

- G. A. Palmer, D. Reinen, P. J. Sadler, R. Weiss, R. J. P. Williams), Springer, Heidelberg, 1991, S. 165.
- [23] Eine Kristallstrukturanalyse des Komplexes zwischen Cytochrom c und Cytochrom-c-Peroxidase ist beschrieben: H. Pelletier, J. Kraut, *Science* **1992**, 258, 1748–1755.
- [24] Berechnet mit dem Programm MacroModel von W. C. Still, Columbia University, New York.
- [25] Bedingungen der ^1H -NMR-Titration [Cytochrome c] = 3.0 mM in 12 mM KNO_3 , pD = 9.3, [3] = 0–9 mM.
- [26] Die NMR-Titration von Cytochrom c mit Cytochrom-c-Peroxidase ist beschrieben: J. D. Satterlee, S. J. Moench, J. E. Erman, *Biochim. Biophys. Acta* **1987**, 912, 87–97.
- [27] E. Mochan, P. Nicholls, *Biochim. Biophys. Acta* **1972**, 267, 309–319.
- [28] L. C. Petersen, R. P. Cox, *Biochem. J.* **1980**, 192, 687–693.

BaSn₃, ein Supraleiter im Grenzbereich zwischen Zintl-Phasen und intermetallischen Verbindungen: Realraumanalyse von Bandstrukturen**

Thomas F. Fässler* und Christian Kronseder

In memoriam Jeremy Burdett

Von den supraleitenden intermetallischen Verbindungen, die als Hauptkomponente ein Hauptgruppenelement enthalten, sind Legierungen, die im Cu₃Au-Typ kristallisieren, eingehend untersucht worden. Bei ihnen wurde eine interessante Abhängigkeit der Sprungtemperatur T_c von der Valenzelektronenzahl festgestellt.^[1] Im Rahmen unserer Untersuchungen von germanium-, zinn- und bleireichen Phasen fanden wir unter den beiden letzten Phasen mit supraleitenden Eigenschaften. Hier berichten wir über die Synthese, das magnetische Verhalten und die Elektronenstruktur von BaSn₃, das im Ni₃Sn-Typ kristallisiert, der hexagonalen Variante des Cu₃Au-Typs. Der Anlaß zur Durchführung von magnetischen Untersuchungen waren Bandstrukturechnungen, die für BaSn₃ anisotrope Leitfähigkeit und ein an der Fermi-Kante E_F sehr flach verlaufendes Band vorhersagten. Das Auftreten von quasimolekularen Niveaus (Lokalisierung) und der damit verbundenen erhöhten Zustandsdichte bei E_F neben steil verlaufenden und das Fermi-Niveau kreuzenden Bändern (Delokalisierung) gilt als „Fingerabdruck“ bei der Suche nach neuen Supraleitern.^[2] Die Hypothese, nach der das Phänomen der Supraleitung in der Tendenz zur paarweisen Lokalisierung von Leitungselektronen besteht,^[3] wurde bisher an mehreren Modellsystemen, z. B. (SE)₂X₂C₂ (SE = Seltenerdmetall, X = Halogen) oder La₃Br₅(CBC)₃, erfolgreich geprüft.^[2,4] Hinweise, daß das Maximum der Sprungtemperatur mit einer hohen Zustandsdichte bei E_F (van-Hove-Singularität) korrespondiert, gibt es auch bei supraleitenden Cupraten.^[5]

BaSn₃ ist eine supraleitende Modellverbindung, die erstmals im Grenzbereich zwischen Zintl-Phasen und intermetallischen Verbindungen die genannten Charakteristika vereinigt. Zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften wird in dieser Arbeit neben Bandstrukturechnungen und der

Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)^[6] auch eine Realraumanalyse der Bandstruktur durch die Darstellung partieller Elektronendichten (PEDs) vorgestellt.^[7] Die Darstellung von Kristallorbitaldichten ermöglicht gegenüber anderen Methoden^[11] eine Analyse der Bandstruktur im Raum der Atome und liefert Bilder, wie sie von Molekülorbitalbetrachtungen bekannt sind, auch für Festkörper.

