

# Na<sub>29</sub>Zn<sub>24</sub>Sn<sub>32</sub> – eine Zintl-Phase mit einem neuen {Sn<sub>14</sub>}-Polyedertyp und heteroatomaren {Zn<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub>}-Ikosaedern\*\*

Sung-Jin Kim, Stephan D. Hoffman und Thomas F. Fässler\*

Homoatomare Elementcluster gelten als geeignete Kandidaten zur Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Grenzbereich zwischen Molekülen und Festkörpern. Sie lassen sich in Lösung funktionalisieren, verbrücken und kuppeln oder polymerisieren und sind damit ideale Bausteine für das Design maßgeschneiderter Nanostrukturen.<sup>[1]</sup> Interessante Parallelen zwischen den ligandstabilisierten Metallclustern, die auch nicht ligandgebundene Atome enthalten und deren Metallatome durch nichtkovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden (metalloide Cluster<sup>[2,3]</sup>), und den verknüpften Clustern in intermetallischen Phasen findet man bei Verbindungen mit elektronenarmen Elementen der 13. Gruppe.<sup>[4]</sup> Die Clustereinheiten dieser Verbindungen zeichnen sich im dreidimensionalen Atomverband durch ihre Stabilität aus, wogegen sich die Polyeder in typisch dicht gepackten intermetallischen Phasen wie den Frank-Kasper-Phasen durchdringen und nur zur besseren topologischen Beschreibung der Struktur herangezogen werden.<sup>[4d]</sup> Ein Beispiel sind Metallboride, in denen nichtklassisch gebundene Borpolyeder über kovalente Wechselwirkungen untereinander verknüpft sind.<sup>[5]</sup>

Festkörpervverbindungen mit Elementen der 13. Gruppe haben oft Ikosaeder als Baueinheiten, wie die Strukturen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -rhomboedrischem Bor, den Metallboriden und  $\delta$ -Ga sowie die ausgedehnten In- oder Ga- Clusternetzwerke in Alkalimetallindiden und -galliden belegen.<sup>[4c]</sup> Als Pendant in der Molekülchemie findet man ikosaedrische {M<sub>12</sub>}-Einheiten bei vielatomigen, löslichen, ligandstabilisierten Metallclustern wie [Al<sub>77</sub>R<sub>20</sub>]<sup>2-</sup>,<sup>[6]</sup> [Al<sub>22</sub>Br<sub>20</sub>(thf)<sub>12</sub>]<sup>[7]</sup> und [Ga<sub>12</sub>R<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>[8]</sup> Während die molekularen Cluster in der Regel keine Valenzverbindungen bilden, sondern bevorzugt metalloiden Charakter haben, ist die Tendenz zur Bildung elektronenpräziser Cluster auf der Basis der Regeln von Zintl-Klemm-Busmann<sup>[9]</sup> und Wade<sup>[10]</sup> bei den genannten Festkörpervverbindungen vergleichsweise stark. Zur Kompensation etwaiger Elektronendefizite können die Ikosaeder unter Bildung gemeinsamer Flächen kondensieren.<sup>[11]</sup> Neben homoatomaren Einheiten sind auch einige heteroatomare Ikosaeder, z. B. in K<sub>34</sub>Zn<sub>20</sub>In<sub>85</sub><sup>[12]</sup> oder Na<sub>102</sub>Cu<sub>36</sub>Ga<sub>279</sub>,<sup>[13]</sup> beschrieben. Die Elemente der 13. Gruppe können in einigen Fällen durch jeweils

ein Element der 12. Gruppe (zwei Valenzelektronen) und eines der 14. Gruppe (vier Valenzelektronen) ersetzt werden, was im Prinzip zu einer isoelektronischen Situation – nämlich im Mittel drei Elektronen – führt. Verbindungen wie Mo<sub>7</sub>Sn<sub>12</sub>Zn<sub>40</sub>,<sup>[14a]</sup> Na<sub>13</sub>Cd<sub>20</sub>E<sub>7</sub> (E = Pb, Sn)<sup>[14b]</sup> oder Na<sub>49</sub>Cd<sub>58,34</sub>Sn<sub>37,69</sub><sup>[14c]</sup> verdeutlichen dieses Prinzip.

Bemerkenswerterweise wurden bisher keine entsprechenden ternären Alkalimetall-Verbindungen von Zn und Sn beschrieben. Deren Untersuchung war für uns vor allem deshalb interessant, weil hier durch Elektronenmangel verursachte Struktur motive zu erwarten sind, die mit komplexen Netzwerken kovalent gebundener Sn-Atome konkurrieren müssen. Solche Struktur motive sind besonders bei einem ausgewogenen Sn/Zn-Verhältnis zu erwarten, während Sn-reiche Na-Sn-Phasen bekanntermaßen den Übergang von Zintl-Phasen mit isolierten Sn-Clustern (Na<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub><sup>[15]</sup>), zwei- und dreidimensionalen Zinnnetzwerken (Na<sub>7</sub>Sn<sub>12</sub>,<sup>[16]</sup> NaSn<sub>2</sub>,<sup>[17]</sup> Na<sub>5</sub>Sn<sub>13</sub><sup>[18]</sup>) bis hin zu Phasen mit metallisch gebundenen Sn-Atomen (NaSn<sub>5</sub><sup>[19]</sup>) durchlaufen.<sup>[20]</sup>

