der Stapelung der Basisnetze und der Verknüpfung der $[Sn_6]$ -Oktaeder zu Säulen in der Kristallstruktur des orthorhombischen (links) und des monoklinen (rechts) Pentastannids (kleine schwarze Kugeln: Sn; große hellgraue Kugeln: Sr/Ba; Polyeder: $[Sn_6]$ -Oktaeder [36]).

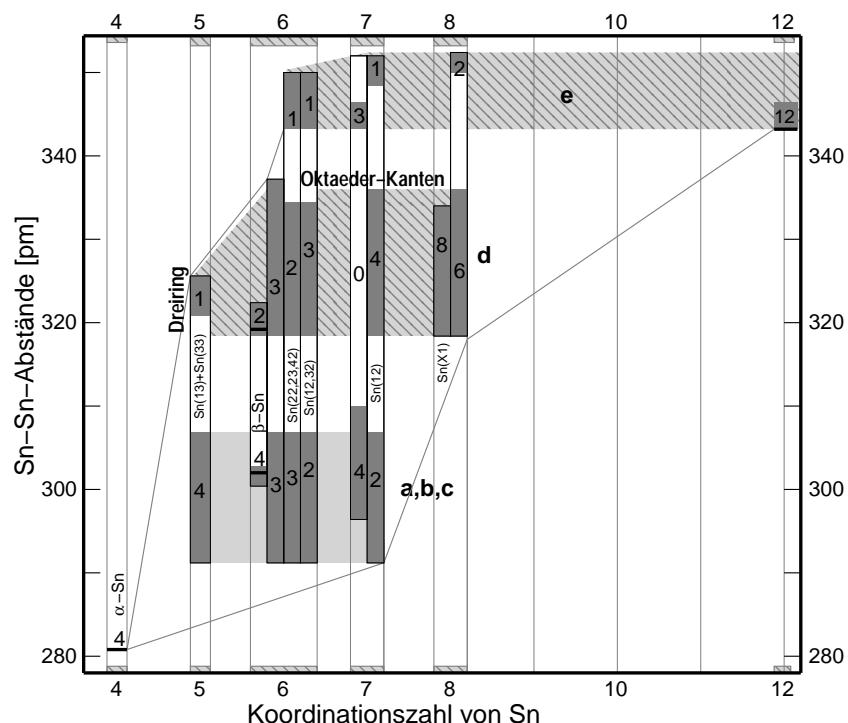


Abb. 4. Sn-Sn-Abstände in Zinn-reichen Stanniden in Abhängigkeit von der Gesamtkoordinationszahl von Zinn (gegen Sn) mit der Einteilung in die Abstandsbereiche a/b/c (grau), d und e (schraffiert). Zahlen in den grau unterlegten Abstandsbereichen: Zahl der Abstände in diesem Bereich.

eine Koordination auf, die zwischen der der Sn-Atome in grauem α -Sn ($CN = 4$, $d_{Sn-Sn} = 281.0$ pm) und der in metallischem β -Zinn ($CN = 4 + 2$, $d_{Sn-Sn} = 302$ ($4 \times$) und 318 ($2 \times$) pm) liegt.

Sn-Sn-Abstände und Koordination der Zinn-Atome

In Abbildung 4 sind die Sn-Sn-Abstände in verschiedenen Sn-reichen Stanniden, nach Gesamtkoor-

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{Sr}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{Sn}_4$ (SrSn₄-Typ, oben) und $\text{Sr}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sn}_5$ (unten).

	Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Bdg.	CN	
A(1)	- Sn(1)	342.1(2)		4×		Sn(1)	- Sn(1)	291.7(3)	a						
	- Sn(2)	345.8(4)					- Sn(1)	302.5(2)	b	2×					
	- Sn(3)	348.3(2)		4×			- Sn(2)	328.1(2)	d	2×					
	- Sn(2)	355.4(2)		2×			- Sn(3)	337.2(3)	d'						
	- Sn(1)	360.2(4)		1×	12		- A(1)	342.1(2)		2×					
							- A(1)	360.2(4)		6+3					
Sn(2)	- Sn(1)	328.1(2)	d	4×		Sn(3)	- Sn(2)	328.9(2)	d''	4×					
	- Sn(3)	328.9(2)	d''	4×			- Sn(1)	337.2(3)	d'	2×					
	- A(1)	345.8(4)					- A(1)	348.3(2)		4×					
	- A(1)	355.4(2)		2×	8+3		- Sn(3)	353.4(2)	e	2×	6+4				
A(1)	- Sn(41)	352.0(1)		2×		A(2)	- Sn(21)	352.2(2)		2×					
	- Sn(32)	355.5(3)		4×			- Sn(12)	355.3(6)		2×					
	- Sn(42)	356.6(3)		4×			- Sn(23)	356.3(7)		2×					
	- Sn(33)	385.7(4)		4×	14		- Sn(32)	358.9(6)		2×					
							- Sn(22)	359.3(7)		2×					
							- Sn(33)	381.5(8)		2×					
							- Sn(13)	383.0(8)		2×	14				
A(3)	- Sn(22)	349.2(6)		2×		A(4)	- Sn(42)	351.5(5)		2×					
	- Sn(11)	352.4(2)		2×			- Sn(31)	352.1(2)		2×					
	- Sn(13)	355.8(6)		2×			- Sn(23)	354.6(5)		2×					
	- Sn(12)	356.1(7)		2×			- Sn(33)	355.6(6)		2×					
	- Sn(12)	362.0(6)		2×			- Sn(32)	358.3(6)		2×					
	- Sn(13)	373.2(6)		2×			- Sn(42)	384.1(6)		2×					
	- Sn(23)	386.0(7)		2×	14		- Sn(22)	384.8(6)		2×	14				
Sn(11)	- Sn(12)	318.6(5)	d	2×		Sn(12)	- Sn(12)	293.7(7)	a			Sn(13)	- Sn(13)	290.7(7) a	
	- Sn(13)	323.3(6)	d	2×			- Sn(13)	306.6(4)	b				- Sn(13)	298.9(6) c	
	- Sn(12)	327.3(6)	d	2×			- Sn(11)	327.3(6)	d				- Sn(23)	300.0(5) c	
	- Sn(22)	332.5(5)	d	2×			- Sn(12)	333.7(6)	d				- Sn(12)	306.6(4) b	
	- A(3)	352.4(2)		2×	8+2		- Sn(21)	334.0(5)	d				- Sn(11)	323.3(6) d	
							- Sn(22)	349.0(5)	e				- A(3)	355.8(7)	
							- A(2)	355.3(6)					- A(3)	373.2(6)	
							- A(3)	356.1(7)					- A(2)	383.0(8)	5+3
							- A(3)	362.0(6)		6+3					
Sn(21)	- Sn(32)	319.3(5)	d	2×		Sn(22)	- Sn(22)	292.2(7)	a			Sn(23)	- Sn(23)	292.0(7) a	
	- Sn(23)	326.5(6)	d	2×			- Sn(33)	298.5(5)	c				- Sn(13)	300.0(5) c	
	- Sn(22)	327.7(6)	d	2×			- Sn(23)	302.6(4)	b				- Sn(22)	302.6(4) b	
	- Sn(12)	334.0(5)	d	2×			- Sn(21)	327.7(6)	d				- Sn(31)	321.1(5) d	
	- A(2)	352.2(2)		2×	8+2		- Sn(11)	332.5(5)	d				- Sn(21)	326.5(6) d	
							- Sn(12)	349.0(5)	e				- Sn(32)	344.1(5) e	
							- A(3)	349.2(6)					- A(4)	354.6(5)	
							- A(2)	359.3(7)					- A(2)	356.3(7)	
							- A(4)	384.7(6)		6+3			- A(3)	386.0(7)	6+3
Sn(31)	- Sn(23)	321.1(5)	d	2×		Sn(32)	- Sn(32)	291.8(6)	a			Sn(33)	- Sn(33)	293.6(6) a	
	- Sn(33)	321.3(6)	d	2×			- Sn(33)	303.8(4)	b				- Sn(22)	298.5(5) c	
	- Sn(42)	325.4(5)	d	2×			- Sn(21)	319.3(5)	d				- Sn(42)	300.4(4) c	
	- Sn(32)	331.4(6)	d	2×			- Sn(41)	324.3(3)	d				- Sn(32)	303.8(4) b	
	- A(4)	352.1(2)		2×	8+2		- Sn(31)	331.4(6)	d				- Sn(31)	321.3(6) d	
							- Sn(42)	347.3(4)	e				- A(4)	355.6(6) e	
							- A(1)	355.5(3)					- A(2)	381.5(8)	
							- A(4)	358.3(6)					- A(1)	385.7(4)	5+3
							- A(2)	358.9(6)		6+3					