Die Synthese von phasenreinem BaSn₃ gelingt mit einem stöchiometrischen Ansatz aus den Elementen.^[14–16] BaSn₃ kristallisiert im hexagonal primitiven Strukturtyp von Ni₃Sn (Raumgruppe $P6_3/mmc$, $a = b = 7.253(2)$, $c = 5.496(2)$ Å), wobei sich die Zinnatome auf den Nickelpositionen befinden.^[16] Dieser bei intermetallischen Phasen häufige Strukturtyp leitet sich durch eine 1:3-Verteilung der Sn- und Ba-Atome in den hexagonalen Schichten (kleine und große Kreise in Abb. 1 a) und ABAB-Stapelfolge dieser Schichten

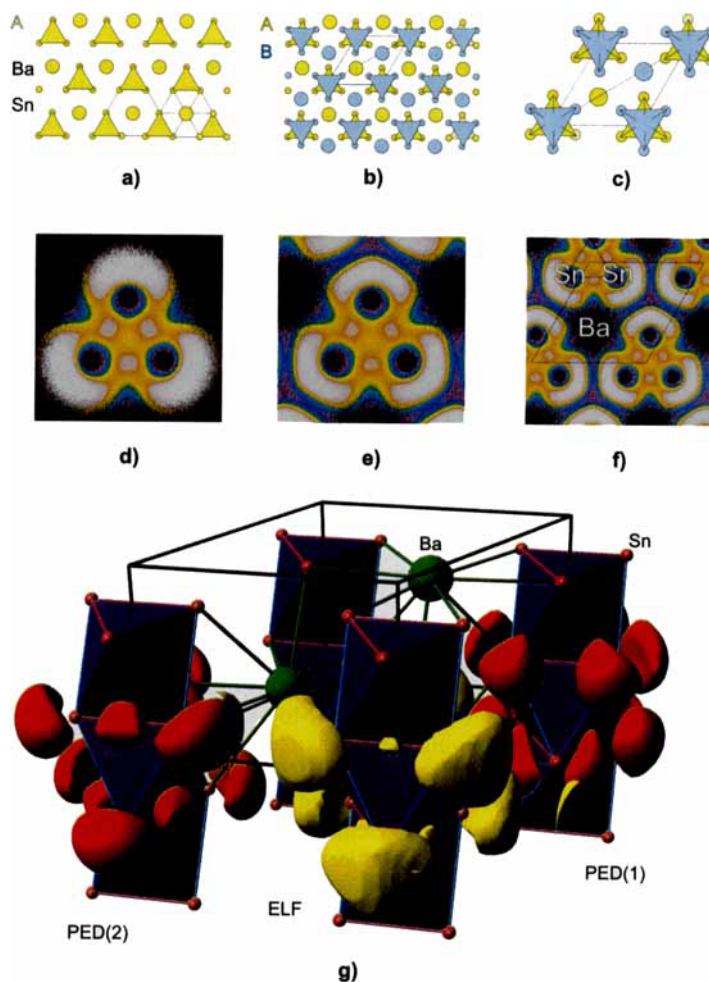


Abb. 1. Struktur und graphische Analyse der Elektronenstruktur von BaSn₃. a) Eine hexagonale Schicht mit einer 1:3-Verteilung der Atome, b) AB-Stapelfolge von zwei solchen Schichten ($z = 1/4$ und $3/4$), c) Verzerrung gegenüber einer idealen hexagonal dichten Anordnung, d) Die ELF in einer Ebene durch die Atome einer isolierten eindimensionalen Oktaederkette, $\infty [\text{Sn}_6^{4-}]$, e) die ELF in BaSn₃, Ebene wie in (d), f) ein größerer Ausschnitt aus BaSn₃, g) 3D-Darstellung der flächenverknüpften Zinnoktaeder; zusätzlich sind die Isoflächen mit ELF = 0.80 (gelb) und der PED (rot) der Bandausschnitte 1 und 2 (rechts bzw. links) abgebildet. Die PED wurde von dem unterlegten Teil der flach verlaufenden Bänder an der Fermi-Kante in Abb. 3 zwischen M und Γ berechnet.