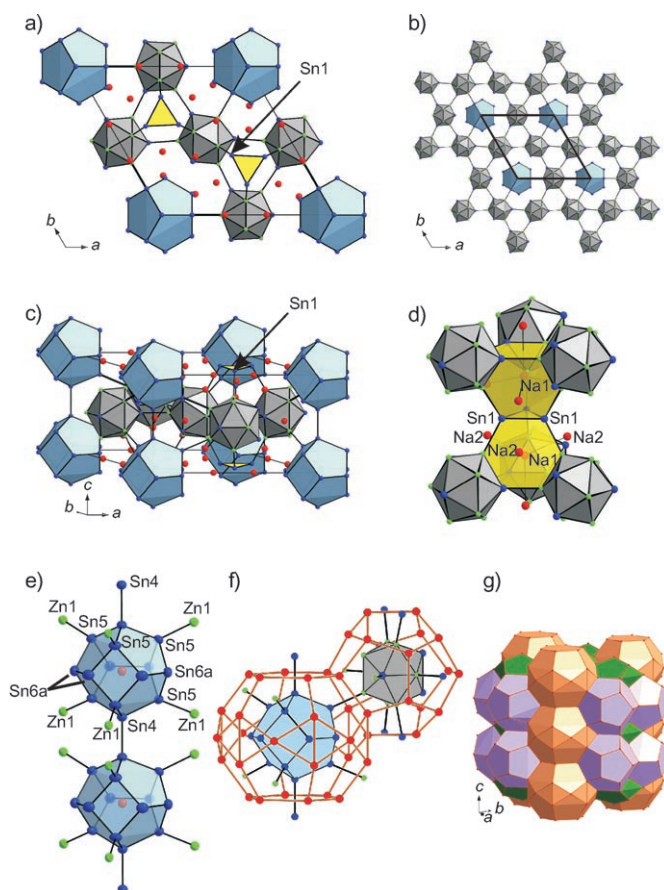
Im vorgestellten Na<sub>29</sub>Zn<sub>24</sub>Sn<sub>32</sub> sind beide Bauprinzipien verwirklicht: Kovalent verknüpfte {Zn<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub>}-Ikosaeder liegen neben einer eindimensional kovalent verknüpften, homoatomaren Zinnteilstruktur vor. Zudem enthält die Zinnteilstruktur einen unseres Wissens neuen Polyedertyp<sup>[21]</sup> mit 14 Ecken, 9 Flächen und fast gleichen Kantenlängen.

Einkristalle der Zusammensetzung Na<sub>29</sub>Zn<sub>24</sub>Sn<sub>32</sub> werden durch stöchiometrische Umsetzung der Elemente in Tantal-Ampullen bei 450 °C erhalten.<sup>[22]</sup> Die Titelverbindung kristallisiert in der hexagonal primitiven Raumgruppe  $P\bar{6}_3m$  mit den Zellparametern  $a = 15.712(1)$  und  $c = 9.462(1)$  Å in einem neuen Strukturtyp.<sup>[23a]</sup> Herausragende Strukturmerkmale sind linear verknüpfte {Sn<sub>14</sub>}-Cluster, {Sn<sub>3</sub>}-Dreiecke und {Zn<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub>}-Ikosaeder.

Eine Projektion der Elementarzelle entlang der  $c$ -Achse (Abbildung 1 a) verdeutlicht die Anordnung dieser Bauelemente in einer dreidimensional vernetzten Struktur. Die grau gezeichneten {Zn<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub>}-Ikosaeder sind analog zu einem Kagomé-Netz angeordnet (Abbildung 1 b) und untereinander durch je vier Sn-Zn-Kontakte mit  $d(\text{Sn2-Zn2}) = 2.724(1)$  Å verknüpft.<sup>[24]</sup> Die Atompositionen der {Zn<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub>}-Polyeder sind geordnet, wobei die 30 Kanten aus 1 Sn-Sn-Kontakt, 18 Sn-Zn- und 11 Zn-Zn-Kontakten bestehen. Die homoatomaren Intracusterkontakte sind gegenüber Einfachbindungen aufgeweitet, während die Intracuster- und *exo*-Cluster-Zn-Sn-Abstände ähnlich zueinander sind.<sup>[25]</sup> Die Polyeder der entlang der  $c$ -Richtung primitiv angeordneten Netze sind zwischen den Schichten über Zn-Atome an {Sn<sub>3</sub>}-Einheiten aus Sn1-Atomen mit  $d(\text{Zn2-Sn1}) = 2.829(1)$  Å gebunden (Abbildung 1 c). Da die {Sn<sub>3</sub>}-Einheiten symmetrisch zwischen den Kagomé-Netzen und entlang den in Bezug auf das Kagomé-

[\*] S.-J. Kim, Dr. S. D. Hoffman, Prof. Dr. T. F. Fässler  
Department Chemie  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-289-13186  
E-Mail: thomas.faessler@lrz.tum.de

[\*\*] Wir danken Prof. M. Ruck, Prof. S. Alvarez und Prof. S. Lidin für hilfreiche Diskussionen und Dr. A. Schier für die Durchsicht des Manuskripts.