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Bdg.	CN
Sn(41)	- Sn(32)	324.3(3)	d	4×	Sn(42)	- Sn(42)	293.4(6)	a					
	- Sn(42)	326.4(3)	d	4×		- Sn(33)	300.4(4)	c					
	- A(1)	352.0(1)		2×	8+2	- Sn(42)	304.2(6)	b					
						- Sn(31)	325.4(5)	d					
						- Sn(41)	326.4(3)	d					
						- Sn(32)	347.3(4)	e					
						- A(4)	351.5(5)						
						- A(1)	356.6(3)						
						- A(4)	384.1(6)		6+3				

Tabelle 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$ (oben) und $\text{Sr}_{0.37}\text{Ba}_{0.63}\text{Sn}_5$ (BaSn₅-Typ, unten).

Atome			Abst.	Bdg.	Hfk.	CN	Atome			Abst.	Bdg.	Hfk.	CN	Atome			Abst.	Bdg.	Hfk.	CN		
A(1)	- Sn(23)	352.2(3)		2×			A(2)	- Sn(21)	354.1(1)		2×			A(3)	- Sn(22)	352.6(2)		4×				
	- Sn(11)	354.4(1)		2×				- Sn(32)	356.9(3)		2×				- Sn(31)	354.1(1)		2×				
	- Sn(13)	357.5(4)		2×				- Sn(12)	357.8(3)		2×				- Sn(33)	357.3(5)		2×				
	- Sn(12)	359.7(4)		2×				- Sn(22)	359.6(3)		2×				- Sn(32)	359.1(5)		2×				
	- Sn(12)	361.3(3)		2×				- Sn(23)	361.0(3)		2×				- Sn(23)	381.1(3)		4×	14			
	- Sn(13)	374.4(3)		2×				- Sn(33)	381.0(3)		2×											
	- Sn(22)	386.3(3)		2×	14			- Sn(13)	386.5(3)		2×	14										
Sn(11)	- Sn(12)	318.4(2)	d	2×			Sn(12)	- Sn(12)	293.4(3)	a				Sn(13)	- Sn(13)	292.9(3)	a					
	- Sn(13)	325.1(3)	d	2×				- Sn(13)	306.3(3)	b					- Sn(13)	297.8(3)	c					
	- Sn(12)	329.6(3)	d	2×				- Sn(11)	318.4(2)	d					- Sn(22)	299.5(2)	c					
	- Sn(23)	331.5(2)	d	2×				- Sn(21)	326.9(2)	d					- Sn(12)	306.3(3)	b					
	- A(1)	354.4(1)		2×	8+2			- Sn(11)	329.5(6)	d					- Sn(11)	325.1(3)	d					
								- Sn(12)	336.2(3)	d					- A(1)	357.5(4)						
								- Sn(23)	352.4(2)	e					- A(1)	374.4(3)						
								- A(2)	357.8(3)						- A(2)	386.5(3)						
								- A(1)	359.7(4)												5+3	
								- A(1)	361.3(3)					7+3								
Sn(21)	- Sn(32)	324.1(2)	d	2×			Sn(22)	- Sn(22)	292.9(3)	a				Sn(23)	- Sn(23)	290.5(3)	a					
	- Sn(12)	326.9(2)	d	2×				- Sn(13)	299.5(2)	c					- Sn(33)	298.0(2)	c					
	- Sn(22)	328.3(3)	d	2×				- Sn(23)	303.6(3)	b					- Sn(22)	303.7(3)	b					
	- Sn(23)	328.3(3)	d	2×				- Sn(31)	321.8(2)	d					- Sn(21)	328.3(3)	d					
	- A(2)	354.1(1)		2×	8+2			- Sn(21)	328.3(3)	d					- Sn(11)	331.5(2)	d					
								- Sn(32)	342.9(2)	e					- Sn(12)	352.4(2)	e					
								- A(3)	352.6(2)						- A(1)	352.2(3)						
								- A(2)	359.6(3)						- A(2)	361.0(3)						
								- A(1)	386.3(3)					6+3		- A(3)	381.1(3)					6+3
Sn(31)	- Sn(33)	321.1(4)	d	2×			Sn(32)	- Sn(32)	291.8(5)	a				Sn(33)	- Sn(33)	292.8(4)	a					
	- Sn(22)	321.8(2)	d	4×				- Sn(33)	308.1(4)	b					- Sn(23)	298.0(2)	c	2×				
	- Sn(32)	331.4(4)	d	2×				- Sn(21)	324.1(2)	d	2×				- Sn(32)	308.1(4)	b					
	- A(3)	354.1(1)		2×	8+2			- Sn(31)	331.4(4)	d					- Sn(31)	321.1(4)	d					
								- Sn(22)	342.9(2)	e	2×				- A(3)	357.3(5)						
								- A(2)	356.9(3)	2×					- A(2)	381.0(3)		2×	5+3			
								- A(3)	359.1(5)					7+3								
A(1)	- Sn(1)	347.6(2)		2×			Sn(1)	- Sn(2)	343.5(1)	e	12×			Sn(2)	- Sn(2)	296.1(2)	a					
	- Sn(2)	368.6(1)		12×	14			- A(1)	347.6(2)	2×	14				- Sn(2)	310.0(1)	c	3×				
														- Sn(1)	343.5(1)	e	3×					
														- A(1)	368.6(1)		2×	7+2				

dinationszahl gegen Sn geordnet, grafisch dargestellt. Die Abstände in den Kristallstrukturen der neuen Tetra- und Pentastannide (Tabelle 4 unten und Tabel-

le 5 oben) lassen sich damit sowohl nach strukturchemischen Gesichtspunkten als auch nach den Wertebereichen klar in drei Gruppen einteilen:

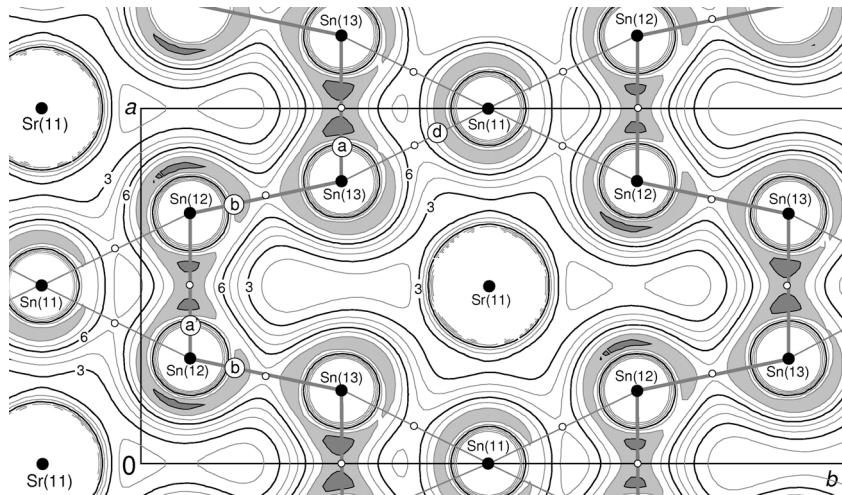


Abb. 5. Schnitt durch die berechnete Valenzelektronendichte der orthorhombischen Phase $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$ (berechnet als ' SrSn'_5 ; Werte zwischen 0.0 und $0.3 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$ mit Isolinien in Schritten n mit $n \times 0.03 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$; Bereiche mit 0.24 bzw. $0.27 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$ sind hell- bzw. dunkelgrau hervorgehoben).

Die kürzeren Sn-Sn-Bindungen, die bei der Strukturbeschreibung oben durch die fett gedruckten Buchstaben **a** bis **c** differenziert wurden und in den Abbildungen 2 und 3 als graue Stäbe dargestellt und gekennzeichnet sind, liegen im Bereich zwischen 291 und 307 pm. Der Abbildung 4 sowie der Diskussion der einzelnen Sn-Atompositionen unten ist zu entnehmen, dass Abstände in diesem Bereich nur für Sn-Atome auftreten, deren Gesamtkoordinationszahl gegen Sn zwischen fünf und sieben liegt. Zentral innerhalb dieses Abstandsbereichs liegen auch die vier kürzesten Sn-Sn-Kontakte in metallischem β -Sn, während α -Sn eine signifikant kleinere Bindungslänge zeigt. Die mit $d_{\text{Sn-Sn}} = 291 - 295 \text{ pm}$ kürzeren Sn-Sn-Abstände **a** dieser Gruppe befinden sich innerhalb der Basisnetze, jeweils zwischen zwei Atomen Sn(X2) bzw. Sn(X3). Sie sind zwar größer als der Einfachbindungsabstand in α -Sn, jedoch vergleichbar mit typischen Werten in klassischen Zintl-Phasen wie z. B. CaSn [37] oder BaSn_2 [10] (für beide Stannide: $d_{\text{Sn-Sn}} = 292 \text{ pm}$). Die für die orthorhombische Phase auf FP-LAPW-Niveau berechnete Valenzelektronendichte zeigt auf den Mittelpunkten dieser Bindungen **a** ausgeprägte bindungskritische Punkte (bond critical points, BCP) mit Elektronendichten ρ_{BCP} von 0.29 bis $0.30 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$ (s. Abb. 5 exemplarisch für Schicht 1, sowie Tab. 6). Die Sn-Sn-Bindungslängen der Gruppen **b** und **c** betragen zwischen 300 und 310 pm. Die **b**-Kontakte bilden die zweite Bindung innerhalb der *cis-trans*-Kette, die Bindungen **c** verknüpfen die nicht an den Oktaedersäulen beteiligten Zinn-Atome Sn(X3) der *h*-Schichten mit den Nachbarschichten. ρ_{val} in der Abbildung 5 zeigt

in diesem Bereich **b** ebenfalls noch sehr deutliche bindungskritische Punkte, die mit ca. $0.25 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$ nur wenig niedriger sind als die der Bindungen **a**.

Eine zweite Gruppe von Sn-Sn-Kontakten, die in den Abbildungen der Kristallstrukturen nicht im Detail angegeben sind, liegt in einem mittleren Wertebereich, zumeist um ca. 330 pm (in Abb. 4 schraffiert, pauschale Bezeichnung **d**). In diesen Bereich des Abstandsspektrums fallen zum einen die zweitnächsten Nachbarn von Sn-Atomen, die eine Gesamtkoordinationszahl zwischen fünf und sieben aufweisen. Zum anderen ist dieser Bereich der Sn-Sn-Distanzen typisch für Sn der Koordinationszahl 8, das keine nahen Nachbarn im Abstand **a**, **b** oder **c** besitzt. Diese Kontakte **d** bilden in den Titelverbindungen die überwiegende Zahl der Kanten der $[\text{Sn}_6]$ -Oktaeder. Die Valenzelektronendichtekarten (Abb. 5) weisen hier auf den entsprechenden Bindungsmittelpunkten, wie auch bei Tristanniden, noch bindungskritische Punkte geringerer Dichten auf ($\rho_{\text{BCP}} = 0.15 - 0.17 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$).

In allen Sn-reichen Stanniden besitzen die Sn-Atome mit Koordinationszahlen zwischen sechs und acht meist zusätzlich einen bis maximal drei Nachbarn mit einem nochmals deutlich längeren Sn-Sn-Abstand zwischen 345 und 354 pm (**e**). Einige wenige Kanten der jeweils ein Paket abschließenden Oktaeder sind, ganz analog wie auch bei den Tristanniden mit gemischten Stapelfolgen [17], auf Werte in diesem Bereich aufgeweitet. Vergleichbar lang ist auch der Sn(1)-Sn(2)-Abstand in BaSn_5 und $\text{Sr}_{0.37}\text{Ba}_{0.63}\text{Sn}_5$ (Tab. 4 sowie [24]). Bindungskritische Punkte sind für die Kontakte **e** in der Regel nicht erkennbar.

Tabelle 6. Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen von SrSn_4 , $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$ (berechnet als SrSn_5) und BaSn_5 (r_{MT} : Muffin-Tin Radius; k_{max} : maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; BCP: bond critical point; IBZ: irreduzibler Teil der Brillouin-Zone).