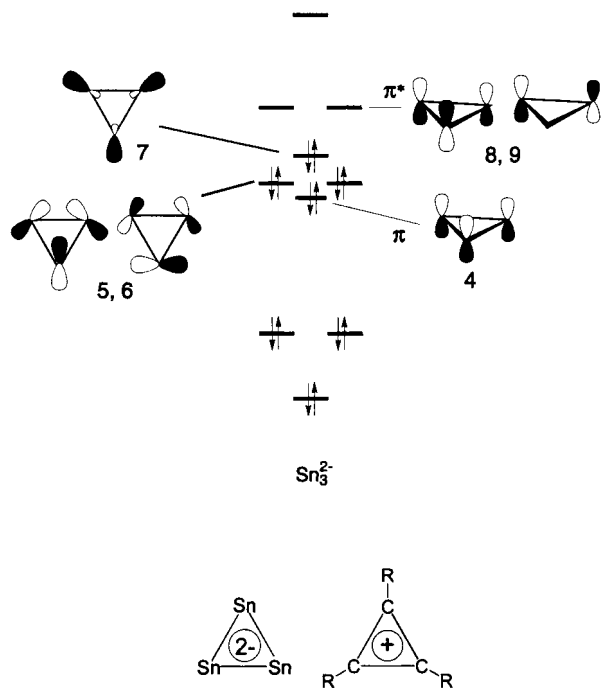
ab (Abb. 1b). Die Versetzung der Sn-Lagen gegenüber denen des Aristotyps (Wyckoff-Lage: $(6h)_x$, $2x$, $1/4$; $x = 0.8333$) in der Schicht in Richtung des Ursprungs ($x =$

[*] Dr. T. F. Fässler, C. Kronseder
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. + 1/632-1149
E-mail: faessler@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich gefördert. Wir danken D. von Arx und M. Spahr für Suszeptibilitätsmessungen sowie Prof. R. Nesper für seine freundliche Unterstützung.

0.8594) führt zu kürzeren Abständen zwischen den Sn-Atomen in der Schicht (Sn-Sn: 3.058 Å)^[17] und längeren zwischen den Sn- und Ba-Atomen (Sn-Ba: 3.663 Å). Die Stauchung längs der *c*-Achse (*c/a* = 0.758) bewirkt zwar kürzere Sn-Ba-Abstände zwischen den Schichten (Ba-Sn: 3.641 Å), doch sind die Sn-Sn-Abstände zwischen den Schichten mit 3.266 Å immer noch größer als die innerhalb der Schicht.

Die Hervorhebung des Zinnteilgerüsts (Abb. 1 g) verdeutlicht die Ähnlichkeit mit dem hexagonalen Perowskit-Typ (BaNiO₃) und die Beschreibung nach dem Konzept von Zintl, Klemm und Busmann. BaSn₃ kann auch als Defektstruktur Ba□Sn₃ mit Zinnatomen auf den Sauerstofflagen beschrieben werden, bei der die Zentren der Oktaeder unbesetzt bleiben. Die eindimensionale Kette flächenverknüpfter und in *c*-Richtung gedehnter Oktaeder ergibt bei formaler Ladungsübertragung der Elektronen von Ba auf Sn das Polyanion $\infty^1[\text{Sn}_6^{4-}]$. Werden nur die Atome als Einheit betrachtet, die über die kürzesten Sn-Sn-Abstände miteinander verbunden sind, kann der Dreiring aus Zinnatomen auch als Sn₃²⁻-Ion aufgefaßt werden (Schema 1).^[17] Dieser Dreiring ist isovalenzelektronisch zu den aromatischen 2π-Elektronen-Cyclopropenylkationen (C₃R₃⁺). Die Kette flächenverknüpfter Oktaeder kann folglich als Stapelung von Dreiringeinheiten mit starken Wechselwirkungen zwischen den π-Systemen der Dreiringe angesehen werden.



Schema 1. MO-Schema eines Sn₃²⁻-Zintl-Anions.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei schwachem Magnetfeld und bei verschiedenen Temperaturen ergaben einen typischen Verlauf der diamagnetischen Abschirmung und des Meißner-Effekts (*T_c* bei 4.3 K, Abb. 2).^[18] Die Sprungtemperatur von BaSn₃ kann deutlich von der des Zinns (3.7 K) unterschieden werden, wie durch Vergleichsmessungen mit Zinn (Einschub in Abb. 2) und einer Sn-BaSn₃-Mischung bestätigt wurde. Das Zustandsdichtediagramm und Ausschnitte aus der Bandstruktur, die aus LMTO-Rechnungen erhalten wurden, sind in Abbildung 3 gezeigt.^[19] Die Bandstruktur von BaSn₃ (Abb. 3 a) ist geprägt von einer

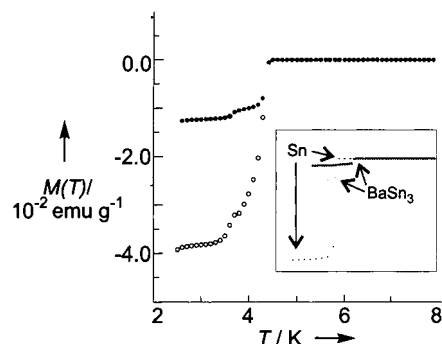


Abb. 2. Diamagnetische Abschirmung (○) und Meißner-Effekt (●) von BaSn₃ als Funktion der Temperatur. Der Einschub zeigt den Vergleich mit elementarem Zinn.