**Abbildung 1.** Elementarzelle und Strukturausschnitte von  $\text{Na}_{29}\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}$ . a) Elementarzelle in Projektion entlang der  $c$ -Achse (gelbes Dreieck:  $\{\text{Sn}_3\}$ -Einheit aus  $\text{Sn1}$ -Atomen); b) Kagomé-Netz der  $\{\text{Zn}_8\text{Sn}_4\}$ -Ikosaeder in der  $ab$ -Ebene und eingelagerte  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Polyeder ohne  $\{\text{Sn}_3\}$ -Einheiten und Na-Atome; c) Elementarzelle senkrecht zur  $c$ -Achse mit  $\{\text{Sn}_3\}$ -Einheit als verbrückendem Element zwischen Ikosaedern; d) Verknüpfung von gekappten Polyedern entlang der  $c$ -Richtung (gelbe Flächen); e) linear verknüpfte  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Polyeder entlang der dreizähligen Drehachse (Auslenkungsparameter der Atome mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); f) verknüpfte  $\{\text{Sn}_{14}\}$ - und  $\{\text{Zn}_8\text{Sn}_4\}$ -Ikosaeder mit umgebenden  $\{\text{Na}_{30}\}$ - bzw.  $\{\text{Na}_{20}\}$ -Käfigen; g) Anordnung der  $\{\text{Na}_{20}\}$ - (lila) und  $\{\text{Na}_{30}\}$ -Polyeder (orange). Verbleibende Lücken sind als grüne Polyeder dargestellt. Atombezeichnungen:  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Cluster: hellblau,  $\{\text{Zn}_8\text{Sn}_4\}$ -Ikosaeder: grau, Sn: blau, Zn: grün, Na: rot.

Netz dreigliedrigen Kanälen liegen, bilden sie zusammen mit den unterhalb und oberhalb liegenden  $\{\text{Zn}_3\text{Sn}_3\}$ -Hexagonen sowie drei weiteren Zn-Atomen gekappte Na-zentrierte Tetraeder. Vier weitere Na-Atome über den sechsgliedrigen Flächen vervollständigen die gekappten Tetraeder zu Friauf-Polyedern. Diese Friauf-Polyeder sind entlang der  $c$ -Richtung abwechselnd über gemeinsame  $\text{Sn1}$ -Dreiecksflächen und  $\{\text{Zn}_3\text{Sn}_3\}$ -Sechsringe gestapelt und verbinden so die Schichten aus Ikosaedern (Abbildung 1 d).

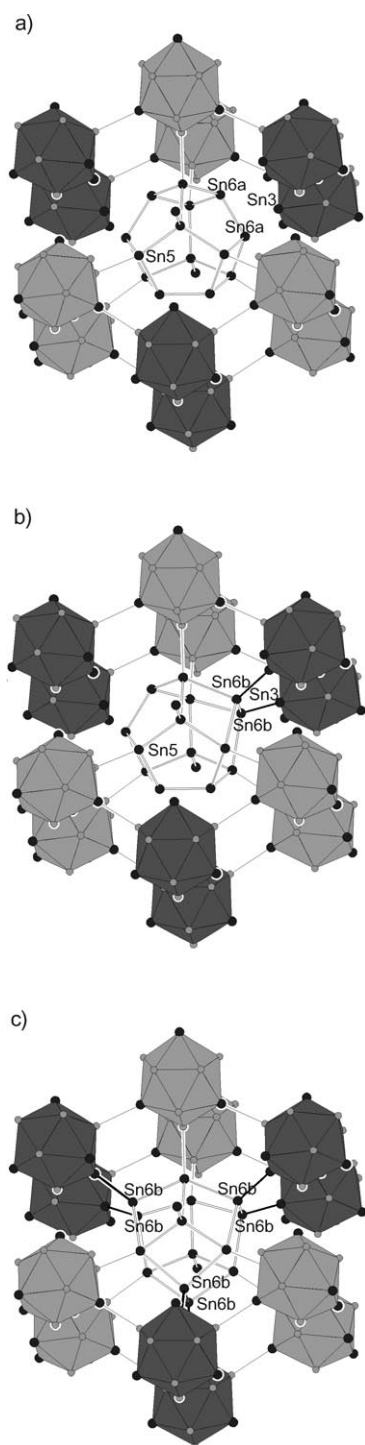
In den größeren Kanäle der Kagomé-Teilstruktur ist eine homoatomare Sn-Teilstruktur eingebunden (Abbildung 1 a, b), die als lineare Kette neuartiger, ein Na-Atom umschließender  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Polyeder<sup>[26]</sup> beschrieben werden kann. Wie Abbildung 1 e und Cluster A in Abbildung 4 zeigen, besteht dieses Polyeder aus sechs pentagonalen und drei