	SrSn_4	$\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$	BaSn_5
Kristallogr. Daten	[23]	Tab. 2 und 3 121.7 pm (2.3 a.u.)	[24]
R_{mt} (alle Atome)		8.0	
$R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$			
k-Punkte/BZ	847	768	847
k-Punkte/IBZ	144	144	64
Monkhorst-Pack-Grid	$11 \times 11 \times 7$	$16 \times 16 \times 3$	$11 \times 11 \times 7$
DOS		Abb. 8	
ρ_{val} -Plot	–	Abb. 5	–
Bandbe- reiche [eV]	Sn- <i>s</i> Sn- <i>p</i>	–10.8 bis –4.1 –4.1 bis 0	
	Bdg.		
Elektronen- dichten	a	0.307 (289.9)	0.299 (290.7; Sn(13)-Sn(13))
am BCP	a'		0.293 (293.7; Sn(12)-Sn(12))
	b	0.243 (304.3)	0.254 (306.6; Sn(12)-Sn(13))
	c		~ 0.260 (~ 300)
[$e^{-10^{-6}} \text{pm}^{-3}$] (d [pm])	d	0.165 (328.7)	0.17-0.15 (325-335)
	d'	0.144 (341.8)	–
	d''	0.165 (330.2)	–
	e	0.127 (353.0)	–
			0.1324 (343.7)
Ladungs- verteilung	Sn(1)	–0.321	–0.165 (Sn(11))
nach Bader			–0.171 (Sn(21))
	Sn(2)	–0.248	–0.313 (Sn(12))
			–0.280 (Sn(22))
	Sn(3)	–0.361	–0.247 (Sn(13))
	A(1)	+1.251	+1.295
			+1.144

Nach diesen drei meist recht gut separierten Sn-Sn-Abstandsgruppen **a/b/c**, **d** und **e** folgen (oberhalb der zwei bis drei Sn–A-Abstände) weitere Sn–Sn-Distanzen, die mit deutlich über 390 pm bereits zur zweiten Koordinationssphäre der Zinn-Atome gehören.

In den Kristallstrukturen Sn-reicher Erdalkalimetallstannide ASn_3 , ASn_4 und ASn_5 können nach Kristallchemie und Abstandsspektrum der Sn-Sn-Bindungen vier verschiedene Sn-Atomsorten unterschieden werden, die sich in den Koordinationszahlen gegen Sn (CN_{Sn}) (für die Abstandsgruppen **a/b/c + d + e**) unterscheiden (Abb. 4):

$\text{CN} = 0+8+0$: alle Atome $\text{Sn}(X1)$ zeigen, unabhängig davon ob sie Teil von geraden oder ungeraden (*c* oder *h*) Schichten sind, einheitlich die Koordinationszahl 8 + 2 für Sn + A. Die Distanzen zu den acht Sn-Nachbarn liegen ausschließlich im mittleren Bereich **d** zwischen 319 und 334 pm. Zwei A-Kationen im Abstand von 350 bis 355 pm vervollständigen die Koordinationssphäre auf 10. Eine ähnliche achtfache Sn-Koordination zeigen auch die Sn-Atome in den Tristanniden, die die Spitzen von eckverknüpften Oktaedern bilden (z. B. CaSn_3 : $d_{\text{Sn-Sn}} = 335.2$ pm bei

$\text{CN}_{\text{Sn}} = 8$). Auch für Sn(2) im SrSn_4 -Typ (s. Tabelle 4 oben für $\text{Sr}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{Sn}_4$) sind die Bindungsverhältnisse vergleichbar ($\text{CN}_{\text{Sn}} = 8$; $d_{\text{Sn-Sn}} = 329$ pm). Die Atome dieser Gruppe zeigen die geringste berechnete Bader-Ladung aller Zinn-Lagen. Für Sn(11) in der orthorhombischen Verbindung ' SrSn_5 ' beträgt sie lediglich –0.165 (Tab. 6).

$\text{CN} = 4+1+0$: alle Atome $\text{Sn}(X3)$ der ungeraden Schichten *X* mit flächenverknüpften Oktaedern, die selbst nicht an den Oktaedersäulen beteiligt sind, sind – wie in der Strukturbeschreibung bereits erwähnt – verzerrt tetraedrisch koordiniert ($d_{\text{Sn-Sn}} = 291$ – 307 pm, **a** – **c**, genaue Werte s. Tabellen 4 und 5). Das Atom der zugehörigen Dreiecksspitze im Basisnetz, $\text{Sn}(X1)$, koordiniert zusätzlich im mittleren Abstandsbereich **d**. Die Gesamtkoordinationssphäre wird, wie bei allen folgenden Sn-Lagen, durch drei Sr/Ba-Kationen auf insgesamt acht ergänzt. Die Bader-Ladung dieser vierbindigen Sn-Atome beträgt z. B. für Sn(13) –0.25.

$\text{CN} = 3+2+1/2+3+1$: alle weiteren Sn-Atome sind wie die Atome in β -Zinn von sechs Sn-Nachbarn koordiniert. Die $\text{Sn}(X2)$ - und $\text{Sn}(X3)$ -Atome der geraden Schichten *X* bilden den Abschluss von Oktaederpa-