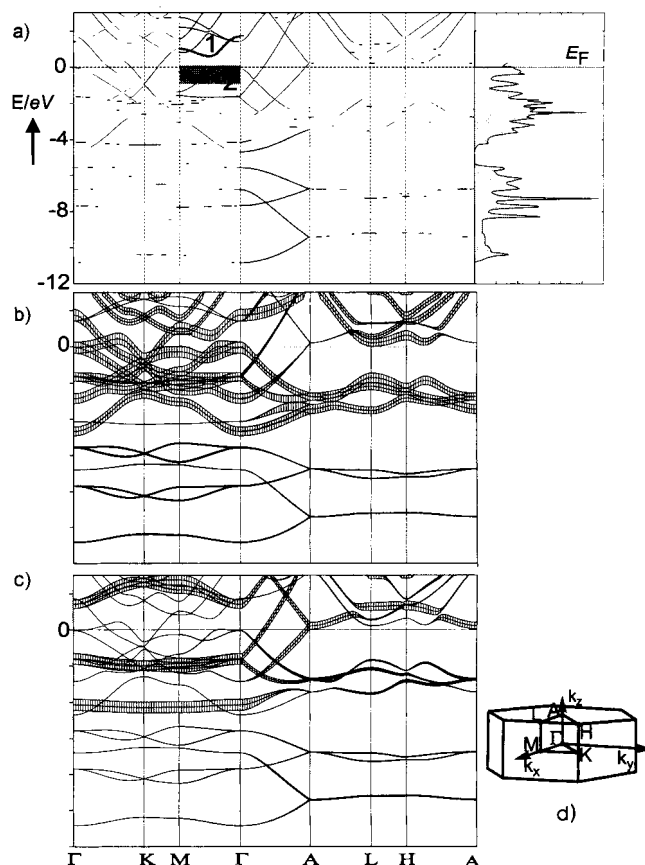


Abb. 3. a)–c): Bandstruktur und Zustandsdichte von BaSn₃. In (b) sind die *p_x*- und *p_y*-, in (c) die *p_z*-Orbitale der Zinnatome hervorgehoben. Energienullpunkt ist die Fermi-Energie. Die Richtungen in der Brillouin-Zone sind in (d) angegeben.

starken Dispersion der Bänder entlang der Symmetrielinien senkrecht zu den verzerrt hexagonalen Schichten; parallel zu den Schichten verlaufen die entsprechenden Bänder dagegen flach. BaSn₃ ist ein anisotroper metallischer Leiter mit der Besonderheit, daß flach verlaufende Bänder und eine Bandentartung (in der Zonenmitte Γ) an der Fermi-Kante auftreten. Dies führt zu einer erhöhten Zustandsdichte bei *E_F* (Abb. 3 a, rechts). Die Fat-band-Analyse, bei der die Breite des Bandes dem Gewicht des korrespondierenden Orbitals entspricht, ergibt, daß die flach verlaufenden Teile der Bänder bei *E_F* von *p_x*- und *p_y*-Orbitalen der Zinnatome stammen (Abb. 3 b). In den steil verlaufenden Bandabschnitt-

ten, z. B. von Γ nach A (d. h. parallel zu den Oktaederketten, z-Richtung), werden zunehmend p_z -Orbital-Anteile beige-mischt (Abb. 3c). Eine Zuordnung der Bandausschnitte 1 und 2 in Abbildung 3a zu den in Schema 1 gezeigten Molekülorbitalen einer Sn_3 -Ringeinheit ist durch räumlich aufgelöste PED-Darstellungen möglich.