verzerzt quadratischen Flächen. Die dreizählige Hauptdrehachse des  $D_{3h}$ -punktsymmetrischen Körpers ist mit der kristallographischen Drehachse identisch. Das verblüffend einfache Polyeder kann von einer trigonalen Bipyramide abgeleitet werden, bei der die drei äquatorialen Ecken gekappt sind und das entlang der dreizähligen Achse gestaucht ist. Die Flächen sind nahezu planar und mit Bindungswinkeln von  $106.1\text{--}109.9^\circ$  in der pentagonalen (Winkelsumme:  $538.4^\circ$ ) sowie  $84$  und  $96^\circ$  in der quadratischen Fläche (Winkelsumme:  $360^\circ$ ) nur leicht verzerrt. Die Sn-Sn-Abstände von  $2.825(1)\text{--}2.993(1)$  Å sind ausgeglichen und liegen im Bereich der kovalenten Sn-Sn-Wechselwirkungen in  $\alpha$ -Sn. Die Enneaeder (Neunflächner) sind entlang der  $c$ -Achse über das gemeinsame Atom der drei pentagonalen Flächen ( $\text{Sn4}$ ) kovalent miteinander verknüpft ( $d(\text{Sn4-Sn4}) = 2.884(2)$  Å) und bilden eine lineare Clusterkette. Sechs weitere Atome ( $\text{Sn5}$ ) des Polyeders bilden Kontakte zu den  $\text{Zn1}$ -Atomen von sechs der zwölf umgebenden  $\{\text{Zn}_8\text{Sn}_4\}$ -Ikosaeder ( $d(\text{Sn5-Zn1}) = 2.914(1)$  Å), die hexagonal-prismatisch um die  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Einheit angeordnet sind (Abbildung 2 a).

Na-Atome bilden zwei Koordinationspolyeder um die beiden Clustertypen: 20 Na-Atome, die sich über den Dreiecksflächen der Ikosaeder befinden, bauen ein Pentagondodekaeder auf – das zum Ikosaeder duale Polyeder; ein Ikoisihexaeder aus 30 Na-Atomen umschließt den  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Cluster und weist 2 Sechsecke, 12 Fünfecke und 12 Dreiecke auf.<sup>[27]</sup> Die  $\{\text{Na}_{30}\}$ -Polyeder sind über gemeinsame hexagonale Flächen entlang  $c$  gestapelt und über die pentagonalen Flächen mit den umgebenden Pentagondodekaedern verknüpft (Abbildung 1 f, g). Im Unterschied zur Clathrat-I-Struktur<sup>[28]</sup> wird mit den  $\{\text{Na}_{20}\}$ - und  $\{\text{Na}_{30}\}$ -Polyedern keine vollständige Raumerfüllung erreicht, doch zerlegen sie den Raum eindeutig in Bereiche homo- und heteroatomarer Teilstrukturen.

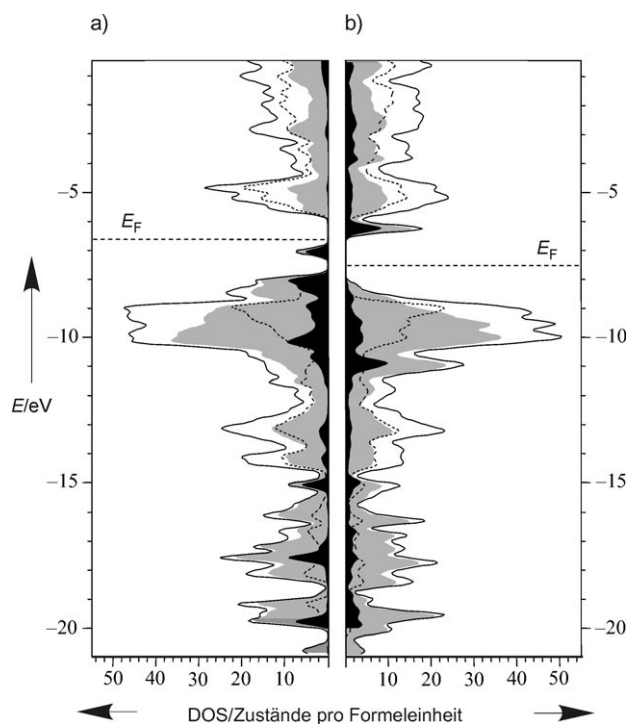
Basierend auf der Zahl interatomarer Kontakte eines Enneaeders ergibt sich für die Titelverbindung folgende Elektronenbilanz: Die 14 Sn-Atome sind untereinander kovalent verknüpft: Sechs Atome ( $\text{Sn5}$ ) bilden *exo*-(Sn-Zn)-Bindungen, und zwei Atome ( $\text{Sn4}$ ) gehen *exo*-(Sn-Sn)-Bindungen ein, sodass sich für eine Valenzverbindung die Formel  $\{(\text{4b-Sn})_8(\text{3b-Sn})_6\}^{6-}$  ( $3\text{b}$ ,  $4\text{b}$ : drei- bzw. vierbindig) mit freien Elektronenpaaren an den dreibindigen Zinnatomen ( $\text{Sn6}$ ) ergibt.

