

Münzmetallverbrückte Cyanoargentate,
-niccolate und -ferrate
Koordinationspolymere klassischer Komplexe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften der
Justus-Liebig-Universität Gießen
(Fachbereich Chemie)

vorgelegt von
Diplomchemiker Markus Kuhmann
Justus-Liebig-Universität
Gießen 1999

D26

Erster Gutachter: Prof. Dr. J. Beck

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. R. Gruehn

Dekan: Prof. Dr. W. Laqua

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.99

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die molekularen Koordinationsverbindungen	10
2.1	Einleitung	10
2.2	Die Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	14
2.2.1	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	14
2.2.2	Strukturbestimmung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	14
2.2.3	Diskussion der Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	17
2.3	Die Struktur von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	21
2.3.1	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	21
2.3.2	Strukturbestimmung von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	21
2.3.3	Diskussion der Struktur von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	26
2.3.4	Vergleich von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	30
2.4	Die Struktur von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	32
2.4.1	Darstellung von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	32
2.4.2	Strukturbestimmung von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	33
2.4.3	Diskussion der Struktur von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	37
2.5	Die Struktur von $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	43
2.5.1	Darstellung von $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	43
2.5.2	Strukturbestimmung von $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	43
2.5.3	Diskussion der Struktur von $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	47
2.5.4	Vergleich von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	50
2.6	Die Struktur von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	53
2.6.1	Darstellung von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	53
2.6.2	Strukturbestimmung von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	54

2.6.3	Diskussion der Struktur von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$. . .	58
2.6.4	Vergleich von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ mit $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2] \cdot CH_3CN$ und $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2] \cdot py$	63
2.7	Die Struktur von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$	65
2.7.1	Darstellung von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$. . .	65
2.7.2	Strukturbestimmung von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$. . .	65
2.7.3	Diskussion der Struktur von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$. . .	70
3	Die eindimensionalen Koordinationspolymere	77
3.1	Einleitung	77
3.2	Struktur von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$	82
3.2.1	Darstellung von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$	82
3.2.2	Strukturbestimmung von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$	82
3.2.3	Diskussion der Struktur von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$	86
3.2.4	Vergleich der Struktur von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$ mit der anderer Verbindungen des Typs $[\{AgL_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$	89
3.3	Die Struktur von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$	93
3.3.1	Darstellung von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$	93
3.3.2	Strukturbestimmung von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$	93
3.3.3	Diskussion der Struktur von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$	97
3.4	Die Struktur von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$	101
3.4.1	Darstellung von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$	101
3.4.2	Strukturbestimmung von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$	101
3.4.3	Diskussion der Struktur von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$	105
3.5	Die Struktur von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])_\infty^1 \cdot CH_3CN$	114
3.5.1	Darstellung von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])_\infty^1 \cdot CH_3CN$	114

3.5.2	Strukturbestimmung von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	114
3.5.3	Diskussion der Struktur von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	118
3.6	Die Strukturen von $[\{\text{M}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (M = Cu, Ag)	127
3.6.1	Darstellung von $\{\text{M}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (M = Cu, Ag)	127
3.6.2	Strukturbestimmungen von $[\{\text{M}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (M = Cu, Ag)	128
3.6.3	Diskussion der Strukturen von $\{\text{M}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (M = Cu, Ag)	133
4	Die mehrdimensionalen Koordinationspolymere	140
4.1	Die Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	148
4.1.1	Darstellung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	148
4.1.2	Strukturbestimmung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	148
4.1.3	Diskussion der Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	153
4.2	Die Struktur von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	165
4.2.1	Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	165
4.2.2	Strukturbestimmung von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	165
4.2.3	Diskussion der Struktur von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	169
4.3	Die Struktur von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$	176
4.3.1	Darstellung von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$	176
4.3.2	Strukturbestimmung von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$	176
4.3.3	Diskussion der Struktur von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$	181
5	Zusammenfassung	190

6	Anhang	199
6.1	Präparative Arbeitsmethodik	199
6.1.1	Vakuumapparatur und Schutzgas-Handschuhkasten	199
6.1.2	Verwendete Reaktionsgefäße und Ampullen	199
6.1.3	Handhabung der Edukte und Lösungsmittel	199
6.1.4	Verwendete Ofenanlage	200
6.1.5	Präparation und röntgenographische Untersuchung der Einkristalle	200
6.2	Verwendete Lösungsmittel	202
6.3	Verwendete Ausgangsverbindungen	202
6.4	Verwendete Rechner und Rechenprogramme	205

Abbildungsverzeichnis

1	Übersicht einiger Koordinationsmöglichkeiten von Cyanidliganden in Cyanokomplexen	3
2	Übersicht einiger Münzmetalltriphenylphosphan substituierter Halogenokomplexe	5
3	Übersicht einiger molekularer Koordinationsverbindungen	11
4	Das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Molekülfragment in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	18
5	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Molekülfragment in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	18
6	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Molekül in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	19
7	Die Elementarzelle von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	19
8	Das $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kation in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	27
9	Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Anion in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	27
10	Die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten durch die Kristallwassermoleküle in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	29
11	Die Elementarzelle von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	29
12	Ausschnitt aus $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	31
13	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment in $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	38
14	Das Gerüst des $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Moleküls in $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	39
15	Das komplette $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekül in $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	40
16	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekül in $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	41
17	Die Elementarzelle von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	42
18	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment in $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	47
19	Das Gerüst des $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Moleküls in $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	48
20	Das $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekül in $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	49

21	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekül in $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	50
22	Die Elementarzelle von $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	51
23	Die zentrale (AgCNAg) -Einheit in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	58
24	Die beiden $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Fragmente des $[(\text{PPh}_3)_3\text{AgCNAg}(\text{PPh}_3)_3]^+$ -Kations in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	60
25	Das $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anion in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	61
26	Das gesamte $[(\text{PPh}_3)_3\text{AgCNAg}(\text{PPh}_3)_3]^+$ -Kation in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	62
27	Die Elementarzelle von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	62
28	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Molekülfragment mit Ag1 als Zentralatom in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	70
29	Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekülfragment in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	71
30	Die $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Gruppierung in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	72
31	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Molekülfragment mit Ag2 als Zentralatom in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	74
32	Das $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]^+$ -Kation in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	74
33	Das Cyanidion in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot$ CH_3CN	75
34	Die Elementarzelle von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	76
35	Übersicht einiger eindimensional unendlicher Koordinationspolymere, Teil 1 . . .	78
36	Übersicht einiger eindimensional unendlicher Koordinationspolymere, Teil 2 . . .	79
37	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	86
38	Das $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Molekülfragment in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	87
39	Die $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ -Einheit in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	88
40	Der $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ -Strang in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	88

41	Die Elementarzelle von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ in Blick auf $a - c$ -Ebene . . .	90
42	Die Elementarzelle von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ in Blick auf $b - c$ -Ebene . . .	90
43	Vergleich der $[\{\text{AgP}_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ -Stränge in den beiden Strukturisomeren von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	91
44	Das $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$	97
45	Die $[\text{CuCN}]_6$ -Einheit in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$	99
46	Die $[\text{CuCN}]_6$ -Einheit von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ im Blick von der Seite	99
47	Die $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ -Einheit in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$	100
48	Die Elementarzelle von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$	100
49	Das $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Molekül in $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	105
50	Das $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment um Cu1 in $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	107
51	Das $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment um Cu2 in $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	107
52	Die Verknüpfung der $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Einheiten in $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	108
53	Die $[\{\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ -Kette mit den PPh_3 -Gruppen in $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	109
54	Die Elementarzelle von $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	109
55	Vergleich der Grundgerüste von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$, $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ von White et al. [1] und von $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	111
56	Ableitung von verschiedenen Strukturen, ausgehend von der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{SbPh}_3)_2\}\{\text{CN}\}]_\infty^1$ [1]	112
57	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment um Ag1 in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	119
58	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment um Ag2 in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	119
59	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment um Ag3 in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	120
60	Die $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Molekülfragmente um Fe1 und Fe2 in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	120

61	Verknüpfung des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oktaeders von Fe2 in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	122
62	Verknüpfung des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oktaeders von Fe1 in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	122
63	Ausschnitt aus der $[\text{Ag}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]_\infty^1$ -Kette in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	123
64	Ausschnitt aus der $[\text{Ag}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]_\infty^1$ -Kette in einer Polyederdarstellung in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	124
65	Die Elementarzelle von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in Blick auf die $a - b$ -Ebene	125
66	Die Elementarzelle von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in Blick auf die $b - c$ -Ebene	125
67	Das $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment in $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$	134
68	Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekülfragment in $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$	135
69	Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen in $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot$ $4 \text{CH}_3\text{CN}$	136
70	Aufsicht auf die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen in $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$	137
71	Die Elementarzelle von $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$	138
72	Die Elementarzelle von $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ in einem perspektivischen Blick	138
73	Übersicht einiger zweidimensional-unendlicher Koordinationspolymere, Teil 1	141
74	Übersicht einiger zweidimensional-unendlicher Koordinationspolymere, Teil 2	142
75	Übersicht einiger dreidimensional-unendlicher Koordinationspolymere, Teil 1	144
76	Übersicht einiger dreidimensional-unendlicher Koordinationspolymere, Teil 2	145
77	Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment um Ag1 in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	154

78	Das [Ag(PPh ₃)]-Molekülfragment um Ag ₃ in [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	154
79	Das [Ag(PPh ₃)]-Molekülfragment um Ag ₂ in [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	155
80	Das [Ag(PPh ₃)]-Molekülfragment um Ag ₄ in [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	155
81	Die [Fe(CN) ₅ NO]-Molekülfragmente um Fe ₁ und Fe ₂ in [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	156
82	Verknüpfung der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen durch Ag ₁ und Ag ₃ in [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	158
83	Verknüpfung der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen durch Ag ₁ , Ag ₂ und Ag ₃ in [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	160
84	Verknüpfung der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen durch Ag ₄ in [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	161
85	Aufsicht auf die Verknüpfung der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen durch Ag ₁ – Ag ₄ in [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	162
86	Seitenansicht der Verknüpfung der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen durch Ag ₁ – Ag ₄ in [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	162
87	Die [Ag ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² -Schicht mit den PPh ₃ -Gruppen in [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	163
88	Die Elementarzelle von [Ag(PPh ₃) ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · 3 CH ₃ CN · H ₂ O	163
89	Ag ₁ und seine nächste Umgebung in [Ag{Ag(bpy)}{Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · CH ₃ CN .	169
90	Ag ₂ und seine nächste Umgebung in [Ag{Ag(bpy)}{Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · CH ₃ CN .	170
91	Das [Fe(CN) ₅ NO]-Molekülfragment in [Ag{Ag(bpy)}{Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · CH ₃ CN	171
92	Verknüpfung der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen durch Ag ₁ und Ag ₂ in [Ag{Ag(bpy)}{Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · CH ₃ CN	172
93	Polyederdarstellung der Verknüpfung der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen durch Ag ₁ und Ag ₂ in [Ag{Ag(bpy)}{Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · CH ₃ CN	173
94	Seitliche Ansicht der Verknüpfung der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen durch Ag ₁ und Ag ₂ in [Ag{Ag(bpy)}{Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · CH ₃ CN	173
95	Die Elementarzelle von [Ag{Ag(bpy)}{Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · CH ₃ CN	174

96	Das Ag-Atom Nr. 1 und seine Umgebung in [Ag ₂ {Ag(bpy)CN} ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ²	182
97	Das Ag-Atom Nr. 2 und seine Umgebung in [Ag ₂ {Ag(bpy)CN} ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ²	182
98	Das [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen in [Ag ₂ {Ag(bpy)CN} ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ²	183
99	Verknüpfung der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen durch Ag1 und Ag2 in [Ag ₂ {Ag(bpy)CN} ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ²	185
100	Vergleich der Verknüpfungen der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen in [Ag ₂ {Ag(bpy)CN} ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² und [Ag{Ag(bpy)}]{Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² · CH ₃ CN	186
101	Verknüpfungen der [Fe(CN) ₅ NO]-Teilchen in [Ag ₂ {Ag(bpy)CN} ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ² mit den [Ag(bpy)CN]-Einheiten	187
102	Die Ag – Ag-Kontakte in [Ag ₂ {Ag(bpy)CN} ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ²	187
103	Die Elementarzelle von [Ag ₂ {Ag(bpy)CN} ₂ {Fe(CN) ₅ NO}] _∞ ²	188

Tabellenverzeichnis

1	Systematik der Koordinationsmöglichkeiten von Cyanokomplexen	7
2	Kristallographische Daten von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	15
3	Ausgewählte Abstände in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	16
4	Ausgewählte Winkel in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	16
5	Kristallographische Daten von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	23
6	Ausgewählte Abstände in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	24
7	Ausgewählte Winkel in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	25
8	Vergleich von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	30
9	Kristallographische Daten von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	35
10	Ausgewählte Abstände in $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	36
11	Ausgewählte Winkel in $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	36
12	Kristallographische Daten von $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	45
13	Ausgewählte Abstände in $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	46
14	Ausgewählte Winkel in $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	46
15	Vergleich von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	50
16	Kristallographische Daten von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	56
17	Ausgewählte Abstände in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	57
18	Ausgewählte Winkel in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$	57
19	Vergleich von ausgewählten Winkeln und Abständen von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ und verwandten Verbindungen	63
20	Kristallographische Daten von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	67
21	Ausgewählte Abstände in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	68
22	Ausgewählte Winkel in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	69
23	Kristallographische Daten von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	84

24	Ausgewählte Abstände in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	85
25	Ausgewählte Winkel in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	85
26	Vergleich von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ mit einer isostrukturellen Verbindung	92
27	Kristallographische Daten von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$	95
28	Ausgewählte Abstände in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$	96
29	Ausgewählte Winkel in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$	96
30	Kristallographische Daten von $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$. . .	103
31	Ausgewählte Abstände in $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	104
32	Ausgewählte Winkel in $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$	104
33	Kristallographische Daten von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	116
34	Ausgewählte Abstände in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. . .	117
35	Ausgewählte Winkel in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. . .	117
36	Kristallographische Daten von $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$	129
37	Kristallographische Daten von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$. . .	130
38	Ausgewählte Abstände in $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$	131
39	Ausgewählte Abstände in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$	131
40	Ausgewählte Winkel in $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$	132
41	Ausgewählte Winkel in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$	132
42	Kristallographische Daten von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. . .	150
43	Ausgewählte Abstände in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	151
44	Ausgewählte Winkel in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	152
45	Kristallographische Daten von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	167
46	Ausgewählte Abstände in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	168
47	Ausgewählte Winkel in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	168
48	Kristallographische Daten von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$	178
49	Ausgewählte Abstände in $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$	179
50	Ausgewählte Winkel in $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$	180

Abkürzungsverzeichnis

ac:	Acetat
AsPh ₃ :	Triphenylarsan
BPh ₄ :	Tetraphenylborat
bpy:	2,2'-Bipyridin
BzO:	Bezoat
5-Cl-salen:	N,N'-Ethylenbis((5-chlorosalicyliden)aminato)dianion
dced:	1,2-Dicyano-1,2-ethylendithiolat
dien:	Diethylentriamin
diox:	1,4-Dioxan
dma:	Dimethylamin
dmen:	1,1-dimethylethylendiamin
DMF:	N,N'-Dimethylformamid
dmph:	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin-N,N'
DMSO:	Dimethylsulfoxid
dmpe:	Bis-1,2-(Dimethylphosphino)-ethan
py:	Pyridin
edma:	Ethylendiaminmonoacetat
en:	Ethylendiamin
Et:	Ethylen
imH:	Imidazol
mea:	2-Ethanolamin
2-MeimH:	N-Methylimidazol
6-Me-bpy:	6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin

3-Me-Osalem:	Bis(3-methoxysalicyliden)ethylendiaminatodianion
NBut ₄ :	Tetrabutylammonium
NEt ₃ :	Triethylamin
NEt ₄ :	Tetraethylammonium
N-Meim:	N-Methylimidazol
2pa:	2-Phenylacetylen
phen:	1,10-Phenanthrolin
pn:	1,2-Diaminopropan
PPh ₃ :	Triphenylphosphan
PPN:	Bis-triphenylphosphanaminato
pyraz:	Pyrazol
saldmen:	N,N'-(1,1-methylethylen)bis(salicylideniminato)dianion
salem:	rac-N,N'-(1,1-methylethylen)bis(salicylideniminato)dianion
salen:	N,N'-ethylenbis(salicylideniminato)dianion
SbPh ₃ :	Triphenylstiban
tae:	Tris-(aminoethyl)amin
ten:	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan
terpy:	2,2':6,6'-Terpyridin
tetren:	Tetraethylenpentamin
THF:	Tetrahydrofuran
tmse:	Trimethylsilylethynyl
tn:	1,3-Diaminopropan
p-tol:	Para-Toluidin
tol:	Toluidin
tpa:	Tris-(2-pyridylmethyl)amin

tpdp: μ_2 -Tetraphenyldiphosphan-P,P'

trispicMeen: N,N,N'-tris(2-pyridylmethyl)-N'-methylethan-1,2-diamin

xyldiam: p-Xylendiamin

1 Einleitung

Die Anfänge der Chemie der Komplexverbindungen reicht bis zum Anfang des 19. Jahrhundert zurück. Der Name „Komplexe“ entstand aus der Tatsache, daß einige der damals bekannten Verbindungen außergewöhnliche Eigenschaften aufwiesen [2]. Diese waren mit den damaligen Kenntnissen der chemischen Bindungslehre weder vereinbar noch erklärbar. Zum Beispiel waren zwei Amminkomplexe von Cobalt(III)chlorid bekannt, die beide die gleiche empirische Formel $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ hatten, aber unterschiedliche Eigenschaften besaßen. Am augenfälligsten äußerte sich dieser Unterschied in den verschiedenen Farben der beiden Verbindungen. Erst Ende des 19. Jahrhundert entwickelte ALFRED WERNER, ausgehend von Untersuchungen an einer großen Zahl von Komplexverbindungen, eine neue Theorie der Bindungsverhältnisse in Komplexen. Er führte indirekt den Begriff der *Koordinationszahl* ein und erkannte, daß die Liganden eines Komplexes räumlich gerichtet sein müssen. Ausgehend von den Erkenntnissen WERNERS kann folgende Definition des Begriffes Komplexe oder besser Koordinationsverbindungen angegeben werden [3]:

Unter Koordinationsverbindungen versteht man Moleküle oder Ionen, in denen an ein ungeladenes oder geladenes Atom Z, welches *Zentralatom* genannt wird, ein- oder mehratomige Gruppen L, die sogenannten *Liganden* angelagert sind.

Als Zentralatome werden vorwiegend Elemente der Nebengruppen gefunden. Die außerordentlich große Zahl an verschiedenen Liganden läßt sich, unabhängig ihrer chemischen Natur, durch ihre verschiedene *Zähnigkeit* unterscheiden. Diese gibt die Anzahl der Donorgruppen eines gegebenen Liganden, die am selben Zentralatom haften, an. Einzähnige Liganden findet man vor allem bei einfachen Ligandteilchen, wie Cl^- , OH^- oder CN^- aber auch größere Moleküle (PPh_3) oder auch Heteroaromate, wie das Pyridinmolekül stellen einzähnige Liganden dar. Zusätzlich können diese Teilchen aber auch, soweit vorhanden, durch Betätigung zweier Elektronenpaare zwei oder auch mehrere Zentralatome zu polynuklearen Komplexen verbrücken. Hierbei spielt das Cyanidion durch seine freien Elektronenpaare eine besondere Rolle. Unter den zweizähnigen Liganden sind einige bekannte Beispiele das Ethylendiamin („en“), das 2,2'-Bipyridyl („bpy“) oder das Acetylacetonat („acac“). Mit ihren zwei Koordinationsstellen können sie das Zentralatom wie eine Krepsschere fassen. Daher nennt man solche Komplexe auch Chelatkomplexe. Es existieren aber auch Komplexe mit deutlich größerer Zähigkeit. Das bekannte Ethylendiamintetraacetat („edta“) stellt einen sechszähnigen Ligand, das zu der großen Gruppe der Cryptanden gehörende „c222“ sogar einen achtzähnigen Ligand dar. Diese wenigen Beispiele lassen erahnen, daß es eine kaum überschaubare Anzahl von Liganden gibt und fast jedes Teilchen, welches freie Elektronenpaare hat, ist in der Lage, als Ligand zu fungieren. Erweitert wird die Zahl der Komplexe zusätzlich durch die große Gruppe der Organometallkomplexe. Diese Komplexe sind durch Kohlenstoff-Metallbindungen charakterisiert, die ionisch oder kovalent, lokalisiert oder delokalisiert, zwischen einem oder mehreren C-Atomen einer organischen Gruppe oder eines

Moleküles einerseits und einem Übergangsmetall-, Lanthanoid-, Actinoid- oder Hauptgruppenmetall andererseits gebildet werden.

Wegen der großen Anzahl von verschiedenen Komplexverbindungen fällt eine Systematik der Komplexe sehr schwer. Ein Ansatz zur Differenzierung kann ausgehend von der Wirkung der Liganden auf die Zentralatome geschehen. Auf der einen Seite stehen die Liganden, die „normale“ und hohe Oxidationszahlen des Zentralteilchens stabilisieren. Diese, meistens anorganischen Liganden, zeichnen sich durch starke σ -Donorfähigkeit aus. Bedingt durch die hohen Oxidationszahlen der Zentralteilchen und der daraus folgenden niedrigen Elektronendichte braucht die π -Akzeptorwirkung der Liganden nicht ausgeprägt zu sein. Liganden dieses Typs sind meistens kleine Ionen oder Moleküle, haben freie Elektronenpaare oder sind negativ geladen. Ein typisches Beispiel ist das Fluoridion F^- , welches hohe Oxidationsstufen in Komplexen wie $Na[AgF_3]$ [4] oder $Cs_2K[AgF_6]$ [5] stabilisiert. Auf der anderen Seite stehen Liganden, die niedrige Oxidationsstufen des Zentralteilchens stabilisieren. Ihnen gemeinsam sind mittlere σ -Donorfähigkeiten und starke π -Akzeptorwirkung oder ausgeprägte π -Donor- als auch Akzeptorfähigkeiten. Die Akzeptorfähigkeiten der Liganden müssen, bedingt durch die entstehenden hohen formalen negativen Ladungen am Zentralteilchen, stark ausgeprägt sein. Ein typisches Beispiel für einen Liganden des ersten Typs ist der Carbonylligand CO. Der zweite Typ wird z. B. durch die Gruppe der Alken-, Alkin- und Metallocenkomplexe repräsentiert. Es sind aber auch Liganden bekannt, die sowohl hohe als auch niedrige Oxidationsstufen des Zentralatoms stabilisieren. Hierzu gehört Triphenylphosphan, wie an den beiden Verbindungen $[Fe(PPh_3)_2]Cl_3$ [6] und $[Fe(CO)_4PPh_3]$ [7] beobachtet werden kann. Das Cyanidion CN^- gehört ebenfalls zu dieser Gruppe. So liegt in $K_2[Ni(CN)_4]$ zweiwertiges Nickel [8], in $K_4[Ni_2(CN)_6]$ dagegen einwertiges- [9] und in $K_4[Ni(CN)_4]$ nullwertiges Ni vor [10].

Im Folgenden sollen Cyanokomplexe näher behandelt werden, deren herausragende Eigenschaft die große Spanne der Metall : Ligand-Verhältnisse ist. Sie reichen von 1:2 bei $[Ag(CN)_2]^-$ bis zu 1:8 bei $[Mo(CN)_8]^{4-}$. Hiermit im Einklang steht die große Variabilität der stereochemischen Anordnungen der Cyanidliganden in den verschiedenen Komplexen. Der einfachste Fall der linearen Koordination wird in Verbindungen wie $K_2Na[Ag(CN)_2]_3$ [11] oder $Na[Ag(CN)_2]$ [24] mit einer linearen $[Ag(CN)_2]^-$ -Gruppierung realisiert. Trigonal-planare Koordination des Zentralatoms wird in $NaCu(CN)_2$ mit einer polymeren $[Cu(CN)_2]^-$ -Kette beobachtet [23], tetraedrische Anordnung der Liganden wird in $K_3[Cu(CN)_4]$ [12] gefunden. Quadratisch planar sind die Cyanidliganden in $K_2[Ni(CN)_4]$ [8] angeordnet. Die seltene Koordinationszahl fünf wird in den beiden Verbindungen $[Cr(tn)_3][Ni(CN)_5]$ [14] [15] und $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$ [13] beobachtet. In der ersten Verbindung liegt ein quadratisch-pyramidales Teilchen vor, wohingegen in der zweiten Verbindung je zwei kristallographisch unabhängige Anionen mit jeweils einem quadratisch-planaren und einem trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder zu beobachten sind. Ebenfalls quadratisch-pyramidal ist Fe in $(NEt_4)_2[Fe(CN)_4NO]$ mit einwertigem Eisen koordiniert [22]. Ähnlich selten ist die siebenfache Koordination, die in $K_5[Mo(CN)_7] \cdot H_2O$ [17] mit einer

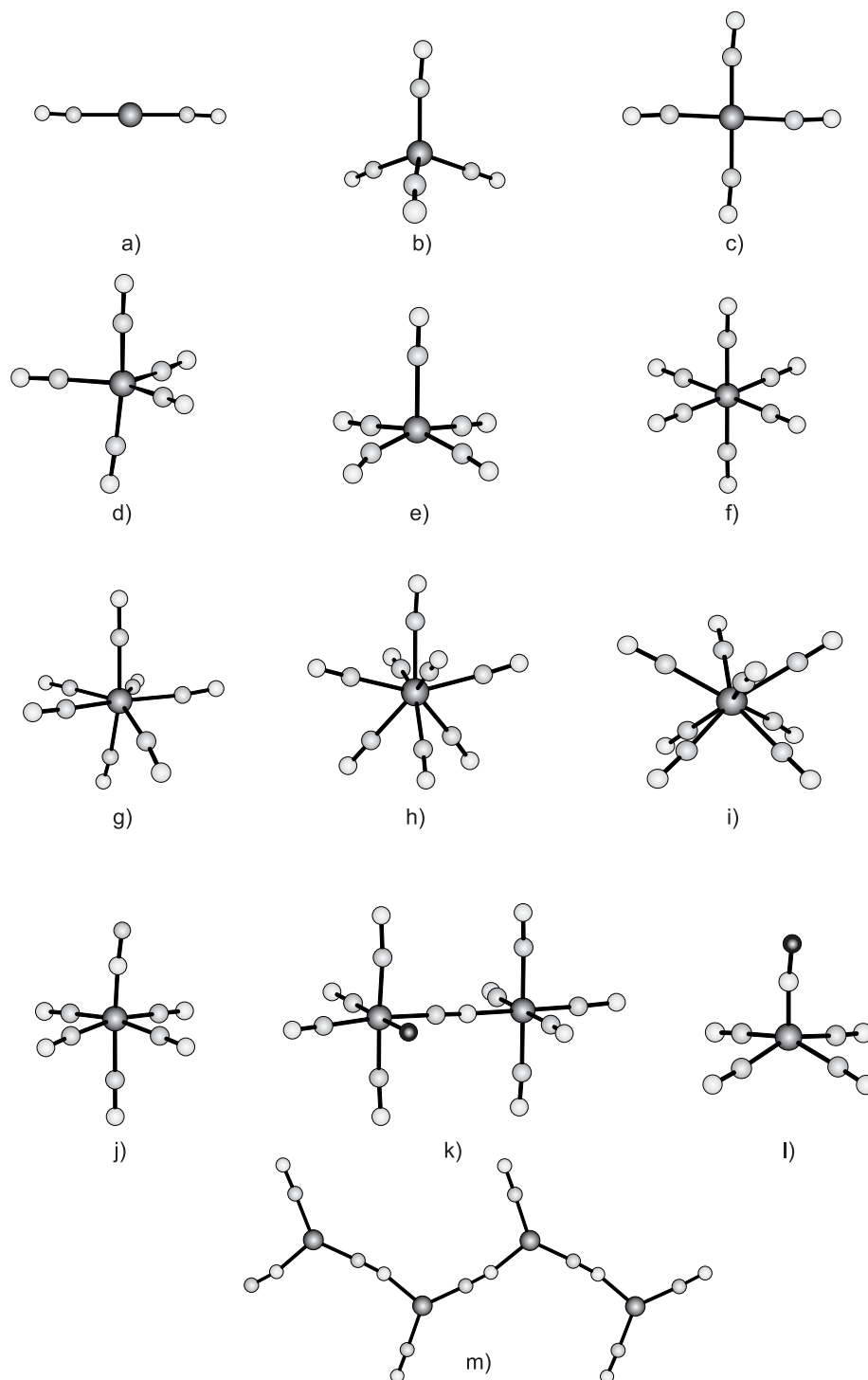


Abbildung 1: Übersicht von einigen Koordinationspolyedern, die in Cyanokomplexen gefunden werden.

- a) Linear ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$) [11]; b) tetraedrisch ($[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$) [12]; c) quadratisch-planar ($[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$) [8]; d) trigonal-bipyramidal ($[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$) [13]; e) quadratisch-pyramidal ($[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$) [14] [15]; f) oktaedrisch ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) [16]; g) pentagonal-bipyramidal ($[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{5-}$) [17]; h) dodekaedrisch ($[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$) [18]; i) quadratisch-antiprismatisch ($[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$) [19]; j) oktaedrisch ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$) [20]; k) „doppeloktaedrisch“ ($[\text{Fe}_2(\text{CN})_8\text{NH}_3]^{4-}$) [21]; l) quadratisch-pyramidal ($[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^-$) [22]; m) trigonal-planar ($[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$) [23].

pentagonal-bipyramidalen Umgebung der Cyanidliganden um das Molybdän realisiert wird. Die weitaus häufigste Koordinationsgeometrie ist die oktaedrische, einige der vielen Beispiele sind $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [16] oder $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [20]. Die höchste Koordinationszahl bei Cyanokomplexen wird unter anderem in den beiden Verbindungen $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [18] und $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ [19] gefunden. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich in der jeweiligen Anordnung der Liganden. In der Kaliumverbindung liegt eine dodekaedrische Koordination vor, wohingegen in der Thalliumverbindung eine quadratisch-antiprismatische Umgebung beobachtet wird. Eine weitere bemerkenswerte Verbindung stellt $(\text{PPh}_4)_4[\text{Fe}_2(\text{CN})_9(\text{NH}_3)] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [21] dar, bei der ein zweikerniges, über ein μ_2 -verbrückendes Cyanidteilchen verknüpftes Anion vorliegt.

Das Cyanidion ist ein lineares Teilchen. Es hat zwei freie Elektronenpaare jeweils in sp-Hybridorbitalen am Kohlenstoff und am Stickstoff. Sie können mit geeigneten leeren Metallorbitalen überlappen und σ -Bindungen ausbilden. Da Stickstoff elektronegativer als Kohlenstoff ist, geht die Bindung zum Metallatom in den meisten Fällen vom C-Atom aus. Durch das ambidentate Verhalten des Cyanidliganden kann es mit dem zweiten freien Elektronenpaar Bindungen oder Wechselwirkungen zum Gegenion ausbilden. Diese können rein ionisch sein, wie es in der Struktur von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [25] beobachtet wird. In Komplexen mit Alkalimetallen als Gegenionen werden schwache Wechselwirkungen der Kationen mit den N-Atomen der Cyanidgruppen im Abstand von 280 pm gefunden [26]. Bei Verbindungen, wie $\text{Bi}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ hingegen werden kovalente Bi – N- Bindungen im Bereich von 250 pm beobachtet.

Das Ziel bei Beginn dieser Arbeit war es, neue Komplexverbindungen aufbauend auf klassischen Komplexen darzustellen und röntgenographisch zu charakterisieren. Es sollten „Komplexe mit Komplexen“ dargestellt und somit die Chemie der „zweiten Koordinationssphäre“ untersucht werden. Als Komplexeilchen wurden diverse Cyanokomplexe ausgewählt, da Vorversuche ergeben hatten, daß andere Komplexverbindungen, wie Thiocyanatokomplexe ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$) oder Oxalatokomplexe ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$) sich unter den Reaktionsbedingungen zersetzten und die gewünschten Verbindungen mit diesen Edukten nicht darzustellen waren. Als Gegenionen¹ sollen aber nicht einfache unsubstituierte Metallkationen eingesetzt werden, sondern es ist geplant, die Komplexe wiederum mit Komplexverbindungen als zweiten Reaktionspartner zur Reaktion zu bringen. Als zweite Komplexkomponente kommen Triphenylphosphan-substituierte, einwertige Kationen der Münzmetalle und hier besonders des

¹Der Begriff Gegenion ist in diesem Zusammenhang nicht ganz richtig, da die Komplexeilchen jeweils über kovalente Bindungen weiterverbunden sind, die Lage der Ladungen nicht mehr festzustellen ist und daher eine Trennung in Ionen nicht gerechtfertigt wäre. Zur besseren Verständlichkeit, bzw sprachlichen Trennung der beiden Komponenten der jeweiligen Verbindungen soll aber in den jeweiligen Einleitungen bei der Vorstellung verschiedener bekannter Koordinationsverbindungen, bzw. -Komplexe die entsprechenden Teilchen als Ionen bezeichnet werden. Bei der Behandlung der neu synthetisierten Verbindungen werden aber, bis auf die Fälle in denen eindeutig isolierte Ionen vorliegen, die Begriffe Kation und Anion vermieden.

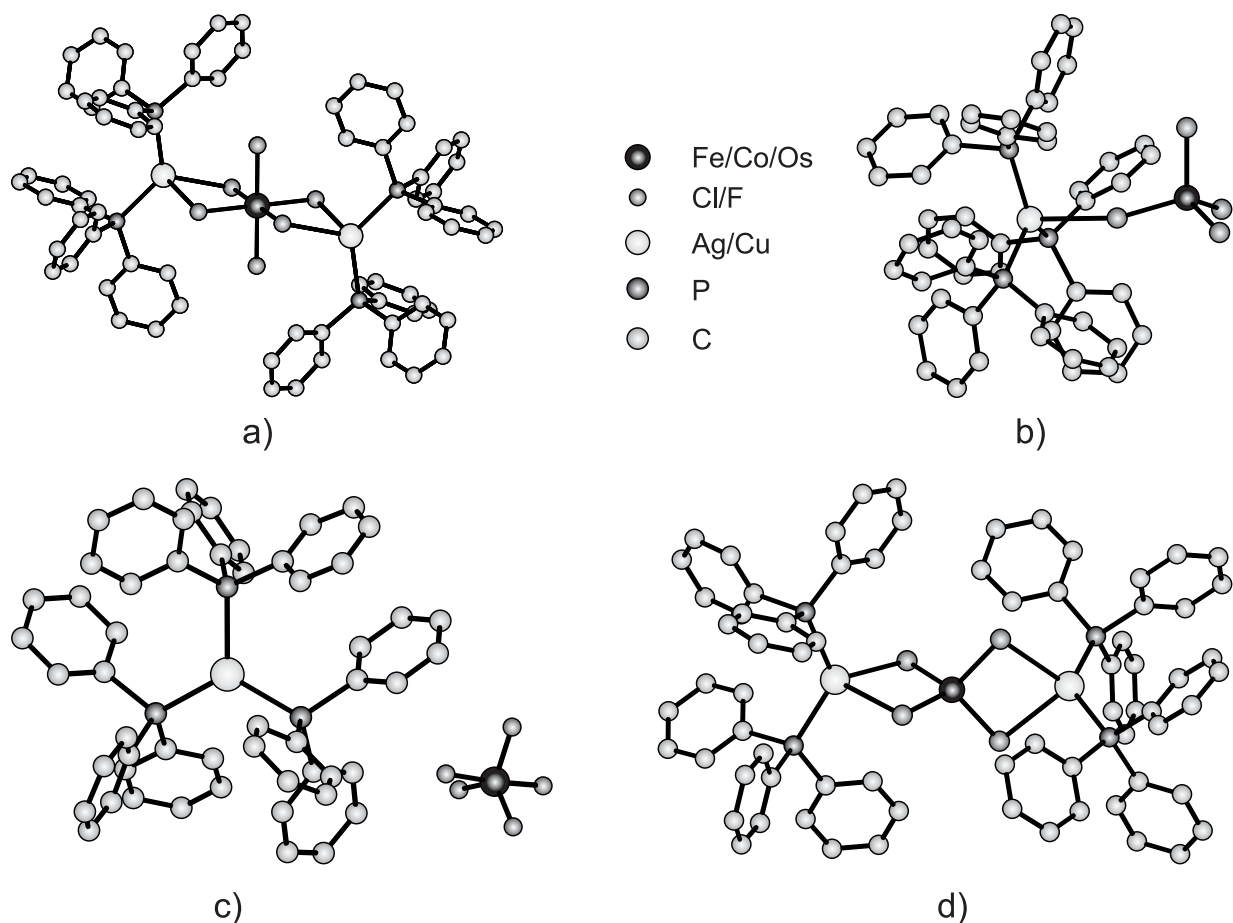


Abbildung 2: Graphische Darstellung einiger Münzmetalltriphenylphosphan-substituierter Halogenokomplexe; a) $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{OsCl}_6]$ [27]; b) $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)][\text{FeCl}_4]$ [28]; c) $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3][\text{SiF}_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [29]; d) $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{CoCl}_4] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [30].

Silbers und Kupfers zur Anwendung. Diese haben in den meisten Fällen den Vorteil, daß sie leicht herzustellen, luftstabil und in Lösung stabil sind. Bei den Silberverbindungen und mit Einschränkungen auch bei den Kupferverbindungen ist es möglich, die jeweilige Silbertriphenylphosphanverbindung durch einfache Umsetzung von AgNO_3 bzw. einer entsprechenden Kupferverbindung und PPh_3 im gewünschten Verhältnis vor jeder Reaktion frisch herzustellen. Die Nachteile von PPh_3 als Ligand liegen insbesondere in seiner großen räumlichen Ausdehnung. Im Gegensatz hierzu können sich Liganden wie Ethylendiamin so um das Metallkation koordinieren, daß sie in einer Ebene liegen und über- bzw. unterhalb dieser Ebene symmetrisch die Koordination zum Komplextteilchen gebildet werden kann. Die Ausbildung hochgeordeter zwei- oder dreidimensionaler Komplexpolymere wird dadurch stark begünstigt. Da das Triphenylphosphan ein sehr sperriger Komplexligand ist – in dem von TOLMAN eingeführten Konzept des Kegelwinkels [31], welcher ein quantitatives Maß für die Raumbeanspruchung eines Liganden darstellt, hat das PPh_3 einen Wert von 145° – und sich die räumliche Ausdehnung in der Reihe $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]^+$ noch erhöht, wurde zusätzlich ein sterisch weniger anspruchsvoller

Ligand eingesetzt. Hierbei kam das 2,2'-Bipyridyl zur Verwendung, welches ausschließlich als $[\text{Ag}(\text{bpy})]^+$ eingesetzt wurde.

Es sind bisher nur wenige mit Triphenylphosphankomplexen der Münzmetalle substituierte klassische Komplexe mit „kleinen“ anorganischen Liganden strukturell charakterisiert worden. Die wenigen bekannten Verbindungen, alles Verbindungen mit Chlorometallaten als Komplexkomponente, geben aber schon einen guten Eindruck der verschiedenen Möglichkeiten der Koordination der Münzmetalltriphenylphosphanverbindungen an die Liganden des Komplexes. Im einfachsten Fall liegt, wie in $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3][\text{SiF}_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Abbildung 2c) eine rein ionische Verbindung vor [29]. In $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)][\text{FeCl}_4]$ (Abbildung 2b) koordiniert eine $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]$ -Gruppe ein Chloratom des Komplexes [28]. In den beiden Verbindungen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{OsCl}_6]$ [27] und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{CoCl}_4] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [30] koordiniert eine $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheit jeweils zwei Chloratome (Abbildung 2a und d).

Die Chemie der Cyanokomplexe ist sehr umfangreich. Von fast jedem Übergangsmetall sind Cyanokomplexe bekannt. Die Anfänge der Komplexchemie der Cyanokomplexe gehen bis in das 17. Jahrhundert zurück. So erhielt DIESBACH durch Erhitzen von Tierabfällen und Na_2CO_3 in einem Eisentopf die erste Cyanokomplexverbindung, das Berlinerblau, auch Preußischblau genannt [32]. Kurze Zeit später wurde $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in Substanz isoliert [33]. Die oben beschriebene Darstellungsmethode der ersten Eisencyanokomplexe gab auch den beiden Hexacyanoferraten die Trivialnamen „Blutlaugensalze“. Berlinerblau stellt den Urtyp der Koordinationspolymere dar [34]. Es ist aus einem einfachen Würfelgitter aufgebaut, dessen Ecken alternierend von Fe^{2+} und Fe^{3+} besetzt sind. Die Kanten der Würfel werden von den verbrückenden Cyanidgruppen besetzt, so daß das C-Atom des CN^- mit dem Fe^{2+} und das N-Atom mit dem Fe^{3+} verknüpft ist. Zum Erreichen der korrekten Zusammensetzung müssen ein Viertel aller Fe^{II} -Plätze frei bleiben. Hierdurch wird die Anzahl der Cyanidbrücken geringer, die so freigewordenen Ligandenplätze werden von Wassermolekülen besetzt. In den Hohlräumen der Struktur sind ebenfalls Wassermoleküle zu finden. Von dieser Grundstruktur leiten sich nun eine Vielzahl von Verbindungen ab, die alle unter dem Begriff „Berlinerblau-Verbindungen“ geführt werden. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der jeweiligen Besetzung der oben genannten Würfecken und der Hohlräume. Beispiele hierfür sind Verbindungen des Typs $\text{CsA}^{\text{II}}[\text{B}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ($\text{A} = \text{Ni, Mn, Cr; B} = \text{Cr, Fe}$) [35] [36] [37] oder $\text{A}_3^{\text{II}}[\text{B}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ ($\text{A} = \text{Mn, Co, Ni, Cu; B} = \text{Fe, Cr}$) [36].

All diesen Verbindungen gemeinsam ist eine hochsymmetrische dreidimensionale Struktur, einerseits bedingt durch die Koordinationszahl von sechs der oktaedrischen Hexacyanobausteine und andererseits gefördert von der gleichen Koordinationszahl der eingesetzten Metallkation. Um die Komplexität der entstehenden Strukturen zu verringern, können entweder Komplexe eingesetzt werden, die eine geringere Anzahl an Cyanidliganden und damit auch eine geringere Haptizität besitzen oder die Metallkationen werden derart modifiziert, daß sich die Anzahl ihrer Koordinationsstellen verringert. Als Folge hiervon kann die Komplexität der entstehenden Netz-

werkstrukturen sinken, so daß bei geeigneter Wahl der Komplexbausteine, der Metallkationen, der die Metallkationen koordinierenden Liganden und der Zusammensetzung die dreidimensionalen Gerüste zu zwei- oder eindimensionalen Strukturen umgewandelt werden können. Selbst die Darstellung molekularer bi- oder auch polymetallischer Anordnungen ist auf diesem Wege möglich. Die hierbei verwendeten Liganden bzw. Kationen können grob in vier Gruppen eingeteilt werden:

1. Organische Amine, Di-, Tri und höhere Amine, aber auch NH_3 :

Beispiele hierfür sind $[\text{Cu}(\text{en})][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [38], $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [39], oder NH_3 wie in $\text{Ag}_3(\text{NH}_3)_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [40] bzw. $\text{Ag}_4(\text{NH}_3)_5[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ [41].

2. Kationen des Typs R_3M^+ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$):

Es werden Methyl, Ethyl, höhere Alkyle und Phenylverbindungen verwendet, Einige Beispiele sind $[\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}\}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty^3$ [42] oder $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ [43].

3. Komplexe $\text{ML}(\text{H}_2\text{O})^+$ mit $\text{L} =$ Schiffsche-Basen-Liganden:

Hierbei werden vor allem Liganden des salen-Typs (salen = Bis(salicyliden)etylendiamin) eingesetzt. Einige Beispiele hierfür sind $\text{K}[\text{Mn}(3\text{-MeOsalen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{DMF}$ [44] oder $[(\text{NEt}_4)\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]_n$ [45].

4. Komplexe mit anderen Liganden:

Hierzu zählen Liganden, wie der Acetatligand in $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$ [46] oder andere Liganden, wie 2,2'-Bipyridyl in $[\text{FeNd}_2(\text{CN})_6(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ [47] oder $\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [48].

Um den Versuch einer Voraussage zu machen, ob bei einem vorgegebenen Cyanokomplex eine Verbindung mit $[\text{M}(\text{PPh}_3)_n]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}; n = 2, 3$) möglich ist und wie die Verbindung aufgebaut sein könnte, sind in Tabelle 1 diverse Cyanokomplexe, zusammen mit ihrer jeweiligen

Tabelle 1: Tabellarische Darstellung der Zusammenhänge zwischen den Koordinationspolyedern, der jeweiligen Ladung und der Anzahl der Koordinationsstellen für verschiedene Cyanokomplexe.

Komplex	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
Ladung	-1	-1	-3
max. Koordinationsstellen	1	1	4
Komplex	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n- a) b) c)}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3- d)}$
Ladung	-2	$-4^a), -3^b), -2^c)$	-3
max. Koordinationsstellen	4	$6^a) b), 5^c)$	5
Komplex	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3- e)}$	$[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{5-}$	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4- f)}$
Ladung	-3	-5	-4
max. Koordinationsstellen	5	7	8

a) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, c) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ d) quadratisch-pyramidale Koordination,

e) trigonal-bipyramidale Koordination, f) dodekaedrische bzw. quadratisch-antiprismatische Koordination.

Ladung und der Anzahl der Cyanoliganden ausgeführt. Diese gibt in den meisten Fällen gleichzeitig auch die maximale Anzahl der hypothetischen Verknüpfungsstellen an. Eine Ausnahme stellt $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}]$ dar. Hier ist durch die NO-Gruppe bei oktaedrischer Koordination die maximale Anzahl der Koordinationsstellen gleich fünf. Einschränkend muß gefordert werden, daß keine verbrückenden Verknüpfungen mit in die Überlegungen einbezogen werden, es sollen immer nur binäre Verbindungen $[\text{M}'\text{L}][\text{M}(\text{CN})_x]$ betrachtet werden. Bei den $[\text{M}(\text{PPh}_3)_n]$ -Teilchen können aus diesem Grund jedoch nur diejenigen in die Betrachtung einbezogen werden, für die $n = 2$ oder 3 ist. Für $n = 1$ würde Ag bzw. Cu eine lineare Koordination aufweisen, die in dieser Klasse von Verbindungen ganz im Gegensatz zu den Au-Verbindungen [49] [50] so gut wie nicht vorkommt. Diese Einschränkung wird auch von den Ergebnissen dieser Arbeit bestätigt, die Koordination von Ag oder Cu ist immer trigonal oder tetraedrisch. Als Folge hiervon muß ein $[\text{M}(\text{PPh}_3)]$ -Teilchen mit $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$ in einer Verbindung immer verbrückend sein. Ein $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ -Teilchen könnte im Gegensatz hierzu auch terminal gebunden vorkommen.