Das Ergebnis der graphischen Auswertung^[20] einer Extended-Hückel-Rechnung,^[21] welche die LMTO-Bandstruktur qualitativ sehr gut wiedergibt, ist in Abbildung 1g gezeigt. In der Abbildung ist eine Isofläche der PED des flach verlaufenden Ausschnitts 1 (entlang der Linie M- Γ) in der rechten und des Ausschnitts 2 in der linken Oktaederkette (in Abb. 1) rot dargestellt.^[22] Die Analyse ergibt, daß die Zustände unterhalb und bei E_F den freien Elektronenpaaren (MO 7, Schema 1) mit einer Beimischung der tangentialen Orbitale der Zinndreiecke (siehe MO 5 und 6) entsprechen, oberhalb E_F können sie ausschließlich tangentialen Orbitalen zugeordnet werden. Bemerkenswerterweise wurden die molekülorbitalartigen Bilder in Abbildung 1g aus einer Bandstrukturrechnung mit der zugrundeliegenden Symmetrie der k -Punkte im reziproken Raum und nicht an Punkten hoher Symmetrie (z. B. nur bei Γ) berechnet, wie es zur Darstellung der Wellenfunktion üblich ist.^[23] Dies ermöglicht die Wiedergabe anisotroper Eigenschaften im Raum der Atome.

Um ferner die Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren an der Fermi-Kante zu veranschaulichen,^[24] wurde eine Analyse mit der ELF durchgeführt.^[20] Abbildung 1d zeigt die ELF auf einem Schnitt parallel zur xy -Ebene durch drei Zinnatome einer isolierten Oktaederkette $[\text{Sn}_6^{4-}]$. Man erkennt deutlich drei kleinere helle Bereiche, die den um ca. 0.2 Å kürzeren Sn-Sn-Bindungen zuzuordnen sind, was die Formulierung als Zintl-Anion Sn_3^{2-} bekräftigt.^[17] Drei nach außen gerichtete, halbmondförmige Bereiche entsprechen den freien Elektronenpaaren der Zinnatome. Derselbe Ausschnitt aus der Struktur von BaSn_3 ist in Abbildung 1e gezeigt, eine größere Einheit in Abbildung 1f. Die freien Elektronenpaare sind deutlich abgeflacht, was auf die Wechselwirkung mit benachbarten Elektronenpaaren zurückzuführen ist. Dies steht in Einklang mit einer starken Absenkung der Bänder am Fermi-Niveau (Ausschnitt 2) bei größeren Abständen zwischen den Oktaederketten, wie eine Bandstrukturrechnung mit größeren Gitterkonstanten, aber gleichen Sn-Sn-Abständen belegt. Die Kompression der freien Elektronenpaare in BaSn_3 kann auch aus der 3D-Darstellung der ELF (gelbe Isofläche in Abb. 1g) entnommen werden. Die Ergebnisse, die mit PED und ELF erhalten wurden, belegen, daß die Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare parallel zu den Schichten für den Bandverlauf und für die Anhebung einzelner Bänder an die Fermi-Kante verantwortlich sind. Qualitativ kann damit folgendes Bild für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung abgeleitet werden: In Abhängigkeit von den Gitterschwingungen treten unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren auf. Werden diese über das Fermi-Niveau angehoben, findet ein Elektronentransfer in das Leitungsband statt (und umgekehrt), d. h., in Abhängigkeit von der Gitterschwingung ist ein Übergang zwischen lokalisierten Elektronen und Leitungselektronen möglich.

BaSn_3 ist sicherlich als ein Grenzfall einer Zintl-Phase anzusehen. Zwischen den Zintl-anionischen Einheiten müssen starke interanionische Wechselwirkungen der π -Systeme und schwache der freien Elektronenpaare berücksichtigt werden. Ähnliche Situationen liegen auch bei anderen Verbindungen vor. Durch die Stapelung von planaren $[\text{Si}_{12}]^{20.5-}$ -Anionen in $\text{Ca}_7\text{Mg}_{725}\text{Si}_4$, deren zentrale Einheit ein Si_6 -Ring

ist, treten ebenfalls Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Ringe auf, was zu eindimensionalen metallischen Bereichen in der Struktur führt.^[25] Bei der intermetallischen Verbindung RhBi_4 wurden parabolisch angeordnete freie Elektronenpaare festgestellt,^[26] und in K_5Pb_{24} treten diese in Hohlräumen der Bleiteilstuktur auf.^[8] Für RhBi_4 ^[27] und K_5Pb_{24} ^[8] ist die Supraleitfähigkeit belegt, ebenso für Silicide der Zusammensetzung $(\text{Na},\text{Ba})_x\text{Si}_{46}$.^[28] In dem zugrundeliegenden Clathrat(I)-Strukturtyp A_4Si_{23} mit $\text{A} = \text{K}, \text{Na}$ ^[29] sind die Siliciumatome durchweg vierwertig. Die Korrektur der Zusammensetzung einiger Verbindungen, die in diesem Strukturtyp kristallisieren, nach $\text{A}_4\text{E}_{22}\square_1$ ($\text{A} = \text{Alkalimetall}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) ergibt, daß einige Positionen des dreidimensionalen Netzes der E-Atome unbesetzt bleiben.^[30] An Positionen, die den Leerstellen benachbart sind, treten dreibindige (und zu Elementen der Gruppe 15 isostere) Atome auf, so daß auch in diesen Verbindungen Elektronenpaarwechselwirkungen angekommen werden können. Ein starker wechselseitiger Einfluß benachbarter Elektronenpaare dreibindiger Atome konnte auch in der Zintl-Phase $\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ nachgewiesen werden.^[8,31]