Das  $\{\text{Zn}_8\text{Sn}_4\}$ -Polyeder kann analog zum 26-Gerüstelektronen-Cluster *closo*- $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  betrachtet werden: Ein nach außen verbrückendes  $\text{Zn}_{\text{exo}}$ -Atom liefert ein, ein  $\text{Sn}_{\text{exo}}$ -Atom drei und ein nicht weiter verknüpftes Sn-Atom zwei Gerüstbindungselektron(en). Das 10fach *exo*-gebundene  $\{(\text{Zn}_{\text{exo}})_8(\text{Sn}_{\text{exo}})_2(\text{Sn})_2\}$ -Ikosaeder hat somit 18 (d. h.  $2 \times 3 + 2 \times 2 + 8 \times 1$ ) Bindungselektronen. Acht negative Ladungen führen zu den benötigten 26 Elektronen des ikosaedrischen *closo*-Clusters ( $2n + 2$  Elektronen für *closo*-Cluster,  $n = 12$ ). Werden die aufgeweiteten  $\text{Sn1-Sn1}$ -Kontakte der  $\{\text{Sn}_3\}$ -Einheit als kovalente Kontakte gezählt ( $d(\text{Sn1-Sn1}) = 3.018(1)$  Å), sind alle Sn-Atome dieser Einheit vierbindig und formal nicht geladen.<sup>[29]</sup> Um den Ladungsausgleich für  $1 \times \{\text{Sn}_{14}\}^{6-}$ ,  $3 \times \{\text{Zn}_8\text{Sn}_4\}^{8-}$  und  $2 \times \{\text{Sn}_3\}^0$  zu erreichen, werden somit pro Elementarzelle 30 Na-Atome benötigt, die entsprechend dem Zintl-Klemm-Konzept ihre Valenzelektronen auf das Teilgerüst übertragen.



**Abbildung 2.** Die Isomere des  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Clusters und ihre Verknüpfung zu  $\{\text{Zn}_8\text{Sn}_4\}$ -Ikosaedern. a)  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Isomer 1. b)  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Isomer 2. Die beiden Atome Sn6b treten anstelle von zwei Sn6a-Atomen in (a) und bilden zwei zusätzliche *exo*-Bindungen zu Sn3-Atomen eines  $\{\text{Zn}_8\text{Sn}_4\}$ -Ikosaeders (dunkelgrau). c)  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Isomer 3 durch Ersatz aller Sn6a-Atome. Sn: große Kugeln, Zn: kleine Kugeln.

Die ermittelte Elektronenzahl wird durch eine Extended-Hückel-Rechnung<sup>[30]</sup> bestätigt. In Abbildung 3a ist die Zustandsdichte der beschriebenen Sn-Zn-Teilstruktur dargestellt. In einem Modell mit sukzessiver Füllung der Zustände

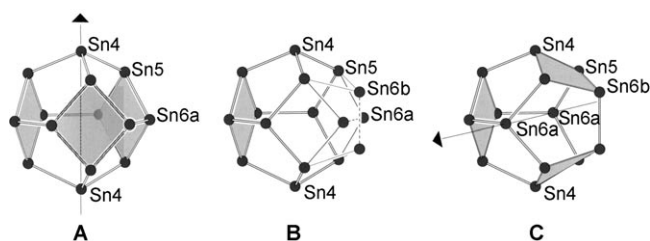


**Abbildung 3.** Zustandsdichten (density of states, DOS) der  $\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}$ -Teilstrukturen mit unterschiedlichen  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Clusterisomeren. a) Strukturmodell nach Abbildung 2a, Fermi-Niveau  $E_F$  für  $\{\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}\}^{30-}$ . b) Strukturmodell nach Abbildung 2c,  $E_F$  für  $\{\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}\}^{26-}$ . —: gesamte Zustandsdichte; ----: Zn-Zustände; graue Fläche: Sn-Zustände; schwarze Fläche: Sn6-Zustände.

mit Elektronen liegt das Fermi-Niveau für  $\{\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}\}^{30-}$  in einer Energielücke von 1 eV. Das Fermi-Niveau für die Teilstruktur  $\{\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}\}^{29-}$  schneidet einen Bereich hoher Zustandsdichte bei ca. 7.0 eV (Abbildung 3a). Die projizierten Zustandsdichten zeigen, dass es sich hierbei um die Zustände der dreibindigen Sn6-Atome des Enneaeders handelt. Das Auftreten eines energetisch abgetrennten Bereichs in der Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus entspricht der Situation, wie sie in  $\text{K}_6\text{Sn}_{25}$  und  $\text{K}_6\text{Bi}_2\text{Sn}_{23}$  vorgefunden wurde.<sup>[31]</sup> Dort werden  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitale der dreibindigen Sn-Atome durch Wechselwirkung der freien Elektronenpaare untereinander energetisch angehoben.<sup>[32]</sup>