Im Folgenden sollen hierzu einige Beispiele erläutert werden. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ hat einen quadratisch-planaren Aufbau und ist zweifach negativ geladen. Zur Ladungskompensation werden demnach zwei $[\text{M}(\text{PPh}_3)_n]$ -Kationen benötigt. Diese können sich entweder cis- oder trans-ständig zueinander anordnen. Im Anbetracht der räumlichen Ausdehnung der PPh_3 -Gruppen ist die zweite Anordnung daher wahrscheinlicher. Bei den oktaedrischen Komplexen sind die Überlegungen schon etwas komplizierter. Als Beispiel sei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ betrachtet. Jeweils drei $[\text{M}(\text{PPh}_3)_n]$ -Teilchen müssen so angeordnet werden, daß die PPh_3 -Liganden sich möglichst wenig stören. Wenn zwei $[\text{M}(\text{PPh}_3)_n]$ -Gruppen jeweils trans-ständige Positionen einnehmen, muß der Dritte dann eine dazu cis-ständigen Positionen besetzen. Besonders bei der siebenfachen Koordination des $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{5-}$ ist es sehr unwahrscheinlich, daß fünf $[\text{M}(\text{PPh}_3)_n]^+$ -Kationen an den Koordinationspolyeder koordinieren können. Gute Voraussetzungen für eine Koordination sollte hingegen bei $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ bestehen. Zwei negativen Ladungen stehen fünf Cyanidgruppen gegenüber. Die $[\text{M}(\text{PPh}_3)_n]$ -Teilchen können transständig zueinander in maximaler Entfernung an den Komplex gebunden werden. Vergleichbar ist diese Art der Koordination mit der in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{OsCl}_6]$ [27], wo in einem Komplex mit sechs Chloroliganden und zwei negativen Ladungen, die $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppen jeweils trans-ständig zueinander an den Komplex gebunden sind.

Dieses Schema hat aber auch deutliche Schwachstellen, da einige Verbindungen existieren, die es in Frage stellen. So ist in $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]]$ das Oktacyanomolybdatanion über alle Cyanidliganden mit den $[\text{M}(\text{PPh}_3)_n]^+$ strukturell ähnlichen $[(\text{Me}_3\text{Sn})]^+$ -Gruppen koordiniert [43]. Weiterhin sind mit $[\text{Fe}\{(\text{CN})\text{Cu}(\text{tpa})\}_6][\text{ClO}_4]_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [51] und $[\text{Cr}\{(\text{CN})\text{Ni}(\text{tetren})\}_6][\text{ClO}_4]_9$ [36] Verbindungen bekannt, in denen alle sechs Cyanoliganden eines Hexacyanometallates von ML^{2+} -Teilchen koordiniert sind. Trotz der beschriebenen Mängel und der Einschränkung auf molekulare Verbindungen kann das obige Schema Hinweise auf die mögliche Existenz einer bestimmten Verbindung im System klassische Komplexverbindung – $\text{M}(\text{PPh}_3)_n$ geben.

Bei der Darstellung der Komplexverbindungen traten einige präparative Schwierigkeiten auf. Vorversuche hatten ergeben, daß alle klassischen Komplexe, die als Komplexbaustein eingesetzt werden sollten, nicht nur mit Ag^+ sondern mit allen gebräuchlichen Metallkationen außer denen der Alkali- und Erdalkalimetalle schwerlösliche Niederschläge bildeten. So ergibt die Umsetzung von AgNO_3 mit $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser weißes unlösliches $\text{Ag}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Die ebenfalls schwerlöslichen Silbersalze der beiden Hexacyanoferrate werden in der Literatur sogar als Fällungssubstanz zur gravimetrischen Bestimmung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ aufgeführt [52]. Wenn die einfachen Metallverbindungen der Komplexe schwerlöslich sind, ist die Wahrscheinlichkeit, daß die PPh_3 substituierten Verbindungen, selbst in diversen organischen Lösungsmitteln, ebenfalls schwerlöslich sind, relativ groß. Diese Hypothese bestätigte sich. Bei den Umsetzungen, bei denen Lösungen von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n]\text{NO}_3$ oder $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_n]\text{Cl}$ in Dichlormethan, THF oder Acetonitril, auch in großer Verdünnung, unter Rühren mit einer wässrigen Lösung der Komplexverbindung umgesetzt wurden, entstanden sofort schwerlösliche Niederschläge, die sich beim Versuch der Umkristallisation zersetzten. Nur wenn $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{NO}_3$ und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eingesetzt wurde, war in einigen Fällen zu beobachten, daß bei Verwendung von Dichlormethan bzw. Wasser als Lösungsmittel, sich die organische Phase deutlich rot färbte. Bei der dabei entstandenen Verbindung handelte es sich um das ionisch aufgebaute $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, was vermuten läßt, daß die Schwerlöslichkeit der anderen Komplexverbindungen wahrscheinlich durch einen polymeren Aufbau bedingt ist.

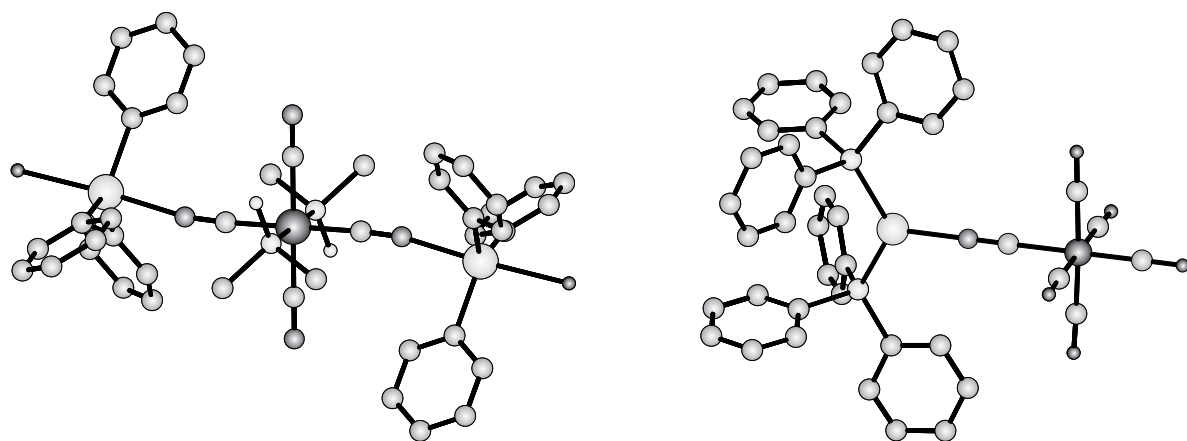
Die Reaktionen mußten immer in einem Zweiphasengemisch durchgeführt werden, da einerseits die als Edukte eingesetzten Alkalimetallcyanometallate unlöslich in jedem organischen Lösungsmittel, aber leicht löslich in Wasser, die Triphenylphosphanverbindungen dagegen unlöslich in Wasser, dafür löslich in diversen organischen Lösungsmitteln waren. Es mußte also eine Möglichkeit gefunden werden, die Edukte möglichst langsam, am besten über mehrere Tage oder Wochen verteilt, zur Reaktion zu bringen, um die Niederschlagbildung zu vermeiden. Eine Reaktionsführung, die auf einer Diffusion der beiden Lösungen ineinander basierte, schien geeignet, die Reaktion langsam genug durchzuführen. Dazu mußte ein Wasser-Lösungsmittelgemisch gewählt werden, welches nicht zu schnell ineinander diffundiert, wie DMF und Wasser. Bei einer Reaktionsführung in diesem Gemisch war die Diffusionsgeschwindigkeit zu hoch, schon nach 15 min. sind die beiden Schichten vollständig miteinander vermischt. Andererseits durfte die Mischbarkeit auch nicht zu gering sein wie bei Wasser und Dichlormethan. In diesem Lösungsmittelgemisch war, bis auf eine Ausnahme, keine brauchbare Reaktion festzustellen. Als bestes Gemisch stellte sich Wasser und Acetonitril heraus. Bei Umsetzungen mit Cu-Verbindungen mußte wegen der deutlich geringeren Löslichkeit der Kupfertriphenylphosphanchloride in Acetonitril, THF verwendet werden.

2 Die molekularen Koordinationsverbindungen

2.1 Einleitung

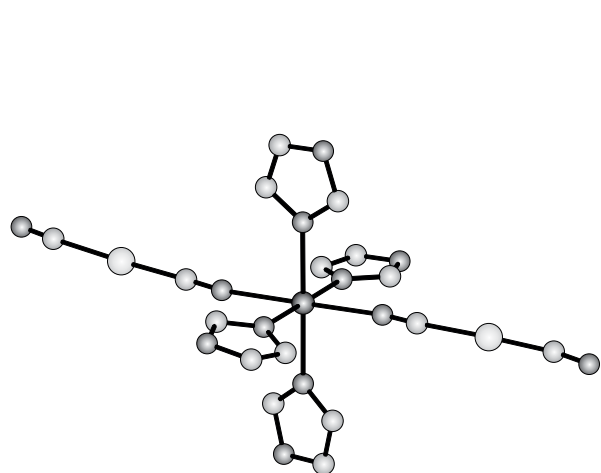
Im Folgenden sollen einige bekannte molekulare Komplexverbindungen vorgestellt werden, um einen Einblick in die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten, die Cyanokomplexe mit komplexierten Metallkationen ausbilden können, zu schaffen. Hierbei soll gefordert werden, daß eine verbrückende Cyanidgruppe zwischen dem Cyanokomplex und dem Metallatom vorliegen muß. Rein ionische Komplexe, $[\text{ML}_n]^{n+}[\text{M}(\text{CN})_m]^{n-}$ ohne verbrückende Eigenschaften sollen daher hier nicht aufgeführt werden. Von der Topologie ideale Komplexe für molekulare Koordinationsverbindungen sind diejenigen mit wenigen Cyanidliganden bei kleiner Ladung oder bei denen die Cyanidgruppen derart angeordnet sind, daß die koordinierenden Komplexkationen in möglichst großer Entfernung zueinander koordinieren können. Hierzu zählt das $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ - oder das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion. Beim Ersten kommt auf zwei Cyanidgruppen eine negative Ladung. Die Bedingungen für einen molekularen Komplex wären ideal. Jedoch ist durch die zweite Cyanidgruppe auch eine Weiterkoordination unter Bildung einer kettenförmigen Struktur möglich. In der Verbindung $[\text{Cd}(\text{imH})_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ [55] liegt eine lineare dreikernige Anordnung eines $[\text{Cd}(\text{imH})_4]^{2+}$ -Kations und zweier $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen vor (Abbildung 3c). Eine ähnliche Anordnung wird bei $[\text{Cr}(\text{en})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [59] gefunden. Dort liegt ein dreikerniges $[\text{Cr}(\text{en})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]^+$ -Kation vor, bestehend aus einer $[\text{Cr}(\text{en})_2]^{3+}$ -Einheit, an die zur Vervollständigung der oktaedrischen Koordination, cis-ständig je zwei $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen angelagert sind. Ein weitere molekulare Verbindung mit einem $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Teilchen findet sich in $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\{\text{Ph}_3\text{SnCl}\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]$ (Abbildung 3e). Hier wird durch Anlagerung eines neutralen elektrophilen Ph_3SnCl -Moleküles an ein elektronenreiches $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anion eine negativ geladene zweikernige $[\{\text{Ph}_3\text{SnCl}\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]^-$ -Einheit mit einer linearen (Cl–Sn–NC–Ag–CN)-Gruppierung erzeugt [57]. Eine neutrales Molekül der allgemeinen Formel $[\text{ML}_n][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Daß dessen Existenz in Frage gestellt werden muß, zeigen Ergebnisse von SOLINAS [57], der bei der Umsetzung von Ph_3SnCl mit $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ einen weißen in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlag erhalten hatte. Da er mittels IR-Spektroskopie nur eine CN-Schwingungsbande von 2159 cm^{-1} gefunden hatte, liegt die Vermutung nahe, daß eine polymere Substanz mit einer unendlichen Sn–NC–Ag–CN-Kette vorliegen könnte.

Einen weiteren für molekulare Koordinationsverbindungen geeigneten Cyanokomplex, weil er ein günstiges Ladungs:Ligandenverhältnis aufweist, stellt das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion dar. Jedoch ist die Anzahl bekannter molekularer Verbindungen mit diesem Anion sehr gering. Ein Beispiel, $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [60] ist aus $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]^{2+}$ -Kationen, bestehend aus einer $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Einheit, welche trans-ständig von je zwei $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ -Kationen koordiniert ist und $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anionen aufgebaut. $(\text{NBut}_4)_2[\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]_2(\text{OH})_2$ ist ein weiteres



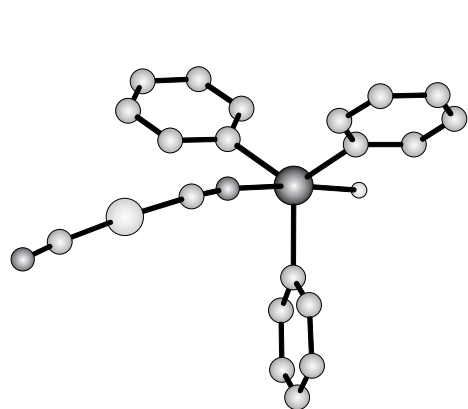
a) ● Fe ○ Sn ○ C ● N ● Cl ○ S ○ O

b) ○ Ag ○ P ○ C ● N ● Cr ○ O



c) ● Cd ○ Ag ○ C ● N

d) ● Cr ○ Cu ○ O ○ C ● N



e) ● Sn ○ Ag ○ Cl ○ C ● N

f) ○ Sn ● Ni ● N ○ C ● O

Abbildung 3: Übersicht einiger molekularer Koordinationsverbindungen verschiedener Cyanokomplexe. a) $[N(PPh_3)_2]_2[\{Ph_3SnCl\}_2\{Fe(CN)_4(dmsol)_2\}]$ [53]; b) $[Ag(PPh_3)_2][Cr(CO)_5CN]$ [54]; c) $[Cd(imH)_4][Ag(CN)_2]_2$ [55]; d) $[Cu(edma)_3][Cr(CN)_6]$ [56]; e) $[N(PPh_3)_2][\{Ph_3SnCl\}\{Ag(CN)_2\}]$ [57]; f) $[NBut_4]_2[\{Me_3Sn\}_2\{Ni(CN)_4\}]_2(OH)_2$ [58].

Beispiel für eine molekulare Verbindung mit einem $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Teilchen [58]. Sie besteht aus einem sechskernigen Anion (Abbildung 3f) und Tetrabutylammoniumkationen. Die anionische Einheit ist aus je zwei $[\text{Me}_3\text{Sn}][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Einheiten, in denen die Me_3Sn -Einheiten cis-ständig das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Molekül koordinieren, aufgebaut. Zwei dieser für sich existenzfähigen dreikernigen Moleküleinheiten werden von zwei μ_2 -verbrückenden OH^- -Gruppen zu einem ringförmigen Anion verknüpft.

Hexacyanometallate mit ihrer oktaedrischen Koordination der sechs Cyanidgruppen sollten keine guten Bausteine für molekulare Koordinationsverbindungen sein, da einerseits die vorkommenden Ladungen relativ hoch (min. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) sind und andererseits die koordinierenden Liganden durch die oktaedrische Koordination der Cyanidgruppen sich sehr nahe kommen müssen. Ideal wäre ein ein- oder zweifach negativ geladenes oktaedrisches Cyanometallat. Ein Beispiel hierfür stellt das $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ -Anion in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ dar [54]. Durch Einführung der CO-Liganden ist das Komplextteilchen nur noch einfach negativ geladen und bringt damit ideale Voraussetzungen für eine Weiterkoordination. Mit dem $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Kation bildet es einen zweikernigen Komplex (Abbildung 3b), in dem eine lineare (Cr–CN–Ag)-Gruppierung vorliegt. Ein leicht modifiziertes Cyanoferrat liegt in $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]_2[\{\text{Ph}_3\text{SnCl}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{dmsO})_2\}]$ vor. Dort kommt ein $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{dmsO})_2]^{2-}$ -Anion vor, welches bei einer Umsetzung von $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und Ph_3SnCl in DMSO erhalten werden konnte (Abbildung 3a). Durch die Einführung der beiden zueinander trans-ständigen DMSO-Liganden erniedrigt sich die Ladung des Komplexes um zwei Einheiten, die restlichen Cyanoliganden liegen alle in einer Ebene. Dieses Anion ist demnach vergleichbar mit einem $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion. Es wird von je zwei neutralen Ph_3SnCl -Molekülen trans-ständig koordiniert, so daß sich eine dreikernige (Sn–Fe–Sn)-Einheit ergibt [53].

Aber auch von einfachen Hexacyanoferraten sind molekulare Koordinationskomplexe bekannt. In den meisten Fällen sind die Komplexverbindungen jeweils trans-ständig an das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Teilchen koordiniert. So liegt in $[\{\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ein aus einem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anion und je zwei $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ -Kation bestehender kationischer Komplex vor. Eine trans-Konfiguration findet sich ebenfalls bei $[\text{Cu}(\text{tae})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ [61]. Eine Verbindung, die einen ähnlichen Grundaufbau wie $[\text{Cd}(\text{imH})_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ hat, ist $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ [62]. Hier sind an ein $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ -Kation je zwei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Anionen koordiniert, so daß sich eine trinukleare Pt–Fe–Pt-Einheit ergibt. Es sind jedoch auch koordinierte Hexacyanometallate bekannt, bei denen mehr als zwei Cyanoliganden weiterkoordiniert sind. In $[\text{Cu}(\text{edma})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [56] sind drei Liganden eines $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anions von drei $[\text{Cu}(\text{edma})]^+$ -Kationen in einer facialen Anordnung koordiniert (Abbildung 3d). Diese Verbindung macht deutlich, daß die das Cyanometallat koordinierenden Komplexverbindungen nicht notwendigerweise immer in maximaler Entfernung voneinander angeordnet sein müssen. Wäre dies der Fall, müßte in der obigen Verbindung eine mer-Anordnung der Liganden zu beobachten sein. Der Fall, daß alle Cyanidliganden eines Cyanokomplexes koordiniert sind,

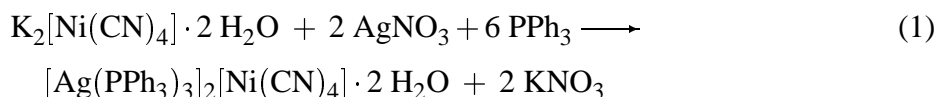
wird ebenfalls beobachtet. So ist in $[\{\text{Ni}(\text{tetren})_6\}\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}][\text{ClO}_4]_9$ [63] ein $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anion von je sechs $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ -Kationen trotz der zu erwartenden sterischen Behinderungen zwischen den Aminliganden des Cu umgeben, so daß ein siebenkerniger Koordinationskomplex entsteht. In den ebenfalls siebenkernigen Verbindungen $[\{\text{Cu}(\text{tpa})\}_6\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}][\text{ClO}_4]_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [51] und $[\{\text{Mn}(\text{trispicMeen})\}_6\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}][\text{ClO}_4]_9 \cdot 3 \text{THF}$ [64] liegen vergleichbare Anordnungen von Hexacyanometallaten und koordinierenden komplexierten Metallkationen vor.

Diese Beispiele zeigen die variantenreiche Strukturchemie der molekularen Koordinationskomplexe. In den folgenden Kapiteln sollen diesen Verbindungen einige neue Vertreter aus dem Gebiet der ungeladenen binären Komplexe mit Triphenylphosphankomplexen des Ag hinzugefügt werden.

2.2 Die Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

2.2.1 Darstellung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit AgNO_3 und PPh_3 gemäß Gleichung (1) umgesetzt.



Hierzu wurden 250 mg (0,95 mmol) PPh_3 und 54 mg (0,32 mmol) AgNO_3 in 20 ml CH_2Cl_2 unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde in einen verschließbaren Glaszylinder überführt, mit einer Lösung von 44 mg (0,16 mmol) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml H_2O vorsichtig überschichtet und verschlossen stehengelassen. Innerhalb von zwei Wochen entstanden, neben einem weißen amorphen Feststoff, blaßgelbe quaderförmige Kristalle von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in der organischen Phase.

2.2.2 Strukturbestimmung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Da die Kristalle von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ luftunempfindlich waren und sich auch nicht unter Lösungsmittelabgabe außerhalb der Mutterlauge zersetzten, mußten keine besondere Vorsichtsmaßnahmen in bezug auf ihre Handhabung getroffen werden. Sie wurden trotzdem in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessung $0,36 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm} \times 0,4 \text{ mm}$. Präzessionsaufnahmen zeigten die orthorhombische Gittersymmetrie mit der Laueklasse mmm . Die Auslöschungsbedingungen $0kl$ nur vorhanden für $k = 2n$, $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ und $hk0$ nur vorhanden für $h = 2n$ führten zur Raumgruppe $Pbca$. Diese wurden durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden, mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Dieser Lösungsansatz wurde jeweils über Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit dem Programm SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde mit Hilfe des Programmes HABITUS einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Außer den Wasserstoffatomen wurden alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C–H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr äquivalenter Temperaturkoeffizient wurde auf das 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt. Die vier Wasserstoffatome der beiden Kristallwassermoleküle ließen sich nicht sicher den Differenzfouriersynthesen

Tabelle 2: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{112}\text{H}_{94}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{NiO}_2\text{P}_6$
Gitterkonstanten	$a = 1977,1(4) \text{ pm}$ $b = 2017,5(4) \text{ pm}$ $c = 2484,9(8) \text{ pm}$
Zellvolumen	$10309,8(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1,301 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pbca$
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4,3^\circ \leq 2\theta \leq 48,52^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	62399
davon systematisch ausgelöscht	2776
Auslöschung verletzende Reflexe	2
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(\text{int})}$	8192; 4,06%
Zahl der verfeinerten Parameter	583
Verhältnis Reflexe : Parameter	14,1
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7,0 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 18,90\%$ $R(F) = 6,84\%$ für alle Reflexe $R(F) = 5,41\%$ für 6386 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1,49 / -0,77

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R_1(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,1305 \times P)^2 + 4,49 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

entnehmen, sie blieben daher in der Verfeinerungsrechnung unberücksichtigt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind aus Tabelle Nr. 2 zu entnehmen.

Tabelle 3: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ni–C1	188,6(5)	N1–Ag	233,9(4)	P–C (Phenylringe)	
Ni–C2	185,7(7)	Ag–P1	257,2(1)	181,4(5) pm–183,0(5) pm	
C1–N1	113,7(6)	Ag–P2	253,9(1)	C–C (Phenylringe)	
C2–N2	112,9(8)	Ag–P3	258,4(1)	132,4(9) pm–145(1) pm	

Tabelle 4: Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
C1–Ni–C1 ^I	180	P1–Ag–P3	114.07(4)	Ag–P3–C331	117.4(2)
C1–Ni–C2	89.0(3)	P2–Ag–P3	111,59(4)	C111–P1–C121	102.7(3)
C1–Ni–C2 ^I	91.0(3)	Ag–P1–C111	114.3(2)	C111–P1–C131	101.4(3)
Ni–C1–N1	178.6(5)	Ag–P1–C121	117.1(2)	C121–P1–C131	103.8(3)
Ni–C2–N2	178.7(9)	Ag–P1–C131	115.5(2)	C211–P2–C221	102.3(3)
C1–N1–Ag	167.1(5)	Ag–P2–C211	110.6(2)	C211–P2–C231	104.8(3)
N1–Ag–P1	97.4(2)	Ag–P2–C221	120.7(2)	C221–P2–C231	101.7(3)
N1–Ag–P2	109.4(2)	Ag–P2–C231	115.0(2)	C311–P3–C321	104.0(3)
N1–Ag–P3	111.0(2)	Ag–P3–C311	110.6(2)	C311–P3–C331	102.6(3)
P1–Ag–P2	112.46(5)	Ag–P3–C321	117.8(2)	C321–P3–C331	104.0(3)
C–C–C (Phenylringe)				P–C–C (Phenylringe)	
116.8(7) ^o –122,1(6) ^o				117,1(4) ^o –124,2(4) ^o	

2.2.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

In der Struktur liegen zentrosymmetrische $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Moleküle und nichtkoordinierende Wassermoleküle vor. Erstere sind aus einer quadratisch planaren $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ - und je zwei $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Einheiten zusammengesetzt, welche über kovalente Ag–N-Bindungen verbunden sind. Die Ni–C-Bindungslängen betragen 188,6 und 185,7 pm und liegen hiermit ebenso wie die C–N-Bindungslängen von 113,7 und 113,0 pm in dem Bereich, der auch für andere Verbindungen wie $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [8], $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [65] oder $[\text{Cd}(\text{tenH})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]] \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ [66] beobachtet wird. Die Winkel C–Ni–C betragen 180, 88,0 und 91,0°, bzw. die Winkel Ni–C–N bewegen sich im Bereich von 178,6 – 178,7°. Beides sind Werte, die sich in den oben aufgeführten Verbindungen bestätigen. Die $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Einheit ist nahezu ideal quadratisch planar. Die maximale Abweichung eines Atoms von einer Ausgleichsebene durch alle Atome des Anions beträgt etwa 1 pm. Diese Einheit ist zusammen mit den koordinierenden Silberatomen in Abbildung 4 dargestellt. Dort ist ersichtlich, daß die $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Gruppe transständig über N1 von den Silberatomen der $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Molekülfragmente koordiniert wird, wohingegen N2 nicht zur Koordination herangezogen wird. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Verlauf der Auslenkungsparameter der Atome der Cyanidliganden. Für C1, C2, N1 und N2 sind Zahlenwerte von 4,47, 6,7, 5,05 und 11,3 [10^4 pm^2] berechnet worden. Die Werte der nicht koordinierenden Cyanidgruppe liegen bei den N-Atomen um den Faktor 2,2 und bei den C-Atomen um den Faktor 1,5 über denen der entsprechenden koordinierenden Gruppe. Die Beobachtung, daß die Werte der Auslenkungsparameter mit einer eventuellen Koordination oder in einigen Fällen sogar mit der Art der vorliegenden Umgebung korreliert, wird sich in einigen Verbindungen der vorliegenden Arbeit, wie zum Beispiel bei $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) bestätigen.

Der Abstand Ag–N1 beträgt 233,9 pm, ein Wert, der sich im Vergleich zu Verbindungen wie $\text{Ag}_4(\text{NH}_3)_5[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ mit Ag–N-Abständen von 214,9 – 231,7 pm [41] oder $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit Abständen von 214 – 252 pm [40] im oberen Bereich der vorliegenden Bindungslängen bewegt. Vergleichbare Werte für die Ag–N-Abstände finden sich in den Verbindungen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{SCN}$ mit 231,9 pm [67] und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 2.7) mit 235,3 pm. Der Winkel C1–N1–Ag beträgt 167,1° und weicht somit merklich von einer linearen Koordination um N1 ab. Diese Abweichung kann mit Packungseffekten oder mit einer etwaigen Beeinflussung durch die Kristallwassermoleküle zu erklären sein, da bei der vorliegenden transständigen Koordination der beiden $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Einheiten, die sich somit in maximaler Entfernung zueinander befinden, keine Notwendigkeit besteht, daß der Winkel C1–N1–Ag im größeren Maße von 180° abweicht.

In der $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Einheit, welche in Abbildung 5 wiedergegeben ist, wird das Silberatom tetraedrisch von drei P- und einem N-Atom umgeben. Die Ag–P-Bindungslängen betragen 257,2, 253,9 und 258,4 pm und liegen damit in dem Bereich, der auch für andere Verbindungen des

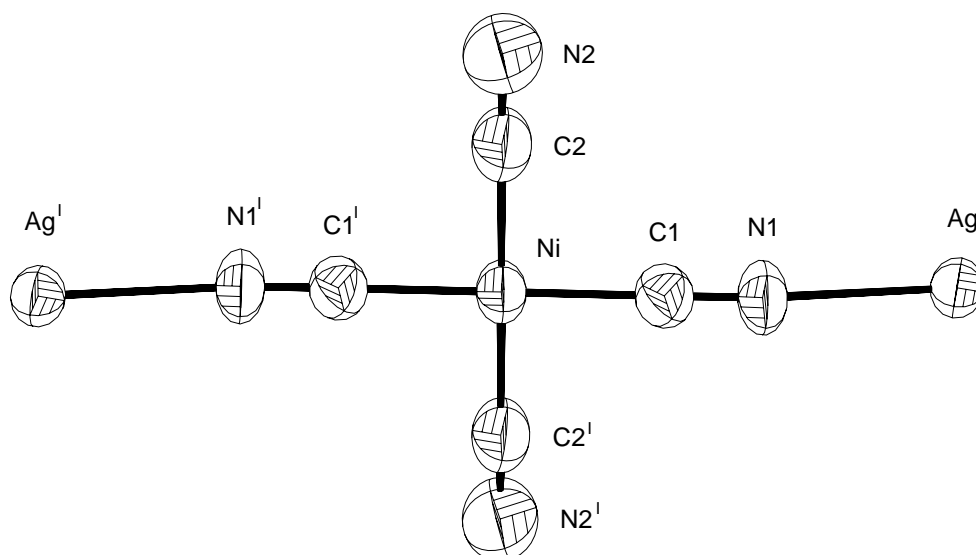


Abbildung 4: Das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Molekülfragment in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die nächste Umgebung durch Ag-Atome ist ebenfalls dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

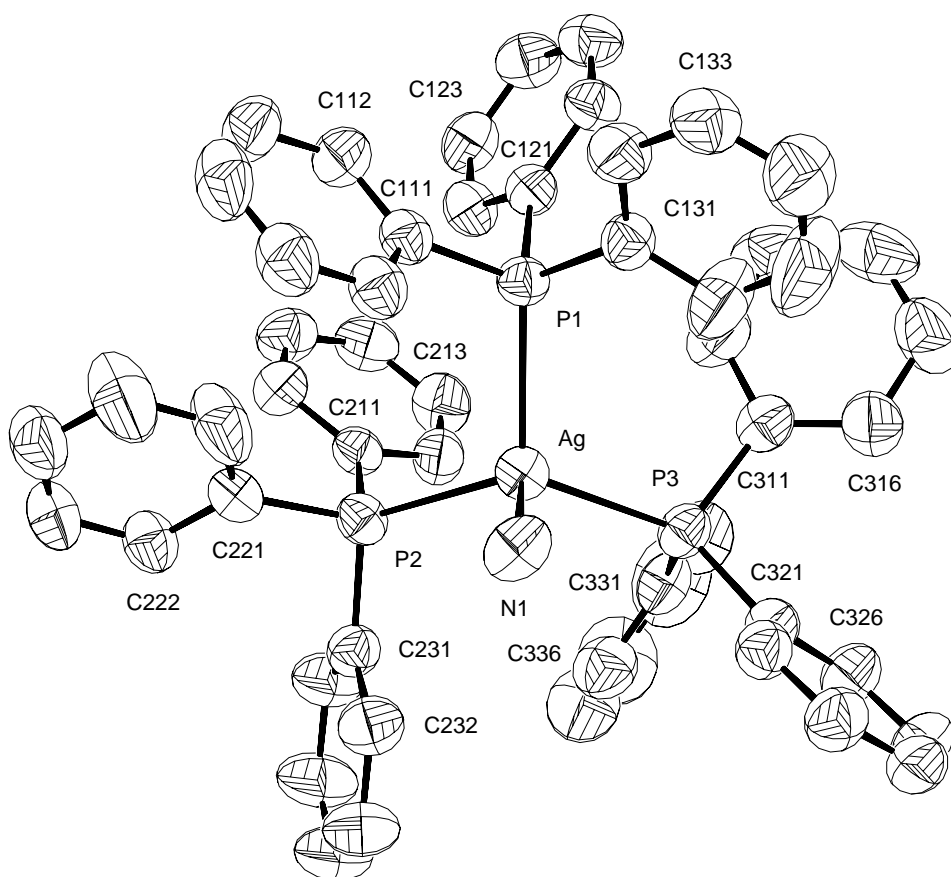


Abbildung 5: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Molekülfragment in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Zusätzlich ist seine nächste Umgebung durch N-Atome dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

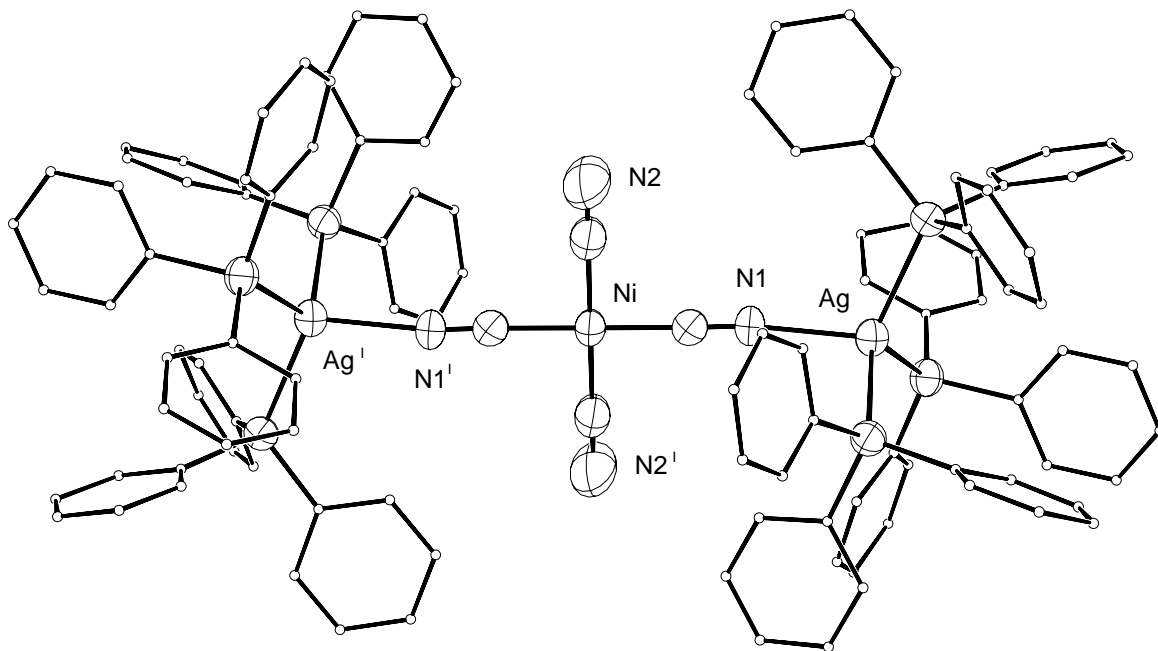


Abbildung 6: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Molekül. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe sind mit stark verkleinerten Radien dargestellt.

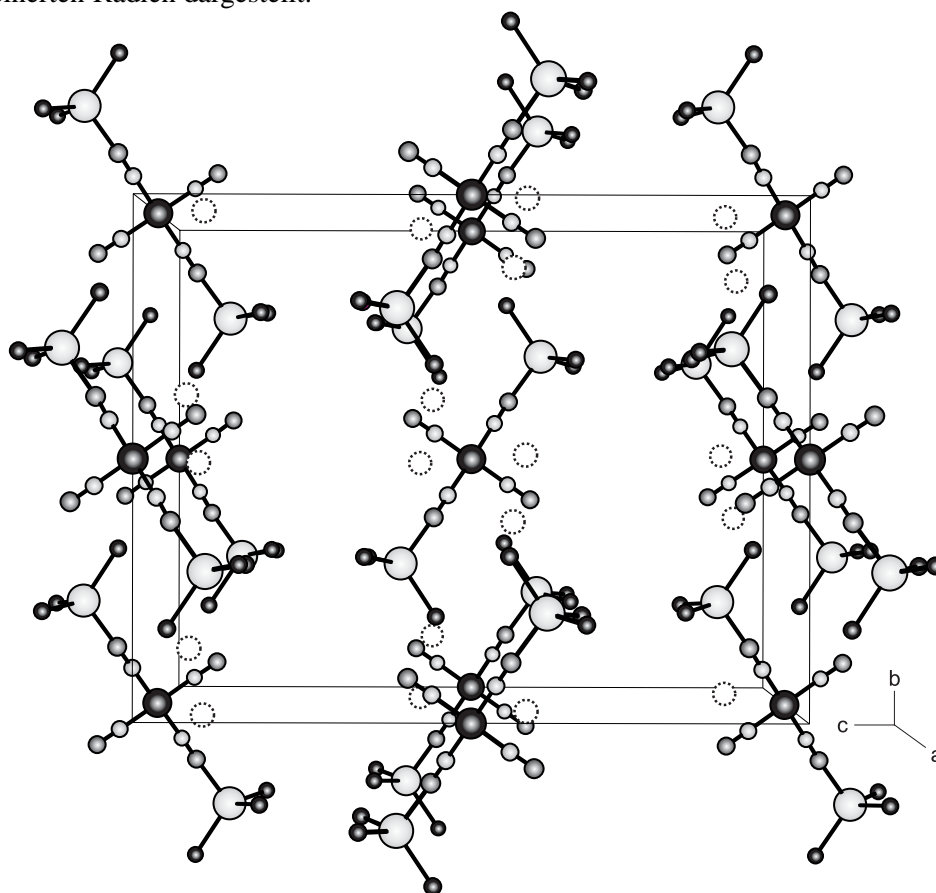


Abbildung 7: Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in einer perspektivischen Ansicht der Elementarzelle auf die $b - c$ -Ebene. Die Phenylkohlenstoffatome sind nicht in die graphische Darstellung übernommen.

Typs $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{X}$, wie $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{SCN} \cdot \text{CHCl}_3$ (254,3 – 259,7 pm) [68] oder $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$ (252,0 – 255,6 pm) [67] gefunden wird.

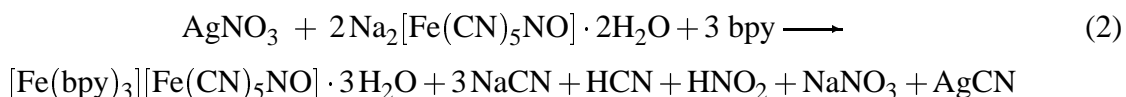
Je zwei $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Einheiten sind über kovalente Ag–N-Bindungen an eine $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Gruppe gebunden, woraus sich eine molekulare Anordnung ergibt, die in Abbildung 6 dargestellt ist. Die charakteristische Baueinheit dieser Verbindung ist eine diskrete dreikernige (Ag–Ni–Ag)-Einheit. Vergleichbare cyanoverbrückte Baueinheiten finden sich z.B. in den Strukturen von $[\text{FeNd}_2(\text{CN})_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ [47], in der eine dreikernige (Nd–Fe–Nd)-Einheit, oder $[(\text{Cu}(\text{edma}))_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [56], in der eine vierkernige (Cu_3 –Cr)-Einheit vorliegt. Unter den Verbindungen mit dem $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Teilchen ist die oben beschriebene Verbindung eine der wenigen molekularen, nicht ionisch vorliegenden Koordinationsverbindungen. Die Verbindung $(\text{NBut}_4)_2[\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]_2(\text{OH})_2$ stellt einen weiteren Vertreter dieses Typs dar [58]. Zwei- und dreidimensionale Koordinationsverbindungen mit $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ als Cyanometallatbaustein sind deutlich häufiger beschrieben. Als Beispiele seien die Verbindung $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [38] oder die große Gruppe der „Hofmann Chlatriate“, welche sich von der Verbindung $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [69] ableiten [66] [70], angeführt.

Abbildung 7 zeigt die Anordnung der $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Moleküle in der Elementarzelle. Die beiden Kristallwassermoleküle sind in der Elementarzelle angeordnet, daß sie keine Wechselwirkung zu den Stickstoffatomen des Komplexanions, wie in der Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.3) oder $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.4) ausbilden. Die nächsten Abstände der Sauerstoffatome zu C-Atomen der Phenylringe liegen bei 365,4 pm, der zu einem Stickstoffatom liegt bei 458,5 pm. Dieses macht sich auch in den hohen Werten für die äquivalenten Temperaturfaktoren der beiden Sauerstoffatome von 7,5 und 13,9 [10^4pm^2] bemerkbar.

2.3 Die Struktur von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

2.3.1 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Bei der Darstellung von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) entstand die Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als Nebenprodukt in etwa 5%-iger Ausbeute. Zu deren Synthese wurde AgNO_3 mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 2,2'-Bipyridyl in Anlehnung an Gleichung (2) unter hydrothermalen Bedingungen umgesetzt.



Hierzu wurden 100 mg (0,64 mmol) 2,2'-Bipyridyl, 109 mg (0,64 mmol) AgNO_3 und 95 mg (0,32 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in eine Glasampulle mit den Abmessungen $14 \text{ mm} \times 2,2 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle mit 2 ml H_2O befüllt. Diese wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde in einem senkrecht stehenden Röhrenofen acht Tage bei ca. 130°C erhitzt und mit einer Abkühlrate von etwa $20^\circ\text{C}/\text{d}$ abgekühlt. Während dieser Zeit kristallisierten in der Ampulle neben gelblich-roten Stäbchen von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) dunkelrote quaderförmige Kristalle von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in geringer Ausbeute.

2.3.2 Strukturbestimmung von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Da ausgeschlossen werden konnte, daß die entstandene Verbindung luftempfindlich war, jedoch durchaus Kristallwasser enthalten konnte, wurde die Präparation der Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) beschrieben durchgeführt. Durch Weissenbergaufnahmen wurde die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessung $0,14 \text{ mm} \times 0,18 \text{ mm} \times 0,26 \text{ mm}$. Filmaufnahmen ergaben keine höhere Lauegruppe als $\bar{1}$. Es wurden keine systematischen Auslöschungen beobachtet. Von den möglichen Raumgruppen $P1$ oder $P\bar{1}$ wurde die Letztere durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Ein Ansatz zur Strukturlösung konnte mit den Direkten Methoden, mit Hilfe des Programmes SHELXS 86 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der beiden Schweratome und einiger N- und C-Atome zu entnehmen. Das Strukturmodell wurde anschließend jeweils über Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit dem Programm SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde mit Hilfe des Programmes HABITUS einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Alle Atome bis auf die Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome der Bipyridylringe wurden ohne Restriktionen in bezug auf Geometrie und Temperaturfaktor in der

Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Von den drei Sauerstoffatomen der Kristallwassermoleküle wurden zwei aufgrund einer Fehlordnung auf je zwei verschiedene Lagen mit anisotropen Temperaturfaktoren derart verfeinert, daß die Summe der entsprechenden Besetzungsfaktoren jeweils eins ergab. Von den Wasserstoffatomen der Kristallwassermoleküle konnten nur diejenigen aus der Differenzfouriersynthese entnommen werden, die an das Sauerstoffatom gebunden waren, welches nicht fehlgeordnet vorlag. Die restlichen Wasserstoffatome konnten nicht sicher verfeinert werden und wurden daher nicht weiter in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Tabelle 5 enthält die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung.