Diese Beobachtungen können als Hinweise auf einen Zusammenhang des Auftretens lokalisierter Zustände in Form freier Elektronenpaare in metallischen Leitern mit der Supraleitfähigkeit gedeutet werden. Zur Stützung dieser These bedarf es allerdings weiterer Beispiele und Analysen. Bei BaSn_3 , das an der Grenze zu intermetallischen Verbindungen angesiedelt ist, scheint gerade das ausgewogene Zusammenspiel von Wechselwirkungen zwischen lokalisierten und delokalisierten Strukturbereichen zur Bildung spezieller metallischer Leitungseigenschaften zu führen.

Eingegangen am 19. Juni 1997 [Z10569]

Stichwörter: Elektronenlokalisierungsfunktion • Intermetallische Verbindungen • Supraleitung • Zintl-Phasen

- [1] E. E. Havinga, *Phys. Lett. A* **1968**, 28, 350; E. E. Havinga, H. Damsma, M. H. van Maaren, *Phys. Chem. Solids* **1970**, 31, 2653.
- [2] H. Mattausch, A. Simon, C. Felser, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1685.
- [3] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22, 1; *Angew. Chem.* **1987**, 99, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 579; *ibid.* **1997**, 109, 1872 bzw. **1997**, 36, 1788.
- [4] a) A. Simon, H. Mattausch, R. Eger, R. K. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1188; b) M. Bäcker, A. Simon, R. K. Kremer, H.-J. Mattausch, R. Dronskowski, J. Rouxel, *ibid.* **1996**, 108, 837 bzw. **1996**, 35, 752; c) A. Simon, A. Yoshiasa, M. Bäcker, R. W. Henn, C. Felser, R. K. Kremer, H. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 123.
- [5] D. M. Newns, H. R. Krishnamurthy, P. C. Pattnaik, C. C. Tsuei, C. C. Chi, C. L. Kane, *Physica B* **1993**, 186, 801; O. K. Andersen, O. Jepsen, A. I. Liechtenstein, I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 4145.
- [6] A. D. Becke, E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397; A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 185; T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, 31, 110; A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1808.
- [7] Zur Berechnung der PED wird über Quadrate der Wellenfunktionen an den entsprechenden k -Punkten, die innerhalb eines ausgewählten energetischen Ausschnitts liegen, summiert: an einem über die gesamte 1. Brillouin-Zone gemittelten k -Punkt-Satz [9] oder, wie in dieser Arbeit, an gemittelten k -Punkten entlang ausgewählter Symmetrielinien. Werden die PED wie im ersten Fall und für ein energetisches Fenster unter- oder oberhalb E_F dargestellt, entsprechen sie den Zustandsdichten am Fermi-Niveau und können zur Simulation von Rastertunnelmikroskopie-Bildern verwendet werden; siehe Lit. [8–10].
- [8] T. F. Fässler, Habilitationsschrift, ETH Zürich, **1997**.
- [9] T. F. Fässler, U. Häußermann, R. Nesper, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 625.
- [10] M.-H. Whangbo, S. N. Magonov, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 355.