Die Verfeinerung der kristallographischen Daten führte zu einem gesplitteten Modell für die Sn6-Lage und zur Besetzung der ursprünglichen Sn6-Lage (Sn6a) zu 92%.<sup>[23a]</sup> Die Bedeutung der Fehlordnung für die Struktur des Clusters ist in Abbildung 4 gezeigt. Der  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Cluster der Hauptkomponente **A** hat drei Sn6a-Sn6a-Kontakte, die parallel zur *ab*-Ebene liegen. Die Situation, bei der die statistische Verteilung der Sn6b-Lagen nur einmal pro Cluster auftritt, ist als überlagertes Modell **B** gezeigt. Die Fehlordnung entspricht der Rotation der Sn6a-Sn6a-Einheit in **A** um eine Achse senkrecht zum Bindungsvektor. Das Ergebnis der Drehung ist das Polyeder **C** mit der gleichen Zahl und Art an Ecken und Flächen wie der ursprüngliche Cluster **A**. In **C** liegen ebenfalls sechs verknüpfte pentagonale Flächen vor, die wiederum durch verzerrte Quadrate einen Neunflächner bilden. Die jetzt quasi-dreizählige Achse verläuft nun durch





**Abbildung 4.** Fehlordnung im Enneaeder  $\{Sn_{14}\}$  (Details siehe Text).

die sich gegenüberliegenden Atome Sn6a. Die einfache Rotation einer der drei dreibindigen Sn6-Sn6-Einheiten führt zu einem topologisch identischen Cluster, und der Prozess kann daher als Pseudorotation verstanden werden. **C** ist allerdings stärker verzerrt als **A** und hat größere Sn6-Sn5-Abstände (3.208(6) Å). Die Quasirotaion des Clusters ermöglicht zusätzliche Kontakte zwischen Zinnatomen (Abbildung 2). Die ursprünglich dreibindigen Sn6-Atome können nun eine weitere kovalente Bindung zu je einem Sn-Atom (das zuvor ebenfalls ein freies Elektronenpaar aufgewiesen hatte) des benachbarten Ikosaeders bilden ( $d(Sn6b-Sn3) = 2.918(9)$  Å), sodass das Ikosaeder nun über alle Ecken verknüpft ist.

Unter der Annahme, dass die statistische Verteilung der Sn6b-Lagen nur einmal pro Cluster auftritt, liegen  $3 \times 8\% = 24\%$  der Polyeder in der Form **C** vor. Durch das Knüpfen zweier zusätzlicher Bindungen sinkt der Elektronenbedarf der Verbindung gerade in dem Maße, wie es für eine elektronenpräzise Zintl-Phase berechnet wird. Für die isomere Struktur mit der Einheit **C** resultiert durch die zwei zusätzlichen Kontakte (Abbildung 2b) folgende Bilanz: Das Enneaeder ist als  $\{(4b-Sn)_{10}(3b-Sn)_4\}^{4-}$  zu formulieren, das  $\{(Sn_{exo})_4(Zn_{exo})_8\}$ -Ikosaeder ergibt entsprechend  $8 \times 1 + 4 \times 3 = 20$  Bindungselektronen, sodass für einen elektronenpräzisen Wade-Cluster noch sechs negative Ladungen benötigt werden. Insgesamt sind also 26 zusätzliche Elektronen (und damit Na-Atome) notwendig, um die Ladung für  $1 \times \{Sn_{14}\}^{4-}$ ,  $1 \times \{Zn_8Sn_4\}^{6-}$ ,  $2 \times \{Zn_8Sn_4\}^{8-}$  und  $2 \times \{Sn_3\}^0$  zu erreichen. Die Gewichtung der strukturellen Anteile mit 76 % an Cluster **A** und 24 % an Cluster **C** ergibt einen mittleren Elektronenbedarf von  $0.76 \times 30 + 0.24 \times 26 = 29.04$  Elektronen, der in guter Übereinstimmung mit der kristallographisch ermittelten Summenformel von 29 Na-Atomen ist.

Die Absenkung des Fermi-Niveaus durch die Bindungsknüpfung wird durch eine Extended-Hückel-Rechnung<sup>[30]</sup> an einem Modell bestätigt, das ausschließlich Sn6b-Positionen enthält (Abbildung 2c). Ein Modell, das beide Clusterorientierungen enthält, könnte nur in einer sehr großen Elementarzelle, die die derzeitigen Möglichkeiten überschreitet, berechnet werden. Die Zustandsdichte in Abbildung 3b zeigt wie erwartet eine größere Bandlücke von ca. 2 eV für das Modell in Abbildung 2c. Dabei sind die Zustände der freien Elektronenpaare, die in Abbildung 3a in der Nähe des Fermi-Niveaus liegen, verschwunden. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit der Vorstellung, dass in der Struktur mit einer Verknüpfung gemäß Abbildung 2c keine freien Elektronenpaare mehr auftreten. In der Titelverbindung, bei der die Splitlagen statistisch besetzt sind, reduziert sich der Anteil

der dreibindigen Sn6-Atome gerade in dem Maße, dass das Fermi-Niveau oberhalb des DOS-Peaks der dreibindigen Atome liegt.

Die hier vorgestellte intermetallische Verbindung zeigt, dass das für die Elemente der 13. Gruppe typische ikosaedrische Bauprinzip auch auf eine Kombination von elektronenreicheren und elektronenärmeren Elementen übertragen werden kann. Die ikosaedrischen Clustereinheiten erweisen sich als stabiles Bauelement,<sup>[13,14,33]</sup> das zum einen die Bildung der Teilstruktur aus  $\{Sn_{14}\}$ -Clustern und zum anderen eine Isomerisierung durch Pseudorotation der  $\{Sn_{14}\}$ -Polyeder ermöglicht. Diese Isomerisierung bietet der Verbindung eine Möglichkeit, den Bedarf an Elektronen zur Bildung einer Zintl-Phase anzupassen.