Tabelle 5: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{N}_{12}\text{O}_4$
Gitterkonstanten	$a = 1076,7(2) \text{ pm}$ $\alpha = 80,00(2)^\circ$ $b = 1329,7(2) \text{ pm}$ $\beta = 82,30(2)^\circ$ $c = 1370,5(2) \text{ pm}$ $\gamma = 87,82(2)^\circ$
Zellvolumen	$1839,1(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$1,427 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$5,0^\circ \leq 2\theta \leq 56,10^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	16489
davon systematisch ausgelöscht	0
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(\text{int})}$	8081; 3,83%
Zahl der verfeinerten Parameter	602
Verhältnis Reflexe : Parameter	13,4
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8,4 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 12 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 10,07\%$ $R(F) = 5,70\%$ für alle Reflexe $R(F) = 3,77\%$ für 5994 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+0,36 / -0,24

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R_1(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0523 * P)^2 + 0 * P)^{-1}; \quad P = (\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} * F_c^2)$$

Tabelle 6: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Fe2 – C1	194,4(2)	Fe1 – N21	197,7(2)	C35 – C36	147,5(4)
Fe2 – C2	193,0(2)	Fe1 – N11	198,2(2)	O1 – H1O1	78(3)
Fe2 – C3	194,1(3)	N11 – C11	134,9(3)	O1 – H2O1	101,7(5)
Fe2 – C4	194,5(3)	N11 – C15	135,5(3)	O1 – N1	286,8(4)
Fe2 – C5	194,3(3)	N12 – C110	134,3(3)	O1 – N2	288,5(4)
Fe2 – N1A	164,8(2)	N12 – C16	135,5(3)	O2A – N3	280(3)
C1 – N1	113,9(3)	N21 – C21	133,7(3)	O2A – N4	300(2)
C2 – N2	114,9(3)	N21 – C25	136,7(3)	O2B – N3	298(2)
C3 – N3	114,6(4)	N22 – C210	133,8(3)	O2B – N4	290(3)
C4 – N4	113,6(4)	N22 – C26	135,9(3)	O3A – N5	297(2)
C5 – N5	114,8(4)	N31 – C35	135,4(3)	O3B – N5	292(1)
N1A – O1A	113,8(3)	N31 – C31	135,3(3)	C – C (Dipyridyl)	
Fe1 – N31	196,4(2)	N32 – C310	135,2(3)		136,5(4)–139,1(3) pm
Fe1 – N32	197,2(2)	N32 – C36	135,5(3)	C – H (Dipyridyl)	
Fe1 – N12	197,6(2)	C15 – C16	147,0(3)		84(4)–106(4) pm
Fe1 – N22	197,7(2)	C25 – C26	145,8(3)		

Tabelle 7: Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
C1 – Fe2 – N1A	178,9(2)	N11 – Fe1 – N31	174,82(7)	Fe1 – N22 – C210	127,7(2)
C1 – Fe2 – C2	84,0(1)	N11 – Fe1 – N32	94,88(8)	Fe1 – N22 – C26	114,4(2)
C1 – Fe2 – C3	86,4(2)	N11 – Fe1 – N12	81,32(8)	Fe1 – N31 – C35	115,4(2)
C1 – Fe2 – C4	86,0(2)	N11 – Fe1 – N22	92,95(7)	Fe1 – N31 – C31	126,9(2)
C1 – Fe2 – C5	83,5(2)	N11 – Fe1 – N21	88,28(8)	Fe1 – N32 – C310	127,5(2)
C2 – Fe2 – N1A	95,1(2)	N12 – Fe1 – N31	94,99(8)	Fe1 – N32 – C36	114,9(2)
C3 – Fe2 – N1A	92,9(2)	N12 – Fe1 – N32	91,99(8)	C15 – N11 – C11	117,8(2)
C3 – Fe2 – C2	89,7(2)	N21 – Fe1 – N31	95,63(8)	C16 – N12 – C110	117,8(2)
C4 – Fe2 – N1A	94,7(2)	N21 – Fe1 – N32	173,60(8)	C25 – N21 – C21	117,5(2)
C4 – Fe2 – C2	88,6(2)	N21 – Fe1 – N12	94,00(8)	C26 – N22 – C210	117,7(2)
C4 – Fe2 – C3	172,4(2)	N21 – Fe1 – N22	81,17(8)	C31 – N31 – C35	117,7(3)
C5 – Fe2 – N1A	97,4(2)	N22 – Fe1 – N31	91,01(7)	C36 – N32 – C310	117,6(3)
C5 – Fe2 – C2	167,4(2)	N22 – Fe1 – N32	93,09(8)	N3 – O2B – N4	110,1(5)
C5 – Fe2 – C3	91,0(2)	N22 – Fe1 – N12	172,66(7)	C – C – N (Dipyridyl)	
C5 – Fe2 – C4	89,0(2)	N31 – Fe1 – N32	81,56(8)	113(2) – 123,4(3)°	
Fe2 – C1 – N1	179,9(2)	N3 – O2A – N4	112,1(9)	C – C – C (Dipyridyl)	
Fe2 – C2 – N2	177,8(3)	Fe1 – N11 – C11	127,1(2)	118,6(3) – 124,8(3)°	
Fe2 – C3 – N3	177,6(3)	Fe1 – N11 – C15	115,1(2)	C – C – H (Dipyridyl)	
N1 – O1 – N2	106,3(2)	Fe1 – N12 – C110	127,0(2)	114(3) – 127(3)°	
Fe2 – C4 – N4	177,5(3)	Fe1 – N12 – C16	115,2(2)	H – C – N (Dipyridyl)	
Fe2 – C5 – N5	177,2(3)	Fe1 – N21 – C21	128,1(2)	113(2) – 117(2)°	
Fe2 – N1A – O1A	178,4(3)	Fe1 – N21 – C25	114,3(2)		

2.3.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

In der Struktur von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ liegen isolierte oktaedrische $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Kationen neben über Wasserstoffbrückenbindungen, ausgehend von Kristallwassermolekülen, verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Anionen vor. Das $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kation ist in Abbildung 8 dargestellt. Das Zentralatom Fe1 ist verzerrt oktaedrisch von den N-Atomen dreier Bipyridylliganden umgeben. Die Fe–N-Abstände betragen 196,4 – 198,2 pm, im Mittel liegen sie bei 197,4 pm. Diese Werte sind im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [71], wo die mittleren Abstände bei 195,6 pm liegen, merklich länger. Die Winkel um Fe1 bewegen sich im Bereich von $172,66 - 174,82^\circ$ bzw. von $81,17 - 95,63^\circ$. Die deutlichen Abweichungen von 90° lassen sich durch die sterischen Restriktionen des Bipyridylliganden erklären. Die mittleren Abstände zwischen den beiden Stickstoffatomen eines Liganden betragen 257,4 pm. Dieser Abstand läßt wegen seiner Kürze keine 90° -Winkel zwischen den jeweiligen N-Atomen eines Liganden und dem Fe-Atom zu. Dementsprechend liegen die Winkel $\text{Nx1} - \text{Fe} - \text{Nx2}$ alle im Bereich von $81,17 - 81,56^\circ$. Die einzelnen Bipyridylliganden sind alle nahezu planar, die Abweichung von einer Ausgleichsebene durch die einzelnen Liganden beträgt maximal 12 pm. Die mittleren Bindungsabstände betragen 135,1 pm für die C–N-Bindungen, 138,3 pm für die C–C-Bindungen in den beiden Bipyridylringen und 146,8 pm für die Bindungen zwischen den beiden Ringen. Diese Werte entsprechen denen in $[(\text{bpyH})\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{ClO}_4$ [72]. Ebenso liegen die C–H-Abstände mit 84 – 106 pm im erwarteten Bereich. Die Winkel innerhalb der Bipyridylliganden bewegen sich mit $113 - 124,8^\circ$ (Tabelle 6) in dem Bereich, der auch für andere Verbindungen, wie $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) oder $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2$ (Kap. 4.3) gefunden wird. Die mittleren Werte des äquivalenten Temperaturfaktors für die C-Atome der drei Bipyridylringe unterscheiden sich merklich. Für die Ringe Nr. 1 und Nr. 2 liegen sie bei 3,88 und 3,86 [10^4pm^2], wohingegen für den Ring Nr. 3 mit 4,56 [10^4pm^2] ein ca. 0,7 [10^4pm^2] größerer Wert zu berechnet worden ist. Ebenso liegen die Werte für die beiden N-Atome über denen der anderen beiden Ringe.

Im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Anion, welches in Abbildung 9 dargestellt ist, wird Fe2 oktaedrisch von jeweils fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben. Die Fe–C-Bindungslängen liegen im Bereich von 193,0 – 194,5 pm sehr dicht zusammen. Ebenso streuen die Werte der C–N-Bindungslängen mit 113,6 – 114,9 pm wenig um den jeweiligen Mittelwert. Der Fe–N-Abstand in der Nitrosylgruppe liegt bei 164,8 pm, der N–O-Abstand bei 113,8 pm. Die Winkel um Fe(2) bewegen sich im Bereich von $167,4 - 178,9^\circ$ bzw. $83,5 - 95,1^\circ$. Die Winkel Fe–C(N)–N(O) der Cyanid- bzw. Nitrosylgruppe liegen mit $177,2 - 179,9^\circ$ dicht an der erwarteten Linearität. Die genannten Werte sind vergleichbar mit denen von anderen Nitroprussidverbindungen, wie $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [20]. Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Anion hat die für Nitroprussidteilchen typische „Regenschirmform“. Fe2 ist ca. 21 pm aus der Ebene der vier äquatorialen Cyanidliganden zu N1A hin verschoben, ein Wert, der sich auch in anderen Nitroprussidverbindungen zeigt. Als

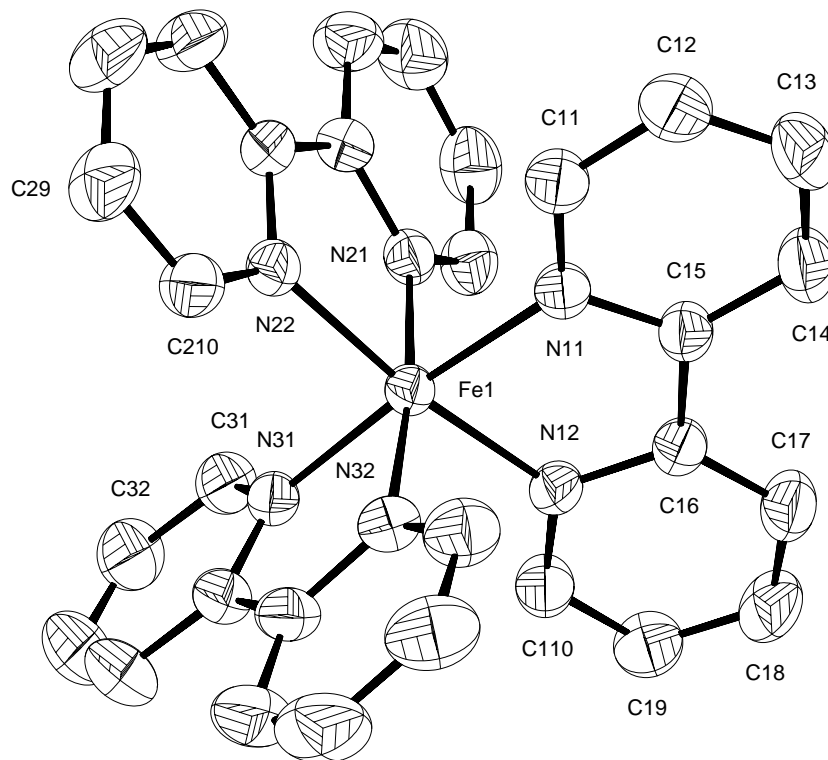


Abbildung 8: Das $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kation in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

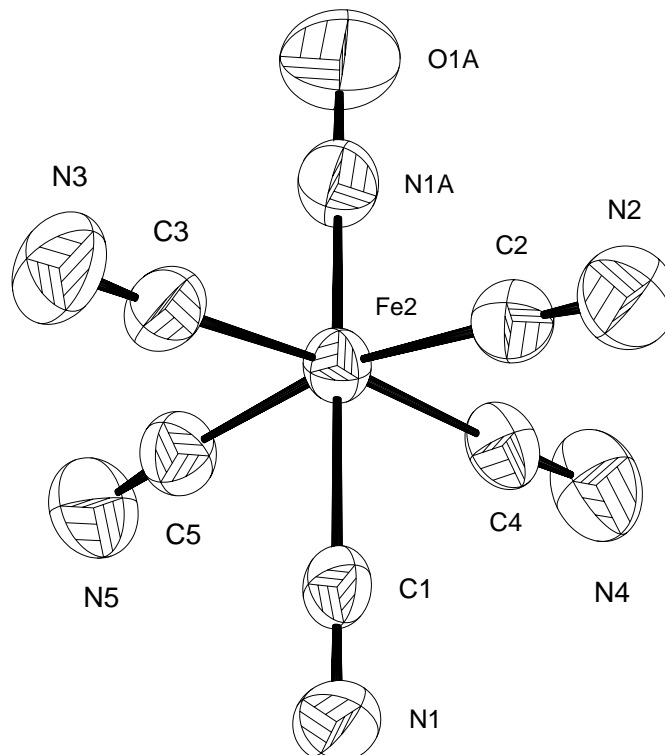


Abbildung 9: Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Anion in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Folge der Auslenkung sind die Winkel C–Fe–N mit Werten von 92,9 – 97,4° merklich größer als diejenigen, die zum zur NO-Gruppe trans-ständigen C-Atom C1 mit Werten von 83,5 – 86,4° bestimmt worden sind. Dies ist eine Folge des Trans-Effektes, der von der Fe–N-Bindung ausgeht. Bedingt durch deren partiellen Doppelbindungscharakter, der durch die Rückbindung des Zentralteilchens auf die Liganden erklärt werden kann, wird besonders die N–O-Bindung verkürzt, wohingegen die dazu transständige Bindung, in diesem Fall die Fe–C1-Bindung leicht verlängert wird. Dies sollte sich in einer merklichen Separierung der Bindungslängen der Fe–C-Bindungen zeigen. Diese Separierung ist aber in dieser Verbindung, wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, nicht zu beobachten. Die trans-ständigen C–Fe–N(C)-Winkel liegen im Bereich von 167,4 – 178,9°, wobei hier der Winkel C–Fe–N derjenige ist, den am nächsten bei 180° liegt, wohingegen die beiden anderen Winkel mit 167,4 und 172,4° merklich von der linearen Koordination abweichen. Ähnliche Beobachtungen können auch bei den Verbindungen $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) oder $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) gemacht werden. Die Winkel [Fe–C(N)–N(O)] (Tabelle 7) bewegen sich im Bereich von 177,2 – 179,9°.

In der Elementarzelle der Verbindung liegen je zwei Anionen und Kationen vor. Zusätzlich sind noch zum Teil fehlgeordnete Kristallwassermoleküle vorhanden. Deren O-Atome bilden über Wasserstoffbrückenbindungen Kontakte zu den N-Atomen des Nitroprussidanions aus. Aus Tabelle 6 ist zu entnehmen, daß diese im Bereich von 280 – 300 pm liegen und somit deutlich kleiner sind als die Summe der Ionenradien, welche bei 311 pm liegen. Aus Abbildung 10 ist ersichtlich, daß die jeweils durch N1 und N2 gebildeten Kanten des $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeders von O1 zu einem Dimer verknüpft werden. Es entsteht ein zehngliedriger aus Fe2, C1, N1, O1, N2 und C2 und den jeweils symmetrieäquivalenten Atomen gebildeter Ring. Diese Baueinheit ist charakteristisch für die Verknüpfung von Nitroprussid- bzw. anderen als oktaedrische koordinierte Komplexverbindungen vorliegende Cyanometallate mittels Sauerstoff- oder auch Silber- bzw. Kupferatome. Hierbei muß aber einschränkend angemerkt werden, daß es sich bei den Verknüpfungen durch Metallatome um kovalente Bindungen zu den Stickstoffatomen handelt, wohingegen in der vorliegenden Verbindung mehr oder weniger starke Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Insofern lassen sich die vorliegende Struktur und die der anderen in dieser Arbeit behandelten Verbindungen nur formell vergleichen. Transständig zu den verknüpfenden Cyanidgruppen liegen einerseits die Nitrosylgruppe gegenüber CN1, in der keine Bindung des N-Atoms zu anderen O-Atomen zu beobachten ist und CN5 gegenüber CN2. N5 bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu O3A/B, welches selbst aber keine weiteren Bindungen bildet und somit nicht verbrückend wirkt. Die „ $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2\text{O}_4$ -Dimere“ werden, ausgehend von N3 und N4, über O2A/B zu einer strickleiterähnlichen Doppelkette verknüpft. Ob ein N-Atom an den Verknüpfungen der Cyanidgruppen teilnimmt, macht sich auch in deren äquivalenten Temperaturfaktoren bemerkbar. So betragen die Werte von N1 und N2 mit 4,36 und 4,93 [10^4 pm^2] etwa 1,5 [10^4 pm^2] weniger als die von N3 (5,69 [10^4 pm^2]), N4 (5,81 [10^4 pm^2]) oder N5 (5,81 [10^4 pm^2]). Letzte-

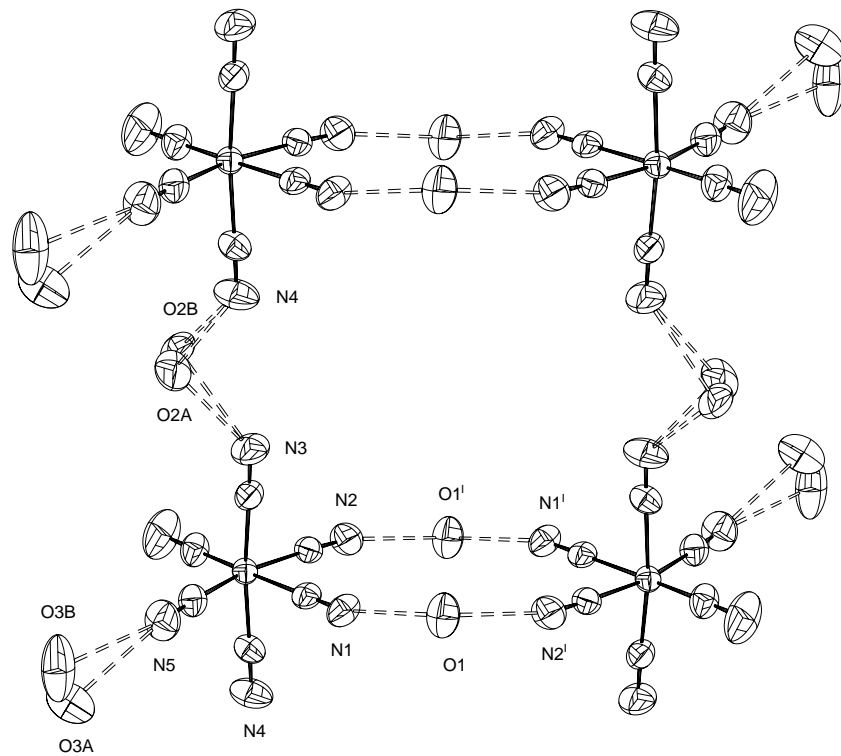


Abbildung 10: Die Verküpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten durch die Kristallwassermoleküle in der Struktur von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Symmetrieoperation I: $-x + 1, -y, -z$.

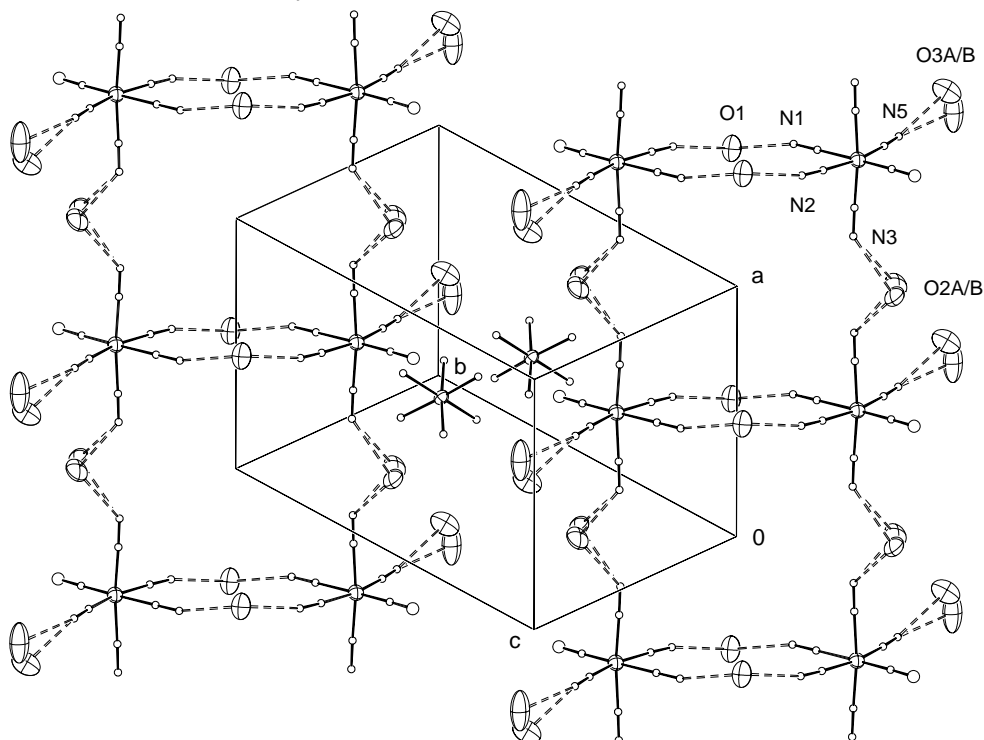


Abbildung 11: Ansicht der Elementarzelle von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die N- und C- Atome sind mit frei gewählten Radien gezeichnet. Von den Bipyridylliganden sind nur die N-Atome gezeichnet.

res bildet überhaupt keine Bindungen, die beiden davor sind bei der Verknüpfung der Dimere zur Doppelkette beteiligt und die beiden ersten sind Bestandteil des Dimerenpaares. Analog verhält es sich mit den O-Atomen. Für O3A/B, welches keine verbrückenden Bindungen bildet, ist zusammen mit O2A/B ein größerer äquivalenter Temperaturfaktor als für O1 bestimmt worden. In den Hohlräumen der Doppelketten befinden sich die $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kationen, so daß sich eine der Abbildung 11 entsprechende Anordnung innerhalb der Elementarzelle ergibt. Die Doppelstränge verlaufen in etwa entlang $[11\bar{1}]$. Die $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kationen sind in den Hohlräumen zwischen den Strängen lokalisiert.

2.3.4 Vergleich der Strukturen von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Dieselbe Verbindung mit vier Kristallwassermolekülen wurde bereits von E.E. CASTELLANO et al. beschrieben [71]. Zum Vergleich sind in Tabelle 8 ausgewählte Abstände und Winkel der beiden Verbindungen aufgeführt.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist sind die Unterschiede in den entsprechenden Abständen und Winkeln nur minimal. Die einzigen Unterschiede sind in den O–O-Abständen zu finden. In der Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ hat nur O1 einen näheren Abstand von 274 pm zu O3A/B. Alle anderen Abstände liegen jenseits von 480 pm. Desgleichen beträgt in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ der kürzeste Abstand vom O-Atom der Nitrosylgruppe zu N-Atomen 355 pm, wohingegen der Nächste in der Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bei 293,5 pm liegt. Das charakteristische Motiv in Bezug auf die Anordnung der O-Atome in der Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist eine Kette aus vier O-Atomen im Abstand von jeweils 286 bis 296 pm. Abbildung 12 zeigt die Art der Verknüpfung der Nitroprussideinheiten. Dort sind ebenfalls je zwei Einheiten zu einem Dimer verknüpft, mit dem Unterschied, daß hier die Verknüpfung über das O-Atom der N–O-Gruppe gebildet wird. Die aus vier Sauerstoffato-

Tabelle 8: Vergleich von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (A) und $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (B) in Bezug auf Winkel und Abstände.

	A	B		A	B
Fe(1)—N ^{a)}	196,4 – 198,2 pm	194,7 – 196,4 pm	N—Fe(1)—N ^{a)}	172,66 – 174,82°	173,7 – 176,5°
Fe(2)—N ^{b)}	164,8 pm	165,0 pm		81,17 – 95,63°	81,6 – 95,8°
Fe(2)—C ^{b)}	193,0 – 194,5 pm	192,0 – 195,6 pm	C—Fe(2)—C ^{b)}	167,4 – 178,9°	167,9 – 175,9°
N—O	113,8 pm	114 pm		83,5 – 94,7°	83,0 – 96,0°
O—O ^{c)}	274 pm	286 – 296 pm	Fe(2)—C—N ^{b)}	177,2 – 179,9°	175,0 – 179,5°
			Fe(2)—N—O ^{b)}	178,4°	173,4°

a) Kation

b) Anion

c) Kristallwasser

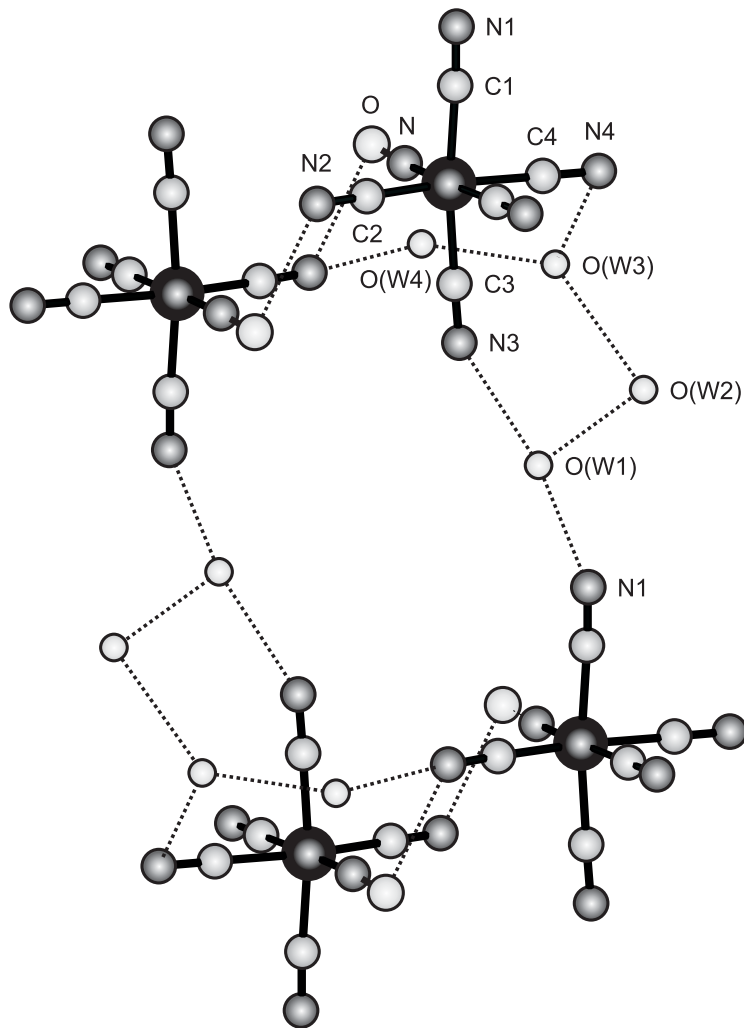


Abbildung 12: Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [71]. Alle Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

men (OW1) – (OW4) bestehende O-Kette verbrückt über O(1W) je ein Dimerenpaar, so daß sich wie in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ eine Doppelkette bildet, die aber deutlich gewellt ist. Zusätzlich wird über OW4 und OW3 das N-Atom, welches schon vom O-Atom der Nitrosylgruppe koordiniert wird mit N4 verknüpft, so daß sich wie in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ eine doppelte Verknüpfung der Nitroprussideinheiten, hier aber in einer anderen Art und Weise ausgeführt ergibt.

2.4 Die Struktur von $\text{cis-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

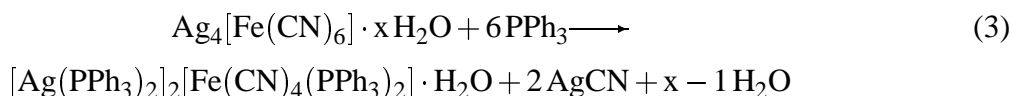
2.4.1 Darstellung von $\text{cis-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung $\text{cis-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte bei der Umsetzung von $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit PPh_3 dargestellt werden. Ausgangspunkt für die Durchführung dieser Reaktion war die Beobachtung, daß naßchemische Umsetzungen von AgNO_3 , PPh_3 und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bzw. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nicht zur Synthese der gewünschten Verbindungen führten. Wurde AgNO_3 und PPh_3 gelöst in Dichlormethan und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oder $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gelöst in H_2O unter Rühren des entstandenen Zweiphasengemisches umgesetzt, so waren mehrere Beobachtungen zu machen. War das molare Verhältnis $\text{AgNO}_3 : \text{PPh}_3$ soweit unterschritten, daß das Verhältnis kleiner als 1 : 3 war, als Folge davon ein $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ - oder ein $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Teilchen vorlag, so war sofort nach Zusammengeben der beiden Komponenten die Ausscheidung eines weißen Niederschlages bei Umsetzung mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bzw. roten Niederschlages bei Umsetzung mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zu beobachten. Dieser war unlöslich in jedem zur Verfügung stehenden Lösungsmittel, wie chlorierten Kohlenwasserstoffen, Acetonitril, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Ebenso war das Auftreten eines Niederschlages festzustellen, wenn die oben genannten Ausgangsstoffe in einem Lösungsmittelgemisch umgesetzt wurden, in dem die beiden Lösungsmittel eine gute Mischbarkeit untereinander besaßen, wie z.B. Wasser und Acetonitril oder Wasser und Tetrahydrofuran. Diese Beobachtung, daß bei der Reaktion von Cyanometallaten und Metallverbindungen oft pulverförmige schlecht kristallisierende Produkte entstehen, die sich nicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösen, deckt sich mit den Erfahrungen, die bei ähnlichen Reaktionen ebenfalls festgestellt worden sind [73] [41]. Nur wenn das Verhältnis $\text{AgNO}_3 : \text{PPh}_3 \geq 3$ war, konnte kein Niederschlag bei der Reaktion der obigen Edukte im Zweiphasengemisch $\text{CHCl}_3 : \text{H}_2\text{O}$ festgestellt werden. Bei der Umsetzung mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entstand aber nicht das erwartete Produkt, sondern die Verbindung $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6) wurde synthetisiert. Bei der Umsetzung von AgNO_3 , PPh_3 und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ im molaren Verhältnis 3 : 9 : 1 wurde die Verbindung $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hergestellt, deren Kristalle bedingt durch die Reaktionsführung wahrscheinlich Lösungsmiteleinschlüsse von Chloroform enthielten und somit die Präparation stark erschwert war. Außerdem lag der zur Messung bestimmte Kristall als Inversionszwilling mit sehr schlechter Kristallqualität vor, wie sich bei der nachfolgenden Strukturbestimmung herausstellte.

Eine alternative Möglichkeit zur Reaktionsführung bot sich in der Umsetzung der entsprechenden Silberhexacyanoferrate oder -niccolate mit PPh_3 . Die Umsetzung von PPh_3 mit leicht darzustellenden Verbindungen der Münzmetalle, wie z. B. mit CuCl , AgNO_3 oder HAuCl_4 ist eine seit langen bekannte und bewährte Methode, um die entsprechenden Münzmetalltriphenylphosphan-Verbindungen herzustellen. Zuerst wurde versucht, die jeweiligen Edukte naßchemisch miteinander umzusetzen. Hierzu wurde jeweils eine Suspension von $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oder

$\text{Ag}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ und PPh_3 (Mengenverhältnis 1 : 6 ($\text{Ag}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$) bis 1 : 12 ($\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)) in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Acetonitril, Tetrahydrofuran oder Dichlormethan, als auch in verschiedenen Gemischen der genannten Lösungsmittel gerührt. Nach etwa einem Tag wurde vom Ungelösten abfiltriert und die klare Lösung mit Diethylether oder n-Hexan überschichtet. Bei der Umsetzung von $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit PPh_3 entstanden auf diese Weise dünne, grünlich gelbe, mechanisch sehr instabile Kristallnadeln, die stark sternförmig verwachsen waren. Die Umsetzung mit $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ergab farblose stäbchenförmige Kristalle, die mit einer Schicht einer braunen Substanz überzogen waren. Aufgrund ihrer Farbe wurde auf eine nähere Untersuchung der Kristalle verzichtet, da bei dieser Umsetzung ein farbiges Produkt erwartet wurde. Durch Umsetzungen mit $\text{Ag}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ waren keine neuen Verbindungen zu synthetisieren. Da diese Versuche ergaben, daß auf naßchemischen Wege keine erfolgreiche Synthese der Verbindungen möglich war, wurde eine solvothermale Reaktionsführung gewählt. Hierzu wurden die entsprechenden Silberverbindungen mit PPh_3 in einer Glasampulle mit Methanol als Lösungsmittel umgesetzt. Methanol wurde aufgrund seiner guten Eigenschaften als Reaktions- und Kristallisationsmedium bei solvothermalen Reaktionen und wegen seiner geringen Neigung zur Cokristallisation mit eventuell entstehenden Verbindungen gewählt [74].

Zur Darstellung von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit PPh_3 unter solvothermalen Bedingungen in Anlehnung an Gleichung 3 umgesetzt



Hierzu wurden 100 mg (0,15 mmol) $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und 490 mg (1,86 mmol) PPh_3 in eine Glasampulle mit den Abmessungen 14 mm × 2,2 mm × 100 mm gegeben. Anschließend wurde die Ampulle mit 0,5 ml Ethanol befüllt und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde in einem waagrecht liegenden Röhrenofen zwei Tage bei 65°C und dann noch 9 Tage bei 75°C zur Reaktion gebracht und anschließend mit einer Abkühlrate von 5°C/d auf Raumtemperatur abgekühlt. Schon nach den ersten beiden Tagen kristallisierten in der Ampulle, neben einem blauen Feststoff und nicht umgesetzten PPh_3 , zitronengelbe Stäbchen von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nach Beendigung der Reaktionszeit betrug die Ausbeute an gelben Kristallen etwa 10 %.

2.4.2 Strukturbestimmung von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Präparation der Kristalle wurde wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für solvothermal gewonnene Produkte beschrieben durchgeführt. Weissenbergaufnahmen dienten zur Feststellung der Qualität der jeweiligen Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren

Abmessungen $0,2\text{ mm} \times 0,08\text{ mm} \times 0,24\text{ mm}$. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie. Die Auslöschungsbedingungen hkl nur vorhanden für $h + k = 2n$, $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ und $h = 2n$ führten zu den Raumgruppen Cc oder $C2/c$. Die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ wurde durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Ein Lösungsansatz konnte mittels Patterson-Synthesen mit Hilfe des Programmes SHELXS 86 gewonnen werden. Diesem waren die Lagen der beiden Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Der Lösungsansatz wurde jeweils über Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit dem Programm SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde mit Hilfe des Programmes HABITUS einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C – H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr äquivalenter Temperaturfaktor wurde als das 1,2-fache des Temperaturfaktors des jeweiligen C-Atoms festgesetzt. Die Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls konnten nicht aus der Differenzfouriersynthese entnommen werden und blieben somit unberücksichtigt. In Tabelle 9 sind die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung zusammengefaßt.

Tabelle 9: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $\text{cis-[Ag(PPh}_3)_2]_2[\text{Fe(CN)}_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{112}\text{H}_{92}\text{Ag}_2\text{FeN}_4\text{OP}_6$
Gitterkonstanten	$a = 2265,3(1) \text{ pm}$ $b = 1572,25(7) \text{ pm}$ $\beta = 92,655(5)^\circ$ $c = 2924,9(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$10439,6(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1,271 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4,1^\circ \leq 2\theta \leq 48,2^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	30701
davon systematisch ausgelöscht	654
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	8210; 6,37%
Zahl der verfeinerten Parameter	619
Verhältnis Reflexe : Parameter	13,3
Absorptionskoeffizient	$\mu = 6,5 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 8 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 14,34\%$ $R(F) = 8,17\%$ für alle Reflexe $R(F) = 5,03\%$ für 5580 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1,28 / -0,46

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R_1(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0848 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 10: Ausgewählte Abstände [pm] in $\text{cis-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag – N2	219,1(4)	C2 – N2	115,0(6)	P3 – C311	183,6(5)
Ag – P1	244,8(2)	P1 – C111	181,8(7)	P3 – C321	184,0(6)
Ag – P2	247,1(2)	P1 – C121	182,6(8)	P3 – C331	185,4(5)
Fe – C2	190,3(5)	P1 – C131	180,4(7)	C – C (Phenylringe)	
Fe – C1	192,0(5)	P2 – C211	183,6(6)	128(2) pm – 145(3) pm	
Fe – P3	225,9(1)	P2 – C221	182,9(6)		
C1 – N1	115,8(7)	P2 – C231	183,6(6)		

Tabelle 11: Ausgewählte Winkel [°] in $\text{cis-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Symmetrieoperation I: $-x, y, -z + 1/2$

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
C2 ^I – Fe – C2	82,3(3)	P3 ^I – Fe – P3	170,60(8)	Ag – P1 – C121	111,7(3)
C1 ^I – Fe – C2	88,8(3)	Fe – C1 – N1	176,1(6)	Ag – P1 – C131	113,6(3)
C1 – Fe – C2	170,2(3)	Fe – C2 – N2	174,5(5)	Ag – P2 – C211	115,7(3)
C1 – Fe – C1 ^I	100,3(4)	Ag – N2 – C2	162,4(5)	Ag – P2 – C221	114,4(2)
P3 – Fe – C2	89,7(2)	P1 – Ag – N2	122,1(2)	Ag – P2 – C231	113,7(2)
P3 – Fe – C2 ^I	97,4(2)	P2 – Ag – N2	112,5(2)	Fe – P3 – C311	113,8(2)
P3 – Fe – C1 ^I	86,7(2)	P2 – Ag – P1	125,41(5)	Fe – P3 – C321	118,3(2)
P3 – Fe – C1	87,3(2)	Ag – P1 – C111	117,8(2)	Fe – P3 – C331	117,6(2)
C – P – C (Phenylringe)		C – C – C (Phenylringe)		P – C – C (Phenylringe)	
99,7(3)° – 105,5(4)°		108(1)° – 127(2)°		115(1)° – 132,1(9)°	

2.4.3 Diskussion der Struktur von cis-[Ag(PPh₃)₂]₂[Fe(CN)₄(PPh₃)₂]·H₂O

In der Struktur von cis-[Ag(PPh₃)₂]₂[Fe(CN)₄(PPh₃)₂]·H₂O liegen molekulare [Ag(PPh₃)₂]₂-[Fe(CN)₄(PPh₃)₂]-Einheiten vor. Diese sind aus zwei [Ag(PPh₃)₂]- und einer [Fe(CN)₄(PPh₃)₂]-Einheit zusammengesetzt und über kovalente Ag–N-Bindungen verbunden. Ag bildet zwei Bindungen zu den P-Atomen der beiden PPh₃-Gruppen aus, deren Bindungslängen zu 244,8 und 247,1 pm bestimmt worden sind. Sie sind damit etwa 10 pm kürzer als die entsprechenden Bindungslängen in anderen Silbertriphenylphosphanverbindungen [68] [67]. Eine dritte kovalente Bindung bildet Ag zu N₂, die mit 219,1 pm etwa 15 pm unter den Werten liegt, die für kovalente Ag–N-Bindungen vergleichbarer Verbindungen, wie [Ag(PPh₃)₃]₂[Fe(CN)₅NO]·[(PPh₃)₃Ag(CN)Ag(PPh₃)₃]CN·CH₃CN (Kap. 2.7) oder [Ag(PPh₃)₃]₂[Ni(CN)₄]·2 H₂O (Kap. 2.2) beobachtet werden und somit im Spektrum der Ag–N-Bindungslängen am unteren Ende einzuordnen sind [41] [40]. Dies ist umso bemerkenswerter, da aufgrund der cis-ständigen Ag–N-Bindungen der [Ag(PPh₃)₂]-Einheiten an die [Fe(CN)₄(PPh₃)₂]-Gruppe und der daraus folgenden größeren sterischen Hinderung der Phenylgruppen, im Vergleich zu einer trans-Verknüpfung ein deutlich längerer Ag–N-Abstand von etwa 230 – 240 pm zu erwarten wäre. Ebenso sollten sich die Ag–P-Bindungen aufweiten, was ebenfalls nicht der Fall ist. Die Winkel um Ag weichen nur leicht vom entsprechenden Winkel für trigonal koordinierte Teilchen ab. Wie auch in anderen Verbindungen liegt der Winkel P–Ag–P mit 125,41° über den Werten die Ag mit den P- und den N-Atomen (112,5 und 122,1°) bildet. Bei den äquivalenten Temperaturfaktoren der Phosphoratome sind signifikante Unterschiede zu beobachten. So liegt der Wert für P1 mit 4,89 [10⁴ pm²] etwa 1 [10⁴ pm²] über dem Wert, der sich für P2 ergibt. Ebenso liegen die entsprechenden Werte für die Kohlenstoffatome der PPh₃-Gruppe Nr. 1 deutlich über den Werten, die für die zweite PPh₃-Gruppe ermittelt werden. Abbildung 13 zeigt die deutlich vergrößerten Schwingungsellipsoide des Ringes C12x. Der Phenylring C13x mußte aufgrund einer noch gravierenderen Lagefehlordnung auf zwei verschiedene Lagen verfeinert werden, da eine Verfeinerung ohne Berücksichtigung der Fehlordnung hier nicht möglich war. Die beiden Lagen sind zu jeweils 45,5% und 54,5% besetzt. Die beiden Phenylringlagen sind ausgehend von C131 etwa um 80° gegeneinander verdreht. Eine ähnliche Fehlordnung ist in den Phenylringen der PPh₃-Gruppe Nr. 2 nicht zu beobachten. Vor diesem Hintergrund sind auch die entsprechenden Winkel und Abstände innerhalb der Phenylringe zu bewerten. Die enorme Streuung der Abstandswerte als auch der C–C–C-Winkel rührt nur von der Fehlordnung her. Die Extremwerte für beide Parameter sind ausnahmslos den Phenylringen C12x und C13x zuzuordnen.

Im [Fe(CN)₄(PPh₃)₂]-Molekülfragment ist Fe stark verzerrt oktaedrisch von vier Cyanidgruppen und zwei PPh₃-Liganden umgeben. Aus Abbildung 14 ist ersichtlich, daß die vier Cyanidgruppen die äquatorialen Positionen eines Oktaeders und die zwei PPh₃-Gruppen trans-ständig zueinander die beiden axialen Positionen besetzen. Die Bindungslängen der Fe–C-Bindungen liegen im Bereich von 190,3 – 192,0 pm. Beides Werte, die sich auch in ähnlichen Verbindun-

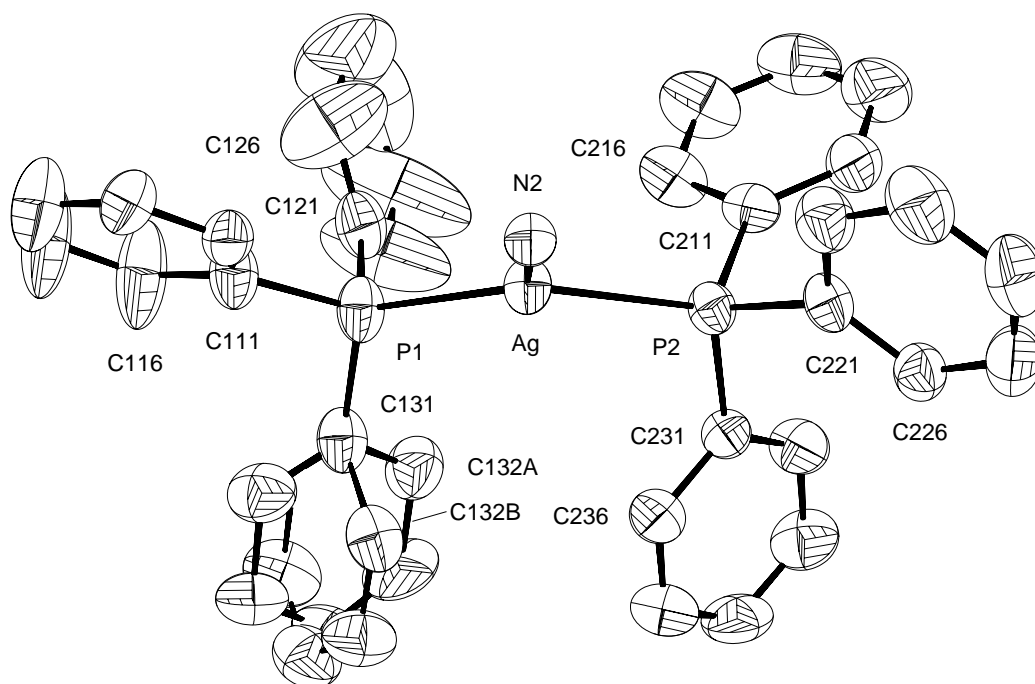


Abbildung 13: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment in $\text{cis-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zusätzlich ist seine nächste Umgebung durch N-Atome dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

gen wie $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ [75] finden. Ebenso liegen die C–N-Bindungslängen mit 115,0 – 115,8 pm in dem Bereich, der für C–N-Dreifachbindungen erwartet wird. Die Winkel um Fe weichen deutlich vom idealen Oktaederwinkel ab. So ist der Winkel C1–Fe–C2 zu 170° bestimmt worden. Dieser weicht ebenso wie der Winkel P3–Fe–P3^I mit $170,6^\circ$ deutlich von der Linearität ab. Abbildung 14 zeigt, daß die beiden axialen Fe–P-Bindungen in Richtung von CN(1) geneigt sind. Die Winkel C1–Fe–P3 und C1^I–Fe–P3 liegen demzufolge mit $86,7$ und $87,3^\circ$ unter 90° , wohingegen die Winkel zur entgegengesetzten Seite, zum Cyanidliganden CN2 und CN2^I, mit $89,7$ und $97,4^\circ$ gleich bis deutlich größer als 90° sind. Wie auch bei anderen Verbindungen beobachtet, bewegen sich die äquivalenten Temperaturfaktoren der Cyanidgruppe, die nicht an der Koordination beteiligt ist, etwa $1 [10^4 \text{pm}^2]$ über den Werten für die koordinierende Gruppe. Herauszustellen ist auch der Vergleich der beiden Winkel zwischen den jeweils durch die zweizählige Drehachse erzeugten Cyanidgruppen. Der Winkel C1–Fe–C1^I liegt mit $100,3^\circ$ deutlich über den Werten die für andere Verbindungen gefunden werden (max. $92,5^\circ$ in $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ [76]; max. $96,6^\circ$ in $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3)). Andererseits liegt der Winkel C2^I–Fe–C2 mit $82,3^\circ$ im Vergleich zu [76] (min. $80,4^\circ$) oder $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (min. $83,5^\circ$ (Kap. 2.7)) im unteren Bereich der auftretenden Winkel. Unter den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen findet sich hier jeweils der kleinste als auch der größte C–Fe–C-Winkel innerhalb eines $[\text{FeL}_6]$ -Komplexes (L = NO, PPh₃, CN). Im Anbetracht der Tatsache, daß über CN2 die $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten koordiniert sind, wäre im

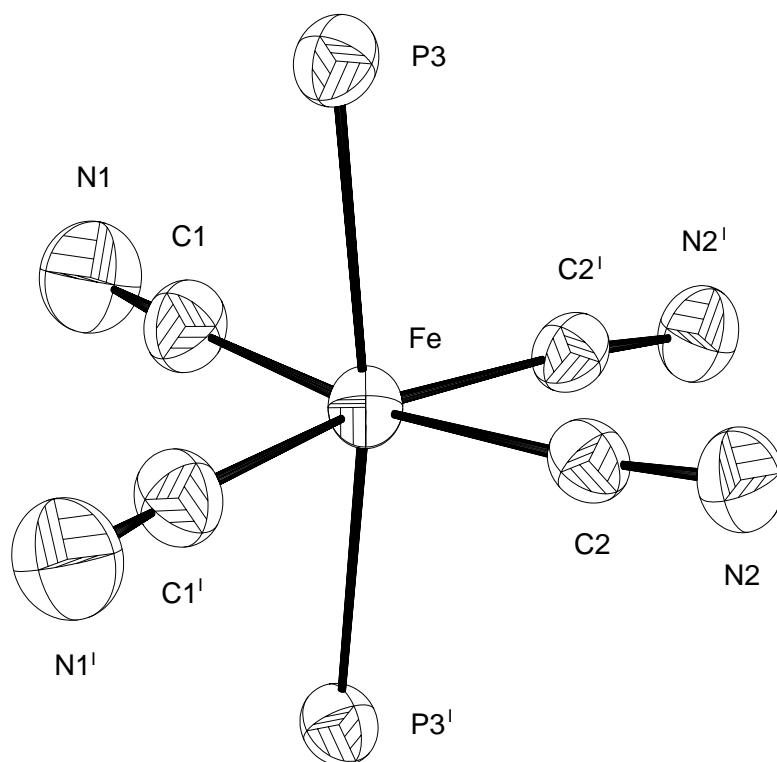


Abbildung 14: Die nächste Umgebung um Fe in $\text{cis-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die C-Atome der PPh_3 -Gruppe wurden zur besseren Übersicht nicht in die graphische Darstellung übernommen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Symmetrieoperation I: $-x, y, -z + 1/2$

Hinblick auf die sterische Hinderung der PPh_3 -Gruppen eine genau umgekehrte Verteilung der Winkel zu erwarten. Die $\text{Fe}-\text{P}$ -Bindungslänge liegt bei 225,9 pm und ist mit Verbindungen wie $\text{Fe}(\text{CO})\text{NO}_2(\text{PPh}_3)$ [77] oder $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ [78] vergleichbar. Der entsprechende äquivalente Temperaturfaktor des P-Atoms ist mit $3,12 [10^4 \text{ pm}^2]$ im Vergleich zu den anderen beiden PPh_3 -Gruppen am kleinsten. In der $\text{Fe}-\text{PPh}_3$ -Gruppierung, welche in Abbildung 15 dargestellt ist, liegen die $\text{P}-\text{C}$ -Abstände mit 183,6 bis 185,4 pm leicht über den Werten, die für die Mehrzahl von vergleichbaren Verbindungen (181 – 183 pm) gefunden wird. Noch größere Abstände werden z.B. in der Verbindung $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Ni}(\text{dced})_2]$ mit max. 190 pm gefunden [79]. Vergleichbare Werte finden sich unter den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen bei $\text{trans-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (max. 187,8 pm, Kap. 2.5) und $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (max 185,4 pm, Kap. 3.4). Die $\text{C}-\text{C}$ -Abstände innerhalb der Phenylringe liegen mit 136 – 140,2 pm in einem deutlich engeren Rahmen, als es bei den PPh_3 -Gruppen am Ag-Atom der Fall ist. Ebenso wie die entsprechenden Winkel mit $117,8 - 121,7^\circ$ für die $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ -Winkel im erwarteten eng umgrenzten Bereich bestimmt worden sind.