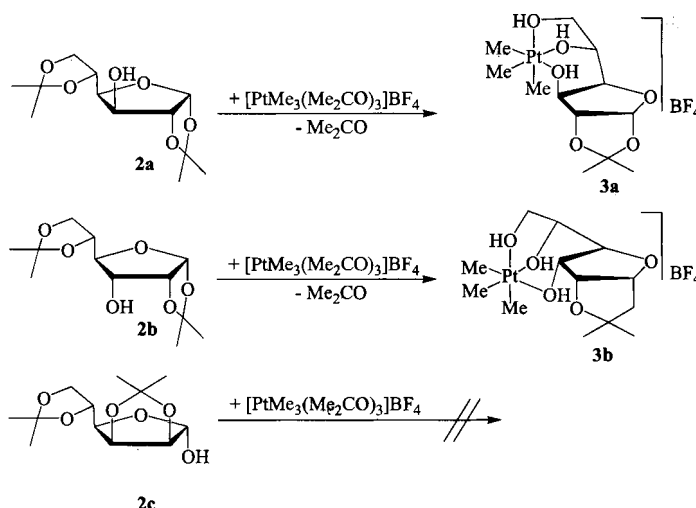
- [11] Siehe z.B. Fat-band-Analyse in [12] oder die Verwendung lokalisierter Bandorbitale mit Hilfe von Wannier-Funktionen [13].
- [12] Programm *TB-LMTO-ASA*: M. van Schilfgarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, G. Krier, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 1994; U. Barth, L. Hedin, *J. Phys. Chem.* **1972**, *5*, 1629; O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys. B* **1995**, *97*, 35.
- [13] K. A. Yee, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2321; *ibid.* **1992**, *31*, 1620; Y. Tian, T. Hughbanks, *ibid.* **1993**, *32*, 400.
- [14] Stöchiometrische Mengen Barium (0.538 g, mechanisch gereinigt) und Zinnpulver (1.512 g) werden in einer verschweißten Niobampulle mit 150 Kh⁻¹ auf 720 °C erhitzt, diese Temperatur wird 48 h beibehalten. Anschließend wird mit 50 Kh⁻¹ auf 640 °C abgekühlt und dort 16 d gehalten. BaSn₃ fällt als mikrokristallines, silbern glänzendes Pulver an. Leitfähigkeitsmessungen an Preßlingen lassen im Bereich von -200 bis 25 °C eine lineare Zunahme des Widerstands mit der Temperatur erkennen. Eine stabile Phase dieser Zusammensetzung war schon 1930 aus dem Thermogramm des Systems Ba/Sn ersichtlich gewesen [15], und die strukturelle Charakterisierung war bereits an einem Einkristall durchgeführt worden, der aus einem ternären Ansatz (Ba/Al/Sn) isoliert worden war [16]. Wir erhielten Einkristalle von BaSn₃ bei der Untersuchung des ternären Systems K/Ba/Sn.
- [15] K. W. Ray, R. G. Thompson, *Met. Alloys* **1930**, *1*, 314.
- [16] R. Kröner, Dissertation, Universität Stuttgart, 1989.
- [17] Typische Abstände für Sn-Sn-Einfachbindungen sind: 2.78 Å in (Ph₃Sn)₂; D. H. Olson, R. E. Rundle, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1310; 2.77 Å in Ph₃Sn₂; H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *396*, 81; 2.85–2.87 Å in (Ar₂Sn)₂ (Ar = 2,6-Diethylphenyl); S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 630; 2.98 Å in K₄Sn₄; I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *328*, 283 für weitere Beispiele siehe: D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haarland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [18] Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS 5, Quantum Design) durchgeführt. Die Proben wurden ohne äußeres Magnetfeld abgekühlt. Nach Anlegen des Meßfeldes von 10 G wurde die Magnetisierung bestimmt, während die Probe erwärmt (shielding) und im Feld wieder gekühlt (Meißner) wurde. Als Probenhalter diente ein Suprasilröhrchen von 5 mm Durchmesser. Die Schulter in der Kurve in Abb. 3 bei 3.7 K deutet darauf hin, daß die Probe noch einen sehr geringen Anteil an Zinn enthält. Da die für Zinn charakteristischen Linien im Pulverdiagramm fehlen, kann von einer Verunreinigung durch Zinn von weniger als 5 % ausgegangen werden.
- [19] Die Berechnungen wurden mit dem Programm *TB-LMTO-ASA* [12] ohne zusätzliche Leerkugeln mit s-, p- und (zurückgefalteten) d-Partialwellen für Ba und Sn ausgeführt.
- [20] Auswertungen mit dem Programm *MEHMACC* (U. Häußermann, S. Wengert, R. Nesper, T. F. Fässler, ETH Zürich, 1993); Darstellungen mit den Programmen *COLTURE* (P. Hofmann, R. Nesper, ETH Zürich, 1993) für die Isoflächen und *GRAPA* (J. Flad, F.-X. Frasnio, B. Miehlich, Institut für Theoretische Chemie der Universität, Stuttgart, 1989) für die Schnitte. *MEHMACC* basiert auf dem *QCPE-Extended-Hückel-Programm EHMACC* [21].
- [21] Programm *EHMACC*: M.-H. Whangbo, M. Evian, T. Hughbanks, M. Kertes, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann, 1990; verwendete Parameter (*H_i*, *ξ*): Sn 5s – 16.16 eV, 2.12, 6p – 8.32 eV, 1.82; Ba 6s – 4.76 eV, 1.263, 6p – 2.64, 1.263.
- [22] Im Falle der Extended-Hückel-Bandstruktur tritt für den Bandausschnitt 1 zwischen M und Γ keine Überkreuzung mit dem nächsthöheren Band auf.
- [23] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding on Extended Surfaces*, VCH, Weinheim, 1988.
- [24] Die Möglichkeit der Beteiligung nichtbindender Elektronenpaare bei der paarweisen Lokalisierung von Elektronen in Supraleitern wird auch in Lit. [4a] erwähnt.
- [25] A. Currao, S. Wengert, R. Nesper, J. Curda, H. Hillebrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 501.
- [26] Y. Grin, U. Wedig, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1204.
- [27] N. E. Alekseevskii, G. S. Zhando, N. N. Zhuravlev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1955**, *28*, 237.
- [28] H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka, M. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *8*, 1427.
- [29] J. S. Kaspar, P. Hagenmüller, M. Pouchard, C. Cros, *Science* **1965**, *171*, 13; J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22*, 1080.
- [30] H. G. von Schnering, *Nova Acta Leopold.* **1985**, *59*, 168, T. F. Fässler, C. Kronseder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck; T. F. Fässler, *ibid.*, im Druck.