Eingegangen am 24. Oktober 2006

Online veröffentlicht am 13. März 2007

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Polyeder · Zink · Zinn · Zintl-Anionen

- [1] *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; *Clusters and Colloids: From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1994**.
- [2] a) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532; b) *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [3] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Ruzicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4325; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333.
- [4] a) J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670; b) J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, *87*, 158; c) M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, *Prog. Solid State Chem.* **1993**, *22*, 59; d) T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6242.
- [5] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 819.
- [6] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [7] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1739.
- [8] J. Steiner, G. Stösser, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1879.
- [9] a) E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1; b) W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1959**, 329; c) E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90.
- [10] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [11] a) Beispiele mit kondensierten Ikosaedern:  $Na_{6.25}Rb_{0.6}Ga_{20.02}$ ,<sup>[11b]</sup>  $Li_3Na_5Ga_{19.57}$ ,<sup>[11c]</sup> und  $Na_{13}K_4Ga_{49.57}$ ,<sup>[11d]</sup> b) M. Charbonnel, C. Belin, *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 210; c) M. Charbonnel, C. Belin, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *10*, 595; d) C. Belin, M. Charbonnel, *J. Solid State Chem.* **1986**, *64*, 57.
- [12] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 23.
- [13] a) M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi, C. Belin, J. Lapasset, *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 220; b) M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, *Prog. Solid State Chem.* **1993**, *22*, 59.
- [14] a) V. Kuntze, K. Gebhardt, H. Hillebrecht, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 840; b) E. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4298; c) E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2869.
- [15] W. Müller, K. Volk, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 709.
- [16] T. F. Fässler, S. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5474.