Je zwei $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten sind mittels kovalenter $\text{Ag}-\text{N}$ -Bindungen über N2 cis-ständig an eine $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheit gebunden. Der entsprechende $\text{Ag}-\text{N}$ -Abstand beträgt 219,4 pm,

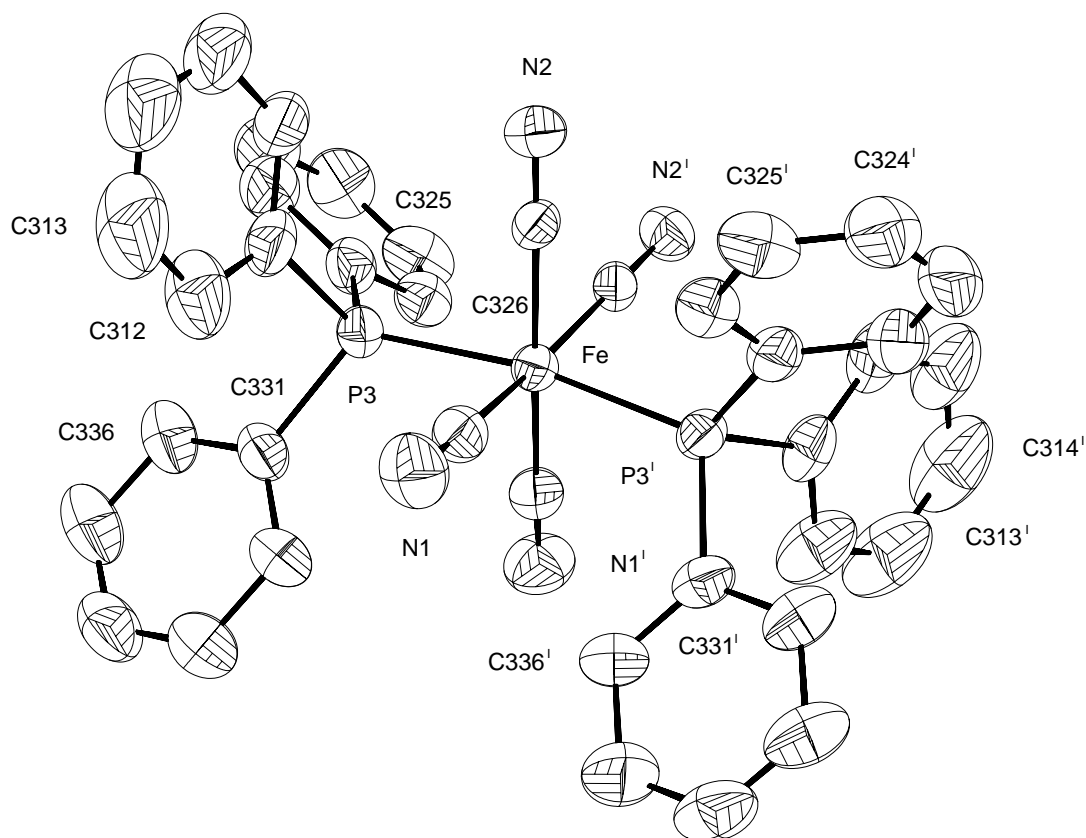


Abbildung 15: Das komplette $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekül. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Symmetrieoperation I: $-x, y, -z + 1/2$.

was im Vergleich zu anderen Verbindungen in denen Ag trigonal von zwei PPh_3 -Gruppen und einem N-Atom umgeben ist, relativ kurz ist. So betragen in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) die entsprechenden Abstände 227,5 und 245,8 pm. Vergleichbar kurze Abstände finden sich in der Verbindung $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ mit 217,1 pm [54]. Der Winkel $\text{Ag}-\text{N}2-\text{C}2$ beträgt $162,4^\circ$, weicht somit deutlich von linearer Koordination ab. In Abbildung 16 ist zu erkennen, daß die beiden durch die zweizählige Drehachse erzeugten C–N–Ag-Gruppierungen derart abgewinkelt sind, daß sie jeweils aufeinander zu gerichtet sind. Im Anbetracht der sich dadurch zusätzlich ergebenden sterischen Hinderung zwischen den PPh_3 -Gruppen der beiden Ag-Atome, wäre eine Ausrichtung der C–N–Ag-Winkel in die entgegengesetzte Richtung nachvollziehbarer. Doch wäre bei einer entgegengesetzten Abwinkelung der C–N–Ag-Gruppierungen eventuell eine stärkere sterische Hinderung der PPh_3 -Gruppen der Ag-Atome mit der PPh_3 -Gruppe am Fe-Atom zu erwarten. In der vorliegenden Konstellation beträgt der nächste intramolekulare Abstand zwischen den PPh_3 -Gruppen bei 359,5 pm (C216–C315). Die Fehlordnung könnte hierdurch begründet sein. Die vier äquatorialen CN-Gruppen, das Fe- und die beiden Ag-Atome sind nahezu planar angeordnet, die maximale Abweichung von einer Ausgleichsebene durch die genannten Atome beträgt 10 pm. In Abbildung 17 ist die Elementarzelle in einem perspektivi-

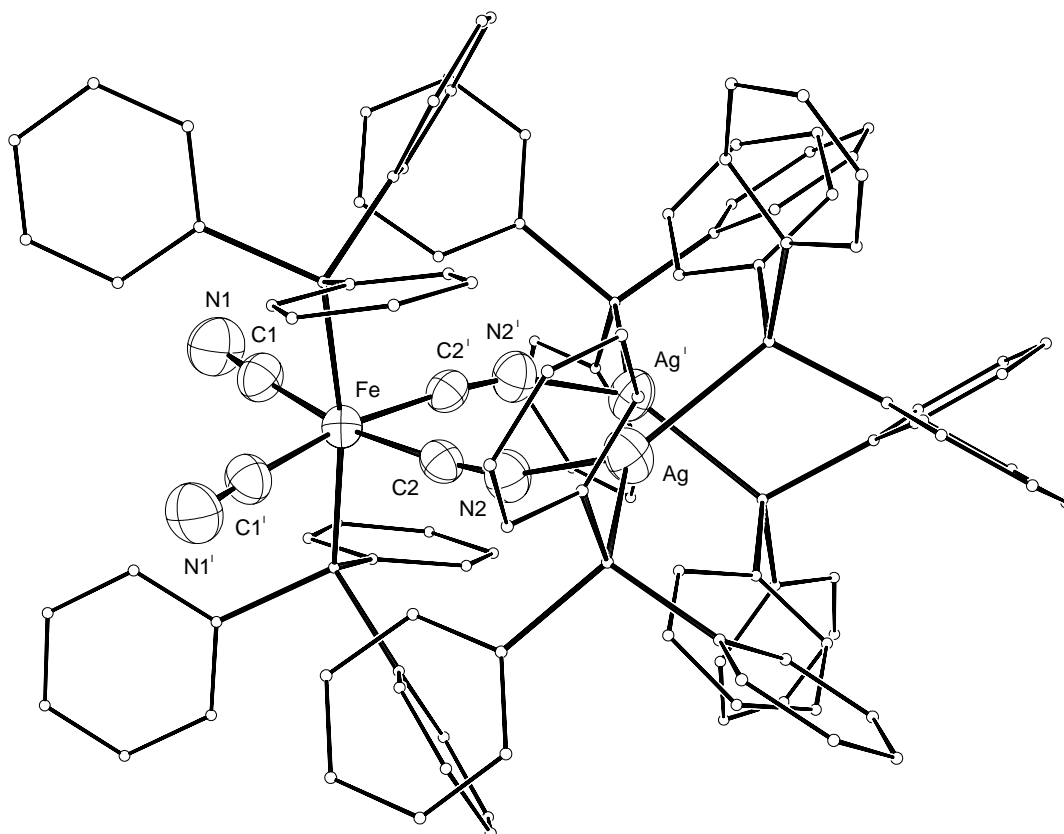


Abbildung 16: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekül. In der schematischen Darstellung sind die Kohlenstoffatome der Phenylringe mit frei gewählten stark verkleinerten Radien dargestellt.

Symmetrieoperation I: $-x, y, -z + 1/2$.

schen Blick auf die $b - c$ -Ebene gezeigt. Zu erkennen sind die $\text{Ag}_2\text{Fe}(\text{CN})_4\text{P}_2$ -Einheiten, die in der Zelle in zwei Schichten parallel der $a - b$ -Ebene angeordnet sind. Durch die Asymmetrie der molekularen Einheiten kann man ihnen eine Vorzugsrichtung zuordnen. Sie sind in den beiden Schichten derart angeordnet, daß die jeweiligen Moleküle innerhalb einer Schicht immer gleich ausgerichtet sind (In Abbildung 17 zeigen die Ag-Atome in der links dargestellten Schicht immer in Richtung $[010]$). Die Ausrichtung benachbarter Schichten ist als Folge der Zentrosymmetrie immer entgegengesetzt. Durch die C -Zentrierung sind innerhalb der Schichten die Moleküle derart angeordnet, daß einem Molekül die nächsten Beiden um jeweils $x \pm 0,5$ und $y + 0,5$ bei gleichbleibender z -Koordinate verschoben folgen. Diese sind in einer Art „Kopf-Schwanz“-Formation angeordnet und zwar in der Weise, daß der Teil des Moleküles, der von PPh_3 -Liganden umgeben ist (der Teil um Ag) der Umgebung des nächsten Moleküles gegenüber liegt, in dem um N1 die Umhüllung des Kernmoleküls mit PPh_3 -Liganden geringer ist. Das O-Atom des Kristallwassermoleküls ist so in der Struktur angeordnet, daß es N1 über eine $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung koordiniert. Der Abstand $\text{N1} - \text{O}$ beträgt 282,9 pm, ein Wert der sich auch in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap.2.3) für entsprechende Bindungen findet. Dieses O-Atom bildet weiter schwache intermolekulare Wechselwirkungen zu

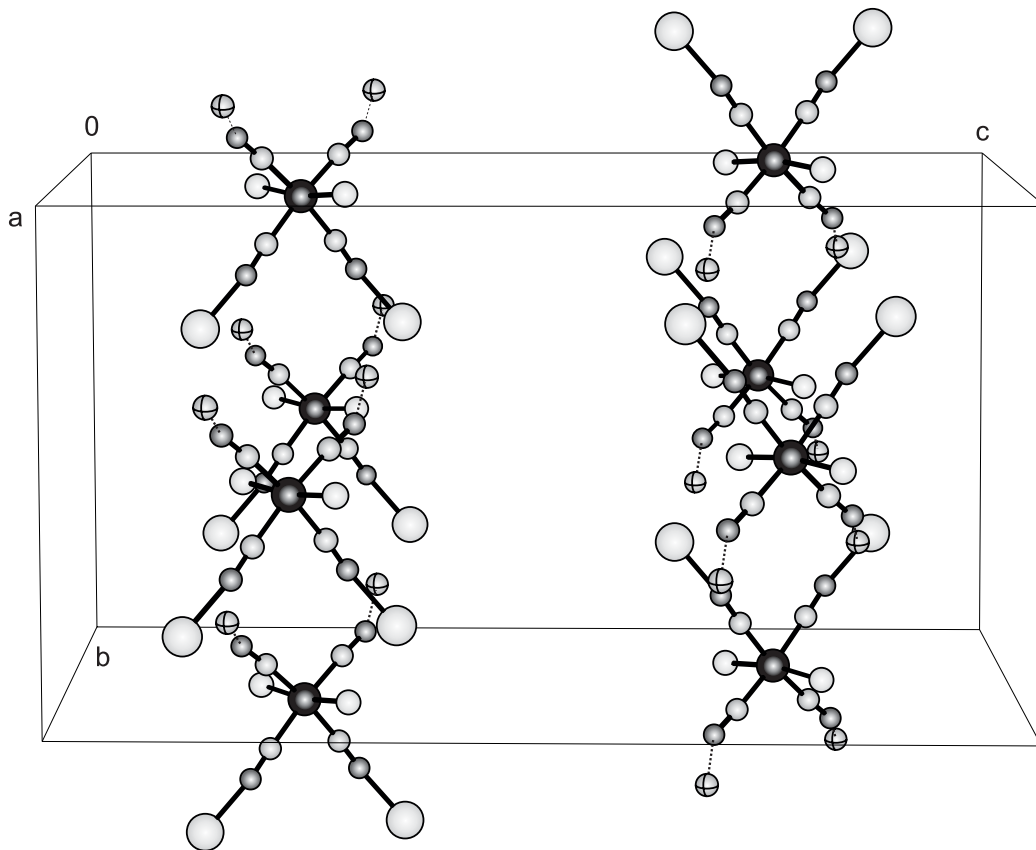


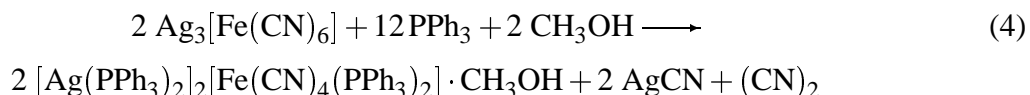
Abbildung 17: Elementarzelle von $\text{cis-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einem Blick auf die $b - c$ -Ebene. Die Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen. Von den PPh_3 -Gruppen sind nur die P-Atome gezeichnet.

H324, H323 und H34A/B des nächsten Moleküles im Bereich von 275,5 bis 295,5 pm, so dass über schwache $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen eine Zickzackanordnung der Moleküle entlang $[010]$ resultiert.

2.5 Die Struktur von $\text{trans-[Ag(PPh}_3)_2]_2[\text{Fe(CN)}_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

2.5.1 Darstellung von $\text{trans-[Ag(PPh}_3)_2]_2[\text{Fe(CN)}_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Die Verbindung $\text{trans-[Ag(PPh}_3)_2]_2[\text{Fe(CN)}_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ konnte bei der Umsetzung von $\text{Ag}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ mit PPh_3 unter solvothermalen Bedingungen in Anlehnung an Gleichung 4 erhalten werden.



Hierzu wurden 100 mg (0,19 mmol) $\text{Ag}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ und 441 mg (1,68 mmol) PPh_3 in eine Glasampulle (14 mm \times 2,2 mm \times 100 mm) gegeben. Anschließend wurde die Ampulle mit 0,5 ml Ethanol befüllt und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde in einem waagrecht liegenden Röhrenofen zwei Tage bei 65°C und dann noch 9 Tage bei 75°C zur Reaktion gebracht und anschließend mit einer Abkühlrate von 5°C/d auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsbedingungen waren exakt dieselben wie bei der Darstellung von $\text{cis-[Ag(PPh}_3)_2]_2[\text{Fe(CN)}_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, da der Inhalt beider Ampullen gleichzeitig in einem Ofen zur Reaktion gebracht wurde. Nach Beendigung der Reaktionszeit kristallisierten in der Ampulle neben einer größeren Menge nicht umgesetzten Ausgangsmaterials und PPh_3 wenige orangefarbene kompakte Kristalle von $\text{trans-[Ag(PPh}_3)_2]_2[\text{Fe(CN)}_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ in sehr geringer Ausbeute, die bei maximal 3–5 % lag. Versuche, durch Veränderung der Stöchiometrie der Ausgangssubstanzen, der Reaktionstemperatur oder der Reaktionsdauer zu einer Verbesserung der Produktausbeute zu gelangen, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Die Reaktion war nicht reproduzierbar. Im Gegensatz dazu war die Darstellung von $\text{cis-[Ag(PPh}_3)_2]_2[\text{Fe(CN)}_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.4) reproduzierbar. Die Synthese der gelben Kristalle oder zumindest eines gelben Reaktionsprodukts war bei nahezu jeder Umsetzung der entsprechenden Edukte zu beobachten.

2.5.2 Strukturbestimmung von $\text{trans-[Ag(PPh}_3)_2]_2[\text{Fe(CN)}_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Die Präparation der Kristall wurde wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für solvothermal gewonnene Produkte beschrieben durchgeführt. Durch Weissenbergaufnahmen wurde die jeweilige Kristallqualität bezüglich der Röntgenbeugung sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen 0,36 mm \times 0,36 mm \times 0,40 mm. Filmaufnahmen zeigten keine höhere Symmetrie als $\bar{1}$. Es waren keine systematischen Auslöschungen zu beobachten. Von den in Frage kommenden Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Ein Lösungsmodell konnte mittels der Direkten Methoden mit

Hilfe des Programmes SHELXS 97 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Das Lösungsmodell wurde nachfolgend über Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit dem Programm SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde mit Hilfe des Programmes HABITUS einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C–H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr äquivalenter Temperaturfaktor wurde als das 1,2-fache des Temperaturfaktors des jeweiligen Phenylkohlenstoffatoms festgesetzt. Die Wasserstoffatome des Solvatmoleküls konnten nicht der Differenzfouriersynthese entnommen werden und blieben somit unberücksichtigt. Das Kohlenstoffatom des Ethanolmoleküls wurde wegen einer Fehlordnung auf zwei verschiedene Lagen verfeinert. In Tabelle 12 sind die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung aufgeführt.

Tabelle 12: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von trans-[Ag(PPh₃)₂]₂[Fe(CN)₄(PPh₃)₂] · CH₃OH . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	C ₁₁₃ H ₉₄ Ag ₂ FeN ₄ OP ₆
Gitterkonstanten	$a = 1370,8(2)$ pm $\alpha = 94,21(2)^\circ$ $b = 1382,8(2)$ pm $\beta = 115,34(2)^\circ$ $c = 1559,3(2)$ pm $\gamma = 102,13(2)^\circ$
Zellvolumen	2566,8(2) · 10 ⁶ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Dichte (berechnet)	1,262 g · cm ⁻³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	5,3° ≤ 2θ ≤ 55,9°
Zahl der gemessenen Reflexe	23202
davon systematisch ausgelöscht	0
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _{int}	11297; 8,46%
Zahl der verfeinerten Parameter	593
Verhältnis Reflexe : Parameter	19,1
Absorptionskoeffizient	$\mu = 6,6$ cm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R _{int}
Gütefaktoren ^{a)}	wR(F ²) = 15,8% R(F) = 9,71% für alle Reflexe R(F) = 5,19% für 6711 Reflexe mit F > 4σF
Maximale und minimale Restelektronendichte [e/10 ⁶ pm ³]	+0,63 / -0,53

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(W(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(W(F_o^2))^2}}; \quad R_1(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$W = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0859 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 13: Ausgewählte Abstände [pm] in $\text{trans-[Ag(PPh}_3)_2]_2[\text{Fe(CN)}_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag – N1	217,5(4)	C2 – N2	113,9(6)	P3 – C311	183,2(5)
Ag – P2	245,3(1)	P1 – C111	183,0(5)	P3 – C321	187,8(5)
Ag – P1	246,1(1)	P1 – C121	182,0(6)	P3 – C331	186,1(5)
Fe1 – C1	190,4(5)	P1 – C131	182,8(5)	C11A – O1	159(4)
Fe1 – C2	194,1(4)	P2 – C211	181,2(5)	C11B – O1	160(3)
Fe1 – P3	225,6(1)	P2 – C221	182,2(6)	C – C (Phenylringe)	
C1 – N1	115,2(6)	P2 – C231	182,6(5)	134(2) pm – 140,7(9) pm	

Tabelle 14: Ausgewählte Winkel [°] in $\text{trans-[Ag(PPh}_3)_2]_2[\text{Fe(CN)}_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
C1 – Fe – C2	92,4(2)	P1 – Ag – N1	117,7(1)	Fe – P3 – C311	110,5(2)
C1 ^I – Fe – C2	87,6(2)	P2 – Ag – N1	119,1(1)	Fe – P3 – C321	120,4(2)
P3 – Fe – C1	91,4(2)	P1 – Ag – P2	122,16(4)	Fe – P3 – C331	119,7(2)
P3 – Fe – C2	92,1(2)	Ag – P1 – C111	116,8(2)	C – P – C (Phenylringe)	
P3 – Fe – C1 ^I	88,6(2)	Ag – P1 – C121	110,3(2)	98,8(3) [°] – 106,9(3) [°]	
P3 – Fe – C2 ^I	87,9(2)	Ag – P1 – C131	114,5(2)	C – C – C (Phenylringe)	
Fe – C1 – N1	177,4(4)	Ag – P2 – C211	110,6(2)	116,9(6) [°] – 122,2(8) [°]	
Fe – C2 – N2	177,4(5)	Ag – P2 – C221	115,8(2)	P – C – C (Phenylringe)	
Ag – N1 – C1	164,4(4)	Ag – P2 – C231	116,0(2)	116,2(4) [°] – 125,1(4) [°]	

2.5.3 Diskussion der Struktur von $\text{trans-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Die Struktur von $\text{trans-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ baut sich aus molekularen zentrosymmetrischen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten auf. Diese werden aus je einer $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheit und zwei über kovalente Ag–N-Bindungen gebundene $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppen gebildet. Ag ist annähernd trigonal planar von zwei P-Atomen und einem N-Atom umgeben (Abbildung 18). Die Längen der Ag–P-Bindungen sind zu 245,3 und 246,1 pm bestimmt worden und somit wie die entsprechenden Bindungslängen im cis-Isomeren merklich kürzer als in vergleichbaren Verbindungen [68] [67]. Eine dritte Bindung wird zu N1 gebildet, die mit einer Länge von 217,5 pm vergleichbar ist zu denen, die in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])^{\text{I}} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5) auftreten. Die Winkel um das Ag-Atom weichen leicht vom idealen Winkel für trigonal planare Koordination ab, das Ag-Atom ist etwa 10 pm aus der Ebene der beiden P- und des N-Atoms ausgelenkt. Die P–C-Abstände liegen mit 181,2 – 187,8 pm in dem Rahmen, der für solche Bindungen erwartet wird. Die P–C-Abstände in der PPh_3 -Gruppe, die an das Fe gebunden sind, bewegen sich um bis zu fünf pm über den Werten der beiden anderen PPh_3 -Gruppen. Bei den C–C-Abständen werden mit 134 – 140,7 pm Werte beobachtet, die im

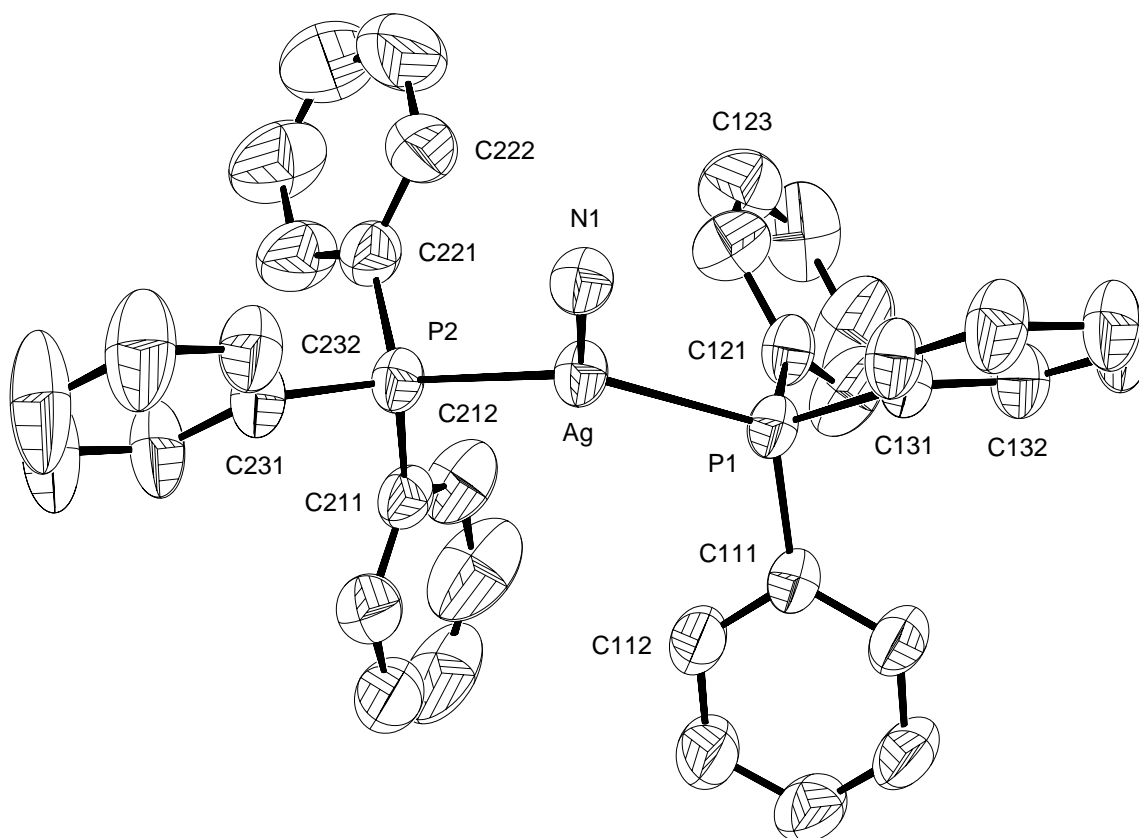


Abbildung 18: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment in $\text{trans-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Zusätzlich ist die nächste Umgebung durch N-Atomen dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

üblichen Rahmen liegen. Eine Lagefehlordnung in den Phenylringen der PPh₃-Gruppen, wie im trans-Isomer ist hier nicht festzustellen.

Im [Fe(CN)₄(PPh₃)₂]-Molekülfragment ist Fe oktaedrisch von vier Cyanidgruppen und zwei PPh₃-Liganden umgeben. In Abbildung 19 ist zu erkennen, daß die vier Cyanidgruppen die äquatorialen Positionen des Oktaeders und die zwei PPh₃-Gruppen trans-ständig zueinander die beiden axialen Positionen besetzen. Die [Fe(CN)₄(PPh₃)₂]-Gruppierung ist zentrosymmetrisch mit der Atomlage des Eisens auf dem Inversionszentrum. Die Bindungslängen der Fe – C-Bindungen betragen 190,4 und 194,1 pm und sind damit in Übereinstimmung mit den jeweiligen Abständen in ähnlichen Verbindungen wie [Fe(bpy)](CN)₂ClO₄ (193,1 und 192,8 pm) [80]. Die Winkel der cis-ständigen Liganden um Fe weichen mit 87,6 – 92,4° nur wenig vom idealen Oktaederwinkel ab. Die C – N-Abstände liegen mit 113,9 und 115,2 pm im erwarteten Bereich für eine C – N-Dreifachbindung. Abbildung 19 zeigt, daß die äquivalenten Temperaturfaktoren deutliche Unterschiede zeigen, abhängig davon, ob die entsprechende Cyanidgruppe an der Bindung zu Ag beteiligt ist oder nicht. In der [Fe(CN)₄(PPh₃)₂]-Gruppierung, welche in Abbildung 20 dargestellt ist, liegt der Fe – P-Abstand mit 225,6 pm in dem Bereich, der für ähnliche Verbindungen, wie Fe(NO)₂CO(PPh₃) mit 226 pm [77] oder [Fe(CO)₃(PPh₃)₂]PF₆ · CH₂Cl mit 228,2 pm [78] gefunden wird. Er liegt aber deutlich unterhalb der entsprechenden Werte für [Fe(PPh₃)₂]Cl₃, die mit 262,2 und 265,5 pm die obere Grenze für Fe – P-Abstände markieren [6]. Die P – C-Abstände liegen mit 183,2 bis 187,8 pm über den für die meisten vergleichbaren Ver-

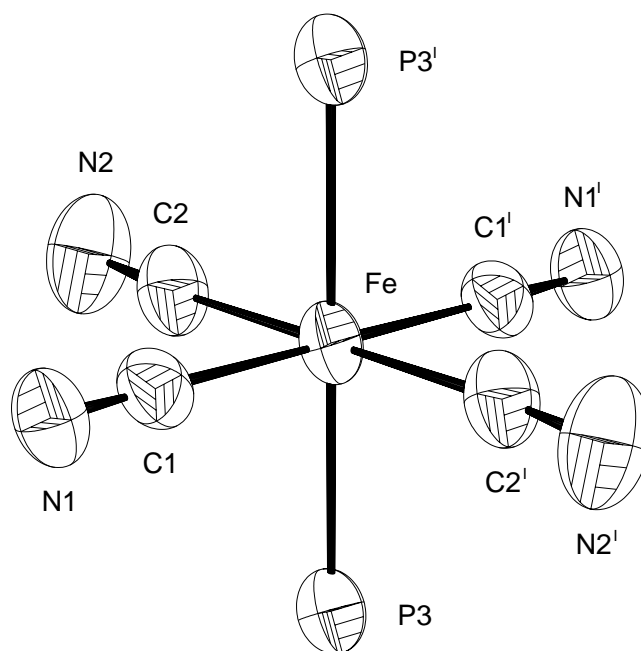


Abbildung 19: Die nächste Umgebung um Fe in trans-[Ag(PPh₃)₂]₂[Fe(CN)₄(PPh₃)₂] · CH₃OH . Die C-Atome der PPh₃-Gruppe wurden zur besseren Übersicht nicht mit in die graphische Darstellung übernommen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.
Symmetrieoperation I: -x, -y, -z

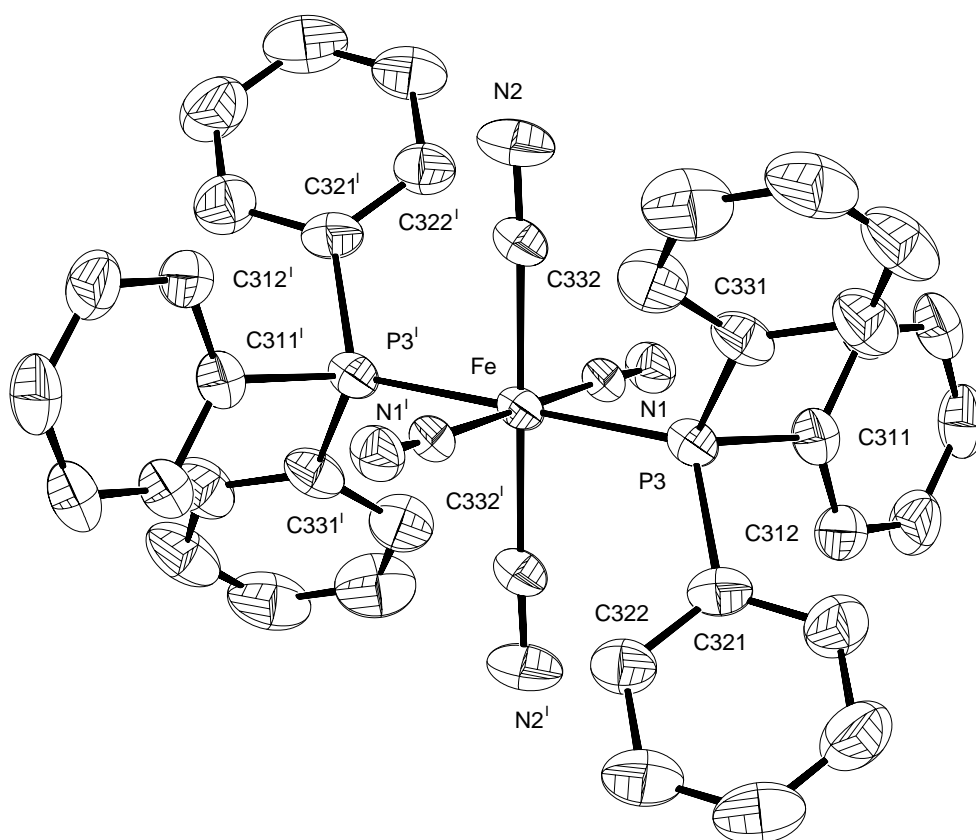


Abbildung 20: Das $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekül. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

bindungen (181 – 183 pm) gefunden Werte. Die der C–C-Abstände innerhalb der Phenylringe haben mit 136 – 140,7 pm eine vergleichbar geringe Streuung, wie sie auch bei den Phenylgruppen des $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragmentes zu beobachten ist. Dieselben Beobachtungen sind für die entsprechenden C–C–C-Winkel zu machen.

Je zwei $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten sind über kovalente Ag–N-Bindungen, jeweils über N1 transständig an eine $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheit gebunden. Der entsprechende Ag–N-Abstand ist mit 217,5 pm im Vergleich zu anderen Verbindungen am unteren Ende der Spanne der vorliegenden Abstände einzuordnen. Vergleichbar kurze Abstände finden sich in der Verbindung $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ wo ein Wert von 217,1 pm bestimmt worden ist [54]. Der Winkel Ag–N1–C1 weicht mit $164,4^\circ$ merklich von der linearen Koordination ab. Ähnliche Abweichungen finden sich in den Verbindungen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $167,1^\circ$ (Kap. 2.2) und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit $159,2^\circ$ (Kap. 2.7). Abweichungen in dieser Größenordnung scheinen für Verbindungen, in denen $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n$ -Einheiten ($n = 2, 3$) transständig an einen Cyanokomplex koordinieren, vorherrschend zu sein. Es ergibt sich somit als charakteristische Baugruppe dieser Verbindung eine diskrete dreikernige (Ag–Fe–Ag)-Einheit (Abb. 21).

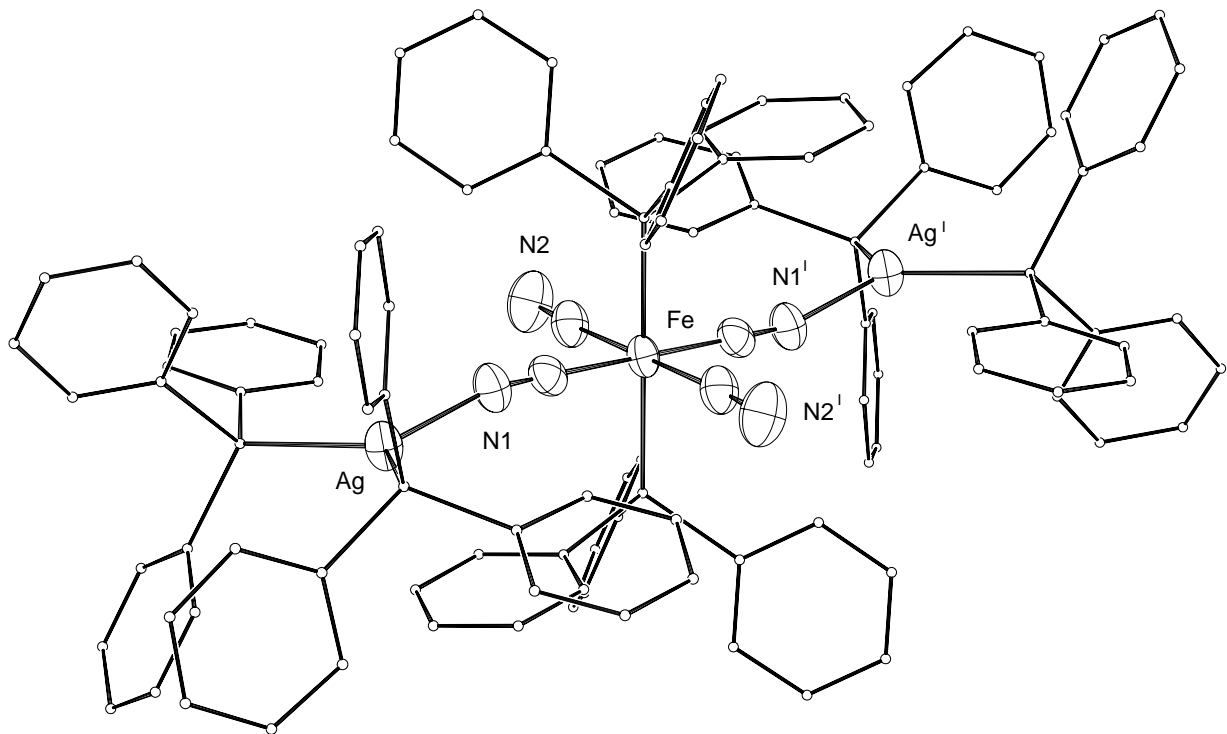


Abbildung 21: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekül. In der schematischen Darstellung sind die Atome der PPh_3 -Gruppen mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung einbezogen.

Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

In der Elementarzelle, welche in Abbildung 22 dargestellt ist, sind die Solvatmoleküle ohne Koordination zu anderen Molekülen angeordnet. Die nächsten Abstände von O1 finden sich im Bereich von 420 pm zu C-Atomen der Phenylringe und von 760 pm zum nächsten N-Atom.

2.5.4 Vergleich der cis- und trans-Isomeren von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$

Zum Vergleich der beiden Isomeren sind in Tabelle 15 einige ausgewählte Abstände und Winkel der beiden Verbindungen aufgeführt. In der $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppe sind die Unterschiede in Bezug auf die Fe–C- bzw. Fe–P-Abstände sehr gering. Die C–N-Abstände in der cis-Form

Tabelle 15: Ausgewählte Abstände und Winkel von $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

	cis-Isomer	trans-Isomer		cis-Isomer	trans-Isomer
Fe–C	190,3 – 192,0 pm	190,4 – 194,1 pm	Ag–N	219,1 pm	217,5 pm
Fe–P	225,9 pm	225,6 pm	Ag–N–C	162,4°	164,4°
C–N	115,0 – 115,8 pm	113,9 – 115,2 pm	Ag–P	244,8 – 247,1 pm	245,3 – 246,1 pm
C/P–Fe–C	82,3°– 100,3°	87,6°– 92,4°	P–Ag–P/N	112,5 – 125,41°	117,7 – 122,16°
	170,2 – 170,6°	180°	C–C _{Phenylringe}	128 – 155,2 pm	134 – 140,7 pm
Fe–C–N	174,5 – 176,1°	177,4°	C–C–C	108 – 127°	116,9 – 122,8°

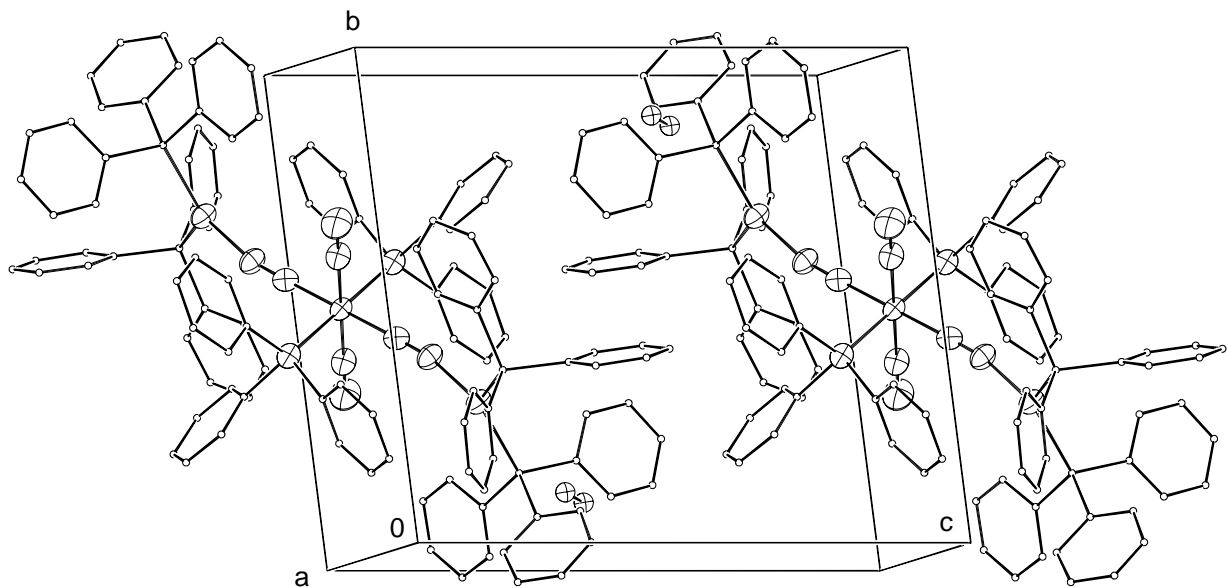


Abbildung 22: Ansicht der Elementarzelle von $\text{trans-}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Die Atome der PPh_3 -Gruppen wurden mit frei gewählten stark verkleinerten Radien dargestellt. Von den beiden fehlgeordneten C-Atomen des Lösungsmittelmoleküls wurde nur eine Atomlage in die graphische Darstellung übernommen.

sind etwa 2 pm länger als im *trans*-Isomer. Unterschiede sind bei den entsprechenden Winkeln festzustellen. In der *trans*-Verbindung ist eine prozentuale Abweichung von $\pm 2,6\%$ von 90° und symmetriebedingt keine Abweichung von 180° zu registrieren. Dafür sind die entsprechenden Abweichungen im *cis*-Isomer mit $- 8,6\%$ und $+ 11,4\%$ für die *cis*-ständigen- und $- 5,4\%$ für die *trans*-ständigen Winkel um den Faktor 3 – 4 größer als im anderen Isomer.

Die Ag – N-Abstände und die entsprechenden Winkel um das N-Atom der verbrückenden CN-Gruppen liegen wieder ohne größere Unterschiede dicht zusammen, wobei der relativ kurze Abstand zwischen Silber und Stickstoff in der *trans*-Verbindung durchaus plausibel ist, aber im *cis*-Isomer nicht befriedigend erklärt werden kann. Der Vergleich der entsprechenden Abstände und Winkel in den PPh_3 -Liganden muß unter Vorbehalt geschehen, da die großen Streuungen bei den entsprechenden Werten des *cis*-Isomers eine Folge der hohen thermischen Bewegung und der daraus resultierenden Fehlordnung sind. Werden jedoch nur diejenigen Phenylringe betrachtet, welche nicht zu PPh_3 -Gruppe Nr. 1 gehören, so sind die Werte durchaus mit der *trans*-Verbindung vergleichbar.

Ein weiterer Unterschied ist in den verschiedenen Solvatmolekülen zu finden. Im *cis*-Isomer liegt ein Wassermolekül als Solvat vor. Da bei der Synthese mit absoluten Methanol als Lösungsmittel der solvothermalen Reaktion gearbeitet worden ist, daher unter normalen Umständen kein Wasser in das Produkt eingelagert werden konnte, bleiben als Quelle des Solvatmoleküls nur die Edukte übrig. Beim PPh_3 kann davon ausgegangen werden, daß es kein Wasser enthält. Dagegen kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß das verwendete $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, obwohl es bei seiner

Darstellung im Vakuum getrocknet worden ist noch Wasser enthält. Für diese Vermutung spricht, daß in der älteren Literatur Verbindungen des Typs $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ beschrieben wurden [81]. Auch einige der wenigen strukturell charakterisierten Silbercyanometallate wie $\text{Ag}_4(\text{NH}_3)_3[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ enthalten Kristallwasser [41]. Dieses Wassermolekül wird, wie es auch bei vielen anderen Verbindungen beobachtet wird, über Wasserstoffbrückenbindungen an andere Atome schwach gebunden. Im Fall des cis-Isomers koordiniert es das N-Atom der Cyanidgruppe, welches nicht verbrückend die $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppe bindet. Im Gegensatz hierzu liegt in der trans-Verbindung ein Methanol-Solvatmolekül vor, welches keine relevanten Wechselwirkungen zu anderen Molekülen bildet. Es tritt im Gegensatz zum Wassermolekül des cis-Isomeren strukturell nicht in Erscheinung.

2.6 Die Struktur von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$

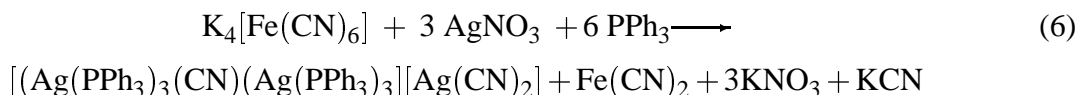
2.6.1 Darstellung von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$

Die Verbindung konnte durch Umsetzung von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit AgNO_3 und PPh_3 in CH_2Cl_2 erhalten werden. Eigentliches Ziel der Reaktion war, ein silbertriphenylphosphansubstituiertes Hexacyanoferrat(II) darzustellen. Wurde AgNO_3 und PPh_3 gelöst in Dichlormethan und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gelöst in H_2O unter intensiven Rühren des entstandenen Zweiphasengemisches umgesetzt, so war bei Umsetzung der Edukte im molaren Verhältnis 4 : 12 : 1 wie in Kapitel 2.4 beschrieben, keine Bildung eines Niederschlages zu beobachten. Die organische Phase färbte sich nur ganz leicht gelb. Dieses ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die Farbe der jeweils neu synthetisierten Substanz, sich nur unwesentlich von der Farbe des jeweils als Edukt eingesetzten Komplexsalzes unterscheidet. Betrachtet man die Reihe der Verbindungen $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_1^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, so variiert die Farbe dieser drei Verbindungen von tiefbraun über mittelbraun bis zu fast farblos mit einer ganz schwachen Brauntönung bei $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Je höher das prozentuale Verhältnis an PPh_3 an der Gesamtsummenformel des Produktes ist, desto schwächer ist die Verbindung gefärbt. Im Fall von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ist die Beurteilung der Färbung der organischen Phase erschwert, da die Komplexverbindung selbst nur schwach gelb gefärbt ist und somit visuell nicht sicher abgeschätzt werden kann, ob eine Umsetzung im gewünschten Sinne stattgefunden hat.