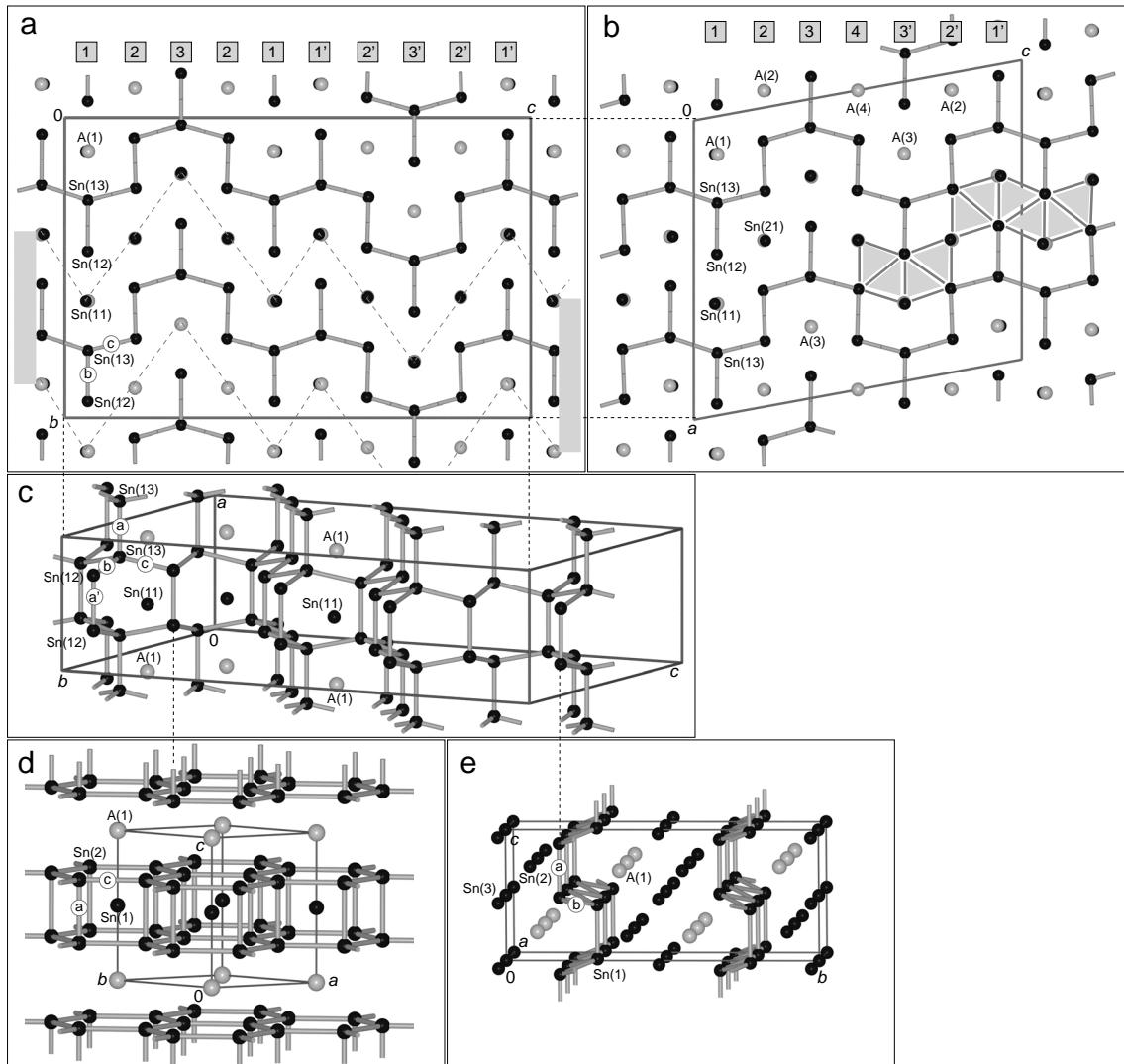


Abb. 6. Kristallstrukturen der Titelverbindungen unter ausschließlicher Berücksichtigung von Sn-Sn-Kontakten bis 310 pm: a: $\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$; b: $\text{Sr}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sn}_5$; c: perspektivische Ansicht der in a markierten Sn-Schicht; d: BaSn_5 ; e: SrSn_4 (kleine schwarze Kugeln: Sn; große hellgraue Kugeln: Sr/Ba [36]).

keten (4 Sn-Nachbarn im Oktaeder, davon ein kurzer Kontakt (a) innerhalb der *cis-trans*-Kette) und sind zusätzlich über zwei kurze Sn-Sn-*exo*-Bindungen weiter verknüpft ($\text{CN}_{\text{Sn}} = 3 + 2 + 1$). Ebenfalls eine Sn-Gesamtkoordinationszahl von sechs liegt für Sn(12) und Sn(32) vor. Diese Atome bilden die Flächen zwischen Oktaedern und haben damit zwei kurze Abstände, die den Kanten dieser gemeinsamen Dreiecksflächen entsprechen. Zusätzlich finden sich drei mittlere und wiederum ein langer Abstand ($\text{CN}_{\text{Sn}} = 2 + 3 + 1$). Die Koordination dieser Sn-Atome ist damit

direkt vergleichbar mit der in BaSn_3 (Ni_3Sn -Typ). Drei A-Kationen vervollständigen wiederum die Umgebung auf insgesamt 6 + 3.

Für alle Sr/Ba-Atome ergibt sich durch die Stapelfolge der Basisnetze eine 4:6:4-Umgebung, insgesamt also eine 14-fache Koordination durch Zinn ($d_{\text{A-Sn}} = 349 - 387 \text{ pm}$). Die Koordinationszahl ist damit gegenüber der Kuboktaeder- (*c*) bzw. Antikuboktaeder- (*h*) Umgebung der A-Kationen in den Tristanniden und in SrSn_4 leicht vergrößert und bereits mit der von Ba in BaSn_5 identisch.

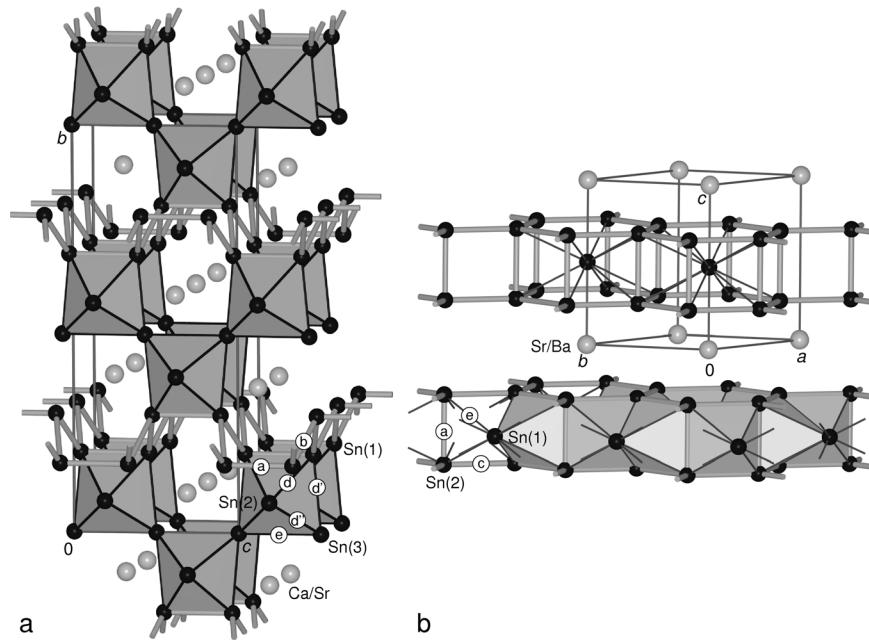


Abb. 7. Kristallstrukturen von $\text{Sr}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{Sn}_4$ (SrSn₄-Typ, links) und $\text{Sr}_{0.37}\text{Ba}_{0.63}\text{Sn}_5$ (BaSn₅-Typ, rechts) in Polyederdarstellung mit Benennung der Sn-Sn-Abstände in den Tabellen 4 (oben) und 5 (unten).

Vergleich der 'kovalenten' Sn-Teilstrukturen

Betrachtet man die Strukturen der beiden neuen gemischten Pentastannide unter ausschließlicher Berücksichtigung der kurzen Sn–Sn-Kontakte **a** bis **c**, d. h. mit Sn–Sn-Bindungslängen bis 310 pm (s. Abb. 6a, b und c), dann werden die meisten der Polyederkanten und damit die Oktaeder als solche vernachlässigt, und alle Atome Sn(X1) liegen formal isoliert vor. Es verbleiben komplexe Schichten aus zwei- (Sn(12/32)), drei- (Sn(22/23/42)) und vierbindigen (Sn(13/33)) Sn-Atomen, die in den Abbildungen 6a und 6b als Projektionen auf die kurze *a*- (orthorhombisch) bzw. *b*-Achse (monoklin) dargestellt sind. In Abbildung 6c ist die in Abbildung 6a gestrichelt gekennzeichnete Sn-Schicht in perspektivischer Darstellung gezeigt. Es liegen danach komplexe schichtförmige Ausschnitte aus der Struktur des hexagonalen Diamanten oder – wegen der Besetzung der hexagonalen Kanäle – besser der CaIn₂-Struktur vor. In den hexagonalen Kanälen sind die isolierten Sn(X1)- und die jeweiligen A(X)-Kationen alternierend angeordnet. Beide Strukturen lassen sich damit formal gemäß $\text{ASn}(X1)[\text{Sn}(X2)_2\text{Sn}(X3)_2]$ als Überstrukturen des CaIn₂-Typs bezeichnen.