- [17] F. Dubois, M. Schreyer, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 477.
- [18] J. T. Vaughney, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4316.
- [19] C. Kronseder, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1571.
- [20] T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1125.
- [21] Das Polyeder gehört nicht zur Gruppe der 92 Johnson-Polyeder. S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2005**, 2209.
- [22] Zur Synthese wurden die Elemente Na, Sn und frisch destilliertes Zn in stöchiometrischen Mengen unter Inertgasbedingungen in Tantal-Ampullen auf 450 °C erhitzt ( $2 \text{ K min}^{-1}$ ) und mit einer Geschwindigkeit von  $0.1 \text{ K min}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Reaktionsprodukt liegt das luftempfindliche Produkt als feinkristalline, silbrig glänzende Hauptkomponente vor. Im Pulverdiffraktogramm findet man kleine Anteile von  $\beta$ -NaSn und einer weiteren, nicht identifizierten Phase.
- [23] a) Ein Einkristall von  $\text{Na}_{29}\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}$  wurden im argongefüllten Handschuhkasten in ein Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ , Hilgenberg) gefüllt, das anschließend versiegelt wurde. Kristallgröße:  $0.15 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$ ; Zellkonstanten bei 293(2) K:  $a = 15.712(1)$ ,  $c = 9.462(1) \text{ Å}$ ,  $V = 2022.9(2) \text{ Å}^3$ ; Raumgruppe  $P\bar{6}_2m$  (Nr. 189),  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 4.953 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 16.78 \text{ mm}^{-1}$ . Datensammlung: Oxford-Diffraction-Xcalibur3-Diffraktometer;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 55.58^\circ$ ; 15973 gemessene Reflexe, 1801 unabhängige Reflexe;  $R_{\text{int}} = 0.039$ ,  $R_1 = 0.024$  und  $wR_2 = 0.058$  für  $I \geq 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.027$  und  $wR_2 = 0.059$  für alle Daten. Die Strukturlösung (SHELXS-97<sup>[23b]</sup>) und -verfeinerung (SHELXL-97<sup>[23c]</sup>) erfolgte mit Direkten Methoden und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  für alle Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern. Von den möglichen Raumgruppen, die die systematischen Auslöschungsgesetze erfüllten, führte nur das Modell in  $P\bar{6}_2m$  zum Erfolg. Es wurden keine weiteren Symmetrieelemente gefunden (PLATON-ADDSYM-Routine<sup>[23d]</sup>). Der Flack-Parameter<sup>[23e]</sup> von 0.01(3) zeigt, dass die absolute Struktur korrekt ist. Für einen racemischen Zwilling oder das Vorliegen eines Inversionszentrums wäre ein Wert von 0.5 zu erwarten. Bei der Auswertung der kristallographischen Daten wurde trotz einer guten Verfeinerung mit  $R_1 = 0.027$  (alle Daten) eine Restelektronendichte im Bereich der dreibindigen Sn6-Atome von ca. 4.5 Elektronen pro  $\text{Å}^3$  beobachtet. Weiterhin zeigten die Sn6-Atome größere Auslenkungsparameter als die anderen Sn-Atome ( $U_{\text{iso}} = 0.0281(2) \text{ Å}^2$ ), weshalb wir ein Splitmodell für die Sn6-Lage einführen. Versuche, die Restelektronendichte mithilfe partieller Sauerstoff- oder Natrium-Besetzung zu verfeinern, führten aus geometrischen und elektronischen Gründen zu keinem befriedigenden Modell. Die Einführung eines Splitmodells ergab eine Besetzung der ursprünglichen Sn6-Lage mit 0.92 und der neuen Lage mit 0.08 sowie  $U_{\text{iso}} = 0.0238(2) \text{ Å}^2$  für die Sn6-Atome. Es gab keine Hinweise auf das Vorliegen einer Überstruktur. Der Besetzungsparameter der ursprünglichen Sn6-Lage (Sn6a, 6j) verfeinerte zu 0.462(1). Für die endgültige Verfeinerung wurde der Besetzungsparameter für die Sn6a- und Sn6b-Lage auf 0.46 bzw. auf 0.04 fixiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-417144 angefordert werden. b) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**; c) G. Sheldrick, *SHELX-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**; d) A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Universität Utrecht, **2006**; e) H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876.
- [24] Die Anordnung der Ikosaeder und deren Verknüpfung über  $\{\text{E}_3\}$ -Einheiten ( $\text{E} = \text{Sn}$  oder  $\text{In}$ ) tritt in ähnlicher Form in  $\text{Na}_8\text{K}_{23}\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}$ <sup>[33]</sup> auf, in der  $\{\text{In}_{12}\}$ -Ikosaeder durch  $\{\text{In}_3\}$ -Einheiten zu einem Raumnetz verknüpft sind. Im Unterschied zur kovalent gebundenen Sn-Teilstruktur der Titelverbindung werden in  $\text{Na}_8\text{K}_{23}\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}$  in den Kanälen des Ikosaedernetzes hexagonale Antiprismen der Zusammensetzung  $\{\text{Cd}_{12}\text{In}_6\}$  beobachtet, die den metallischen Charakter der Verbindung prägen.
- [25] a) Abstände im Cluster:  $d(\text{Zn-Zn})_{\varnothing} = 2.759$ ,  $d(\text{Sn-Sn}) = 3.038(1) \text{ Å}$ . Abstände im Element Zn betragen  $2.665 \text{ Å}$  und Sn-Sn-Abstände der  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Teilstruktur  $d(\text{Sn-Sn})_{\varnothing} = 2.909 \text{ Å}$ . Intracusterbindungen zwischen Zn- und Sn-Atomen liegen bei  $2.729(2)$ – $2.856(1) \text{ Å}$  und die entsprechenden *exo*-Clusterkontakte bei  $2.724(1)$ – $2.914(1) \text{ Å}$ . b) In  $\text{Mo}_7\text{Sn}_{12}\text{Zn}_{40}$ <sup>[14a]</sup> liegen Mozentrierte Ikosaeder der Zusammensetzung  $\{\text{MoZn}_{10}\text{Sn}_2\}$  mit ähnlichen Zn-Sn-Abständen wie in der Titelverbindung vor.
- [26] a) Ein Teil der komplexen Netzwerkstruktur der intermetallischen Phase  $\text{Ag}_7\text{Te}_4$ <sup>[26b]</sup> kann als eine stark gestreckte Variante dieses Körpers aufgefasst werden. b) R. M. Imamov, Z. G. Pinsker, *Kristallografiya* **1966**, *11*, 182.
- [27] Einen ähnlichen Käfig findet man in Form des Tetrakaidekaeders, eines 24-Atom-Polyeders aus 2 Sechsecken und 12 Fünfecken, der auch zusammen mit Pentagondodekaedern z.B. in den Clathrat-I-Strukturen  $[(\text{H}_2\text{O})_{46}\text{Br}_8]$ <sup>[28a]</sup> oder  $\text{K}_8\text{E}_{46-x}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )<sup>[28b]</sup> auftritt. Im Tetrakaidekaeder sind die Sechsecke gestaffelt und im Ikosihexaeder ekliptisch angeordnet.
- [28] a) M. von Stackelberg, H. R. Müller, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1319; b) J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 665.
- [29] a) Formal dreifach negativ geladene, dreigliedrige  $\{\text{Sn}_3\}$ -Einheiten mit vergleichbaren Sn-Sn-Abständen ( $3.059 \text{ Å}$ ) liegen in der Phase  $\text{BaSn}_3$  vor. Bandstrukturrechnungen belegen den kovalenten Charakter der Sn-Sn-Bindung.<sup>[29b]</sup> b) C. Kronseder, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2683.
- [30] Extended-Hückel-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket MEHMACC durchgeführt. U. Häußermann, S. Wengert, R. Nesper, T. F. Fässler, *Programm MEHMACC*, basierend auf dem QCPE-Extended-Hückel-Programm EHMACC, Zürich **1993**.
- [31] T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 569.
- [32] In  $\text{Na}_{29}\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}$  sind die Abstände zwischen den dreibindigen Atomen der  $\{\text{Sn}_{14}\}$ -Einheit (Sn6) und des Ikosaeders (Sn3) ähnlich wie die in  $\text{K}_6\text{Sn}_{25}$ .<sup>[31]</sup>
- [33] D. M. Flot, M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5229.