Anstatt der bei der Synthese erwarteten Verbindung $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, wurde die Verbindung $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ hergestellt. Demzufolge müssen in der Reaktionslösung freie Cyanidionen vorgelegen haben. Diese können aus der Dissoziation des $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gemäß Gleichung (5) stammen



Die Darstellung von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ aus $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, AgNO_3 und PPh_3 läßt sich gemäß Gleichung (6) deuten:



Es wurden 108 mg (0,63 mmol) AgNO_3 und 500 mg (1,9 mmol) PPh_3 in 40 ml CH_2Cl_2 unter Rühren gelöst. Hiermit wurde eine Lösung von 60 mg (0,16 mmol) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 30 ml H_2O unter starken Rühren extrahiert. Nach 20 Minuten wurde die organische Phase abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Überschichten mit 20 ml Diethylether wurde die Reaktionslösung

zwei Wochen bei etwa 0° C belassen. Innerhalb dieser Zeit kristallisierten farblose nadelförmige Kristalle von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, sie betrug schätzungsweise 30%.

Die Verbindung war aber auch auf einen anderen Weg zu erhalten. In einem Glaszylinder mit 1,5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe wurde auf eine Lösung von 20 mg $K_4[Fe(CN)_6]$ in 10 ml H_2O vorsichtig ein Gemisch, bestehend aus 5 ml H_2O und 5 ml CH_3CN als Pufferphase geschichtet. Dieses Acetonitril/Wasser-Gemisch wurde mit einer Lösung von 200 mg (0,76 mmol) PPh_3 und 32 mg $AgNO_3$ in 20 ml CH_3CN überschichtet. Die so bereitete mehrphasige Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur ruhig stehengelassen, um eine schnelle Durchmischung der Phasen zu vermeiden. Innerhalb drei Wochen waren im Bereich der Grenzfläche zwischen der wässrigen Lösung und der Acetonitrillösung stäbchenförmige, farblose stark lichtbrechende Kristalle von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ in sehr geringer Ausbeute (max. 10 %) zu beobachten.

2.6.2 Strukturbestimmung von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$

Da die Kristalle nicht luftempfindlich waren und sich dem Anschein nach auch nicht unter Lösungsmittelabgabe außerhalb der Mutterlauge zersetzten, wurden bei der Präparation der Kristalle keine Vorsichtsmaßnahmen getroffen. Sie wurden jedoch dennoch in Glaskapillaren eingeschlossen. Mittels Buerger-Präzessionsaufnahmen wurde die jeweilige Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung untersucht. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur an einem Kristall der ungefähren Abmessungen $0,12\text{ mm} \times 0,20\text{ mm} \times 0,28\text{ mm}$. Vor der Datensammlung zeigte sich aber, daß der zur Messung bestimmte Kristall in seiner Streukraft deutlich abgenommen hatte. Als Folge hiervon mußte nach der Messung von einer Elementarzelle ausgegangen werden, die etwa nur das halbe Zellvolumen besaß, als eine grobe Bestimmung der Metrik vor der Messung ergeben hatte. Dort waren folgende Gitterparameter bestimmt worden:

$$a = 1473,2\text{ pm} \quad b = 1631,1\text{ pm} \quad c = 2045,9\text{ pm} \\ \alpha = 90,69^\circ \quad \beta = 97,20^\circ \quad \delta = 96,19^\circ \quad V = 4846,8\text{ pm}^3$$

Nach der Messung mußte von folgenden Gitterkonstanten ausgegangen werden:

$$a = 1421,1\text{ pm} \quad b = 1234,4\text{ pm} \quad c = 1234,4\text{ pm} \\ \alpha = 66,73^\circ \quad \beta = 62,28^\circ \quad \delta = 87,39^\circ \quad V = 2358,5\text{ pm}^3$$

Trotz der offensichtlichen Mängel des Datensatzes wurde eine Strukturlösung begonnen. Die Filmaufnahmen zeigten keine höhere Symmetrie als $\bar{1}$. Es wurden keine systematischen Auslöschungsbedingungen gefunden. Von den möglichen Raumgruppen $P1$ oder $P\bar{1}$ war in der zentrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ ein Lösungsansatz mit den Direkten Methoden, mit Hilfe des Programmes SHELXS 86 zu erhalten. Diesem konnte nur die Lage eines Schweratoms und einiger P-Atome entnommen werden. Das Lösungsmodell wurde jeweils über Differenzfouriersynthesen erweitert und mit dem Programm SHELXL 93 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Es war jedoch nur möglich, ein $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Fragment zu verfeinern. Trotz der unvollständigen Strukturlösung war es auszuschließen, daß in der Struktur ein $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Teilchen enthalten war.

Ein zweiter Versuch zur Aufklärung der Struktur wurde mit einem Kristall unternommen, der aus dem Ansatz stammte, der im Acetonitril/Wasser-Gemisch als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Da bei der Darstellung der Verbindung weder unter Schutzgasatmosphäre noch unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wurde, konnte davon ausgegangen werden, daß die Kristalle luft- und feuchtigkeitsstabil waren. Es war aber durchaus noch möglich, daß sie sich außerhalb der Mutterlauge unter eventueller Abgabe des Lösungsmittels zersetzten. Um dies zu verhindern wurden die Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Durch Weissenbergaufnahmen wurde die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung untersucht. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessung $0,16\text{ mm} \times 0,12\text{ mm} \times 1,76\text{ mm}$. Filmaufnahmen zeigten keine höhere Symmetrie als $\bar{1}$. Es wurden keine systematischen Auslöschungen beobachtet. Von den möglichen Raumgruppen $P1$ oder $P\bar{1}$ bestätigte sich letztere durch den Verlauf der Strukturverfeinerung. Ein Ansatz zur Strukturlösung konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 gewonnen werden. Diesem waren die Lagen von zwei Schweratomen und einiger P-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde das Strukturmodell jeweils über Differenzfouriersynthesen und mit dem Programm SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde mit Hilfe des Programmes HABITUS numerisch absorptionskorrigiert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C–H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr äquivalenter Temperaturkoeffizient wurde auf das 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt. Die Atomlagen der verbrückenden Cyanidgruppe sind statistisch mit C- und N-Atomen besetzt. Für jede der beiden Lagen wurde eine Besetzung von N- und C-Atomen von jeweils 0,5 angesetzt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind aus Tabelle 16 zu entnehmen.

Tabelle 16: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{111}\text{H}_{90}\text{Ag}_3\text{N}_3\text{P}_6$
Gitterkonstanten	$a = 1472,98(8) \text{ pm}$ $\alpha = 90,538(8)^\circ$ $b = 1627,5(2) \text{ pm}$ $\beta = 95,727(7)^\circ$ $c = 2016,4(2) \text{ pm}$ $\gamma = 97,420(7)^\circ$
Zellvolumen	$4768,0(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$1,376 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 56,12^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	43561
davon systematisch ausgelöscht	0
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	21212; 3,46%
Zahl der verfeinerten Parameter	1109
Verhältnis Reflexe : Parameter	19,1
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7,6 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 14 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 16,9\%$ $R(F) = 9,02\%$ für alle Reflexe $R(F) = 5,38\%$ für 13537 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+0,90 / -2,24

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R_1(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,1076 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = (\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2)$$

Tabelle 17: Ausgewählte Abstände [pm] in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – CN1	226,3(4)	Ag2 – P6	255,5(1)	CN1 – CN2	112,2(6)
Ag2 – CN2	225,4(4)	Ag2 – P4	256,6(1)	P – C (Phenylringe)	
Ag1 – P1	255,7(1)	Ag3 – C3	195(2)	181,2(6) pm – 183,9(5) pm	
Ag1 – P2	256,5(1)	Ag3 – C4	205(2)	C – C (Phenylringe)	
Ag1 – P3	258,3(1)	C3 – N3	117(3)	132(2) pm – 141(1) pm	
Ag2 – P5	255,4(1)	C4 – N4	105(2)		

Tabelle 18: Ausgewählte Winkel [°] in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Ag1 – CN1	103,7(2)	C4 – Ag3 – C3	175(2)	Ag2 – P4 – C431	109,2(2)
P2 – Ag1 – CN1	107,8(2)	Ag3 – C3 – N3	169(3)	Ag2 – P5 – C511	115,7(2)
P3 – Ag1 – CN1	104,5(2)	Ag3 – C4 – N4	178(3)	Ag2 – P5 – C521	109,3(2)
P2 – Ag1 – P1	112,80(4)	Ag1 – P1 – C111	112,4(2)	Ag2 – P5 – C531	119,6(2)
P3 – Ag1 – P1	113,46(4)	Ag1 – P1 – C121	115,2(2)	Ag2 – P6 – C611	112,9(2)
P3 – Ag1 – P2	113,51(4)	Ag1 – P1 – C131	119,3(2)	Ag2 – P6 – C621	112,3(2)
P4 – Ag2 – CN2	106,0(2)	Ag1 – P2 – C211	108,8(2)	Ag2 – P6 – C631	120,0(2)
P5 – Ag2 – CN2	105,8(2)	Ag1 – P2 – C221	114,4(2)	C – P – C (Phenylringe)	
P6 – Ag2 – CN2	106,9(2)	Ag1 – P2 – C231	122,1(2)	99,7(3)° – 105,7(3)°	
P6 – Ag2 – P5	112,57(4)	Ag1 – P3 – C311	113,9(2)	C – C – C (Phenylringe)	
P4 – Ag2 – P5	112,41(4)	Ag1 – P3 – C321	112,9(2)	116,3(7)° – 122,6(9)°	
P4 – Ag2 – P6	112,56(4)	Ag1 – P3 – C331	120,4(2)	P – C – C (Phenylringe)	
Ag1 – CN1 – CN2	179,0(4)	Ag2 – P4 – C411	116,4(2)	116,1(4)° – 125,1(5)°	
Ag2 – CN2 – CN1	178,5(5)	Ag2 – P4 – C421	119,3(2)		

2.6.3 Diskussion der Struktur von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$

In der Struktur liegen isolierte $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]^+$ -Kationen neben $[Ag(CN)_2]^-$ -Anionen vor. Zentrales Strukturelement der kationischen Einheit stellt eine lineare $[AgCNAg]$ -Gruppierung dar, in der eine CN-Gruppe μ_2 -verbrückend zwei Ag-Atome verbindet. Dargestellt ist sie in Abbildung 26. Der C–N-Abstand ist mit 112,2 pm im unteren Bereich der für verbrückende Cyanidgruppen beobachteten Werte einzuordnen. So betragen die entsprechenden Abstände in der Verbindung $[Cu_2(phen)_3(CN)_2]SCN \cdot 2 H_2O$, 113,3 pm [82]. Höhere Werte sind in den Verbindungen $[Cu(CN)(py)_2]_n$ mit 115,9 pm [83] oder $[Cu(NEt_3)CN]_n$ mit 116,5 pm [84] bestimmt worden. Die C- und N-Atom der verbrückenden Cyanidgruppe sind in der Verfeinerungsrechnung nicht zu unterscheiden. Die entsprechenden Lagen wurden daher statistisch mit N und C besetzt. Diese Besetzungsfehlordnung erschwert die Beurteilung der Ag–N- bzw. Ag–C-Bindungslängen. Aus Tabelle 17 läßt sich für die entsprechenden Abstände 226,3 und 225,4 pm entnehmen, was zwischen den jeweiligen Bindungslängen von Ag–N und Ag–C liegt. Setzt man für eine Ag–C-Bindung, wie sie z.B. in Dicyanoargentaten vorkommt, einen Wert von 204 – 208 pm an [55] [57] [85] [86] und geht für eine Ag–N-Bindung bei Verbindungen in denen das Ag-Atom eine ähnliche Umgebung wie in der vorliegenden Verbindung hat von 230 – 235 pm aus ($[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2 H_2O$, (Kap. 2.2); $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$, (Kap. 2.7), so sollte die Besetzung einer Atomlage der verbrückenden Cyanidgruppe mit C und N nicht zu gleichen Teilen sein. Da aber die beiden Ag–C/N-Abstände innerhalb der Fehlergrenzen nahezu gleich

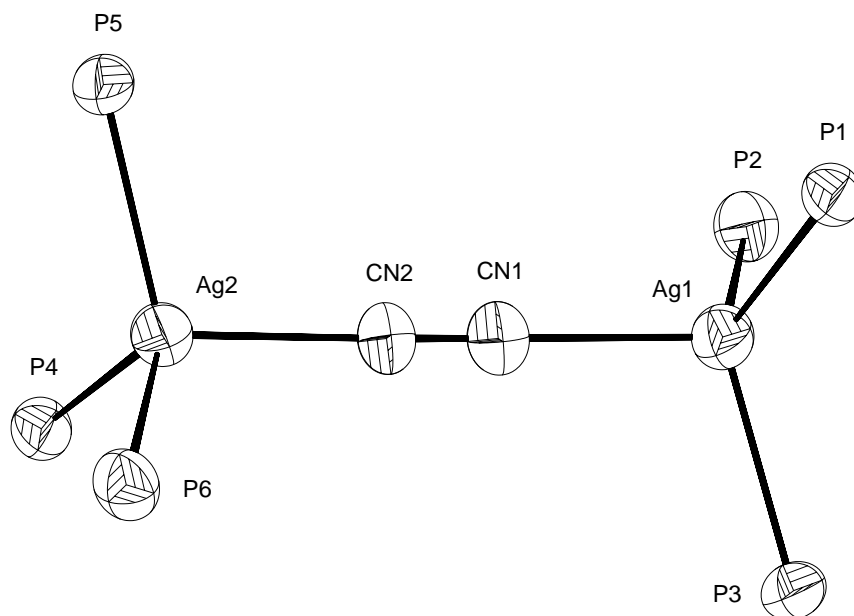


Abbildung 23: Die zentrale (AgCNAg)-Einheit in $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$. Von den PPh_3 -Gruppen ist jeweils nur das P-Atom dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

sind, ist die Bevorzugung einer Lage mit einer stärkeren N-Besetzung nicht zu begründen. In der Verbindung $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 2.7), in der eine isostrukturelle, dort aber bedingt durch ein Inversionszentrum im Zentrum des Kations zentrosymmetrische $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Gruppierung vorliegt, beträgt der Ag–C/N-Abstand 227,4 pm und hat damit fast den gleichen Wert wie er in der vorliegenden Verbindung bestimmt wurde. Da dort aber die Besetzung der Cyanidbrücke mit N- und C-Atomen jeweils 0,5 sein muß, ist bei der hier vorgestellten Verbindung, obwohl die Abstände eine stärkere Besetzung mit N-Atomen implizieren, ebenfalls von einer gleichmäßigen Besetzung mit N- und C-Atomen auszugehen.

Ag1 und Ag2 bilden jeweils noch drei Ag–P-Bindungen zu den PPh_3 -Gruppen aus, die mit 255,7 – 258,3 pm für Ag1–P und 255,4 – 256,6 pm für Ag2–P in dem Bereich liegen, der für ähnliche Verbindungen beobachtet wird [68] [67]. Die Winkel um Ag zeigen die typische Separierung, abhängig davon ob die Winkel P–Ag–P oder gemischte Winkel P–Ag–N betrachtet werden. Die Werte für erstere liegen ausnahmslos überhalb des idealen Tetraederwinkels, wohingegen die Werte für die gemischten Winkel alle unterhalb liegen (Tabelle 18). Es resultiert somit, wie auch bei den anderen Verbindungen dieser Arbeit, eine Verzerrung des Koordinationspolyeders der beiden Ag-Atome. Abbildung 26 ist zu entnehmen, daß die Ag–CN₅–Ag-Gruppe nahezu linear ist. Die entsprechenden Winkel weichen mit 179,0 und 178,5 nur unwesentlich von 180° ab. Ebenfalls ist aus der Darstellung ersichtlich, daß die gezeigte $[\text{Ag}_2\text{CN}]_6$ -Gruppierung annähernd zentrosymmetrisch erscheint. Jedoch weicht der Diederwinkel zwischen den Flächen, welche von AG1, CN1, CN2 und P3 bzw. AG2, CN1, CN2 und P5 gebildet wird, mit 168,5° merklich von 180° ab, der sich bei Zentrosymmetrie der Gruppierung ergeben müßte. Der Abstand der beiden Ag-Atome beträgt 563,9 pm, der minimale intramolekulare Abstand der PPh_3 -Gruppen der beiden $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Molekülteile ist zu 370 pm bestimmt worden. Dieser Wert ist in der Größenordnung der Abstände, die zwischen PPh_3 -Gruppen in molekularen Verbindungen gefunden werden. Eine gegenseitige Beeinflussung der beiden PPh_3 -Gruppen kann somit ausgeschlossen werden.

In den PPh_3 -Gruppen des $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]^+$ -Kations (Abbildung 24) betragen die P–C-Abstände 181,2 – 183,9 pm und liegen damit in dem Bereich, der auch für andere Verbindungen dieser Arbeit gefunden werden. Die Winkel Ag–P–C überstreichen mit Werten von 108,8 – 122,1° einen Bereich von 13,3°. Ähnlich große Streuungen finden sich in der Verbindung $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, in der ebenfalls ein $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Kation vorliegt (Kap. 2.7). Dies kann ein Indiz sein, daß die Streuung der Ag–P–C-Winkel mit der sterischen Beanspruchung der PPh_3 -Gruppen korreliert. So liegt der größte Teil der entsprechenden Werte für Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{PPh}_3)_y]\text{X}$ (M = Ag, Cu; y = 1,2; X = beliebiges in dieser Arbeit verwendetes Komplextteilchen) im Bereich von 111 – 118°. Bei wenigen Ausnahmen, wie z.B. der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) erreichen die Winkel Werte von < 110° oder > 119°. Die entsprechenden Abstände

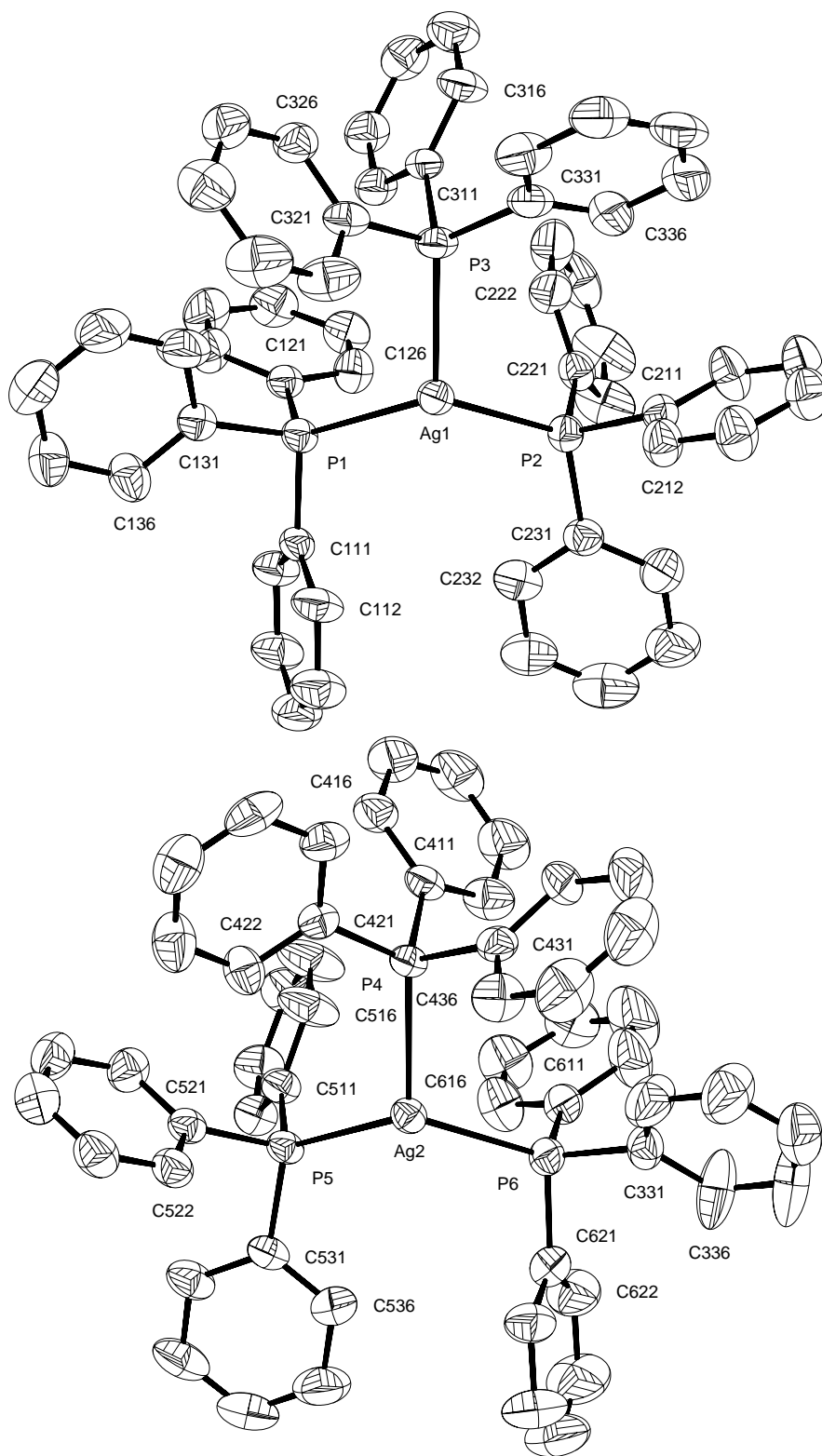


Abbildung 24: Die beiden $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Fragmente im $[(\text{PPh}_3)_3\text{AgCNAg}(\text{PPh}_3)_3]^+$ -Kation. Zur besseren Übersicht wurden die beiden $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Einheiten getrennt dargestellt. Die zentrale (Ag_2CN) -Gruppe wird in Abbildung 26 wiedergegeben und ist hier nicht in die graphische Darstellung einbezogen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

und Winkel innerhalb der Phenylringe liegen, wie aus Tabelle 17 und 18 zu entnehmen ist, im Bereich der auch für andere Verbindungen mit PPh₃-Liganden gefunden wird.

Das [Ag(CN)₂]⁻-Anion, welches in Abbildung 25 dargestellt ist, ist röntgenographisch mit nur mäßiger Qualität bestimmbar gewesen. Die Atome des Anions mit sehr großen Temperaturfaktoren behaftet, was auf eine starke thermische Schwingung des kompletten Anions schließen läßt. Demgemäß sind die entsprechenden Abstände und Winkel mit großen Fehlern behaftet (Tabelle 17 und 18). Die Ag–C-Abstände liegen mit 195 und 205 pm zwar grob in dem Bereich, der auch für andere ionische Dicyanoargentate gefunden wird [11] [87]. Jedoch der erste Wert liegt deutlich unter den normalen Werten. Aus Abbildung 25 ist aber ersichtlich, daß das Schwingungsellipsoid von C3 deutlich aus der Verbindungslinie der fünf Atome ausgelenkt ist. Diese Auslenkung ist nicht in Übereinstimmung mit den entsprechenden Auslenkungen der anderen Atome des Anions. Ein Grund hierfür ist einerseits in der großen thermischen Schwingung des Anions und andererseits in einer zur exakten Verfeinerung des Anions unzureichenden Qualität der Kristalle zu suchen. Daher sind alle Abstände und Winkel um C3 unter Vorbehalt zu betrachten. Mit dieser Problematik im Einklang sind auch die C–N-Abstände, die mit 117 und 105 pm deutlich um dem auch für andere Verbindungen gefundenen Bereich von 112 – 114 pm abweichen. Die Winkel differieren mit 169 – 175° im Vergleich zu anderen Dicyanoargentaten [85] [86] merklich von 180°, das [Ag(CN)₂]⁻-Anion ist leicht gebogen. Der Grund für die merkliche Abweichung ist eventuell in der Unzulänglichkeit der Strukturverfeinerung zu suchen. So liegen nur in Verbindungen, wie [{Ag(PPh₃)₂}{Ag(CN)₂}]_∞¹, [{(PPh₃)₂Cu(CN)Cu(PPh₃)₂}{Ag(CN)₂}]_∞¹, oder trans-[Cd(NH₃)₂][{Ag(CN)₂}]₂ⁿ, in denen über Cu, Ag oder Cd verbrückte [Ag(CN)₂]-Einheiten vorliegen die entsprechenden Winkel im Bereich von 170 – 175° (Kap. 3.2, Kap. 3.4, [66]). Demgegenüber sind die meisten ionischen Dicyanoargentate [85] [86] [11] [87] aus nahezu linearen [Ag(CN)₂]⁻-Anionen aufgebaut.

Die [Ag(CN)₂]-Anionen sind in der Elementarzelle, welche in Abbildung 27 dargestellt ist, frei ohne nähere Wechselwirkung mit dem Kation (Abbildung 26) angeordnet. So liegen die nächsten Abstände des Anions zum Kation im Bereich von 345 pm, so daß davon ausgegangen werden kann, daß keine Wechselwirkung mehr besteht.

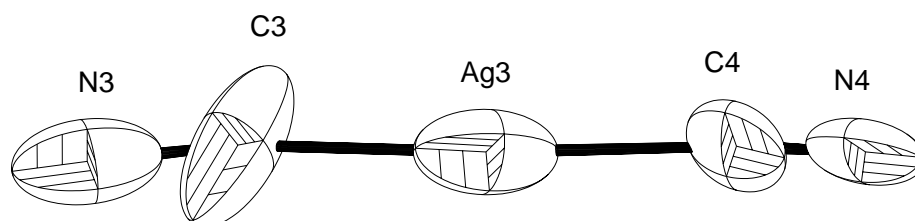


Abbildung 25: Das [Ag(CN)₂]⁻-Anion. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20 %.

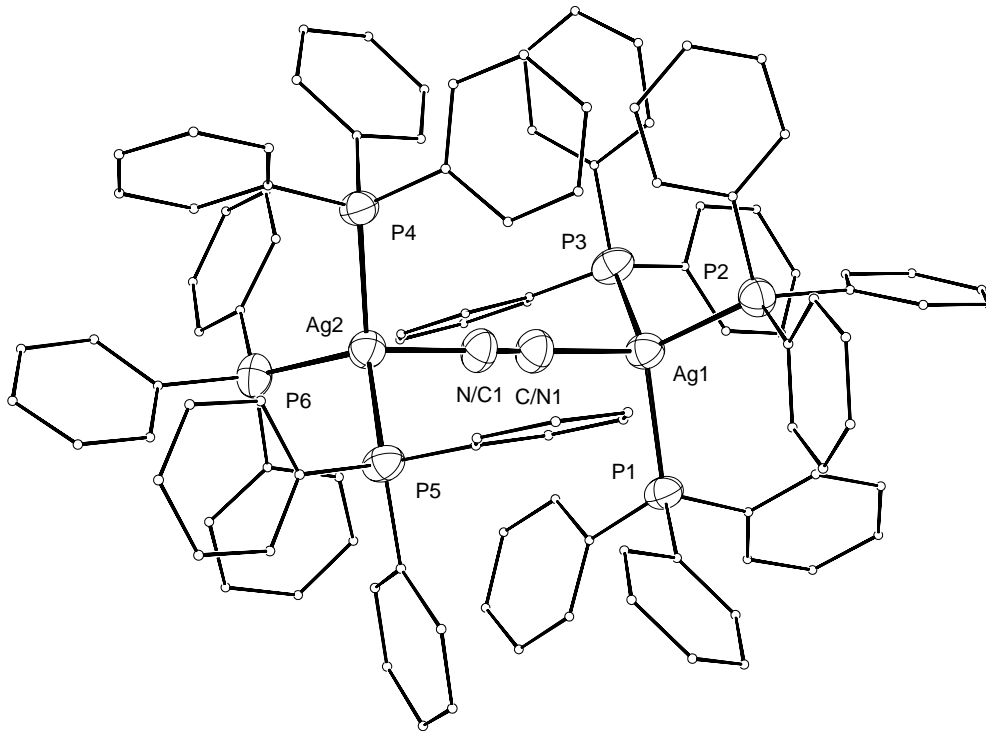


Abbildung 26: Das $[(\text{PPh}_3)_3\text{AgCNAg}(\text{PPh}_3)_3]^+$ -Kation. Zur besseren Übersicht wurden die C-Atome der PPh_3 -Gruppen mit stark verkleinerten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

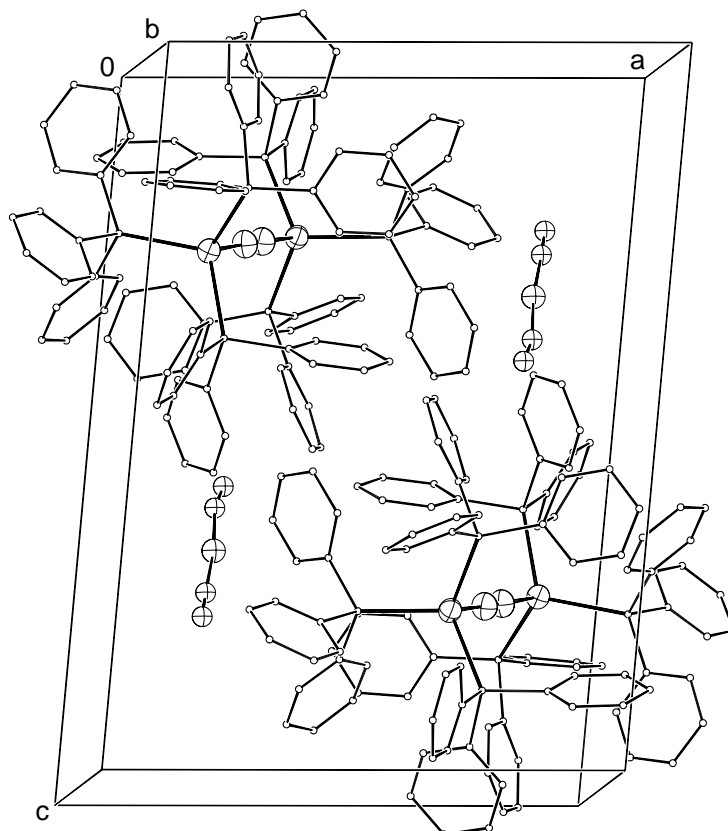


Abbildung 27: Die Elementarzelle von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Alle Atome sind mit frei gewählten Radien dargestellt.

2.6.4 Vergleich von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ mit $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2] \cdot CH_3CN$ und $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2] \cdot py$

Die Verbindung $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ wurde von WHITE et al. als Acetonitril- und Pyridinsolvat dargestellt [1]. Die Autoren setzten gezielt AgCN mit den entsprechenden Phosphanen, Arsanen und Stibanen in Pyridinbasen oder Acetonitril um. Besonders das Acetonitrilsolvat ist von Interesse, da die vorliegende Verbindung ebenfalls aus einem acetonitrilhaltigem Lösungsmittel als Reaktionsmedium erhalten wurde. Anhand der auftretenden Restelektronendichte kann bei der vorliegenden Verbindung ausgeschlossen werden, daß ein Acetonitrilsolvat vorliegt. Zum Vergleich sind in Tabelle 19 ausgewählte Bindungsabstände und Winkel der drei Verbindungen im Vergleich aufgeführt.

Der Hauptunterschied zwischen den beiden lösungsmittelhaltigen und der lösungsmittelfreien Verbindung liegt darin begründet, daß in den ersten beiden Verbindungen jeweils ein zentrosymmetrisches $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]^+$ -Kation mit dem Inversionszentrum in der Mitte der verbrückenden C–N-Bindung vorliegt. Als Folge davon müssen die Atomlagen der verbrückenden Cyanidgruppe jeweils zu gleichen Teilen mit C- und N-Atomen besetzt sein. Dieselbe Verteilung der Besetzung wurde auch in der nichtzentrosymmetrischen Verbindung angewendet, da sich die Ag–C/N-Abstände der drei Verbindungen kaum unterscheiden. Die entsprechenden Ag–P-Abstände liegen, ebenso wie die jeweiligen P–Ag–P- und P–Ag–C/N-Winkel bei allen drei Verbindungen in der gleichen Größenordnung. Bei jeder Verbindung ist die typische Separierung der Winkel um Ag zu beobachten, wobei beim Acetonitrilsolvat die jeweiligen Winkelbereiche sich schon fast überlappen. Die C–N-Abstände der verbrückenden Cyanidgruppe liegen dicht zusammen, wobei für die lösungsmittelfreie Verbindung der kleinste Abstand ge-

Tabelle 19: Vergleich von ausgewählten Winkeln und Abständen der Verbindungen

$[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$, $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2] \cdot CH_3CN$ und $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2] \cdot py$.

	$Ag_2CN(I)^a$	$Ag_2CN(II)^b$	$Ag_2CN(III)^c$		$Ag_2CN(I)^a$	$Ag_2CN(II)^b$	$Ag_2CN(III)^c$
Ag–C/N	225,4–226,3 pm	227,9 pm	226,0–226,8 pm	P–Ag–P	112,4–113,5°	111,4–111,6°	111,3–113,2°
Ag–P	255,4–258,3 pm	255,0–258,7 pm	255,9–257,3 pm	N–Ag–P	103,7–107,8°	101,8–110,7°	104,8–108,6°
C–N ^d	112,2 pm	114,8 pm	115,1 pm	Ag–C–N ^d	178,5–179,0°	175,0°	178,3–178,7°
P–C	181,2–183,9 pm	181,6–183,5 pm	181,3–182,9 pm	Ag–P–C	108,8–122,1°	108,9–120,8°	109,7–119,6°
C–C ^e	132–141 pm	135,8–141,0 pm	133,4–140,4 pm	C–C–C ^e	132–141°	135,8–141,0°	117,2–122,0°
Ag–C ^f	195–205 pm	204,7 pm	204,7 pm	C–Ag–C ^f	175°	180° ^g	180° ^g
C–N ^f	105–117 pm	114,8 pm	118,1 pm	Ag–C–N ^f	169–178°	176,7°	177,0°

a) $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$

b) $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2] \cdot CH_3CN$

c) $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2] \cdot Pyridin$

d) Verbrückende CN-Gruppe

e) Phenylringe

f) Anion

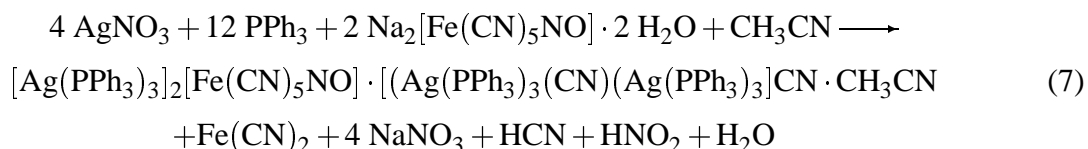
g) Bedingt durch Zentrosymmetrie

funden wird. Die entsprechenden Abstände und Winkel innerhalb der Phenylringe unterscheiden sich nur marginal, wobei bei den Ag–P–C-Winkel die weiter vorne diskutierte im Vergleich zu Mono- oder Bistriphenylphosphansilber- bzw. Kupferverbindungen merkliche größere Streuung austritt. In den Abständen und Winkeln der jeweiligen Anionen zeichnet sich deutlich die unzureichende Strukturverfeinerung der solvatreien Verbindung durch vergleichbar hohe Abweichungen ab. Werden deren Extremwerte ignoriert, so stimmen alle Abstände und Winkel der drei Verbindungen im Bereich der Anionen gut überein.

2.7 Die Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

2.7.1 Darstellung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Zur Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurde $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit AgNO_3 und PPh_3 in Anlehnung an Gleichung 7 umgesetzt.



Hierzu wurde in einem verschließbaren Glaszylinder auf eine Lösung von 30 mg (0,1 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml H_2O , 10 ml eines Gemisches aus gleichen Volumenteilen von CH_3CN und H_2O geschichtet. Diese Pufferschicht wurde vorsichtig mit einer Lösung von 160 mg (0,6 mmol) PPh_3 und 34 mg (0,2 mmol) AgNO_3 in 20 ml CH_3CN überschichtet und der Zylinder verschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur ruhig stehengelassen, um eine unkontrollierte Durchmischung der Phasen zu vermeiden. Nach einer Woche waren im Bereich der Grenzfläche zwischen der wässrigen und der acetonitrilhaltigen Phase schwach braune, quaderförmige, stark lichtbrechende Kristalle von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ zu beobachten. Die Ausbeute war gering, sie betrug etwa 10 %.

2.7.2 Strukturbestimmung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Zur Präparation der Kristalle für die Strukturanalyse konnte davon ausgegangen werden, daß diese, bedingt durch die Synthese ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden konnten. Nicht auszuschließen war jedoch, daß die Kristalle lösungsmittelhaltig waren. Um einer eventuellen Zersetzung außerhalb der Mutterlauge vorzubeugen, wurden sie deshalb wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Mittels Weissenbergaufnahmen wurde Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessung $0,20 \text{ mm} \times 0,08 \text{ mm} \times 0,72 \text{ mm}$. Filmaufnahmen zeigten keine höhere Lauegruppe als $\bar{1}$. Es wurden keine systematischen Auslöschungen beobachtet. Von den möglichen Raumgruppen $P1$ oder $P\bar{1}$ bestätigte sich letztere durch den Verlauf der Strukturbestimmung. Ein Ansatz zur Strukturlösung konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 gewonnen werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome

und einiger P-Atome zu entnehmen. Der Lösungsansatz wurde anschließend über Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde schließlich mit dem Programm HABITUS einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Außer den Wasserstoff- und den Stickstoffatomen der Cyanidgruppe wurden alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Strukturverfeinerung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C–H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr äquivalenter Temperaturkoeffizient wurde auf das 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt. Bedingt durch eine Fehlordnung wurde das N-Atom der Cyanidgruppe auf zwei verschiedene Lagen verfeinert. Für jede der beiden Lagen wurde der jeweilige Besetzungsfaktor verfeinert, so daß ihre Summe 0,5 ergab. Weiterhin mußte, bedingt durch die Lage des Fe-Atoms des $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchens im Inversionszentrum, die NO- und die dazu transständige CN-Gruppe auf je einer Lage statistisch verteilt mit C- und N- bzw. N- und O-Atomen verfeinert werden, so daß die jeweilige Besetzung jeweils 0,5 betrug. Bei der Strukturverfeinerung konnten nur sehr schwer die beiden fehlgeordneten CN- und NO-Gruppen nebeneinander auf verschiedenen Lagen verfeinert werden. Jedoch wurden erstens deutliche Instabilitäten in bezug auf die Konvergenz der Verfeinerung beobachtet und zweitens waren aufgrund der schlechten Konvergenz weder das Lösungsmittelmolekül noch das Cyanidion mehr der Differenzfouriersynthese zu entnehmen. Aufgrund dieser Schwierigkeiten bei der getrennten Verfeinerung und der sich dabei erzielbaren deutlich schlechteren Zuverlässigkeitsfaktoren wurden die beiden fehlgeordneten Liganden auf gemeinsamen Lagen mit einer jeweiligen Besetzung von 0,5 verfeinert. Die kristallographischen Daten und die Angabe zur Strukturbestimmung sind Tabelle 20 zu entnehmen.

Tabelle 20: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{225}\text{H}_{183}\text{Ag}_4\text{FeN}_8\text{OP}_{12}$
Gitterkonstanten	$a = 1382,9(2) \text{ pm}$ $\alpha = 76,58(2)^\circ$ $b = 1419,2(2) \text{ pm}$ $\beta = 88,81(1)^\circ$ $c = 2722,3(2) \text{ pm}$ $\gamma = 86,31(2)^\circ$
Zellvolumen	$5185,9(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 1$
Dichte (berechnet)	$1,272 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$3,9^\circ \leq 2\theta \leq 48,2^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	31250
davon systematisch ausgelöscht	0
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	15385; 3,21%
Zahl der verfeinerten Parameter	1155
Verhältnis Reflexe : Parameter	13,3
Absorptionskoeffizient	$\mu = 5,9 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 9 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 17,23\%$ $R(F) = 6,84\%$ für alle Reflexe $R(F) = 4,81\%$ für 10955 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1,34 / -0,61

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,1374 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = (\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2)$$

Tabelle 21: In $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ bestimmte Abstände [pm]. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Fe – C1	191(1)	Ag1 – P3	251,8(1)	A1C2 – A1N1	109(3)
Fe – C2	193,8(6)	Ag2 – NC	227,4(4)	P – C (Phenylringe) ^{a)}	
Fe – C/N	180,7(7)	Ag2 – P4	258,5(2)	180,9(6) pm – 183,5(6) pm	
C1 – N1	114(2)	Ag2 – P5	258,2(1)	C – C (Phenylringe) ^{a)}	
C2 – N2	112,3(7)	Ag2 – P6	259,7(1)	133(2) pm – 140(2) pm	
C/N – N/O	111,4(9)	NC – NC ^l	111,7(9)	P – C (Phenylringe) ^{b)}	
Ag1 – N2	235,1(4)	C1A – N1A1	119(2)	181,9(6) pm – 183,7(6) pm	
Ag1 – P1	253,5(2)	C1A – N1A2	125(3)	C – C (Phenylringe) ^{b)}	
Ag1 – P2	252,9(1)	A1C1 – A1C2	135(3)	133(2) pm – 141,6(9) pm	

a) Für $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teil

b) Für $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN}$ -Teil

Tabelle 22: In $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ bestimmte Winkel [$^\circ$]. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teil

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Ag1 – N2	103,7(2)	Fe – C/N – N/O	177,7(9)	Ag1 – P2 – C231	115,5(2)
P2 – Ag1 – N2	99,7(2)	C2 – Fe – C/N	89,8(3)	Ag1 – P3 – C311	112,4(2)
P3 – Ag1 – N2	102,7(2)	C2 – Fe – C/N ^I	90,2(3)	Ag1 – P3 – C321	119,8(3)
P1 – Ag1 – P2	117,25(5)	C2 – Fe – C1	89,5(3)	Ag1 – P3 – C331	113,9(2)
P1 – Ag1 – P3	112,52(5)	C2 – Fe – C1 ^I	90,5(3)	C – P – C (Phenylringe)	
P2 – Ag1 – P3	117,60(5)	C2 ^I – Fe – C/N	90,2(3)	102,2(3) [°] – 104,9(3) [°]	
Ag1 – P1 – C111	114,1(2)	C1 – Fe – C/N	89,3(4)	C – C – C (Phenylringe)	
Ag1 – P1 – C121	113,9(3)	C1 – Fe – C/N ^I	90,7(4)	117,0(7) [°] – 121,8(7) [°]	
Ag1 – P1 – C131	116,9(2)	Ag1 – N2 – C2	159,2(6)	P – C – C (Phenylringe)	
Fe – C1 – N1	178,0(8)	Ag1 – P2 – C211	117,7(2)	116,1(4) [°] – 125,1(5) [°]	
Fe – C2 – N2	179,0(6)	Ag1 – P2 – C221	111,2(2)		

$[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN}$ -Teil

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P4 – Ag2 – NC	109,5(2)	Ag2 – P4 – C431	114,1(2)	C – C – C (Phenylringe)	
P5 – Ag2 – NC	103,8(2)	Ag2 – P5 – C511	114,8(2)	117,4(6) [°] – 121,8(6) [°]	
P6 – Ag2 – NC	104,6(2)	Ag2 – P5 – C521	110,2(2)	P – C – C (Phenylringe)	
P4 – Ag2 – P5	111,33(5)	Ag2 – P5 – C531	120,9(2)	116,8(5) [°] – 124,6(5) [°]	
P4 – Ag2 – P6	114,08(5)	Ag2 – P6 – C611	116,5(2)	N1A1 – C1AA – N1A2	
P5 – Ag2 – P6	112,73(5)	Ag2 – P6 – C621	120,0(2)	98(2) [°]	
Ag2 – NC – NC ^I	176,0(7)	Ag2 – P6 – C631	109,5(2)	N1A1 – C1AA – N1A2(I)	
Ag2 – P4 – C411	110,3(2)	C – P – C (Phenylringe)		81(2) [°]	
Ag2 – P4 – C421	121,8(2)	101,1(3) [°] – 104,2(3) [°]			

2.7.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

In der Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ liegen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküle, $[(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3)]$ -Kationen und Cyanidionen vor. Das neutrale $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül ist aus einer $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheit aufgebaut, die über jeweils trans-ständig zueinander stehende Cyanidliganden von zwei $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Molekülfragmenten koordiniert wird. Ag1 ist verzerrt tetraedrisch von jeweils drei P- und einem N-Atom umgeben (Abbildung 28). Die Ag1 – P-Bindungslängen liegen mit 251,8 – 253,5 pm in dem Bereich der auch für andere Verbindungen gefunden wird [67] [68]. Sie sind aber bis zu 4,5 pm kürzer, als die in der von der Koordination vergleichbaren Verbindung $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.2). Dahingegen ist der Ag – N-Abstand mit 235 pm marginal kleiner als in der genannten Verbindung, aber immer noch vergleichbar mit anderen Verbindungen, in den Ag tetraedrisch koordiniert wird, wie $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) oder $[\text{Ag}(\text{tpdp})_2(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ [88]. Die übrigen Abstände und Winkel innerhalb der Phenylringe liegen, wie aus den Tabellen 21 und 22 zu entnehmen ist, im Rahmen, der für

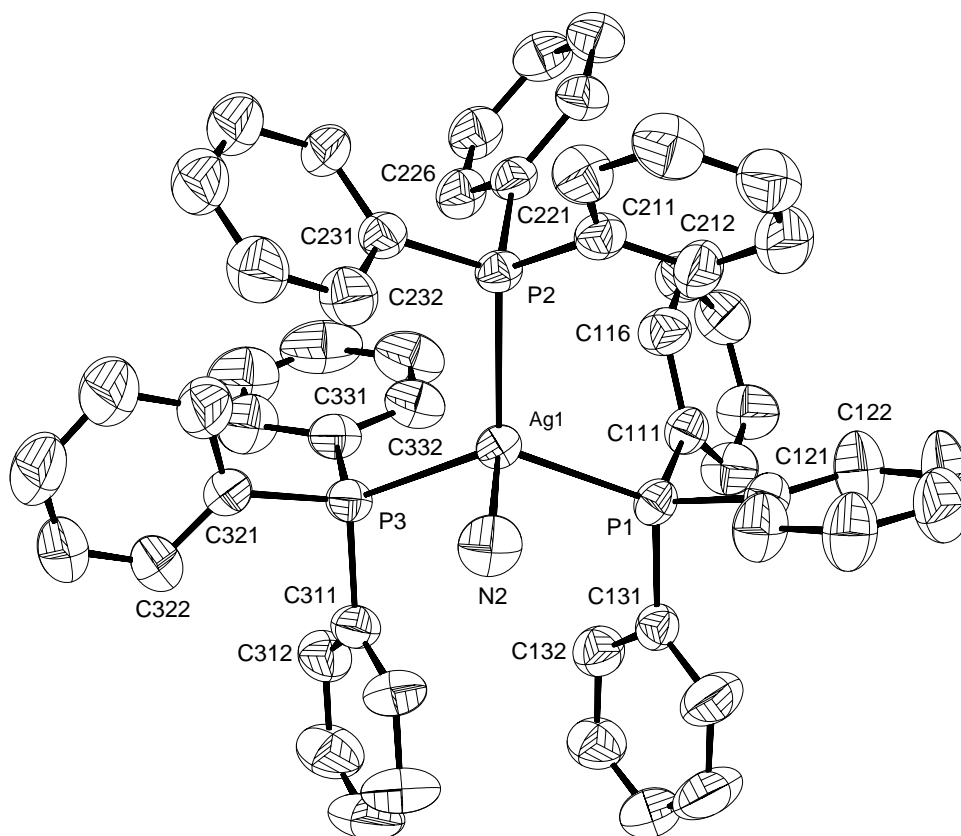


Abbildung 28: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Molekülfragment mit Ag1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3)]\text{CN}$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

vergleichbare Verbindungen gefunden wird [67] [68].