In dieser Darstellung der beiden Ba-armen Strukturen zeigt sich die Analogie zur Randverbindung BaSn₅ und ihrer ternären Substitutionsvariante (Abb. 6d):

Auch in diesen Strukturen wechseln sich Sn(1) und A(1) in hexagonalen Kanälen ab. Allerdings entstehen diese Kanäle nicht – wie z. B. in CaIn₂ und CaGa₂ – aus gewellten Sechsecken, sondern – wie z. B. in BaGa₂ – aus ebenen Ringen: es handelt sich also um eine Überstruktur des AlB₂-Typs [24]. Der Vergleich mit den beiden Digalliden zeigt dabei den ähnlichen Einfluss der A-Radien auf die Metallid-Teilstrukturen [38].

Abbildung 6e ist zu entnehmen, dass auch in SrSn₄ (neben in dieser Betrachtung isolierten Sn(2) und Sn(3)-Atomen) Schichten dreibindiger Sn-Atome verbleiben, die ebenfalls als Ausschnitt des hexagonalen Diamanten angesehen werden können. (Weitere alternative Strukturbeschreibungen von SrSn₄ s. [23]).

Vergleich der Gesamtstrukturen der Sr-Pentastannide mit SrSn₄, BaSn₅ und den Tristanniden

Die vergleichende Betrachtung des SrSn₄-Strukturtyps mit dem der Pentastannide unter Berücksichtigung der Sn–Sn-Abstände **d** als Polyederkanten (s. Abb. 7b für $\text{Sr}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{Sn}_4$, $d_{\text{Sn}-\text{Sn}}^{\text{d}} = 328 - 337$ pm, Tabelle 4 oben) erlaubt nicht nur die Beschreibung der Gesamtstruktur (inkl. Sn(2) und Sn(3)), sondern zeigt auch die strukturellen Verwandtschaften zwischen den Tristanniden, dem SrSn₄ und den nahe SrSn₅ liegenden neuen Phasen insgesamt. In der Übersicht in Abbildung 1 sind hierzu die Cha-

rakteristika der Strukturen verkürzt wiedergegeben: h und c deuten gemäß der Jagodzinski-Nomenklatur die Verknüpfung der Oktaeder über Flächen bzw. Ecken an. Die Ergänzung ' + Sn' zeigt an, dass die Oktaeder-Raumnetze der Tristannide in den Tetra- und Pentastanniden durch die zusätzlichen Sn-Atome dekondensiert sind und zwischen den Tristannid-Ausschnitten entweder Sn-Sn-Bindungen (SrSn_4) oder zusätzlich auch weitere Sn-Atome (in den Sn-reichen Pentastanniden) vorliegen.

Für die Reihe der Tristannide CaSn_3 (Cu_3Au -Typ, c) - SrSn_3 - BaSn_3 (Ni_3Sn -Typ, h) ist der mit der Größe des Gegenions steigende Anteil flächenverknüpfter Oktaeder bekannt [17]. Die gleiche, wenn auch sehr schwache Tendenz zur Zunahme des Anteils hexagonaler Stapelfolgen mit der mittleren Größe der Gegenionen ergibt sich auch zwischen dem monoklinen, Ba-ärmeren Pentastannid (57 % hexagonale Stapelung) und der Ba-reicheren orthorhombischen Phase (60 % h -Anteil).

In der Reihe der Sr-Verbindungen SrSn_3 - SrSn_4 - 'SrSn₅' werden die Auswirkungen des steigenden Sn-Gehalts deutlich. Der Raumnetzverband $[\text{Sn}_{6/2}]$ von ecken- und flächenverknüpften Oktaedern in SrSn_3 wird in SrSn_4 durch weitere Sn-Atome in eine (zweidimensionale) Doppelschicht $[\text{Sn}_2\text{Sn}_{4/2}]$ eckenverknüpfter Oktaeder 'zerschnitten'. Zwischen diesen Ausschnitten der CaSn_3 -Struktur bestehen starke Sn-Sn-Bindungen (s. Schichten in Abb. 6e) an den freien Oktaederecken. In den Sn-reichsten Pentastanniden ist der Oktaederverband durch weitere Sn-Atome bis zu (eindimensionalen) Säulen dekondensiert, zwischen die zusätzliche Sn-Atome eingelagert sind (Säulen aus über zwei Ecken verknüpften Oktaederdoppeln $[\text{Sn}_7\text{Sn}_{2/2}]$ (+ 2 A + 2 Sn) und Oktaedertripeln $[\text{Sn}_{10}\text{Sn}_{2/2}]$ (+ 3 A + 4 Sn)). Den Abschluss dieser Reihe mit weiter vergrößertem Kationenradius bildet dann formal BaSn_5 , das bei analoger Beschreibung der Struktur, unter Einbezug der Sn(1)-Sn(1)-Distanzen e von 343.5 pm als Kanten, aus Schichten massiv flächenverknüpfter $[\text{Sn}_6]$ -Oktaeder besteht (Abb. 7b). Weitere Diskussionen zu Struktur und chemischer Bindung in BaSn_5 finden sich in [24].

Chemische Bindung, elektronische Strukturen

Versuche, die komplexen Sn-reichen Stannide mit den einfachen Regeln nach Zintl zu beschreiben, sind nur in einigen Fällen erfolgreich. Berücksichtigt

man nur die Sn-Sn-Bindungen im Abstandsbereich **a/b/c** (dies entspricht der Betrachtung von metallischem β -Sn als elektronenpräzises α -Sn) und berechnet die nicht an diesen kurzen Bindungen beteiligten Sn-Atome als Sn^0 , dann lassen sich nach [23] z. B. die Netze aus zwei (der vier) dreibindigen Sn-Atome in SrSn_4 gemäß: $\text{Sr}^{2+} + 2^{0b}[\text{Sn}^0] + 2^{3b}[\text{Sn}^-]$ erklären. Im Fall der Titelverbindungen führt diese einfache Betrachtung nicht zum Ziel; die Ladungsbilanz beider Schichtarten ergibt jeweils eine Abweichung von zwei Elektronen (c -Schichten, X gerade: $A^{2+} + 0^b[\text{Sn}(X1)^0] + 4 \times 3^b[\text{Sn}(X2/X3)^-]$ bzw. h -Schichten, X ungerade: $A^{2+} + 0^b[\text{Sn}(X1)^0] + 2 \times 2^b[\text{Sn}(X2)^{2-}] + 2 \times 4^b[\text{Sn}(X3)^0]$).

Ausgangspunkt für die Betrachtung der Stannide und Plumbide [39] nach Zintl und Wade sind die Pseudobandlücken in den elektronischen Strukturen der einfachsten Tritetrelide mit Cu_3Au -Typ. CaSn_3 beispielsweise zeigt keinerlei Sn-Sn-Kontakte im Bereich **a-c**, der Ladungsübertrag $\text{Ca} \rightarrow \text{Sn}$ ist jedoch praktisch vollständig und auch vergleichbar mit dem in klassischen Zintl-Phasen. Werden alle Sn-Sn-Kontakte bis zum Abstandsbereich **d** berücksichtigt, so liegen in CaSn_3 *closo*-Cluster $[\text{Sn}_6]^{4-}$ (mit Kanten im Bindungsbereich **d**) vor, die so verknüpft sind, dass jedes Zinn-Atom an zwei eckverknüpften Oktaedern beteiligt ist. Die $4\frac{2}{3}$ VE/Sn verteilen sich damit auf zwei Cluster, so dass – wie in den elektronenpräzisen Boriden mit *closo*-Clustern (z. B. CaB_6) – jedes Cluster-Atom $2\frac{1}{3}$ VE zu jedem *closo*-Cluster beisteuert.