Über Hydroxygruppen an Platin(IV) koordinierte Kohlenhydrate – eine neue Klasse von Platin(IV)komplexen mit bioaktiven Liganden**

Dirk Steinborn,* Henrik Junicke und Clemens Bruhn

Die Entdeckung der cancerostatischen Wirkung von *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] durch Rosenberg et al.^[1] und Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von Platinverbindungen in der Chemotherapie^[2] haben die Entwicklung der Koordinationschemie von Platin(II) mit biologisch wichtigen Liganden^[3–5] maßgeblich vorangetrieben. Geringere Nebenwirkungen und die Möglichkeit zur oralen Verabreichung einiger cancerostatisch wirksamer Platin(IV)-Verbindungen sowie der Nachweis, daß sie vor der Koordination an die DNA nicht unbedingt zu Platin(II)-Verbindungen reduziert werden,^[6] haben die Aufmerksamkeit zunehmend auf Platin(IV)-Komplexe mit bioaktiven Liganden gelenkt.^[3,7] Sie wurden weit weniger untersucht als solche von Platin(II). Obgleich Bindungen von Metallionen an Kohlenhydrate für zahlreiche biologische Prozesse essentiell sind,^[8] wurden Platin(IV)-Komplexe von Kohlenhydraten – sicherlich wegen ihrer ausgeprägten Reduktionswirkung – noch gar nicht beschrieben. Wir berichten hier über die Koordination von 1,2-*O*-Isopropyliden-geschützter α-D-Gluc- und α-D-Allofuranose an das Trimethylplatin-Kation unter Bildung der ersten Kohlenhydrat-Platin(IV)-Komplexe.

[(PtMe₃I)₄]^[9] setzt sich in Aceton mit AgBF₄ zu fac-[PtMe₃(Me₂CO)₃]BF₄ **1**^[10] um, das im festen Zustand monomer und stark hydrolyseempfindlich ist. Lösungen von **1** in Aceton reagieren mit äquimolaren Mengen an 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-α-D-glucofuranose **2a** und -α-D-allofuranose **2b** innerhalb von einigen Stunden zu einem Trimethylplatin(IV)-*O*-isopropyliden-α-D-glucofuranose-Komplex **3a** bzw. -α-D-allofuranose-Komplex **3b** (Umsatz 60–65 %, Ausbeute ca. 40 %; Schema 1). Bei der Umsetzung wird eine Isopropyli-



Schema 1. Synthese der Komplexe **3a** und **3b**.

[*] Prof. Dr. D. Steinborn, Dipl.-Chem. H. Junicke, Dr. C. Bruhn
Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle (Saale)
Telefax: Int + 345/55-27028
E-mail: steinborn@chemie.uni-halle.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert sowie durch Chemikalien-spenden der Firmen Degussa und Merck unterstützt.