Im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekülfragment ist Fe oktaedrisch von fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben. Da das Teilchen zentrosymmetrisch ist mit dem Inversionszentrum auf der Atomlage des Eisens, müssen die Nitrosylgruppe und die zu ihr trans-ständige Cyanidgruppe fehlgeordnet sein. Der Abstand Fe–C/N zum Atom, welches mit dem C-Atom der Cyanidgruppe und dem N-Atom der Nitrosylgruppe besetzt ist, beträgt 180,7 pm. Betrachtet man die in $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen beobachteten typischen Fe–C-Abstände, welche im Durchschnitt bei 193,5 pm und charakteristische Fe–N-Abstände, die bei 165,4 pm liegen [71] [89] [76] [20], so beträgt das arithmetische Mittel der beiden Abstände 179,5 pm und liegt somit sehr dicht am oben genannten Wert für den entsprechenden Abstand. Zusätzlich zu diesen fehlgeordneten Liganden ist Fe noch von vier CN-Gruppen koordiniert. Die entsprechenden Abstände liegen mit 191 und 193,8 pm leicht unter den Werten, die für entsprechende Abstände gefunden werden. Die dazugehörigen C–N-Abstände betragen 114 und 112,3 pm und liegen somit leicht unterhalb der üblichen Werte.

Im Normalfall wird für $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen eine deutlich verzerrt oktaedrische Koordination

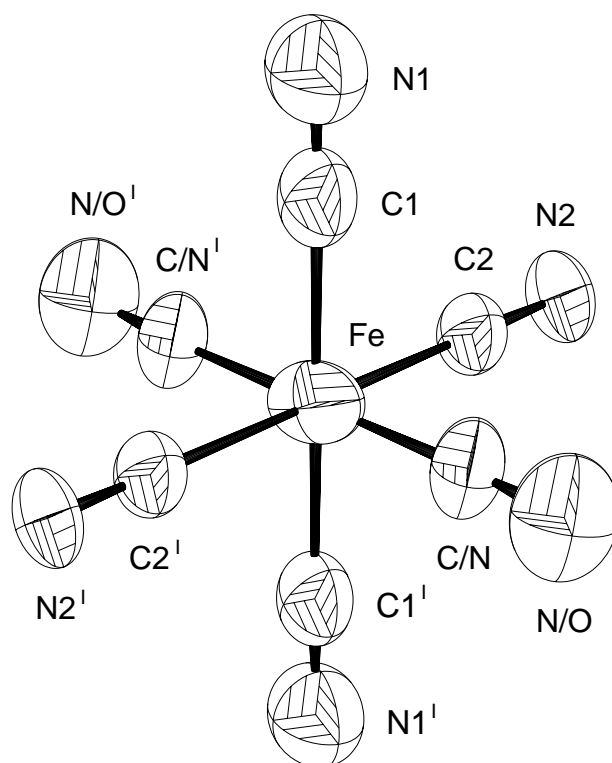


Abbildung 29: Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekülfragment. Die Positionen von C/N und N/O entstehen durch eine Fehlordnung des Cyano- und dem dazu trans-ständigen Nitrosylliganden, bedingt durch das Inversionszentrum auf der Atomlage des Eisens. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

erwartet. Begründet ist dies durch den Trans-Effekt, den die NO-Gruppe auf die zu ihr trans-ständige CN-Gruppe hat. Die Folge davon ist eine Auslenkung des Zentralteilchens aus der Ebene der vier äquatorialen Cyanidgruppen zum N-Atom der Nitrosylgruppe zu beobachten. Eine weitere sich aus dem Trans-Effekt ableitende Verkürzung der Abstände zu den äquatorialen Cyanidliganden und eine Verlängerung des zur Nitrosylgruppe trans-ständigen Cyanidgruppe läßt sich bei Nitroprussidteilchen in den meisten Fällen nicht feststellen. Betrachtet man die Winkel um das Fe-Atom, so ist festzustellen, daß sich die Winkel mit einer maximalen Abweichung von $0,7^\circ$ nur marginal von 90° unterscheiden. Da die Nitrosylgruppe und ihre korrespondierende Cyanidgruppe durch das Inversionszentrum formell ununterscheidbar geworden sind, kann sich kein Trans-Effekt bemerkbar machen. Als Folge hiervon liegt das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekülfragment als fast ideales Oktaeder vor.

Je zwei $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Einheiten sind jeweils über N2 an ein $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül gebunden. Wie auch in anderen Verbindungen unterscheiden sich die äquivalenten Temperaturfaktoren der Atome der koordinierenden Cyanidliganden gegenüber denen, die nicht an der Koordination beteiligt sind. So beträgt die Differenz bis zu $3 [10^4 \text{ pm}^2]$ für die N-Atome. Die äquivalenten

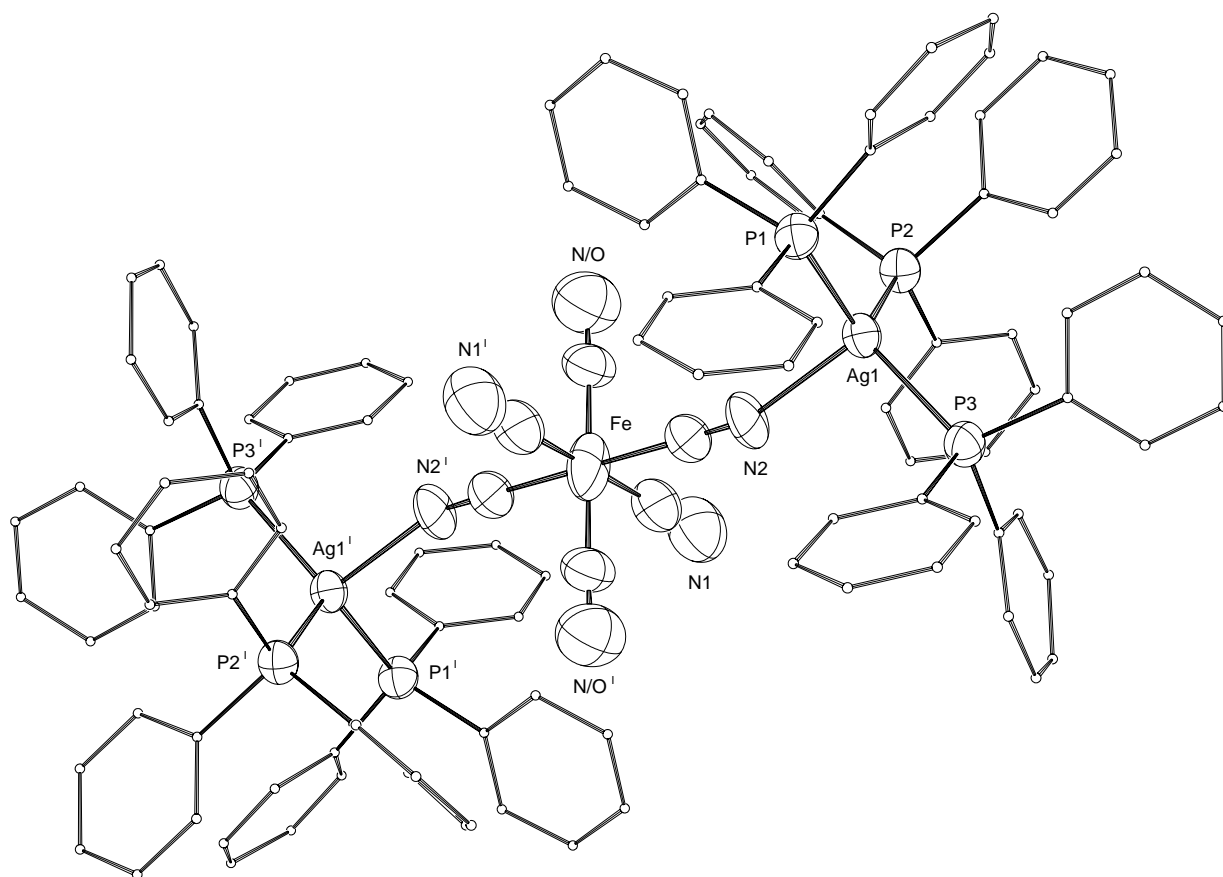


Abbildung 30: Darstellung des $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküls. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$

Temperaturfaktoren aller Atome des $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküles sind im Verhältnis zu den Ag- und P-Atomen deutlich vergrößert. Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte in der vorhandenen Fehlordnung liegen, die sich auch in merklich größeren Fehlern der entsprechenden Abstände und Winkel bemerkbar macht.

Ag1 koordiniert nicht linear an das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül sondern mit $159,2^\circ$ deutlich abgewinkelt. In vergleichbaren Verbindungen in denen ähnliche Trans-Verknüpfungen zu beobachten sind, wie $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.2) oder $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Kap. 2.5) sind die entsprechenden Winkel mit $167,1$ und $164,4^\circ$ zwar deutlich weniger abgewinkelt, aber immer noch weit entfernt von linearer Koordination.

Das zweite Molekül dieser Struktur ist ein ionisches $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN}$, welches aus einem $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]^+$ -Kation und einem Cyanidion als Gegenion aufgebaut ist. Das Kation ist isostrukturell zu dem von WHITE et al. [1] dargestellten Kation in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{LM}$ mit $\text{LM} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Der Unterschied zum isostrukturellen Kation in der Verbindung $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6) besteht in der dort nicht vorhandenen Zentrosymmetrie des Kations. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Hälfte des Kations. Durch das Inversionszentrum, welches sich in der Mitte der verbrückenden CN-Gruppe befindet, wird die zweite Hälfte erzeugt. Hieraus ergibt sich ebenfalls, daß die beiden Atomlagen der verbrückenden Cyanidgruppe jeweils statistisch verteilt zur Hälfte mit C- und N-Atomen besetzt sein müssen. Der entsprechende C–N-Abstand liegt mit $111,7$ pm im unteren Bereich, der für verbrückende Cyanidgruppen gefunden wird, wie z.B. in $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{py})_2]_n$ mit $115,9$ pm [83] oder $[\text{Cu}(\text{NEt}_3)\text{CN}]_n$ mit $116,5$ pm [90]. Betrachtet man den Abstand der fehlgeordneten Cyanidgruppe zu Ag2, so liegt dieser mit $227,4$ pm in derselben Größenordnung wie in der Verbindung $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6). Der Winkel $\text{Ag}2-\text{NC}-\text{NC}^\text{I}$ ist mit $176,0^\circ$ nur marginal kleiner, als die entsprechenden Winkel in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6), so daß auch hier von einer fast linearen Ag_2CN -Gruppierung ausgegangen werden kann. Zusätzlich bildet Ag2 noch drei kovalente Bindungen zu den P-Atomen der PPh_3 -Gruppen aus, deren Abstände mit $258,2 - 259,7$ pm leicht über den entsprechenden Werten im $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teil liegen (Abbildung 31). Die Winkel zeigen die typische Separierung, wobei die Grenze weniger klar gezogen ist, als im anderen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Teilchen der Struktur. Die entsprechenden Werte für Abstände und Winkel innerhalb der Phenylringe reihen sich ohne besondere Auffälligkeiten in die Gruppe ähnlicher Verbindungen ein.

Das Cyanidion, welches in Abbildung 33 gezeigt ist, konnte in der Strukturanalyse nur sehr schlecht bestimmt werden. Das C-Atom besetzt die spezielle Lage $1g$ der Raumgruppe $P\bar{1}$, daher mußte das N-Atom auf je zwei Atomlagen statistisch verteilt mit einer Besetzung von jeweils $0,5$ verfeinert werden. Eine umgekehrte Besetzung mit dem N-Atom auf dem Inversionszentrum und dem C-Atom auf zwei Atomlagen statistisch verteilt, hat um $0,03\%$ schlechtere Gütefakto-

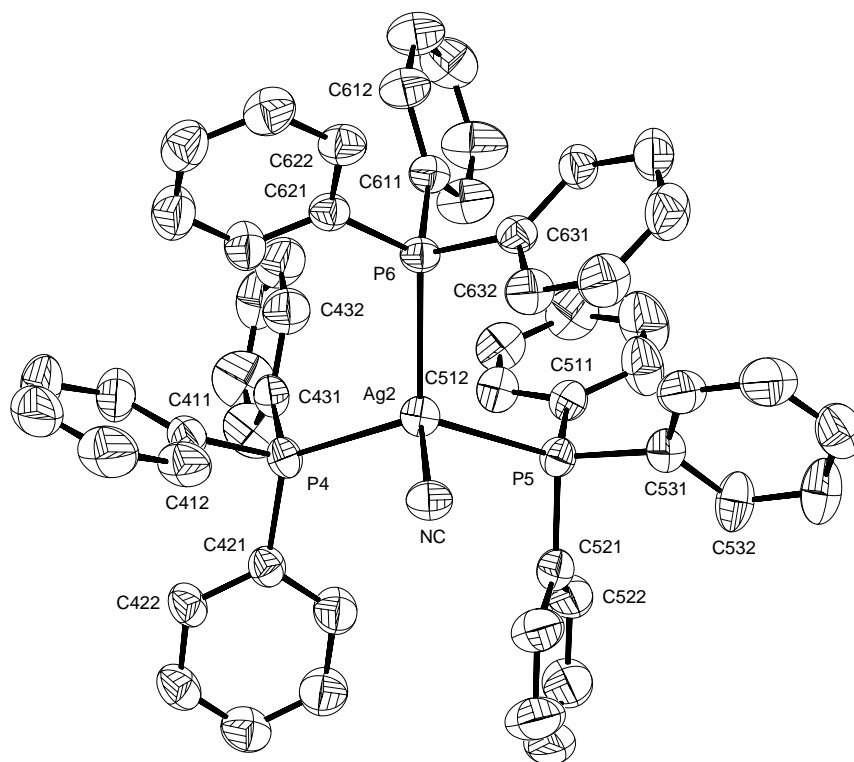


Abbildung 31: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Teilmolekül mit Ag2 als Zentralatom und seine nächste Umgebung von N-Atomen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

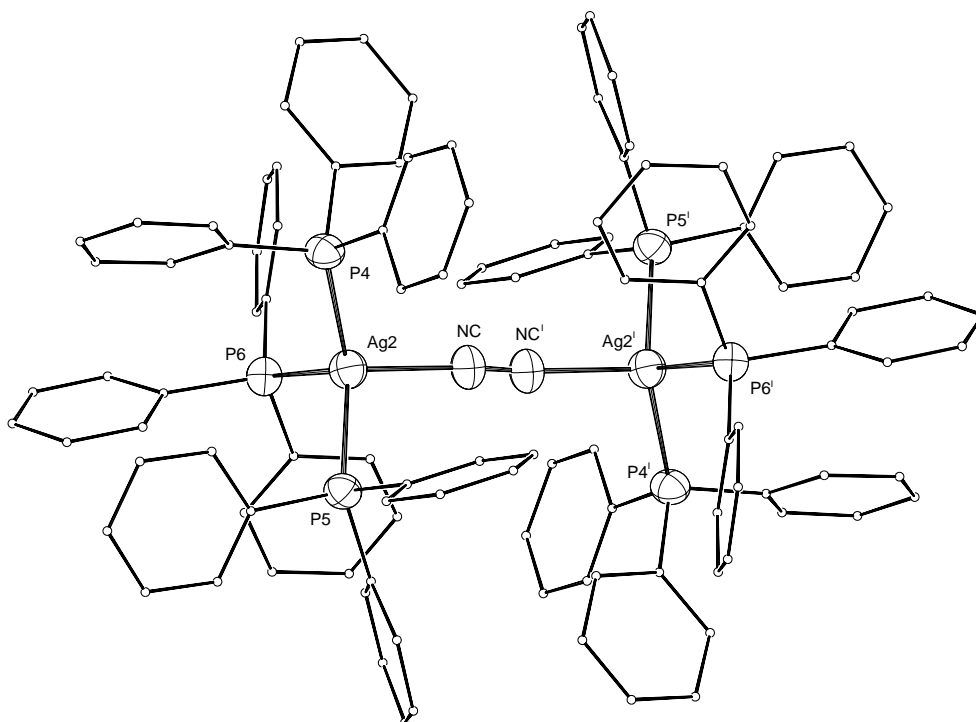


Abbildung 32: Das $[(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3)(\text{CN})(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3)]^+$ -Kation mit Ag2 als Zentralatom. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe wurden mit stark verkleinerten Radien dargestellt.

Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

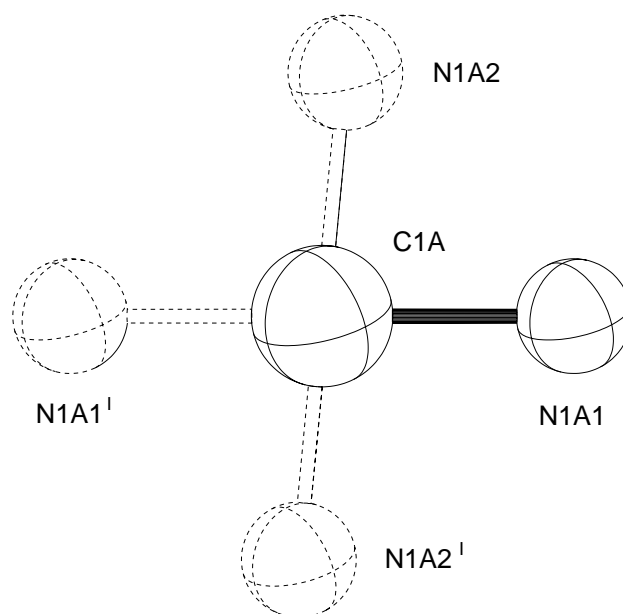


Abbildung 33: Graphische Darstellung des Cyanidions in der Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Aufgrund der schlechten röntgenographischen Bestimmung wurden die Atome des Ions mit frei gewählten Radien dargestellt. Das N-Atom ist fehlgeordnet, die jeweiligen Besetzungsfaktoren betragen 0,28(2) für N1A1 und 0,22(2) für N1A2. Die jeweils fehlgeordneten Atomlagen sind durch unterbrochenen Linien angedeutet

Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

ren zur Folge. Aufgrund der hohen thermischen Bewegung wurde das N-Atom zusätzlich noch auf zwei weitere Lagen verfeinert, so daß sich insgesamt eine Aufspaltung auf vier Lagen ergibt (Abbildung 33). Die sich entsprechenden fehlgeordneten Lagen schließen einen Winkel von 98 bzw. 81° ein. Das Cyanidion liegt frei ohne jegliche Koordination in der Struktur vor (Abbildung 34). So liegen die nächsten intermolekularen Abstände der N-Atome des Anions bei mehr als 330 pm zu Phenylkohlenstoffatomen. In der Elementarzelle, welche in Abbildung 34 dargestellt ist, besetzen die $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten die Ecken der Elementarzelle. Die Cyanidionen und die $[(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3)]^+$ -Kationen besetzen vier der sechs Flächenmitten und zwar erstere die der $b - c$ -Ebene und letztere die der $a - c$ -Ebene.

Das Acetonitrilmolekül konnte wegen hoher thermischer Bewegung nur mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Die entsprechenden Abstände und Winkel sind zwar mit sehr großen Fehlern behaftet, aber sie entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen den Werten, die auch in anderen Verbindungen wie $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) beobachtet werden. Innerhalb der Elementarzelle ist das Lösungsmittelmolekül frei angeordnet. Die nächsten Abstände liegen bei 348 pm zu Phenylkohlenstoffatomen.

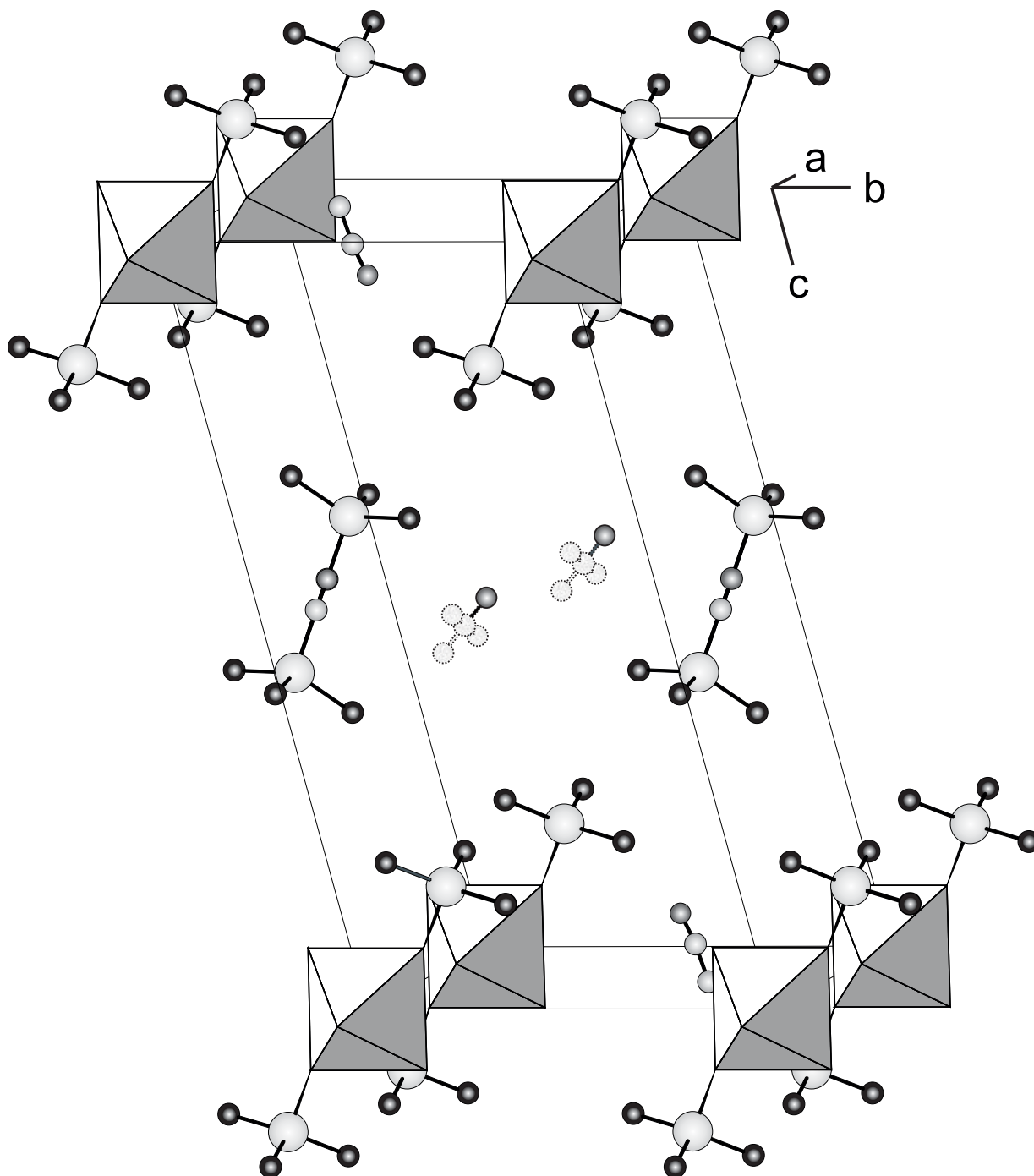


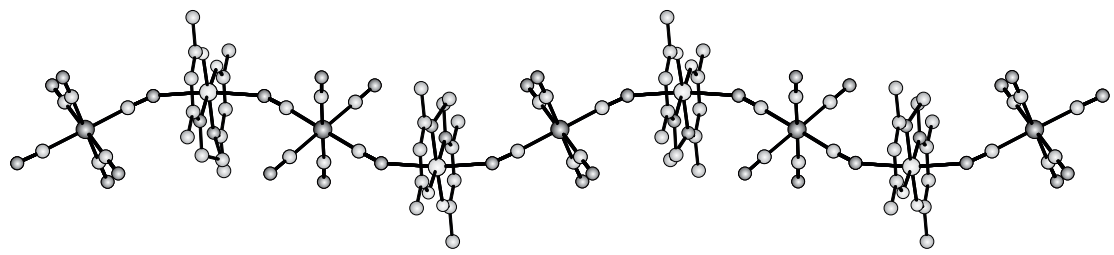
Abbildung 34: Die Elementarzelle von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Zusätzlich ist das Solvatmolekül dargestellt. Alle Atome sind mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe wurden nicht gezeichnet.

3 Die eindimensionalen Koordinationspolymere

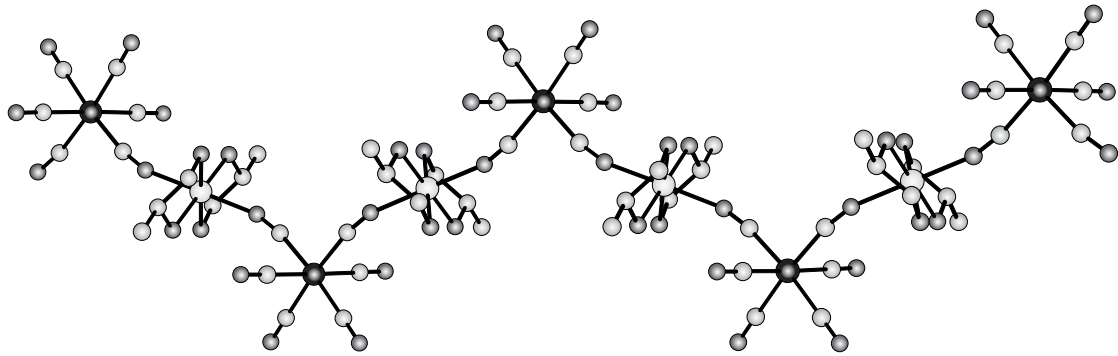
3.1 Einleitung

Wie auch bei den molekularen Verbindungen sollten das $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ - sowie das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion durch ihre Struktur ideale Voraussetzungen zur Bildung kettenförmiger Koordinationsverbindungen haben. Die Gegenionen für Komplexe mit dem Dicyanoargentat sollten im Idealfall einfach positiv geladen sein. Eine 1:1-Zusammensetzung der Reaktanden ist von Vorteil, da so eine einfache kettenförmige Koordinationskomplexverbindung bevorzugt sein sollte. Werden jedoch wie in den überwiegenden Fällen zweiwertige Komplexverbindungen als kationische Komponente eingesetzt, so kommen zwei $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Teilchen auf ein Metallkation. Wenn beide $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen an ein zweiwertiges Metall koordinieren, ist die Wahrscheinlichkeit für eine mehrdimensionale Anordnung deutlich höher. Eine Methode, um mit einem zweiwertigen kationischen Komplex und Dicyanoargentat einen aus eindimensional-unendlichen Ketten aufgebauten Komplex zu synthetisieren, basiert auf der Darstellung eines $\{[\text{ML}_n]\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}^+\}$ -Kations (L = beliebiger Ligand). In den Verbindungen $[\text{Cd}(\text{N-Meim})_4\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Abbildung 36e) und $[\text{Cd}(2\text{-MeimH})_4\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [55] liegt eine derartige eindimensional unendliche Kette mit $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ als Gegenionen vor. Die vier N-haltigen Liganden sind in einer Ebene um Cd angeordnet, so daß sich mit den beiden verbrückenden, jeweils transständigen Cyanidgruppen eine sechsfache Koordination um Cd ergibt. Eine ähnliche Struktur findet sich auch bei $[\text{Zn}(\text{en})_2\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [95]. Eine hierzu verwandte Anordnung liegt in der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}][\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor [48] (Abbildung 35d). Sie ist aus $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen und einer positiv geladenen $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}^+$ -Kette aufgebaut. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Zn- und Cd-Verbindungen koordinieren die $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen das Cu in cis-Stellung, so daß sich dadurch eine Zickzack-Anordnung des Kations ergibt.

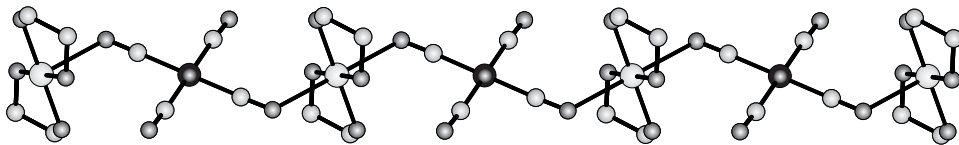
Diese Beispiele zeigen, daß es bei geeigneter Zusammensetzung und Wahl der Liganden möglich ist, mit dem Dicyanoargentatanion lineare, kettenförmige Komplexe darzustellen. Beim $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion treten ähnliche Schwierigkeiten auf. Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [38] (Abbildung 35c) stellt eine der wenigen kettenförmigen Verbindungen mit diesem Anion dar. In ihr sind zwei chelatisierende Ethylendiaminmoleküle in einer Ebene an das Cu koordiniert. Die beiden dazu axialen Positionen werden von je einem N-Atom der beiden verbrückenden Cyanidliganden besetzt, so daß die Koordinationssphäre um Kupfer auf sechs vervollständigt wird. Es ergibt sich eine Kette bestehend aus alternierenden $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ - und $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Molekülen. Ähnliche Anordnungen finden sich auch bei $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [96], $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [97] oder $[\text{M}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{PhNH}_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [98]. Verbindungen, bei denen nur ein Ethylendiaminmolekül an das Metallatom koordiniert, wie $[\text{Cd}(\text{en})][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [99] sind als dreidimensionales Netzwerk aufgebaut.



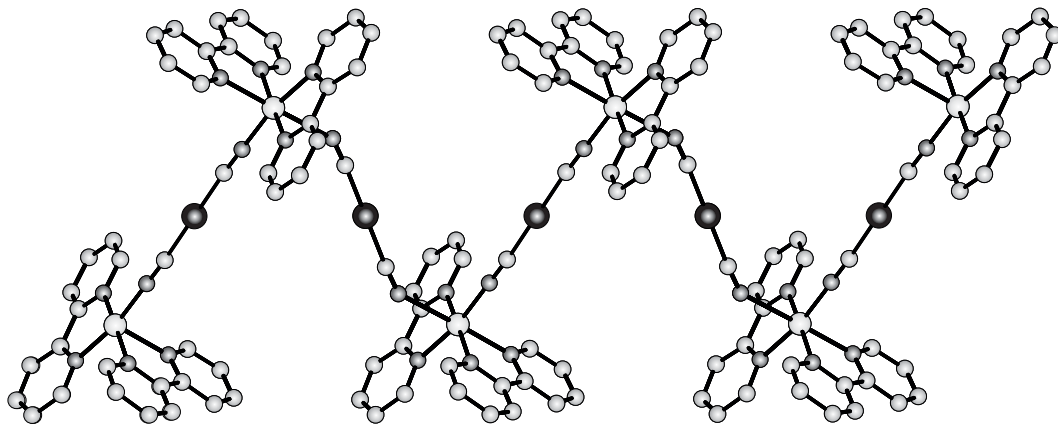
a) ● Fe ○ Mn ○ C ● N ○ O



b) ● Cr ○ Ni ○ C ● N



c) ○ Cu ● Ni ○ C ● N



d) ● Ag ○ Cu ○ C ● N

Abbildung 35: Übersicht einiger eindimensional unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 1. a) $(\text{NEt}_4)_2[\text{Mn}(\text{acacen})][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [91]; b) $\text{PPh}_4[\text{Ni}(\text{pn})_2][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [92]; c) $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [38]; d) $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}][\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [48].

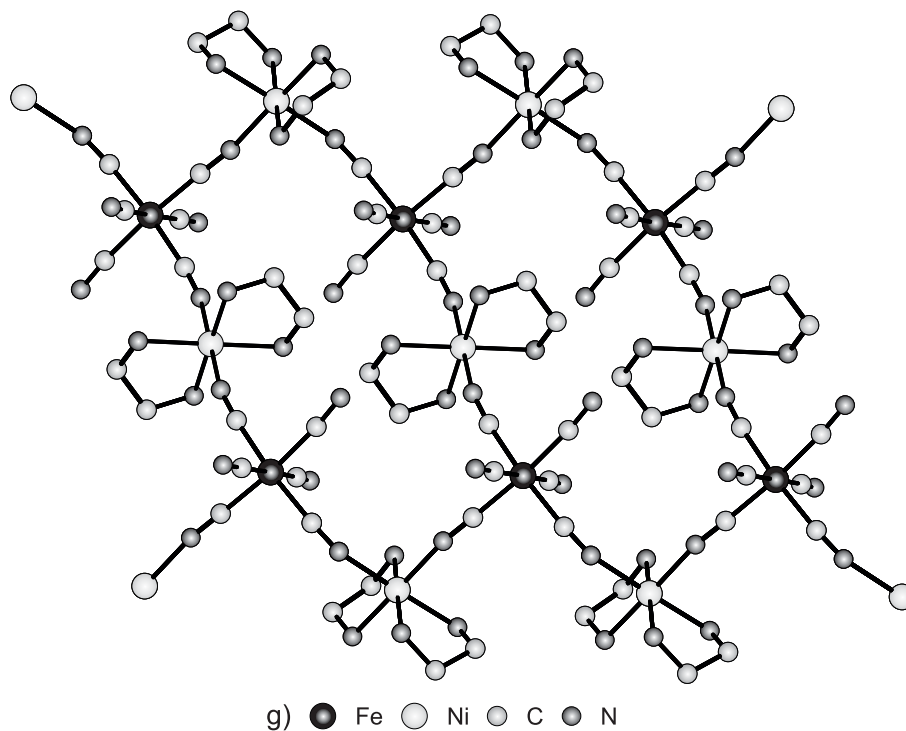
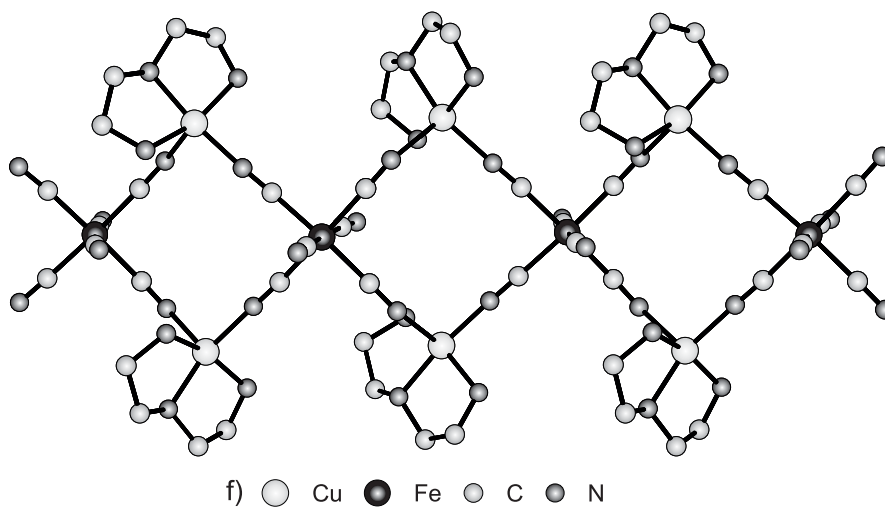
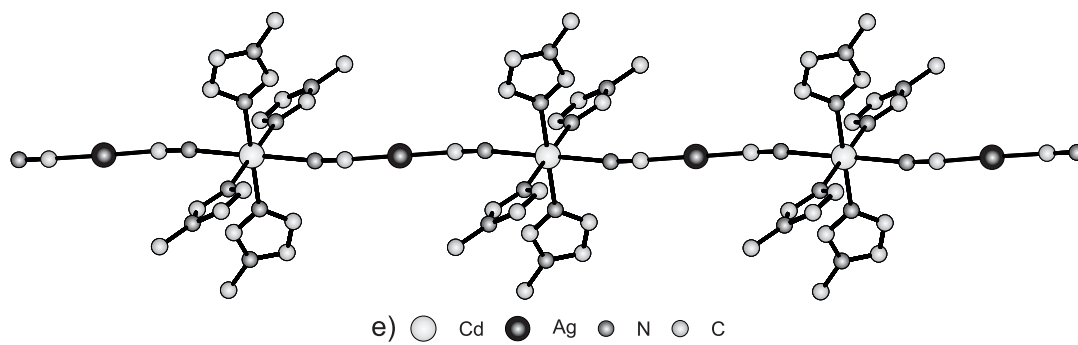


Abbildung 36: Übersicht einiger eindimensional unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 2. e) $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Meim})_4\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [55]; f) $[\text{Cu}(\text{dien})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [93]; g) $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [94].

Daß eine 1:1-Zusammensetzung der Edukte zur Darstellung eindimensional unendlicher Koordinationspolymere nicht zwingend notwendig ist, zeigen Komplexe, welche mit dem $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion und mit DMF oder ähnlichen Lösungsmittelmolekülen solvatisierte Lanthanoidkationen gebildet werden. So ist $\{(\text{DMF})_{10}\}\text{Yb}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3\}_\infty$ [100] aus einer eindimensionalen Kette aufgebaut. Diese besteht aus einer vierkernigen Yb_2Ni_2 -Gruppierung, welche aus zwei Yb^{3+} -Kationen, die von zwei $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Molekülen in einer cis-Konfiguration verbrückt werden aufgebaut ist. Die Yb-Atome der Einheiten werden über ein weiteres Komplexanion trans-ständig unter Ausbildung der kettenförmigen Struktur verknüpft. Eine eindimensionale Doppelkette liegt in der Verbindung $(\text{DMF})_4\{\text{Eu}_2[\text{M}(\text{CN})_4]_3\}_\infty$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) [101] vor. Sie wird aus zwei Ketten gebildet, in denen sich Eu^{3+} -Kationen und Tetracyanometallatanionen abwechseln. Je zwei Ketten sind derart verknüpft, daß ein Komplexanion zusätzlich zu den beiden in der Kette liegenden Eu-Atomen jeweils ein Atom in einer benachbarten Kette verknüpft, so daß sich in der Doppelkette immer ein Metallatom und ein Komplextelchen gegenüberstehen.

Es ist aber auch möglich, mit Hexacyanoferraten eindimensional unendliche Koordinationspolymere herzustellen. Durch die oktaedrische Anordnung der Liganden ist bei diesen Anionen aber die Ausbildung dreidimensionaler Netzwerke bevorzugt, wie auch an der großen Zahl der Berlinerblau-Verbindungen erkannt werden kann. Soll jetzt die Dimensionalität der entstehenden Polymere verringert werden, müssen Koordinationsstellen wegfallen. Dies kann dadurch geschehen, daß das entsprechende komplexierte Kation im Unterschluß eingesetzt wird. So kann z.B. ein Hexacyanoferrat(III) mit nur einem Äquivalent eines zweiwertigen Kations umgesetzt werden. Es bleibt formell eine negative Ladung unter Bildung einer anionischen Koordinationsverbindung übrig. Diese Ladung kann durch Kationen kompensiert werden, die durch ihre Form nicht an der Bildung der Verknüpfung teilnehmen können. Tetraalkylammonium- oder Tetraphenylphosphoniumkationen sind geeignete Kationen für diese Zwecke, aber auch einfache Alkalimetallionen können die überschüssige negative Ladung kompensieren. Ein Beispiel hierfür stellen die Verbindungen $\text{PPh}_4[\text{Ni}(\text{pn})_2][\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$) [92] dar. Dort liegt je ein Hexacyanometallat(III)-Anion und ein $[\text{Ni}(\text{pn})_2]^{2+}$ -Kation vor, es bleibt demnach eine negative Ladung übrig. Die beiden Ionen können vergleichbar der Verbindung $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [38] (Abbildung 35c) eine eindimensionale Kette aufbauen (Abbildung 35b), das die negative Ladung kompensierende PPh_4^+ -Kation ist zwischen den Ketten angeordnet. Im Unterschied zur Cu-Ni-Verbindung ist die Weiterführung der Kette am Hexacyanometallat cis-ständig ausgeführt, wodurch eine gewisse Ähnlichkeit mit der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}][\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [48] (Abbildung 35d) zu erkennen ist, nur daß hier die Rolle der Anionen und der Kationen in der Kette vertauscht ist. Eine trans-ständige Weiterkoordination am Cyanokomplex wird in der Verbindung $(\text{NEt}_4)_2[\text{Mn}(\text{acacen})][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [91] (Abbildung 35a) beobachtet. Das Anion-Kation-Verhältnis ist, abgesehen davon daß hier ein Hexacyanoferrat(II) eingesetzt wird und daher zwei negative Ladungen durch (NEt_4^+) -Kationen ausgeglichen werden müssen, vergleichbar mit dem der Ni(pn)-Verbindung [92].

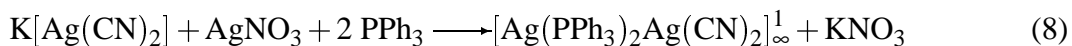
Zusätzlich zu den kettenförmigen Koordinationskomplexen, die aus nur einem Strang bestehen, sind auch kettenförmige Anordnungen bekannt, die aus Doppelsträngen aufgebaut sind. Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{dien})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [93] (Abbildung 36f) stellt ein derartiges Beispiel dar. In ihr sind jeweils vier in einer Ebene liegende Cyanidgruppen des Hexacyanoferrates über $[\text{Cu}(\text{dien})^{2+}]$ -Kationen verbrückt. Jeweils zwei cis-ständig zueinanderstehende Cyanidliganden sind von zwei Cu-Atomen zum nächsten Hexacyanoferratmolekül verbrückt. Eine etwas andere eindimensional-unendliche Doppelkette findet sich in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}$) (Abbildung 36g) [94] [39]. Die beiden Einzelketten werden jeweils durch eine polymere Zickzack-Kette gebildet. Diese bestehen jeweils aus dem Hexacyanometallat und einem cis- $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$ -Kation, daß je zwei Komplexeinheiten überbrückt. Die beiden Ketten werden ihrerseits von trans- $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$ -Kationen verknüpft, so daß sich eine strickleiterförmige Doppelkette ergibt.

Diese Beispiele zeigen, daß auch die eindimensionalen Koordinationspolymere eine variantenreiche Strukturchemie ausweisen können. Die folgenden Beispiele sollen zeigen, daß es auch mit dem Nitroprussidkomplex möglich ist, eindimensionale Koordinationspolymere herzustellen. Desweiteren werden Polymere mit dem linearen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anion vorgestellt, bei denen die zu erwartende kettenförmige Struktur durch Einfügung neuer Kationen modifiziert wird.

3.2 Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$

3.2.1 Darstellung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$

Die Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ konnte bei der Umsetzung von $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ mit AgNO_3 und PPh_3 in einer Fällungsreaktion an der Phasengrenze gemäß Gleichung 8 erhalten werden.



Hierzu wurde in einem verschließbaren Glaszylinder auf eine Lösung von 26 mg (0,13 mmol) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ in 20 ml H_2O , vorsichtig eine Lösung von 100 mg (0,38 mmol) PPh_3 und 22 mg (0,13 mmol) AgNO_3 in 20 ml CH_3CN geschichtet und der Zylinder verschlossen. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur ruhig stengelassen, um eine unkontrollierte Durchmischung der Phasen zu verhindern. Innerhalb von zwei Wochen entstanden neben pulverförmigen nichtkristallinen Reaktionsprodukten, auch farblose, länglich quaderförmige Kristalle von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ an der Phasengrenze. Die Ausbeute war gering, sie betrug schätzungsweise 5 – 10 %.

3.2.2 Strukturbestimmung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$

Aufgrund der Darstellungsbedingungen konnte erwartet werden, daß die entstandene Verbindung weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich war. Daher waren besondere Vorsichtsmaßnahmen nicht notwendig. Es mußte jedoch davon ausgegangen werden, daß die Kristalle möglicherweise lösungsmittelhaltig waren und außerhalb der Mutterlauge dieses unter Verlust der kristallinen Eigenschaften verlieren konnten. Um einer vorzeitigen Zersetzung außerhalb der Mutterlauge vorzubeugen, wurden sie deshalb wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung wurde mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen $0,36 \text{ mm} \times 0,24 \text{ mm} \times 0,64 \text{ mm}$. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Lauegruppe $2/m$. Anhand der Auslöschungsbedingungen $h0l$ nur vorhanden für $h + l = 2n$ und $0h0$ nur vorhanden für $h = 2n$ ergab sich die Raumgruppe zu $P2_1/n$. Diese Aufstellung der Zelle wurde gewählt, da der monokline Winkel in der entsprechenden Standardaufstellung $P2_1/c$ einen Wert von $112,5^\circ$ gehabt hätte. Die ermittelte Raumgruppe wurde durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Eine Strukturlösung konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 gewonnen werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde sie anschließend über sukzessive Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 nach dem Prinzip der

kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Numerisch absorptionskorrigiert wurde der Datensatz mit Hilfe des Programmes HABITUS. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden ohne Restriktionen in bezug auf ihre Geometrie und die jeweiligen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen und verfeinert. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 23 zu entnehmen.