Für die Verknüpfung von Oktaedern über gemeinsame Dreiecksflächen kann der Elektronenbedarf pro Clusteratom der gemeinsamen Fläche mit den *nmo*-Regeln nach Jemmis ermittelt werden [40]: Ausgehend von dem gemäß $n + m = 9 + 2 = 11$ mit elf Clusterelektronenpaaren, d. h. 22 Elektronen stabilen Modellsystem zweier flächenverknüpfter Oktaeder (z. B. $[\text{B}_9\text{H}_6]^-$) verbleiben nach Abzug von je $2\frac{1}{3}$ VE pro freier Ecke formal acht Elektronen für die drei Atome der zentralen Dreieckfläche, d. h. $2\frac{2}{3}$ pro Atom bzw. $1\frac{1}{3}$ pro Oktaeder und Atom. Auch BaSn_3 ist mit dieser Betrachtung als stabiler 'Polyaromat' erklärbar, wenn jedes Sn-Atom ein nichtbindendes Elektronenpaar ('Lone-Pair', LP, 2 VE) besitzt und zwei Oktaedern ($1\frac{1}{3}$ VE) zugerechnet wird ($2 + 2 \times 1\frac{1}{3} = 4\frac{2}{3}$ VE/Sn, d. h. 14 VE/FE, entsprechend der vorhandenen Elektronenzahl).

Betrachtet man die Strukturen der Titelverbindungen nach diesen Konzepten für den Elektronenbedarf

von ecken- und flächenverknüpften Oktaedern (Okt^E bzw. Okt^F), was im Hinblick auf das breite Minimum der tDOS bei E_F (s. Abb. 8) ähnlich wie für CaSn₃ zulässig erscheint, und bezieht die kurzen *exo*-Bindungen **a-c** als 2e2z-Bindungen (*exo*), die 'freien' Dreiecke (Dr) als 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen sowie die nichtbindenden Elektronenpaare (LP) mit ein, dann ergibt sich die folgende Elektronenbilanz für die beiden Schichttypen:

c -Schichten mit X gerade:

- Sn(X1): 2 Okt^E: $2 \times 2\frac{1}{3} = \frac{14}{3}$
- Sn(X2/X3): 1 Okt^E + 2 *exo*: $2\frac{1}{3} + 2 = \frac{13}{3}$
- Summe: $\frac{14}{3} + 4 \times \frac{13}{3} = \frac{66}{3} = 22$
(\equiv VEZ von 5 Sn + 1 A)

h -Schichten mit X ungerade:

- Sn(X1): 2 Okt^F + 1 Dr: $2 \times 1\frac{1}{3} + \frac{2}{3} = \frac{10}{3}$
- Sn(X2): 2 Okt^F + 1 *exo* + 1 LP: $2 \times 1\frac{1}{3} + 1 + 2 = \frac{17}{3}$
- Sn(X3): 3 Bdg + 1 Dr: $\frac{9}{3} + \frac{2}{3} = \frac{11}{3}$
- Summe: $\frac{10}{3} + 2 \times \frac{17}{3} + 2 \times \frac{11}{3} = \frac{66}{3} = 22$
(\equiv VEZ von 5 Sn + 1 A)

Unabhängig von der Stapelfolge der Schichten ist damit die Elektronenbilanz beider Pentastannide nach Zintl und Wade ausgeglichen.

Auch die Gesamtstruktur von SrSn₄ lässt sich entsprechend der Verknüpfung der [Sn₆]-Cluster durch 2e2z-Bindungen gemäß Abbildung 7 analog elektronenpräzise beschreiben:

- Sn(1): 1 Okt^E + 2 *exo*: $2\frac{1}{3} + 2 = \frac{13}{3}$
- Sn(2/3): 2 Okt^E: $2 \times 2\frac{1}{3} = \frac{14}{3}$
- Summe: $2 \times \frac{13}{3} + 2 \times \frac{14}{3} = \frac{54}{3} = 18$
(\equiv VEZ von 4 Sn + A)

Die Grenzen dieser einfachen Abzählregeln sind ungeachtet dessen offensichtlich: Die Oktaeder sind bei weitem nicht ideal gebaut, einige sehr kurze Kanten liegen im Bereich **a** – **c**, andere Kanten dagegen sogar im Bereich sehr langer Abstände **e**. Zudem sind alle Verbindungen physikalisch Metalle, in vielen treten auch keine deutlichen Minima im Valenzbandbereich der tDOS auf, oder sie fallen nicht exakt mit dem Fermi-Niveau zusammen.

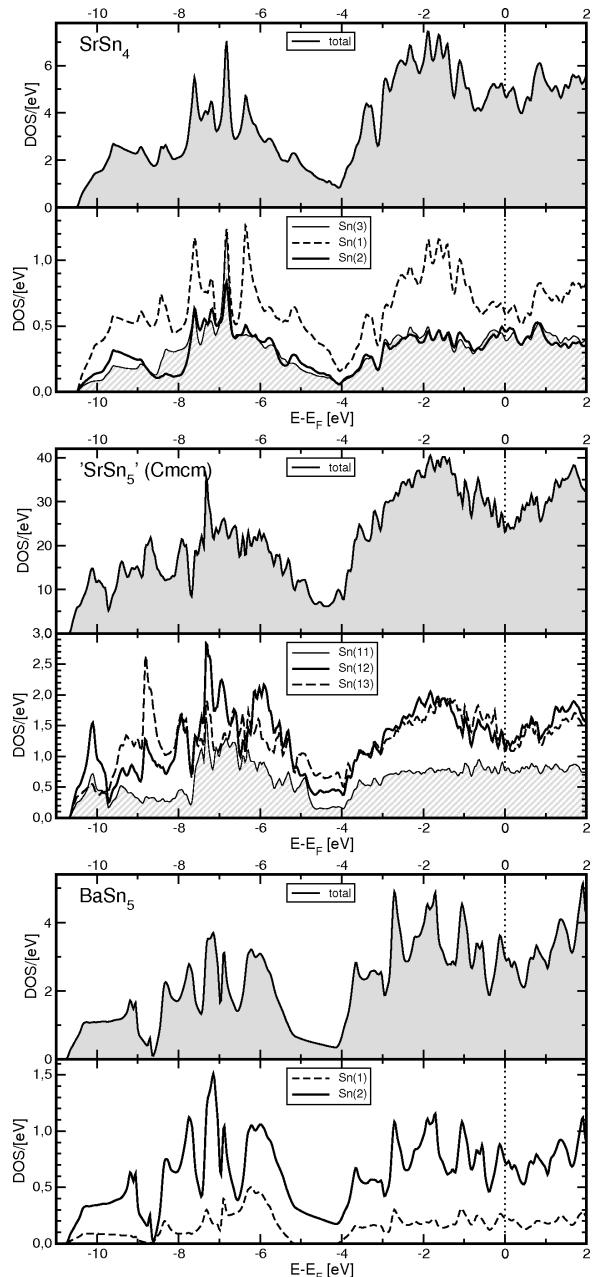


Abb. 8. Berechnete totale (oben) bzw. partielle (unten) Sn-Zustandsdichten in SrSn₄ (oben), Sr_{0.89}Ba_{0.11}Sn₅ (Mitte, berechnet als 'SrSn₅') und BaSn₅ (unten) (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

Genauerer Einblick in die Bindungssituation können nur quantenchemische Rechnungen geben. Die elektronischen Strukturen sowohl von SrSn₄ [23] als auch von BaSn₅ [24] sind bereits vor längerer

Zeit auf der Basis der Ergebnisse von LMTO-ASA-Rechnungen beschrieben worden. Die Ergebnisse der hier auf FP-LAPW-Niveau durchgeföhrten Rechnungen dieser Stannide unterscheiden sich nicht grundsätzlich von denen der LMTO-Rechnungen der älteren Arbeiten. Für die neuen Pentastannide sind aufgrund der Komplexität der Kristallstrukturen Analysen der Bandstrukturen kaum möglich. Die im Realraum möglichen Aussagen (Ladungen der einzelnen Atome nach Bader bzw. Elektronendichthekarten und bindungskritische Punkte) sind für die orthorhombische Verbindung 'SrSn₅' bereits bei der Besprechung der Atomtypen bzw. der Sn-Sn-Abstandsbereiche oben erwähnt worden. Die Höhen der bindungskritischen Punkte folgen in diesen Polystanniden stets unmittelbar den Sn-Sn-Abständen, die in den Elektronenbilanzen einberechneten nichtbindenden Elektronenpaare (z. B. an Sn(12), s. Abb. 5) sind deutlich erkennbar. Der Ladungsübertrag von den Erdalkalimetallatomen auf das Zinn-Teilgitter ist praktisch vollständig und unterscheidet sich in den Tri-, Tetra- und Pentastanniden kaum (z. B. für Sr: SrSn₃: +1.246 bis +1.298 [17], SrSn₄: +1.251; 'SrSn'_5: +1.295). Entsprechend fällt mit steigendem Sn-Gehalt die mittlere Ladung der Zinn-Atome (SrSn₃: -0.395 bis -0.440 [17]; SrSn₄: -0.25 bis -0.36; 'SrSn'_5: -0.16 bis -0.31). Die jeweils geringste negative Ladung in 'SrSn'_5 haben dabei die Zinn-Atome mit CN_{Sn} = 0 + 8 + 0, die die gemeinsamen Ecken zwischen Oktaederdoppeln/tripeln bilden und keine starken kovalenten Bindungen im Bereich **a** bis **c** aufweisen. Die niedrigste Ladung findet sich bei den Atomen Sn(12), denen in der Elektronenbilanz nach Wade/Jemmis die höchste formale Elektronenzahl zukommt. Die insgesamt engen Bereiche der negati-

ven Ladung von Zinn belegen eine vergleichsweise homogene Ladungsverteilung im Polystannid-Ion, die mit der Interpretation der Verbindungen als hochkondensierte *clos-o*-Cluster in Übereinstimmung steht.

Dies gilt auch für den sehr ähnlichen Verlauf der partiellen Sn-*p*-Zustandsdichten der kristallographisch unterschiedlichen Sn-Atome (s. Abb. 8 jeweils unten für SrSn₄, 'SrSn'_5 und BaSn₅). Die totalen Zustandsdichten Zinn-reicher Stannide weisen häufig am oder in der Nähe des Fermi-Niveaus unterschiedlich ausgeprägte Minima auf. In Verbindungen wie SrSn₄ und BaSn₅ (s. Abb. 8 oben und unten sowie [23,24]), für die supraleitende Eigenschaften beschrieben sind, kreuzen flache Bänder, die aus kovalenten Bindungsanteilen resultieren, das Fermi-Niveau und verursachen Maxima der tDOS bei E_F [23, 24]. Für 'SrSn'_5 (Abb. 8 Mitte) fällt in Übereinstimmung mit der Interpretation der Struktur nach Zintl und Wade/Jemmis ein breites, wenn auch nicht besonders ausgeprägtes Minimum der tDOS mit dem Fermi-Niveau zusammen. Damit sind die neuen komplexen Sr-reichen Pentastannide anschauliche Beispiele für den durch reduzierte Valenzelektronenzahlen verursachten Übergang von einfachen kovalenten (Zintl)-Phasen (Gültigkeit der 8-N-Regel, CN ≤ 4) über Elektronenmangelverbindungen mit kondensierten Clustern (Gültigkeit der Wade-Regeln; CN = 5 – 8) hin zu den 'echten' Metallen (keine Elektronenzählregeln; CN = 8 – 12).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Adolf-Messer-Stiftung für die großzügige finanzielle Unterstützung.

-
- [1] T. F. Fässler, S. Hoffmann, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 722.
 - [2] R. Pöttgen, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 677.
 - [3] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 694.
 - [4] S. M. Kauzlarich (Ed.) *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions*, VCH, Weinheim, **1996**.
 - [5] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 283, 283.
 - [6] Y. Grin, M. Baitinger, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 204, 453.
 - [7] P. Eckerlin, E. Leicht, E. Wölfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 307, 145.
 - [8] P. Eckerlin, H. J. Meyer, E. Wölfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 281, 322.
 - [9] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2009**, 469, 89.
 - [10] S.-J. Kim, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 325.
 - [11] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 670.
 - [12] C. Hoch, C. Röhr, M. Wendorff, *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, 45.

- [13] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Metals, London* **1926**, 35, 319.
- [14] K. W. Ray, R. G. Thompson, *Metals Alloys* **1930**, 1, 314.
- [15] T. F. Fässler, C. Kronseder, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2800; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2683.
- [16] T. F. Fässler, S. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 106.
- [17] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [18] S. Ponou, T. F. Fässler, L. Kienle, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4063; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3999.
- [19] J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1969**, 24b, 665.
- [20] F. Dubouis, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3264.
- [21] J.-T. Zhao, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5721.
- [22] C. W. Myles, J. Dong, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 165202.
- [23] S. Hoffmann, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8748.
- [24] T. F. Fässler, S. Hoffmann, C. Kronseder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2486.
- [25] T. F. Fässler, C. Kronseder, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1571.
- [26] A. Palenzona, M. Pani, *J. Alloys Compds.* **2004**, 384, 227.
- [27] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, LAZY-PULVERIX. University of Geneva, Geneva (Switzerland) **1976**.
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A46, 112.
- [29] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY, Program to standardize structure data. University of Geneva, Geneva (Switzerland) **1986**.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A46, 112.
- [31] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 422507 ($\text{Sr}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{Sn}_4$), CSD 422509 ($\text{Sr}_{0.41}\text{Ba}_{0.59}\text{Sn}_5$), CSD 422512 ($\text{Sr}_{0.89}\text{Ba}_{0.11}\text{Sn}_5$) und 422514 ($\text{Sr}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sn}_5$) des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [32] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, TU Wien, Wien (Austria) **2006**, ISBN3-9501031-1-2.
- [34] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory* Clarendon Press, Oxford, **1994**.
- [35] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **1999**, 17, 176.
- [36] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 188.
- [37] W. Rieger, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 919.
- [38] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 177.
- [39] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 1383.
- [40] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 93.
- [41] X-SHAPE (version 1.01), Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany **2005**.