Tabelle 23: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{P}_2$
Gitterkonstanten	$a = 930,37(5) \text{ pm}$ $b = 2289,9(2) \text{ pm}$ $\beta = 99,721(6)^\circ$ $c = 1612,9(1) \text{ pm}$
Zellvolumen	$3387,0(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1,554 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$5,2^\circ \leq 2\theta \leq 56,2^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	30108
davon systematisch ausgelöscht	367
Auslöschung verletzende Reflexe	3
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	7525; 4,24%
Zahl der verfeinerten Parameter	517
Verhältnis Reflexe : Parameter	14,6
Absorptionskoeffizient	$\mu = 12,8 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 13 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR_2(F^2) = 7,56\%$ $R_1(F) = 3,92\%$ für alle Reflexe $R_1(F) = 2,66\%$ für 5883 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+0,46 / -0,58

a)

$$wR_2(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R_1(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0434 \times P)^2 + 0,22 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 24: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}(\text{CN})_2]_{\infty}^1$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – P1	245,5(1)	Ag2 – C2	205,5(3)	C – C (Phenylringe)	
Ag1 – P2	245,8(1)	C1 – N1	113,6(3)		136,0(5) pm – 139,8(3) pm
Ag1 – N1	245,9(3)	C2 – N2	113,7(4)	C – H (Phenylringe)	
Ag1 – N2	227,3(2)	P – C (Phenylringe)			83(4) pm – 102(4) pm
Ag2 – C1	205,4(3)		181,1(3) pm – 183,0(2) pm		

Tabelle 25: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_{\infty}^1$. Die jeweils in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Ag1 – N1	92,54(5)	Ag1 – P1 – C121	117,57(8)	C – P – C (Phenylringe)	
P2 – Ag1 – N1	100,37(6)	Ag1 – P1 – C131	109,70(7)		103,8(1)° – 105,3(2)°
P1 – Ag1 – N2	112,02(7)	Ag1 – P2 – C211	117,79(7)	C – C – C (Phenylringe)	
P2 – Ag1 – N2	111,07(7)	Ag1 – P2 – C221	115,60(7)		118,0(3)° – 121,3(3)°
P1 – Ag1 – P2	129,69(2)	Ag1 – P2 – C231	109,78(7)	P – C – C (Phenylringe)	
N1 – Ag1 – N2	104,9(1)	C1 – Ag2 – C2	172,3(2)		116,1(2)° – 124,5(2)°
Ag1 – N1 – C1	136,8(3)	Ag2 – C1 – N1	172,5(3)	H – C – C (Phenylringe)	
Ag1 – N2 – C2	167,9(4)	Ag2 – C2 – N2	175,4(4)		113(4)° – 126(4)°
Ag1 – P1 – C111	114,98(8)				

3.2.3 Diskussion der Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$

$[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ ist aus eindimensional-unendlichen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Ketten aufgebaut. Ag1 ist verzerrt tetraedrisch von je zwei P- und zwei N-Atomen umgeben. Die Ag–P-Abstände betragen 245,5 und 245,8 pm und liegen damit sehr dicht zusammen. Ihre Werte sind etwa 10 pm kleiner, als die in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{SCN} \cdot \text{CHCl}_3$ [68], $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ [67] oder $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.4). Vergleichbare Werte finden sich bei den Strukturen von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) oder dem $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Teilchen in der Verbindung $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5).

Derart kleine Unterschiede bei den Abständen sind bei den Ag–N-Bindungen nicht zu beobachten. Sie unterscheiden sich mit 227,3 und 245,9 pm deutlich. Der kürzere Abstand ist in Übereinstimmung mit vergleichbaren Abständen in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) oder in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2). Dahingegen markiert der zweite Wert annähernd die obere Grenze für Ag–N-Abstände. Vergleichbar große Abstände finden sich in $\text{Ag}_4(\text{NH}_3)_5\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ [41], derart lange Ag–N-Abstände sind aber nicht häufig zu beobachten. In der vorliegenden Arbeit stellt er den größten Wert für eine Ag–N-Bindungslänge dar. Bei den entsprechenden Winkeln sind ebenfalls Extremwerte zu beobachten.

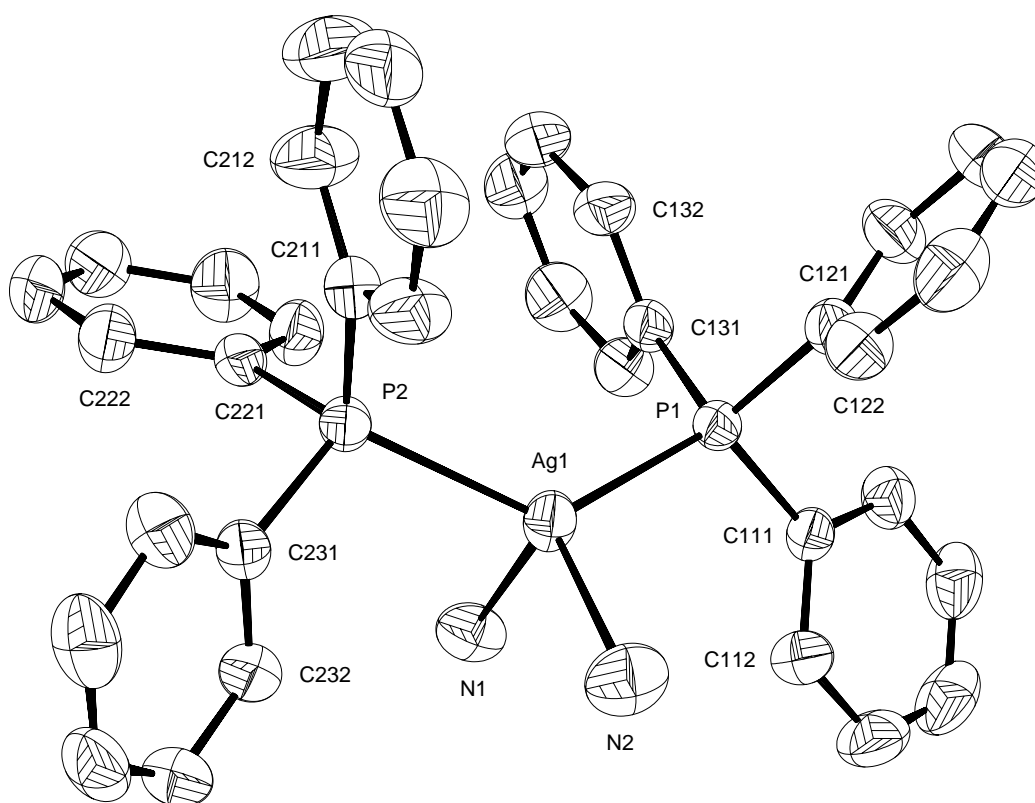


Abbildung 37: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment mit Ag1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Der Wert des Winkels P1 – Ag1 – N1 stellt mit $92,54^\circ$ den kleinsten in dieser Arbeit beobachteten P – Ag – N-Winkel dar. Demhingegen markiert der Winkel P1 – Ag1 – P2 mit einem Wert von $129,69^\circ$, den zweithöchsten Wert, der in der vorliegenden Arbeit für solche Winkel beobachtet wird. Die Aufweitung des Winkels zwischen den PPh₃-Gruppen ist auch in Abbildung 37 zu erkennen. Die entsprechenden Abstände und Winkel innerhalb der Phenylgruppen liegen, wie aus Tabelle 24 und 25 zu entnehmen ist, mit geringen Streuungen der Werte alle in den Bereichen, welche für die entsprechenden Winkel oder Abstände erwartet werden.

Im [Ag(CN)₂]-Teilchen, welches in Abbildung 38 wiedergegeben ist, ist Ag2 linear koordiniert von je zwei Cyanidgruppen umgeben. Die Abstände Ag – C liegen mit 205,4 und 205,5 pm sehr dicht zusammen und sind, wenn die jeweiligen Fehler aus Tabelle 24 berücksichtigt werden, innerhalb der Fehlergrenzen als gleich anzusehen. Dasselbe gilt für die C – N-Abstände, die mit 113,6(3) und 113,7(4) pm ebenfalls als gleich anzusehen sind. Alle vier Werte sind mit denen von vergleichbaren Dicyanoargentaten, wie Sr[Ag(CN)₂]₂ [86], K₂Na[Ag(CN)₂]₃ [11] oder [N(PPh₃)₂][Ag(CN)₂] · THF [102] vergleichbar. Die Winkel um Ag2 bzw. innerhalb des Cyanoliganden weichen mit $172,3^\circ$ für C1 – Ag2 – C2 und $172,5^\circ$ bzw. $175,4^\circ$ für die Winkel Ag2 – C1 – N1/2 merklich von 180° ab. Das [Ag(CN)₂]-Teilchen ist demnach, wie auch Abbildung 38 zu entnehmen ist, merklich gewinkelt. Die entsprechenden Winkel sind mit denen in [Ni(en)₃][Ag(CN)₂]₂ [103] oder in [Cu(bpy)₂][Ag(CN)₂]₂ · H₂O [48] vergleichbar. Die beiden Cyanoliganden der [Ag(CN)₂]-Baueinheit sind, wenn nur die entsprechenden Abstände als Kriterium herangezogen werden, als nahezu gleichartig anzusehen. Zieht man aber zusätzlich die Winkel in Betracht, so zeigen sich kleine aber signifikante Unterschiede. Diese werden bei der Betrachtung der äquivalenten Temperaturfaktoren der Atome der beiden Liganden noch verstärkt. So bewegen sich die Werte für C2 und N2 mit 4,75 und 4,94 [10⁴ pm²] um ca. 1,1 [10⁴ pm²] über den Werten für C1 und N1 (3,61 und 3,84 [10⁴ pm²]). Ähnliche Unterschiede in den beiden Cyanoliganden werden auch im [Ag(CN)₂]-Teil der Verbindung [{(PPh₃)₂Cu(CN)Cu(PPh₃)₂ } {Ag(CN)₂ }]_∞¹ (Kap. 3.4) beobachtet.

In Abbildung 39 ist die Verknüpfung der [Ag(CN)₂]-Teilchen durch Ag1 dargestellt. Je eine [Ag(CN)₂]-Komplexeinheit koordiniert über N1 und N2 der beiden Cyanidliganden jeweils ein [Ag(PPh₃)₂]-Molekülfragment, so daß sich eine eindimensional unendliche [Ag[Ag(CN)₂]]_∞¹-

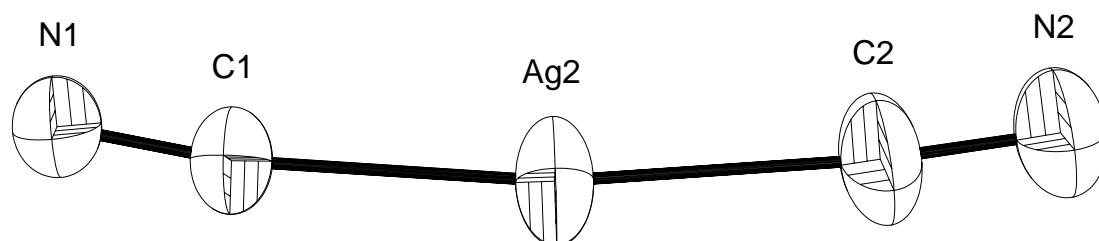


Abbildung 38: Das [Ag(CN)₂]-Molekülfragment mit Ag2 als Zentralatom. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

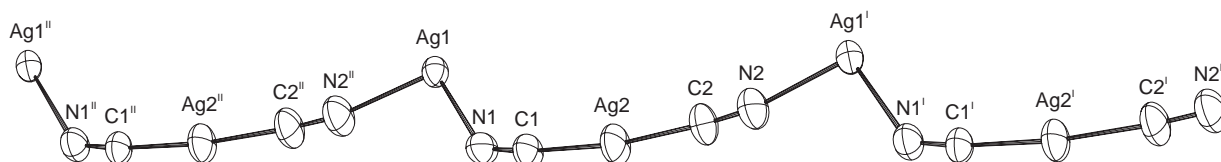


Abbildung 39: Die $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty$ -Einheit. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Symmetrieoperation I: $x + 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; **II:** $x - 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$.

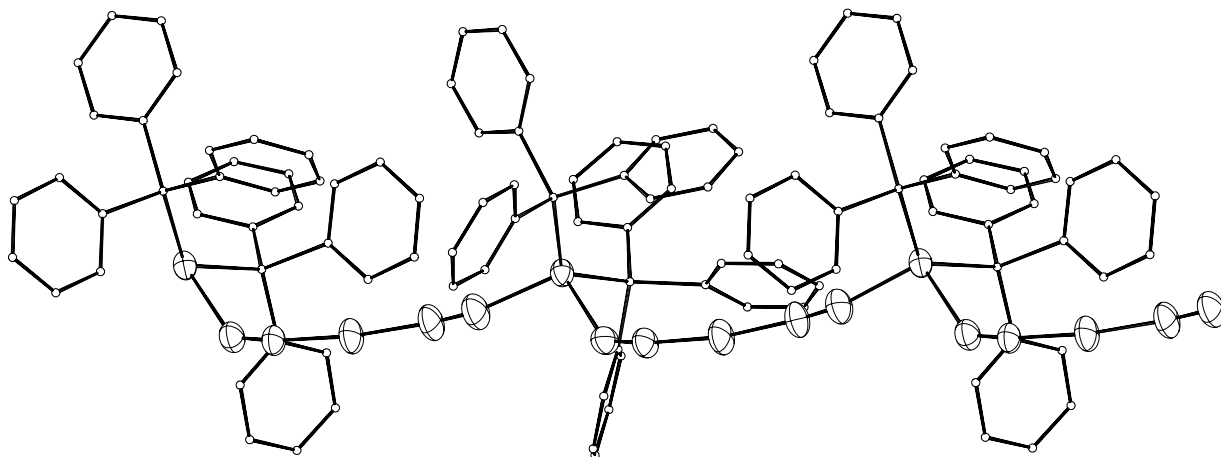


Abbildung 40: Der $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty$ -Strang. Die Atome der PPh_3 -Gruppen wurden mit stark verkleinerten Radien in die graphische Darstellung übernommen. Für die anderen Atome entspricht die Größe der Schwingungsellipsoide einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %. Die Beschriftungen und Symmetrieoperationen sind analog denen in Abbildung 39.

Kette, mit $([\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2] - \text{NC} - \text{Ag} - \text{CN})_n$ als sich wiederholende Einheit ergibt. Die Kette ist nicht linear, an Ag1 ist sie deutlich abgknickt. Dieser Knick läßt sich dadurch erklären, daß die Winkel um Ag1 wegen der tetraedrischen Koordination deutlich kleiner als 180° sein müssen. Wie Abbildung 40 zu entnehmen ist, stehen die PPh_3 -Gruppen in der Kette jeweils immer auf einer Seite, quasi cis-ständig zueinander. Eine kettenförmige Anordnung tetraedrisch verknüpfter Teilchen läßt sich schematisch auf eine einfache $(-\text{CR}_2-\text{CR}_2)_n$ -Alkankette zurückführen. Im konkreten Fall stellt die $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheit CR_2 dar und die $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Gruppe repräsentiert die hypothetische C–C-Bindung. Im einfachsten zur inneren Rotation befähigten Kohlenwasserstoff, dem Ethan, ist die gestaffelte Konformation die energieärmste und damit stabilste. Die ekliptische Anordnung stellt dahingegen die energiereichste Konformation dar. Erweitert man diese Betrachtungen auf beliebige unverzweigte Alkanketten, so bleibt die Konformation, in der alle funktionellen Gruppen die ekliptische Anordnung annehmen, die energiereichste. Überträgt man diese Überlegungen, selbst wenn die genauen Rotationsbarrieren nicht bekannt sind, auf die in Abbildung 40 dargestellte $([\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2] - \text{NC} - \text{Ag} - \text{CN})_n$ -Kette, so ist zu erkennen, daß diese in der sterisch ungünstigsten Konformation vorliegt, in der alle Liganden ekliptisch zueinander stehen. Dies zeigt sich auch in den Diederwinkel zwischen Ag1, N1, N2 und Ag1, welcher

4,6° beträgt. Die entsprechenden Torsionswinkel, die zwischen jeweils zwei sich gegenüberstehenden P-Atomen, Ag1 und dem in der Kette folgenden Äquivalent gebildet werden, betragen nur 2,5 bzw. 2,8°. Die Vorgabe einer durchgehend ekliptischen Konformation der PPh₃-Gruppen und der tetraedrischen Umgebung um Ag1 bewirkt deutliche Abweichungen bei den Abständen und Winkeln innerhalb der (–Ag1–NC–Ag2–CN)-Kette. Wie aus Tabelle 25 zu entnehmen ist, beträgt der Winkel Ag1–N2–C2 167,9°. Dieser Wert ist vergleichbar mit ähnlichen Winkeln in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) und stellt eine zwar merkliche aber nicht übermäßig große Abweichung von linearer Koordination dar. Um jetzt von N1 aus die Kette zu schließen, muß der Winkel Ag1–N1–C1 stark gewinkelt sein. Diese große Abwinkelung ist in Abbildung 39 deutlich zu erkennen, der entsprechende Winkel beträgt 136,8° und stellt den kleinsten Wert dar, der in der vorliegenden Arbeit für Ag–N–C-Winkel bestimmt worden ist. Die beiden Koordinationsstellen des Ag(CN)₂-Teilchens unterscheiden sich deutlich. Auf der einen Seite die CN1–Ag-Gruppierung mit einem im üblichen Rahmen liegenden Ag–N-Abstand bzw. C–N–Ag-Winkel. Auf der anderen Seite befindet sich CN2–Ag, mit einem sehr langen Ag–N-Abstand und einem extrem kleinen C–N–Ag-Winkel.

In der Elementarzelle (Abbildungen 41 und 42) sind die Ketten derart angeordnet, daß sie parallel der *a*–*c*-Ebene in Richtung $[1\ 0\ \bar{1}]$ verlaufen. Die Stränge sind durch eine halbe Zelltranslation in *b*-Richtung getrennt. Innerhalb einer Schicht sind die PPh₃-Gruppen alle in eine Richtung ausgerichtet, so daß sich niemals zwei PPh₃-Gruppen gegenüber stehen. Diese Anordnung der organischen Gruppen unterscheidet die vorliegende Struktur von denen, die alle anderen in dieser Arbeit beschriebenen als ein- oder mehrdimensionales Koordinationspolymer vorliegenden Verbindungen aufzuweisen haben. Dort stehen sich die PPh₃-Gruppen immer gegenüber. Jeweils zwei in benachbarten Schichten übereinander liegende Stränge sind, wenn man den Strang bedingt durch die Abwinkelung an Ag1 als wellenförmig betrachtet, immer gegenphasig angeordnet.

3.2.4 Vergleich der Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ mit der anderer Verbindungen des Typs $[\{\text{AgL}_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$

Die Strukturchemie der Verbindungen des Typs $[\{\text{AgL}_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (L = PPh₃, AsPh₃, SbPh₃, P(C₆H₁₁)₃) ist bis heute an sechs Verbindungen untersucht worden. Bis auf die Vorliegende wurden sie alle von WHITE et al. dargestellt [104] [1]. Im folgenden soll die Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ mit einer isostrukturellen Verbindung von WHITE [1] verglichen werden.

Zur vorliegenden Verbindung existiert eine isostrukturelle Variante. Sie kristallisiert im monoklinen Kristallsystem $P2_1/c$ mit folgenden Gitterkonstanten:

$$a = 1424,9 \text{ pm} \quad b = 931,4 \text{ pm} \quad c = 2881 \text{ pm} \quad \beta = 117,55^\circ \quad V = 3390 \text{ pm}^3$$

In der alternativen Aufstellung $P2_1/n$ betragen die entsprechenden Gitterkonstanten:

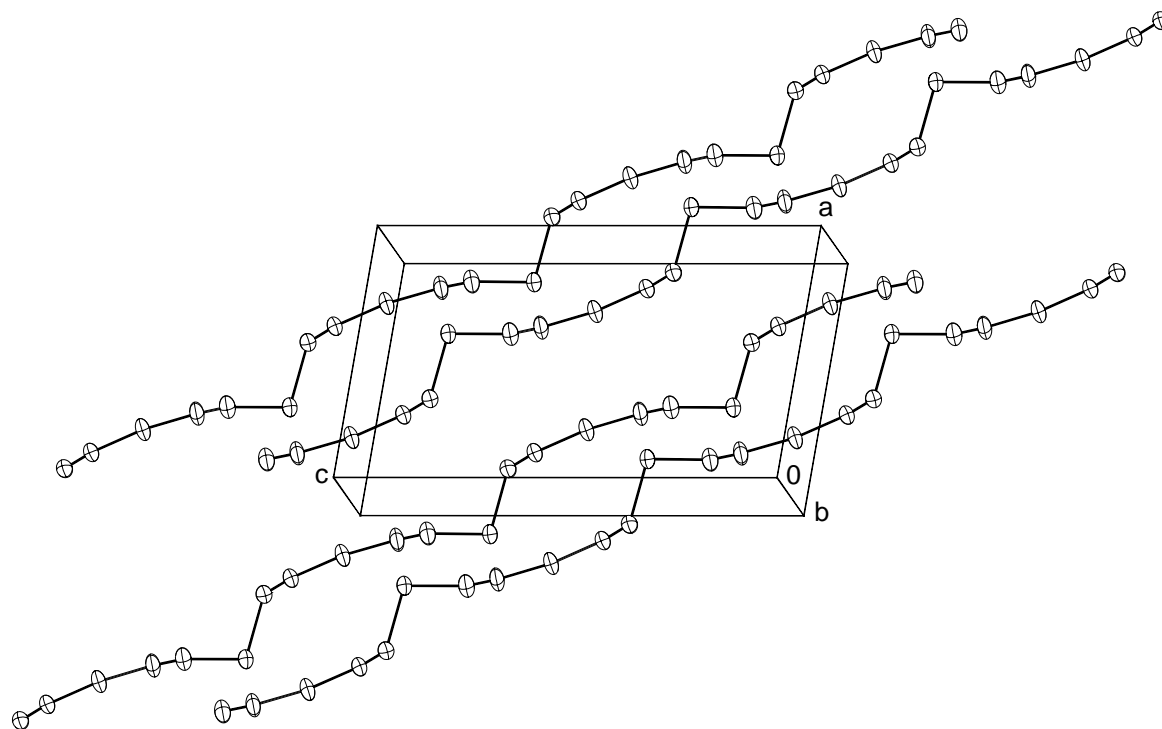


Abbildung 41: Ansicht der Elementarzelle von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ in einem perspektivischen Blick auf die $a-c$ -Ebene. Es ist nur der $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Strang in die graphische Darstellung übernommen.

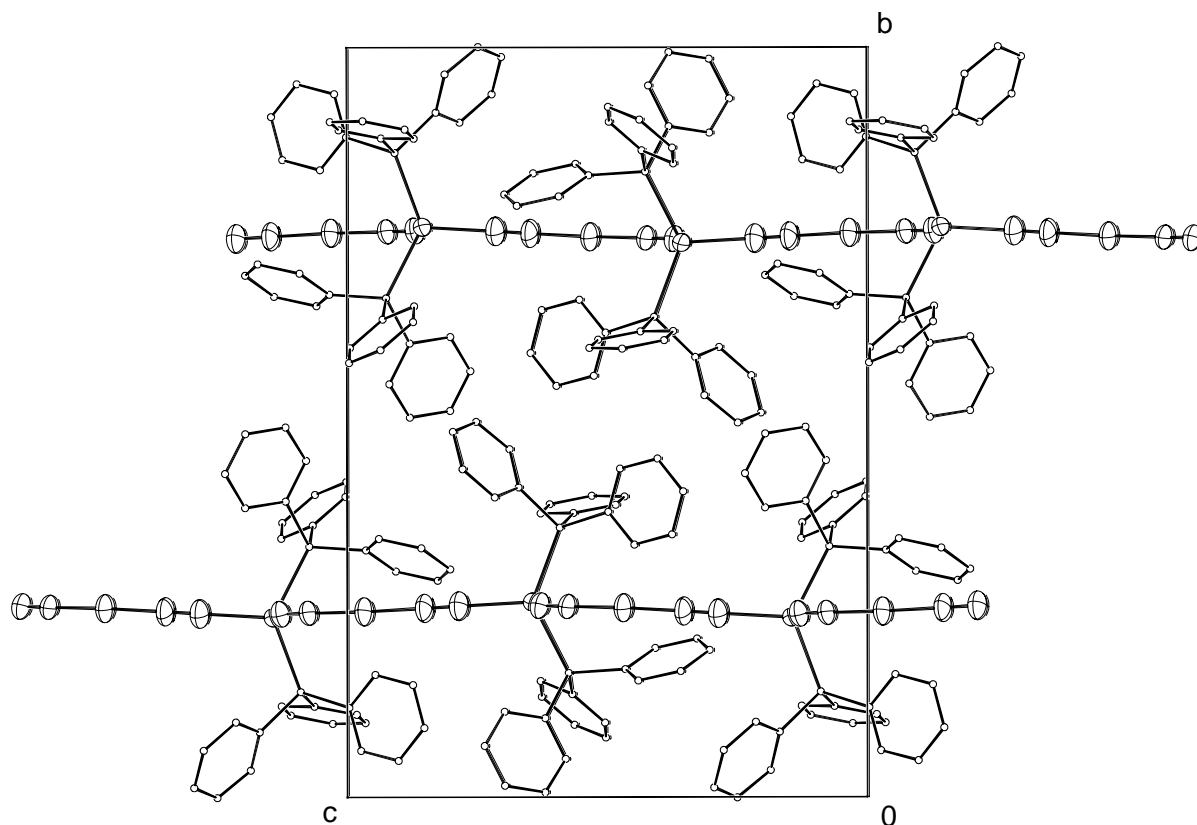


Abbildung 42: Ansicht der Elementarzelle von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ in Blick auf die $b-c$ -Ebene. Die Atome der PPh_3 -Gruppen sind mit frei gewählten Radien in die Zeichnung übernommen.

$$a = 1424,9 \text{ pm} \quad b = 931,4 \text{ pm} \quad c = 2556 \text{ pm} \quad \beta = 92,07^\circ \quad V = 3390 \text{ pm}^3$$

Wie ein Vergleich mit den entsprechenden Werten in Tabelle 23 zeigt, sind die beiden Verbindungen damit kristallographisch nicht isotyp.

In Tabelle 26 sind ausgewählte Abstände und Winkel der beiden Verbindungen gegenübergestellt. Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die Winkel und Abstände innerhalb der $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Einheit nur leicht. Bei beiden Verbindungen ist ein längerer und ein im Vergleich dazu merklich kürzerer Ag–N-Abstand zu finden, wobei aber der lange Abstand in Verbindung I (diese Arbeit) etwa 8 pm länger ist als der in Verbindung II (WHITE et al.). Desweiteren unterscheiden sich die entsprechenden Abstände und Winkel um das Ag-Atom der $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppe nicht im größeren Maße. Die größten Unterschiede sind in den P–Ag–N-Winkeln zu finden, die in Verbindung I bis zu $8,5^\circ$ kleiner sind als in Verbindung II. Dieselbe Beobachtung lässt sich auch bei dem N–Ag–N-Winkel machen. Er ist in Verbindung I ca. $5,5^\circ$ größer als in Verbindung II. In den Werten der Ag–N–C-Winkel sind ebenfalls leichte Unterschiede zu erkennen. Der große Winkel in Verbindung II liegt etwas näher an 180° , wohingegen der kleine Winkel etwa 8° kleiner ist als in Verbindung I. Die weiter oben beschriebene Abwinkelung der Kette ist bei Verbindung II deutlich stärker ausgeprägt. Die größten Unterschiede sind in den Diederwinkel zu finden. In Abbildung 43 sind zum Vergleich die beiden Stränge mit den P-Atomen der PPh_3 -Gruppen dargestellt. In Verbindung I liegen die Ag–N- als auch die Ag–P-Bindungen in einer ekliptischen Anordnung vor, sie stehen alle hintereinander. Die maximale Abweichung eines Atoms der Kette von einer Ausgleichsebene durch alle Atome der Kette beträgt 12 pm. In Verbindung II hingegen sind benachbarte AgN_2P_2 -Einheiten um fast 90° gegeneinander ver-

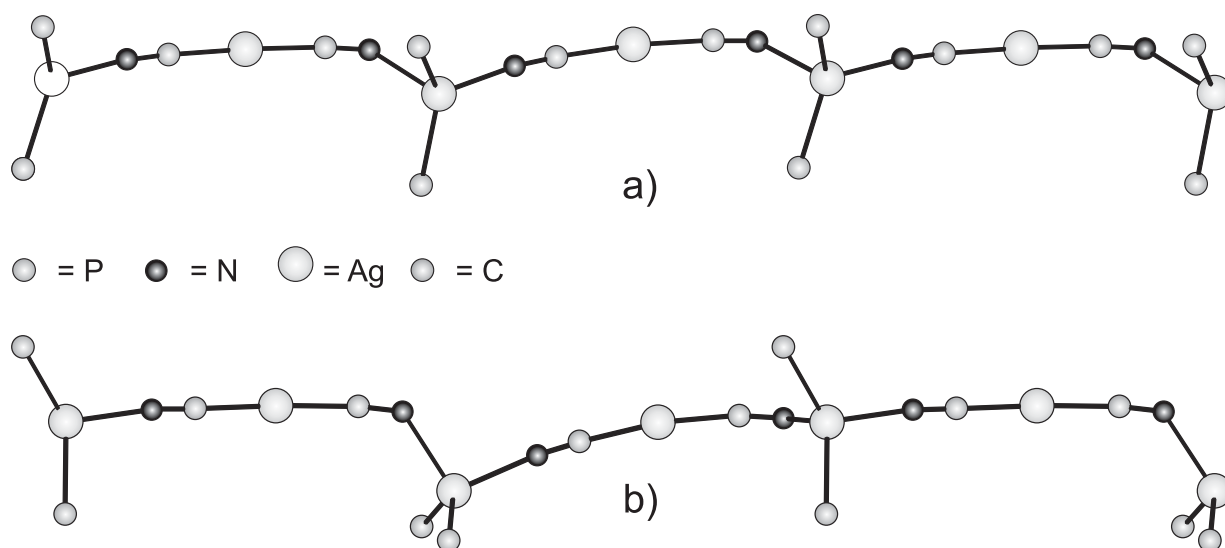


Abbildung 43: Vergleich der jeweiligen $[\{\text{AgP}_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty$ -Stränge in den beiden Strukturisomeren von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty$. Die Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

a) Diese Arbeit (Verbindung I), b) Verbindung von WHITE et al. (Verbindung II)

Tabelle 26: Ausgewählte Abstände und Winkel der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ in Vergleich mit dem isostrukturellen Gegenstück von WHITE [1]

	Verb. I ^{a)}	Verb. II ^{b)}		Verb. I	Verb. II
Ag–C	205,4; 205,5 pm	205,4; 205,6 pm	Ag–N–C	136,8 ; 167,9°	128,6 ; 172,3°
C–N	113,6; 113,7 pm	111,7; 112,9 pm	N–Ag–N	104,9°	99,6°
N–Ag	227,3; 245,9 pm	227,4; 238,0 pm	P–Ag–N	92,54–112,02°	101,08–116,88°
Ag–P	245,5; 245,8 pm	246,6; 247,1 pm	P–Ag–P	129,69°	123,45°
C–Ag–C	172,3°	170,7°	Dieder I ^{c)}	4,6°	60,5°
Ag–C–N	172,5; 175,4°	176,3; 170,3°	Dieder II ^{d)}	2,5; 2,8°	86,4; 89,9°

a) Diese Arbeit

b) Isostrukturelle Verbindung von WHITE et al.

c) Diederwinkel gebildet von den beiden Ag-Atomen und den N-Atomen der $\text{Ag}(\text{CN})_2$ -Gruppe

d) Diederwinkel gebildet von einem Ag- und P-Atom und seinem jeweils in der Kette folgenden Äquivalent

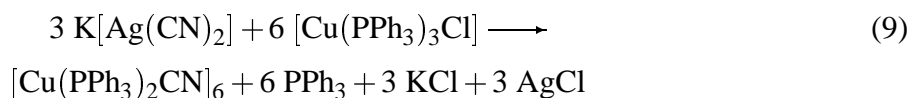
dreht, so daß beinahe von einer gestaffelten Anordnung der AgN_2P_2 -Gruppen gesprochen werden kann. Da aber zu beobachten ist, daß selbst bei der quasi gestaffelten Konformation der $([\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2] - \text{NC} - \text{Ag} - \text{CN})_n$ -Kette die großen Abweichungen der Ag–N–C-Winkel zu beobachten sind, kann die Konformation der Kette nicht der Hauptgrund für dieses Verhalten der Winkel darstellen. Betrachtet man in Abbildung 43 nur die $\text{Ag}(\text{CN})_2$ -Einheiten, so liegen sie in beiden Verbindungen in einer Linie. Der Knick in der Kette wird nur von der geforderten tetraedrischen Umgebung um die Ag-Atome der $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2$ -Gruppen bewirkt.

3.3 Die Struktur von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$

Da es möglich war, zur Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) eine isotype Cu-Verbindung (Kap. 3.6) zu synthetisieren und damit die Darstellung isotyper Cu- bzw. Ag-Verbindungen im System Ag/Cu – PPh₃ – Komplexverbindung grundsätzlich möglich sein sollte, wurde versucht, eine zu $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ analoge Cu-Verbindung darzustellen. Anstatt der erwarteten Substanz entstanden jedoch die beiden Verbindungen $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ und $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ in nahezu gleicher, wenn auch sehr geringer Ausbeute.

3.3.1 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$

Zur Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ wurde ein ähnlicher Ansatz gewählt, wie zur Darstellung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$, nur daß hier $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ eingesetzt wurde.



Zur Darstellung wurden 150 mg (0,75 mmol) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ in 20 ml H_2O gelöst und in ein verschließbaren Glaszylinder gegeben. Auf diese Lösung wurde vorsichtig 10 ml eines Gemisches bestehend aus je 5 ml H_2O und THF als Pufferschicht gegeben. Darauf wurde eine Lösung von 664 mg $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ in 30 ml eines Gemisches bestehend aus 20 ml CH_3CN und 10 ml THF vorsichtig geschichtet. Entgegen der Vorgehensweise bei der Umsetzung der Silbertriphenylphosphanverbindungen mußte hier THF als Lösungsmittel verwendet werden, da sich $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ nicht in CH_3CN löst. Andererseits waren bei allen Umsetzungen in reinem THF als Lösungsmittel keine brauchbaren Ergebnisse zu beobachten. Außerdem war die Diffusionsgeschwindigkeit des Gemisches THF und Wasser so langsam, daß selbst nach mehrwöchigem Stehen außer einer leichten Trübung an der Phasengrenze keine weitere Reaktion zu beobachten war. Daher wurde so vorgegangen, daß $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ in wenig THF gelöst wurde und die Lösung dann mit einem Überschuß an CH_3CN versetzt wurde, um bessere Reaktionsbedingungen zu erhalten.

Nach etwa vier Wochen entstanden an der Phasengrenze zwei deutlich verschiedene Kristallsorten. Einerseits waren lange, farblose quaderförmige und andererseits dünne, plattenförmige Kristalle in jeweils geringer Ausbeute zu beobachten.

3.3.2 Strukturbestimmung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$

Aufgrund der Darstellungsbedingungen konnte davon ausgegangen werden, daß die entstandene Verbindung weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich war. Etwaige Vorsichtsmaßnahmen in

bezug auf ihre Handhabung waren daher nicht notwendig. Wie bei den meisten anderen Verbindungen bestand aber die Möglichkeit, daß sich die Kristalle, bedingt durch eventuelle Lösungsmiteleschlüsse, außerhalb der Mutterlauge zersetzen, insbesondere da mit THF gearbeitet wurde, welches einen niedrigeren Siedepunkt als CH_3CN besitzt. Daher war anzunehmen, daß eine größere Wahrscheinlichkeit zur Zersetzung bestand als bei den Verbindungen, die aus acetonitrilhaltigen Lösungen gewonnen wurden. Um ihrer vorzeitigen Zersetzung vorzubeugen, wurden sie deshalb wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung wurde mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen $0,16\text{ mm} \times 0,12\text{ mm} \times 0,88\text{ mm}$. Filmaufnahmen zeigten die trigonale Gittersymmetrie, mit der Laueklasse zu $\bar{3}$. Anhand der Auslöschungsbedingungen hkl nur vorhanden für $-h + k + l = 3n$ und $h0l$ nur vorhanden für $h + l = 3n$ ergaben sich die rhomboedrische Zentrierung mit den möglichen Raumgruppen zu $R3$ oder $R\bar{3}$. Von diesen wurde die zentrosymmetrische Variante $R\bar{3}$ durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 gewonnen werden. Diesem waren die Lagen des Schweratoms und der beiden P-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde er anschließend über Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Numerisch absorptionskorrigiert wurde der Datensatz mit Hilfe des Programmes HABITUS. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden ohne Restriktionen in Bezug auf die Geometrie und die jeweiligen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung miteinbezogen. Die beiden Atomlagen der Cyanidgruppe wurden jeweils statistisch mit C- und N-Atomen besetzt. Für jede der beiden Atomlagen wurde die Besetzung mit N- und C-Atomen verfeinert, wobei die Summe der Besetzungsfaktoren von N- und C-Atomen auf einer Atomlage immer eins ergab. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 27 zu entnehmen.

Tabelle 27: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{CuNP}_2$
Gitterkonstanten	$a = 3450,4(3) \text{ pm}$ $c = 1374,94(8) \text{ pm}$
Zellvolumen	$14176,2(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 18$
Dichte (berechnet)	$1,295 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	trigonal, rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS, Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$5,6^\circ \leq 2\theta \leq 56,1^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	41802
davon systematisch ausgelöscht	0
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	7378; 5,80%
Zahl der verfeinerten Parameter	491
Verhältnis Reflexe : Parameter	15,0
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8,2 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 8,04\%$ $R(F) = 6,57\%$ für alle Reflexe $R(F) = 3,62\%$ für 4905 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+0,62 / -0,19

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0422 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 28: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Cu – C/N	202,4(2)	P1 – C111	184,3(2)	P2 – C231	183,9(2)
Cu – N/C	202,8(2)	P1 – C121	183,8(2)	C – C(Phenylringe)	
Cu – P2	231,4(1)	P1 – C131	184,0(2)	135,3(6) pm – 139,9(3) pm	
Cu – P1	234,4(1)	P2 – C211	183,6(2)	C – H(Phenylringe)	
N/C – C/N	114,5(3)	P2 – C221	182,4(2)	83(4) pm – 99(5) pm	

Tabelle 29: Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N/C – Cu – C/N	112,62(8)	Cu – N/C – C/N	176,1(2)	C – P – C (Phenylringe)	
P2 – Cu – C/N	107,99(6)	Cu – C/N – N/C	179,4(3)	100,7(1)° – 104,8(1)°	
P2 – Cu – N/C	107,50(6)	Cu – P – C (Phenylringe)		C – C – C (Phenylringe)	
P1 – Cu – C/N	109,13(6)	111,36(8)° – 119,02(8)°		118,1(3)° – 121,0(3)°	
P1 – Cu – N/C	109,54(6)	P – C – C (Phenylringe)		H – C – C (Phenylringe)	
P1 – Cu – P2	110,02(2)	116,9(3)° – 124,7(3)°		114(3)° – 127(3)°	

3.3.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ ist aus $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]$ -Einheiten aufgebaut, die zu einem Ring zusammengelagert sind. In den $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]$ -Molekülen ist Cu nahezu ideal tetraedrisch von zwei P- und je einem C- und N-Atom umgeben. Die beiden letzten Atomlagen sind statistisch mit N- und C-Atomen besetzt, da es in der Strukturverfeinerung nicht möglich war, zwischen den beiden Atomsorten zu unterscheiden. Die jeweiligen verfeinerten Besetzungsverhältnisse für eine Lage innerhalb der Fehlergrenzen liegen für jede Atomsorte bei 0,5. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den entsprechenden Abständen, die von Cu aus zu den beiden Atomlagen bestimmt worden sind. Sie betragen 202,4(2) pm für Cu–C/N und 202,8(2) pm für Cu–N/C, sind also innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Setzt man nun für eine typische Cu–N-Bindung einen Wert von 200–210 pm an [105] [106] und geht für eine typische Cu–C-Bindung von 190–200 pm für tetraedrische Koordination aus [107] [23] [108], so stellt ein Wert von 202 pm nahezu den Mittelwert der vorgenannten Abstände dar. Jedoch sind auch Cu–N-Abstände bekannt, die unter 200 pm liegen. So betragen sie in den Verbindungen $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3][\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}]$ 199,9 bzw. 198,7 pm [109] oder in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{SCN}]_2$ [110] wird ein Wert von 198,4 pm festgestellt. Noch kleinere Werte werden in $\text{CuCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 186–206 pm [111] beobachtet. Diese

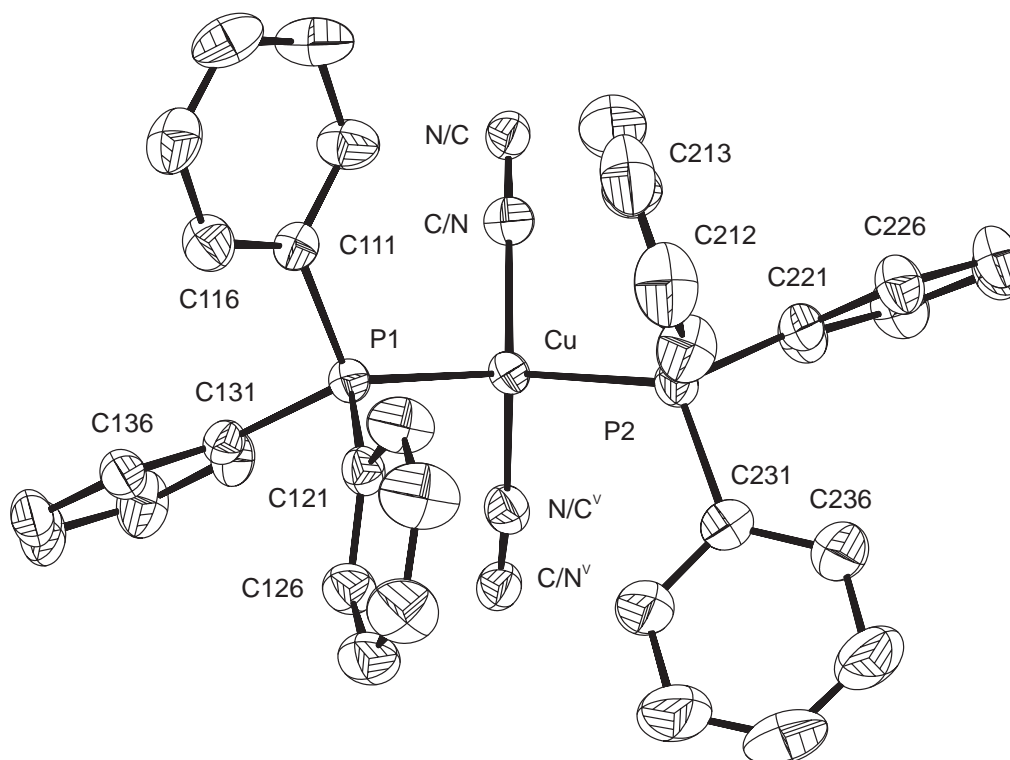


Abbildung 44: Das $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$. Zusätzlich ist die nächste Umgebung durch N- und C-Atome dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Symmetrieoperation V: $x - y, y - 1, -z + 1$

Werte machen deutlich, daß sich die Wertebereiche für Cu–N- und Cu–C-Bindungen überlappen, was zur Folge hat, daß anhand der Abstände keine sichere Aussage getroffen werden kann, welcher Typ von Bindung vorliegt. Erschwerend kommt hinzu, daß bedingt durch die Anzahl an Elektronen von N und C die Streubeiträge der beiden Atomsorten ähnlich sind, so daß eine röntgenographische Unterscheidung nur sehr schwer möglich ist. Die Cu–P-Abstände bewegen sich mit 231,4 – 234,4 pm in dem Rahmen, der auch für ähnliche Verbindungen gefunden wird [109]. Die Winkel um Cu liegen alle sehr dicht am idealen Tetraederwinkel (Tabelle 29). Die Abstände und Winkel innerhalb der PPh₃-Gruppen bewegen sich in dem Rahmen, der auch für andere Verbindungen dieses Typs gefunden wird.

Sechs [Cu(PPh₃)₂CN]-Einheiten sind, bedingt durch die ambidentate Natur des Cyanidliganden, zu einem Ring zusammengelagert, welcher in Abbildung 45 dargestellt ist. Aus ihr ist ersichtlich, daß der Ring im Blick entlang [001] fast regelmäßig sechseckig ist. Sein Durchmesser beträgt etwa 1000 pm. Der Winkel zwischen drei nebeneinanderliegenden Cu-Atomen beträgt 110,8°, die (Cu–C–N–Cu)-Gruppierung ist mit Winkeln von 176,1 und 179,4° nahezu linear. Eine hexamere ringförmige Verknüpfung von tetraedrisch koordinierten Teilchen durch lineare Bindungen legt, ähnlich wie bei der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$, einen Vergleich mit einem einfachen Kohlenwasserstoffgerüst nahe. Betrachtet man den Ring von der Seite, wie in Abbildung 46 dargestellt, so sind die Parallelen mit einem Cyclohexanmolekül offensichtlich. Wenn die Cu-Atome die entsprechenden C-Atome des Cyclohexans darstellen und die C–N-Gruppe für die C–C-Bindung steht, so ist ein in der typischen energetisch bevorzugten Sesselform vorliegender Ring zu erkennen. Im Cyclohexan beträgt der Bindungswinkel zwischen drei benachbarten C-Atomen 111,5° [112] und ist damit vergleichbar mit dem oben angegebenen Wert für den Winkel unter den Cu-Atomen. Desweiteren können die PPh₃-Gruppen für die H-Atome des Cyclohexans stehen. In Abbildung 47 ist eine komplette [Cu(PPh₃)₂CN]₆-Einheit dargestellt. Zu erkennen ist, daß der [CuCN]₆-Ring nach außen und nach innen vollständig mit PPh₃-Gruppen umgeben ist. In der Elementarzelle, welche in Abbildung 48 wiedergegeben ist, sind die [Cu(PPh₃)₂CN]₆-Einheiten in Stapeln entlang [001] angeordnet. Der kürzeste C–C-Abstände zwischen zwei Molekülen beträgt 381 pm.

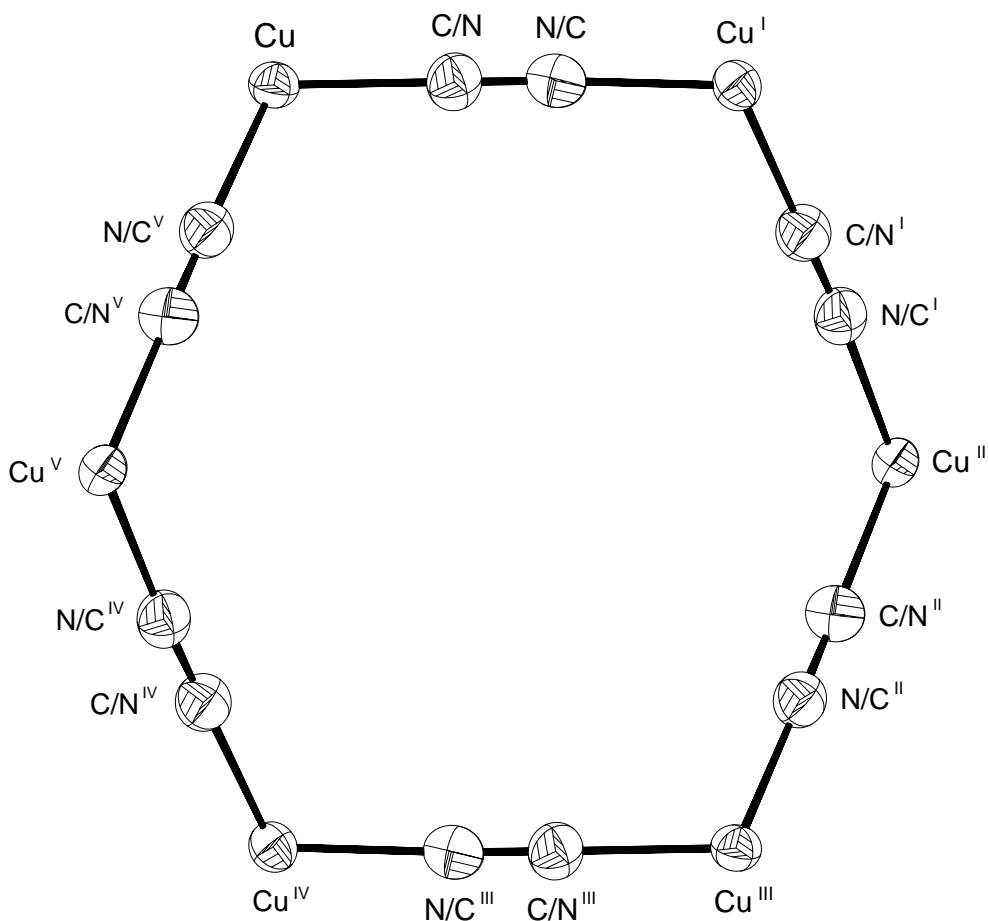


Abbildung 45: Die $[\text{CuCN}]_6$ -Einheit in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Symmetrieoperationen: **I** : $x+1, -x+y+1, -z+1$ **II** : $-x+y+2, -y+1, z$

III : $-x+2, -y, -z+1$ **IV** : $-x+1, x-y-1, z$ **V** : $x-y, y-1, -z+1$

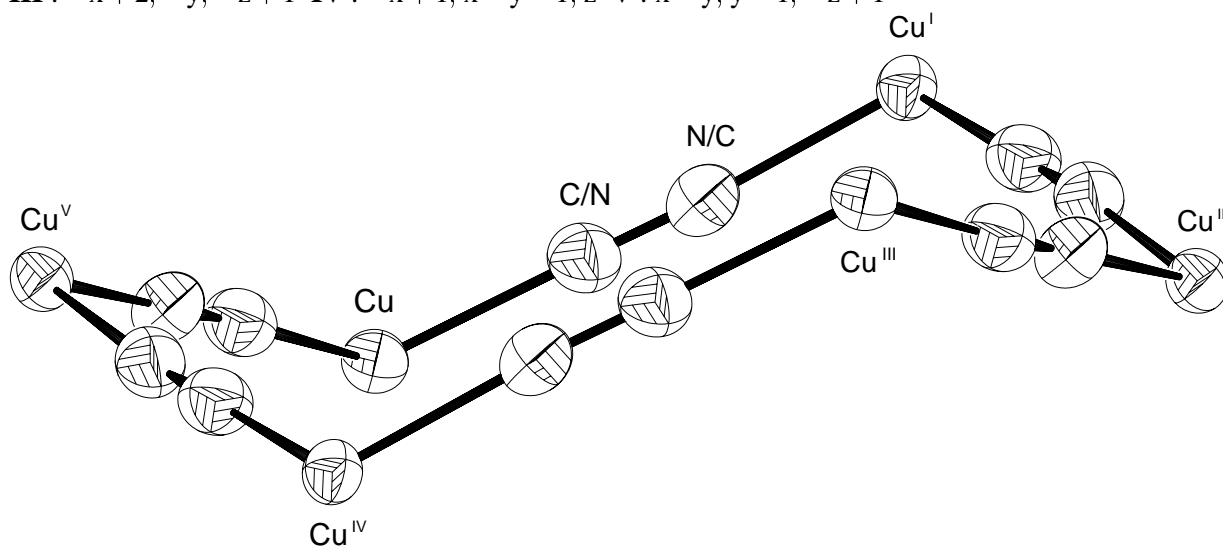


Abbildung 46: Die $[\text{CuCN}]_6$ -Einheit von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ in einem Blick von der Seite. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Die Symmetrieoperation sind Abbildung 45 zu entnehmen.

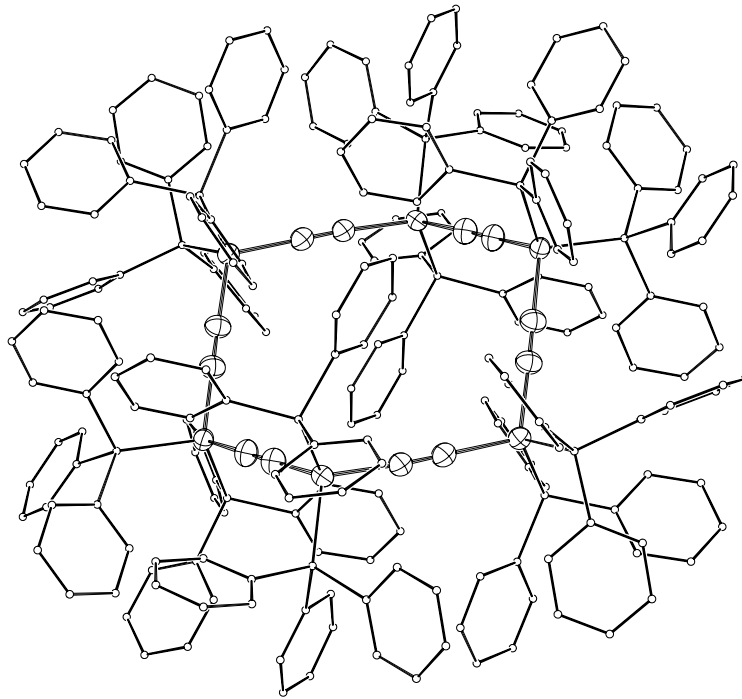


Abbildung 47: Die $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ -Einheit in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$. Die Atome der PPh_3 -Gruppen sind mit stark verkleinerten Radien dargestellt.

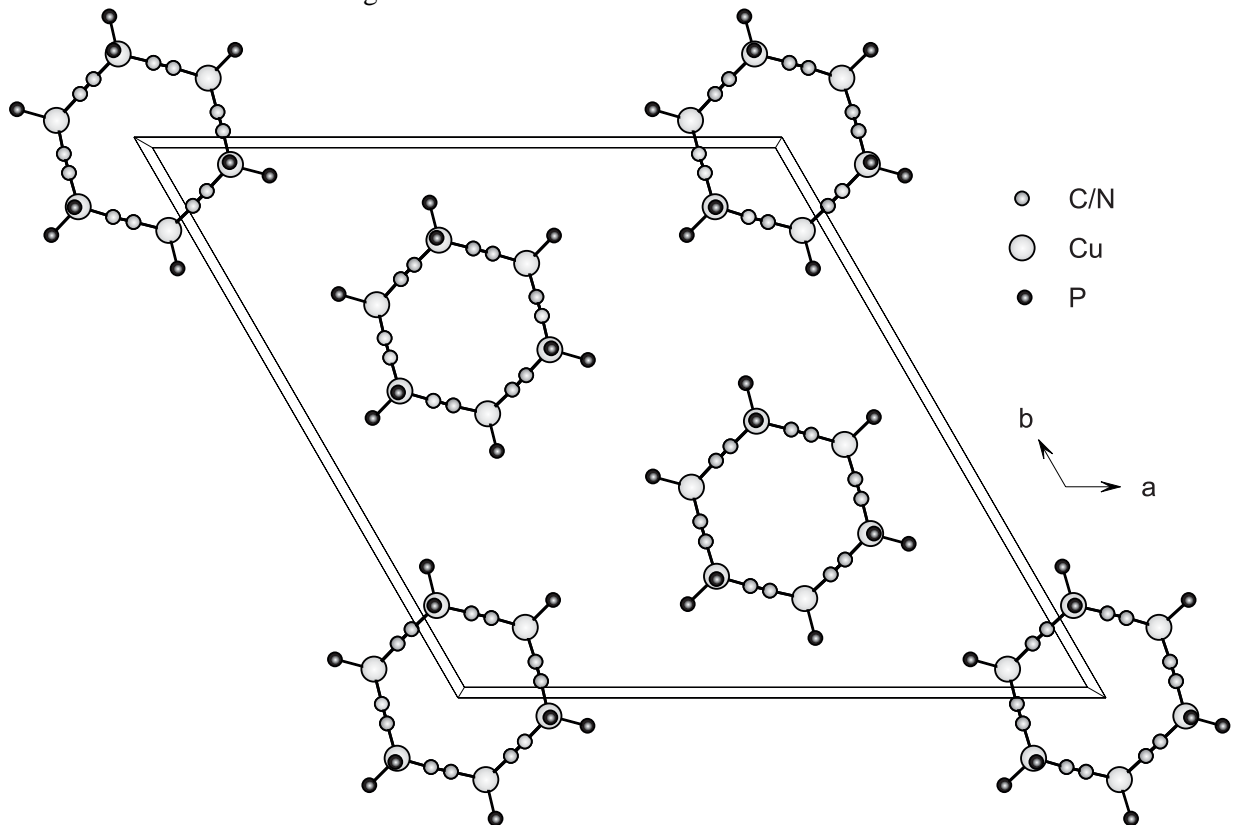


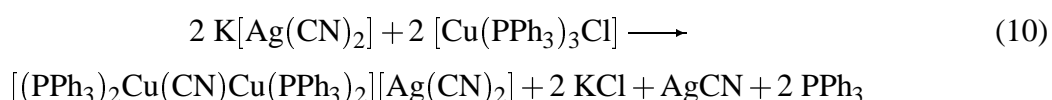
Abbildung 48: Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ in einem Blick entlang $[001]$. Die Atome sind mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen. Die C-Atome der Phenylgruppen sind nicht dargestellt.

3.4 Die Struktur von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wurde $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$ und das Nebenprodukt $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ bei der Umsetzung von $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ und $K[Ag(CN)_2]$ erhalten.

3.4.1 Darstellung von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$

Zur Darstellung wurde, wie bei der Synthese von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ beschrieben, $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ mit $K[Ag(CN)_2]$ gemäß Gleichung 10 umgesetzt.



Hierzu wurden 150 mg (0,75 mmol) $K[Ag(CN)_2]$ in 20 ml H_2O gelöst und in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig 10 ml eines Gemisches bestehend aus je 5 ml H_2O und THF geschichtet. Anschließend wurde darauf eine Lösung von 664 mg (0,75 mmol) $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ in 30 ml eines Gemisches aus 20 ml CH_3CN und 10 ml THF vorsichtig geschichtet.

Nach etwa vier Wochen waren an der Phasengrenze neben dünnen, nadelförmigen Kristallen von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (Kap. 3.3) auch dünne, plattenförmige, leicht grünliche Kristalle von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$ zu beobachten.

3.4.2 Strukturbestimmung von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$

Durch die Darstellungsmethode konnte erwartet werden, daß die erhaltenen Kristalle weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich waren, so daß etwaige Vorsichtsmaßnahmen bei ihrer Handhabung nicht notwendig waren. Eine Zersetzung außerhalb der Mutterlauge unter Lösungsmittelabgabe war aber nicht auszuschließen. Um dieser vorzubeugen, wurden die Kristalle deshalb wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung wurde mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen $0,20 \text{ mm} \times 0,44 \text{ mm} \times 0,68 \text{ mm}$. Filmaufnahmen ergaben keine höhere Lauegruppe als $\bar{1}$. Es wurden keine systematischen Auslöschungen beobachtet. Von den möglichen Raumgruppen $P1$ oder $P\bar{1}$ bestätigte sich letztere durch den Verlauf der Strukturverfeinerung. Ein Strukturlösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 gewonnen werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Der Lösungsansatz wurde anschließend über Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 nach dem

Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde zusätzlich mit dem Programm HABITUS einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Außer den Wasserstoffatomen wurden alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C–H-Abstandes von 93 pm und einer für die Hybridisierung im Phenylring idealen Winkelgeometrie rechnerisch in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr äquivalenter Temperaturkoeffizient wurde auf 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt. Bedingt durch die Lage des Inversionszentrums in der Mitte der C–N-Bindung der beiden verbrückenden Cyanidgruppen mußten die Lagen der entsprechenden Atome jeweils mit einem Besetzungsfaktor von 0,5 für die N- und C-Atome verfeinert werden. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Tabelle 30: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_{\infty}^1$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{75}H_{60}AgCu_2N_3P_4$
Gitterkonstanten	$a = 1349,9(2) \text{ pm}$ $\alpha = 96,60(2)^\circ$ $b = 1351,5(2) \text{ pm}$ $\beta = 103,66(2)^\circ$ $c = 2099,3(3) \text{ pm}$ $\gamma = 101,36(2)^\circ$
Zellvolumen	$3596,0(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$1,265 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4,3^\circ \leq 2\theta \leq 52,0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	26262
davon systematisch ausgelöscht	0
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	12935; 4,50%
Zahl der verfeinerten Parameter	766
Verhältnis Reflexe : Parameter	16,9
Absorptionskoeffizient	$\mu = 9,9 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 8 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 22,41\%$ $R(F) = 11,02\%$ für alle Reflexe $R(F) = 6,73\%$ für 7482 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1,77 / -1,24

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,1438 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 31: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Cu1 – P1	226,2(1)	Cu2 – P3	228,9(2)	C1 – N1	114(1)
Cu1 – P2	226,7(2)	Cu2 – P4	233,3(2)	C2 – N2	113,1(9)
Cu1 – N2	201,2(6)	Cu2 – N1	198,5(7)	P – C(Phenylringe)	
Cu1 – C/N1	196,1(6)	Cu2 – C/N2	195,4(6)		182,9(7) pm – 185,7(8) pm
C/N1 – C/N1	115(2)	C/N2 – C/N2	117(2)	C – C(Phenylringe)	
Ag – C1	198,4(8)	Ag – C2	198,3(7)		133(2) pm – 145(2) pm

Tabelle 32: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_\infty^1$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Symmetrieoperationen I: $-x + 2, -y, -z + 1$; **II:** $-x + 3, -y + 2, -z + 1$.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Cu1 – C/N1	109,5(2)	P4 – Cu2 – C/N2	114,3(3)	Cu1 – N2 – C2	164,4(7)
P1 – Cu1 – N2	112,7(2)	P4 – Cu2 – N1	104,8(3)	Cu – P – C	
P2 – Cu1 – C/N1	107,7(2)	P4 – Cu2 – P3	115,06(8)		111,5(2)° – 119,0(3)°
P2 – Cu1 – N2	105,2(2)	N1 – Cu2 – C/N2	106,8(4)	P – C – C (Phenylringe)	
P1 – Cu1 – P2	120,26(6)	Cu2 – C/N2 – C/N2 ^{II}	174(2)		115,5(6)° – 126,3(7)°
N2 – Cu1 – C/N1	99,5(3)	C1 – Ag – C2	173,4(4)	C – P – C (Phenylringe)	
Cu1 – C/N1 – C/N1 ^I	174,5(8)	Ag – C1 – N1	170,6(9)		99,8(4)° – 106,7(4)°
P3 – Cu2 – C/N2	109,3(3)	Ag – C2 – N2	178,6(7)	C – C – C (Phenylringe)	
P3 – Cu2 – N1	105,9(3)	Cu2 – N1 – C1	172,0(8)		115(2)° – 127(2)°

3.4.3 Diskussion der Struktur von $\{[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}\}_\infty^1$

Die Struktur ist aus einem eindimensional unendlichen $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Strang, der aus einer $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ - und einer $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Einheit besteht, aufgebaut. In dieser ist Ag linear von zwei Cyanidgruppen koordiniert. Die entsprechenden Ag–C-Abstände betragen 198,4 und 198,3 und sind innerhalb der Fehlergrenzen (Tabelle 31) als gleich anzusehen. Im Vergleich zu anderen Dicyanoargentaten, wie $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{SnPh}_3\text{Cl}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [57], $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [102] oder $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ [103], sind die vorliegenden Abstände am unteren Ende des Wertebereiches der Ag–C-Abstände einzuordnen. Vergleichbar kurze Bindungslängen finden sich bei $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [24] mit 200,9 pm. Die C–N-Bindungslängen sind zu 114 und 113,9 pm bestimmt worden und liegen hiermit im Bereich, der ebenfalls in den oben genannten Verbindungen gefunden wird. Wie anhand Abbildung 49 und den entsprechenden Werten aus Tabelle 32 zu entnehmen ist, liegt das $\text{Ag}(\text{CN})_2$ -Teilchen nicht als lineare Einheit, sondern deutlich gebogen vor. Die größeren Abweichungen von 180° sind aber nur in dem Ligand, der von C1 und N1 gebildet wird, zu beobachten. Zusätzlich unterscheiden sich die äquivalenten Temperaturfaktoren der Atome der beiden Cyanidliganden merklich. Für C1 und N1 betragen sie 7,3 und 6,6 [10^4pm^2], wohingegen für C2 und N2 nur Werte von 5,3 und 5,2 [10^4pm^2] ermittelt wurden. Diese Ungleichmäßigkeit der Temperaturfaktoren der einzelnen Atome der beiden Liganden wird auch in der Struktur von $\{[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}\}_\infty^1$ (Kap. 3.2) beobachtet. In beiden Verbindungen finden sich die größeren Werte der äquivalenten Temperaturfaktoren in dem Liganden, in denen die stärkeren Abweichungen der entsprechenden Winkel von 180° zu finden sind.

Die N-Atome beider Cyanidliganden werden über kovalente N–C-Bindungen von je einer $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppe koordiniert. Die entsprechenden Abstände betragen 198,5 und 201,2 pm. Sie liegen damit noch unter den Werten, die in der Verbindung $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ (Kap. 3.3) für ähnliche Abstände gefunden worden sind. Dort ist aber der Abstand zu Atomlagen ermittelt worden, die statistisch mit einem jeweiligen Besetzungsfaktor von 0,5 mit C- und N-Atomen besetzt waren. Hier stellt sich nun die Frage, ob auch in der vorliegenden Verbindung die beiden Cyanidliganden, die Ag mit Cu1 bzw. Cu2 verbrücken, nicht auch statistisch mit N- und C-Atomen besetzt sind. Für die statistische Besetzung würden die Abstände

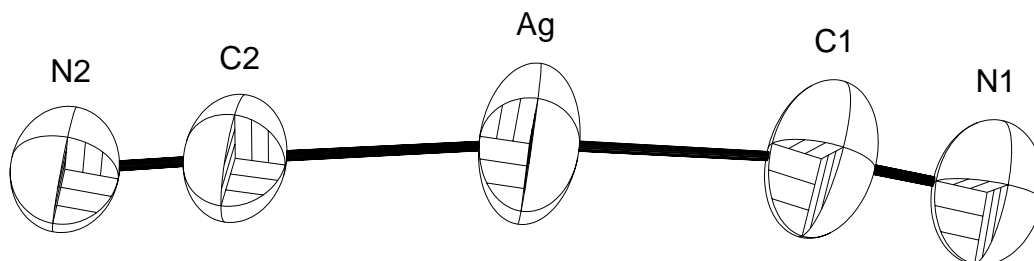


Abbildung 49: Das $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Molekül. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

de sprechen. In den meisten Fällen werden Cu–N-Bindungslängen gefunden, die größer als 200 pm [105] [106] sind. Ein kleinerer Wert würde eher für eine stärkere Besetzung der beiden N-Lagen mit C-Atome sprechen, da Cu–C-Bindungslängen in den überwiegenden Fällen im Bereich von 190 – 200 pm zu finden sind. Jedoch sind wie in Kapitel 3.3 erläutert, bedingt durch die große Spannweite und die Überlappung der Wertebereiche der Cu–N- bzw. Cu–C-Bindungen, Aussagen über eine eventuelle Mischbesetzung kaum möglich. Auch wenn bei beiden Cu–N-Bindungen die Abstände eine Mischbesetzung implizieren könnten, so sprechen die entsprechenden Abstände am anderen Ende der verbrückenden Cyanidliganden deutlich für die vorliegende Besetzung der Atomlagen innerhalb der beiden Liganden. Die dort bestimmten Ag–C-Bindungslängen sind kleiner als in den meisten anderen Verbindungen, so daß eine teilweise Besetzung der Kohlenstofflagen mit Stickstoff unwahrscheinlich ist. Bei einer Mischbesetzung wären weitaus größere Abstände von bis zu 220 pm, wie sie in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6) oder $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 2.7) beobachtet werden, zu erwarten. Desweiteren müßte bei einer vorliegenden Mischbesetzung die vorliegende Verbindung wenigstens teilweise als $[\text{AgCu}(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2]_{\infty}^1$ mit einem $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2]^-$ -Anion beschrieben werden. Entsprechende Vertreter des anionischen Verbindungstypes $\text{Y}[\text{CuLCN}_2]$ mit $\text{L} =$ beliebiger Ligand und $\text{Y} =$ beliebiges Kation sind noch nicht oft beschrieben worden. Einige der wenigen Beispiele sind $\text{NEt}_4[\text{Cu}(\text{dmph})(\text{CN})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [113] oder $[\text{Cu}(\text{phen})\text{CN}][\text{Cu}(\text{phen})(\text{CN})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [114]. Die Winkel um die N-Atome weichen mit $172,0$ und $164,4^\circ$ zwar merklich von linearer Koordination ab, die Abweichung ist aber nicht so extrem wie in der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_{\infty}^1$ (Kap. 3.2).

Die beiden Cu-Atome sind verzerrt tetraedrisch von je zwei P- einem N- und einer C/N-Atomlage umgeben, wobei letztere jeweils zur Hälfte mit N- und C-Atomen besetzt ist. Cu1 bildet Cu–P-Bindungen von 226,2 und 226,7 pm, Cu2 welche von 228,9 und 233,3 pm aus. Diese Werte sind im Vergleich zu den entsprechenden Abständen in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ (Kap. 3.3) oder $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_{\infty}^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) marginal kürzer. Die Abstände zu C/N1 und C/N2 sind zu 196,1 und 195,4 pm bestimmt worden. Sie liegen damit um ca. 6 pm unter den Werten, die für vergleichbare Bindungen in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ (Kap. 3.3) ermittelt worden sind. Ein Grund hierfür könnte indirekt in den Winkeln liegen, die die Cu-Atome mit den entsprechenden Atomen einschließen. In der vorliegenden Verbindung betragen sie $99,5$ und $106,8^\circ$ und sind somit etwa 6 bzw. 13° kleiner als der entsprechende Wert bei $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ (Kap. 3.3). Der große Winkel war dort in der Notwendigkeit begründet, den sechsgliedrigen Ring zu bilden. Hier ist keine Ringbildung zu beobachten. Die entsprechenden Winkel bewegen sich in dem Bereich, der auch für andere Verbindungen wie $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_{\infty}^1$ (Kap. 3.2), $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_{\infty}^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) oder $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_{\infty}^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) zu finden ist. Nun ist wie bei der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_{\infty}^1$ (Kap. 3.2) beschrieben, eine Korellation zwischen

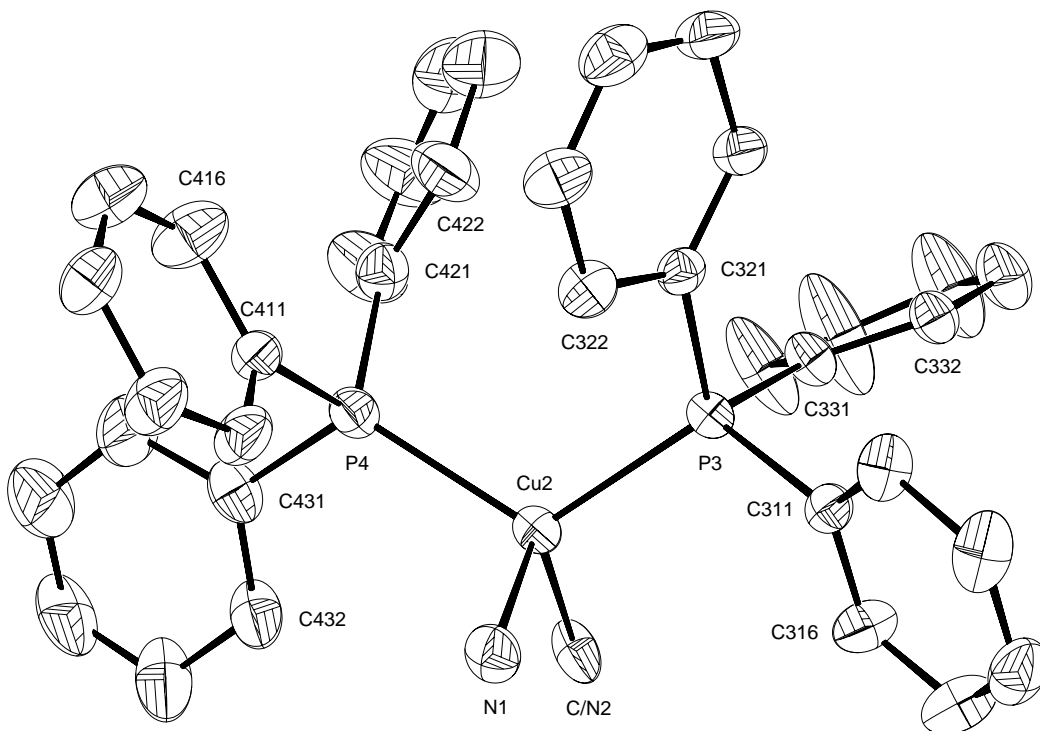


Abbildung 50: Das $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment mit Cu1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N- bzw. C-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

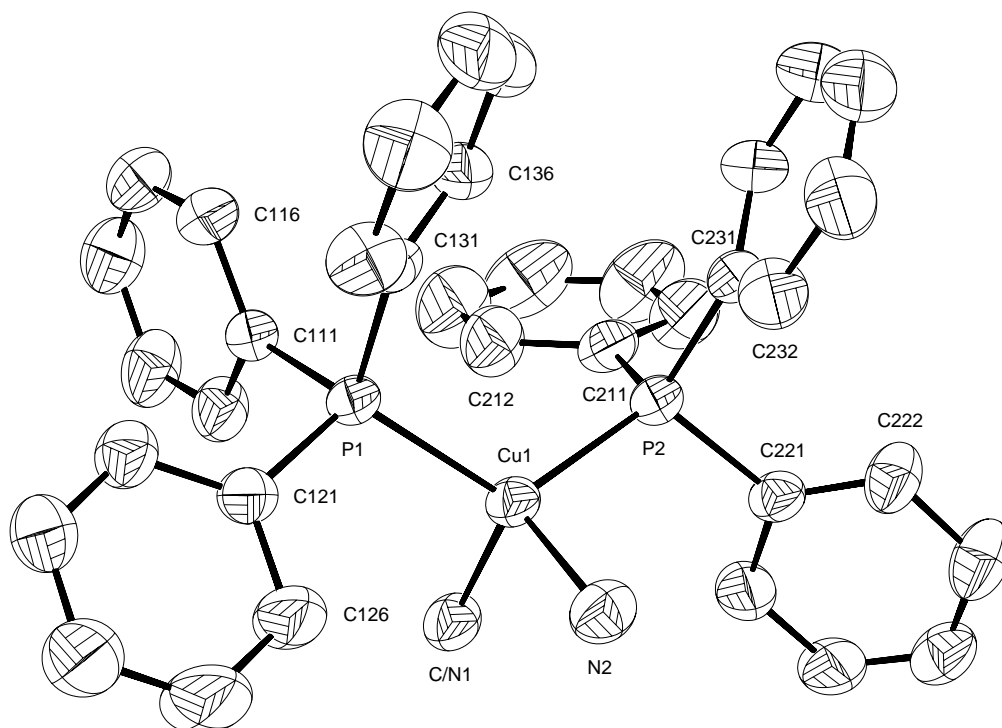


Abbildung 51: Das $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment mit Cu2 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N- bzw. C-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

stark von üblichen Werten abweichenden Winkeln und verhältnismäßig kleinen bzw. großen Abständen unter den Atomen festzustellen, welche die entsprechenden Winkel aufspannen. Für die vorliegende Verbindung könnte diese Hypothese den merklich größeren Cu–C/N-Abstand erklären. Die entsprechenden anderen Winkel um die Cu-Atome zeigen die auch in anderen Verbindungen dieser Arbeit zu erkennende Separierung der Winkel, wobei bei Cu2 die Grenzen, wie aus Tabelle 32 zu entnehmen ist, nicht mehr klar gezogen sind. Desweiteren fällt auf, daß Cu2 und seine Umgebung röntgenographisch merklich schlechter bestimmt ist, was sich in deutlich größeren Temperaturfaktoren als auch größeren Fehlern bei den Abständen und Winkeln bemerkbar macht. Diese vergrößerten Temperaturfaktoren setzen sich wie oben schon beschrieben auch in dem von C1 und N1 gebildeten Cyanidliganden des $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Teilchens fort.

Die Verknüpfung der $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Einheiten ist in Abbildung 52 wiedergegeben. Deren N-Atome bilden je eine Verknüpfung zu zwei Cu-Atomen Cu1 und Cu2. Die tetraedrische Koordination vervollständigen, außer jeweils zwei PPh_3 -Gruppen, zusätzlich je ein Atom der verbrückenden Cyanidgruppe C/N1 und C/N2. Im Zentrum der C–N-Bindung befindet sich ein Inversionszentrum, welches die Cyanidgruppe vervollständigt. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, daß die Atomlagen von C/N1 und C/N2 statistisch verteilt mit einem jeweiligen Besetzungsfaktor von 0,5 mit N- und C-Atomen besetzt sein müssen. Dieselbe Konstellation findet sich in der Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 2.7). Es resultiert somit eine eindimensional unendliche kettenförmige Struktur, deren Aussehen einer Rechteckwelle gleicht. Die parallel zueinander stehenden $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Gruppen werden durch näherungsweise senkrecht dazu angeordnete $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Moleküle verbunden. Die ganze Kette liegt nicht, wie bei $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2), in einer Ebene, sondern nach je zwei $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Gliedern sind die nächsten beiden vertikal versetzt. Dies zeigt sich im Diederwinkel, den je vier in der Kette folgende Cu-Atome mit $60,4^\circ$ einschließen. Bei $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) betrug der vergleichbare Winkel nur $4,6^\circ$. Die Abfolge der einzelnen Baueinheiten in der Kette macht ein Problem bei der Angabe der Formel für die Verbindung deutlich. In der asymmetrischen Einheit kommt auf eine formell

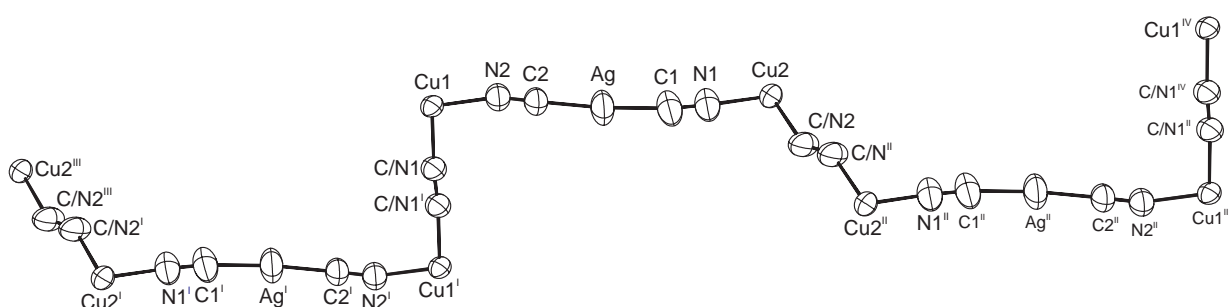


Abbildung 52: Die Verknüpfung der $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Einheiten durch Cu1, Cu2 und die Cyanidgruppen.

Symmetrieoperationen: **I:** $-x + 2, -y, -z + 1$; **II:** $-x + 3, -y + 2, -z + 1$; **III:** $x - 1, y - 1, z - 1$; **IV:** $x + 1, y + 1, z + 1$.

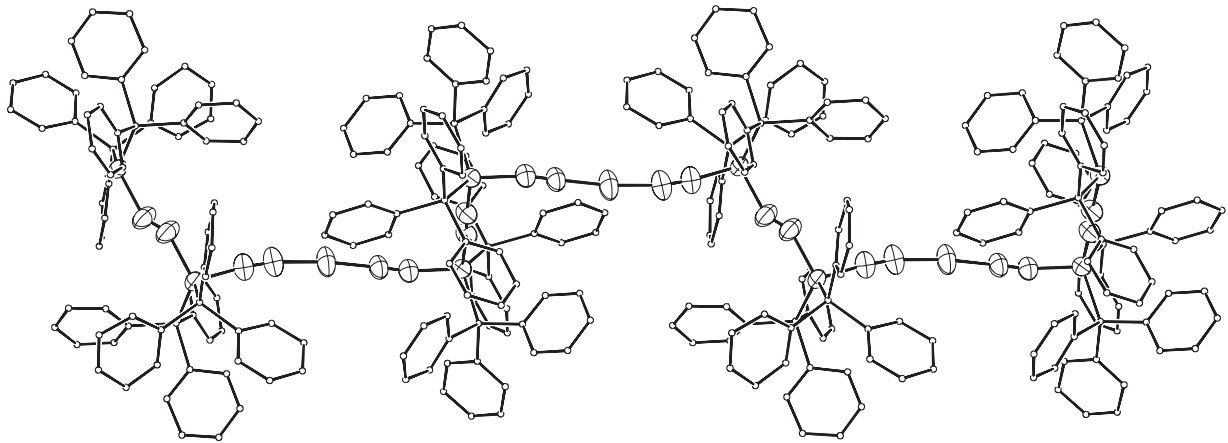


Abbildung 53: Die $[\{\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_{\infty}^{1-}$ -Kette mit den PPh_3 -Gruppen. Der gewählte Ausschnitt entspricht dem in Abbildung 52. Die Atome der PPh_3 -Gruppen sind mit stark verkleinerten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

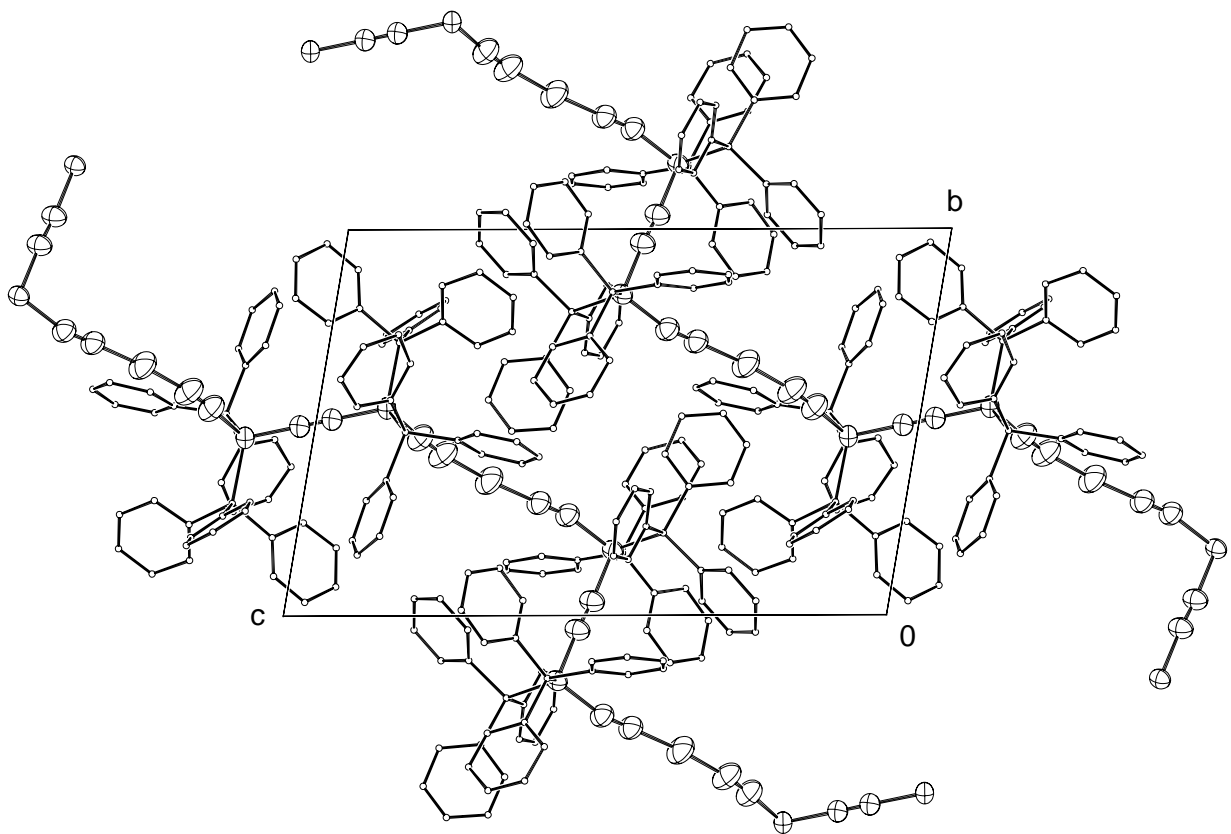


Abbildung 54: Die Elementarzelle von $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_{\infty}^{1-}$ in Blick auf die $b-c$ -Ebene. Die Atome der PPh_3 -Gruppen sind mit stark verkleinerten Radien dargestellt.

einfach negativ geladene $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Gruppe je zwei formell positive $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Moleküle. Da diese symmetriebedingt aber als $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Moleküle vorliegen, zählt jede Gruppe nur zur Hälfte in der Angabe der Formel in der asymmetrischen Einheit, so daß die Formel für die Verbindung anstatt $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ besser als $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_{2/2}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ angegeben werden sollte.

Abbildung 53 zeigt die Kette mit den zusätzlich dargestellten PPh_3 -Gruppen. Zu erkennen ist, daß durch die $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Gruppen eine Lücke zwischen den von $\text{Cu}1$ und $\text{Cu}2$ gebildeten $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten entsteht. So beträgt der jeweils kleinste Abstand zwischen C-Atomen von jeweils gegenüberliegenden PPh_3 -Gruppen ca. 450 pm. In der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ beträgt der vergleichbare Abstand etwa 370 pm, da dort durch die ekliptische Anordnung der PPh_3 -Gruppen diese näher zusammenrücken. Dagegen wird zwischen den zentrosymmetrischen $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülen mit etwa 350 pm eine deutlich kleinere Lücke ermittelt. Diese ist vergleichbar mit den jeweiligen Werten in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6), die bei 370 pm liegen. In derselben Größenordnung liegt der Abstand zwischen C-Atomen von jeweils benachbarten Strängen. Deutlicher sind die Lücken in der Darstellung der Elementarzelle zu erkennen (Abbildung 54). Es sind schichtartige Anhäufungen von PPh_3 -Gruppen, die durch Streifen getrennt werden, in denen keine Liganden zu finden sind. Die Schichten sind annähernd parallel $[011]$ angeordnet. Die Hohlräume geben Grund zur Annahme, daß dort Lösungsmittelmoleküle vorhanden sein könnten. Die für eine Struktur, die fast nur aus Leichtatomen besteht, relativ hohe Restelektronendichte (Tab. 30) bestärkte zunächst diese Vermutung. Jedoch liegen in der Differenzfouriersynthese alle in Frage kommenden Peaks in der Nähe von Schweratomen, so daß die Existenz eines Lösungsmittelmoleküls anhand der vorliegenden Verfeinerung ausgeschlossen werden kann.

Abbildung 55 zeigt ein Vergleich von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (a) (Kap. 3.2), der Verbindung von WHITE et al. [1] (b) und $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (c) in einer Darstellung der jeweiligen Grundgerüste. Alle drei Verbindungen weisen denselben Grundaufbau auf. Die Unterschiede zwischen den ersten beiden sind schon in Kapitel 3.2 dargestellt worden. Sie lassen sich beide von einem einfachen aliphatischen Kohlenwasserstoffgerüst ableiten und unterscheiden sich nur in der jeweiligen Stellung der PPh_3 -Gruppen zueinander. Die Verbindung $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (c) ist, obwohl vollkommen verschieden, von den beiden vorher genannten ableitbar. Reduziert man die $\text{Ag}(\text{CN})_2$ - und die CN -Gruppen jeweils auf aliphatische C–C-Bindungen, so liegen die PPh_3 -Gruppen, die von einer $\text{Ag}(\text{CN})_2$ -Einheit getrennt werden, in einer fast idealen gestaffelten Konformation vor, was die entsprechenden Diederwinkel von $60,4^\circ$ verdeutlichen. Die PPh_3 -Gruppen in der $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheit liegen symmetriebedingt ebenfalls in gestaffelter Konformation vor. Würde die Kette in einer Ebene liegen, so müßten wie bei $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ alle durch $\text{Ag}(\text{CN})_2$ getrennten PPh_3 -Gruppen in einer ungünstigen ekliptischen Form vorliegen. Dadurch daß jeweils zwei Glieder der Kette immer gegeneinander versetzt liegen, wird die energetisch günstige Form er-

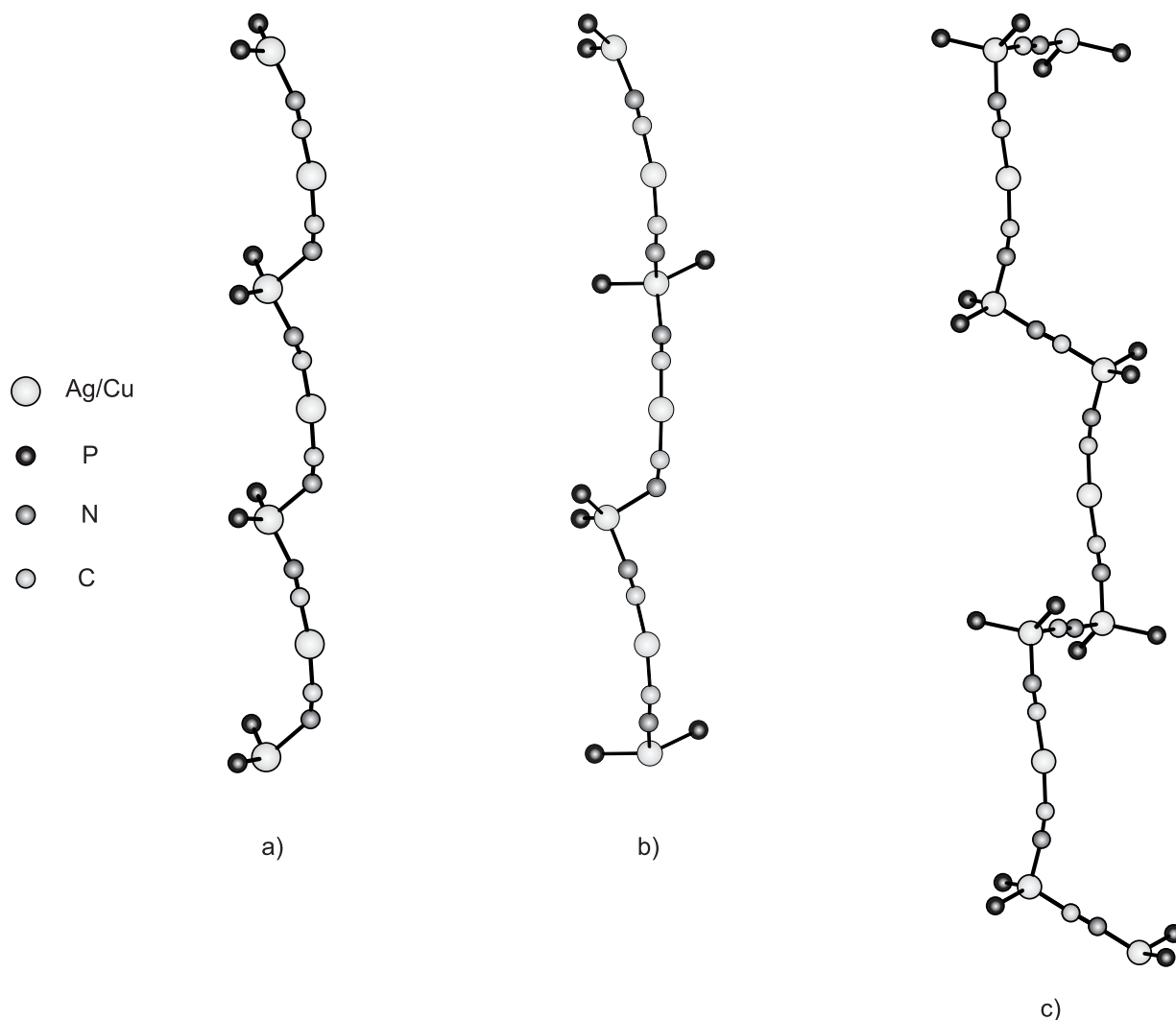


Abbildung 55: Vergleich der Grundgerüste von a) $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$, b) $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ von White et al.[1] und c) $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$.

möglichst. Wie aus Abbildung 55 zu entnehmen ist, ähnelt die Anordnung der Liganden bei der vorliegenden Verbindung nicht der von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$, sondern mehr der isostrukturellen Variante von WHITE. Da bei den beschriebenen Verbindungen ihre Verwandtschaft offensichtlich ist, soll im folgenden versucht werden, eine Struktursystematik herzuleiten. Hierzu dient Abbildung 56, in der die Verbindungen $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ (Kap. 3.3) und $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) aus einer gemeinsamen Urverbindung heraus entwickelt werden sollen. Als Ausgangspunkt dient die Verbindung $[\text{Ag}(\text{SbPPh}_3)_2]\text{CN}$, dargestellt von WHITE et al. [1]. Sie besteht aus einem eindimensional unendlichen polymeren $[-\{\text{Ag}(\text{SbPPh}_3)_2\} - \text{CN}-]_\infty^1$ -Strang, mit den SbPPh_3 -Gruppen jeweils in gestaffelter Konformation und entspricht schematisch Verbindung Nr. 1 in Abbildung 56. Bildet man jetzt aus je sechs Einzelbausteinen dieser Verbindung einen Ring, so gelangt man zu Verbindung Nr. 2. Das entsprechende Äquivalent in dieser Arbeit stellt die Struktur von

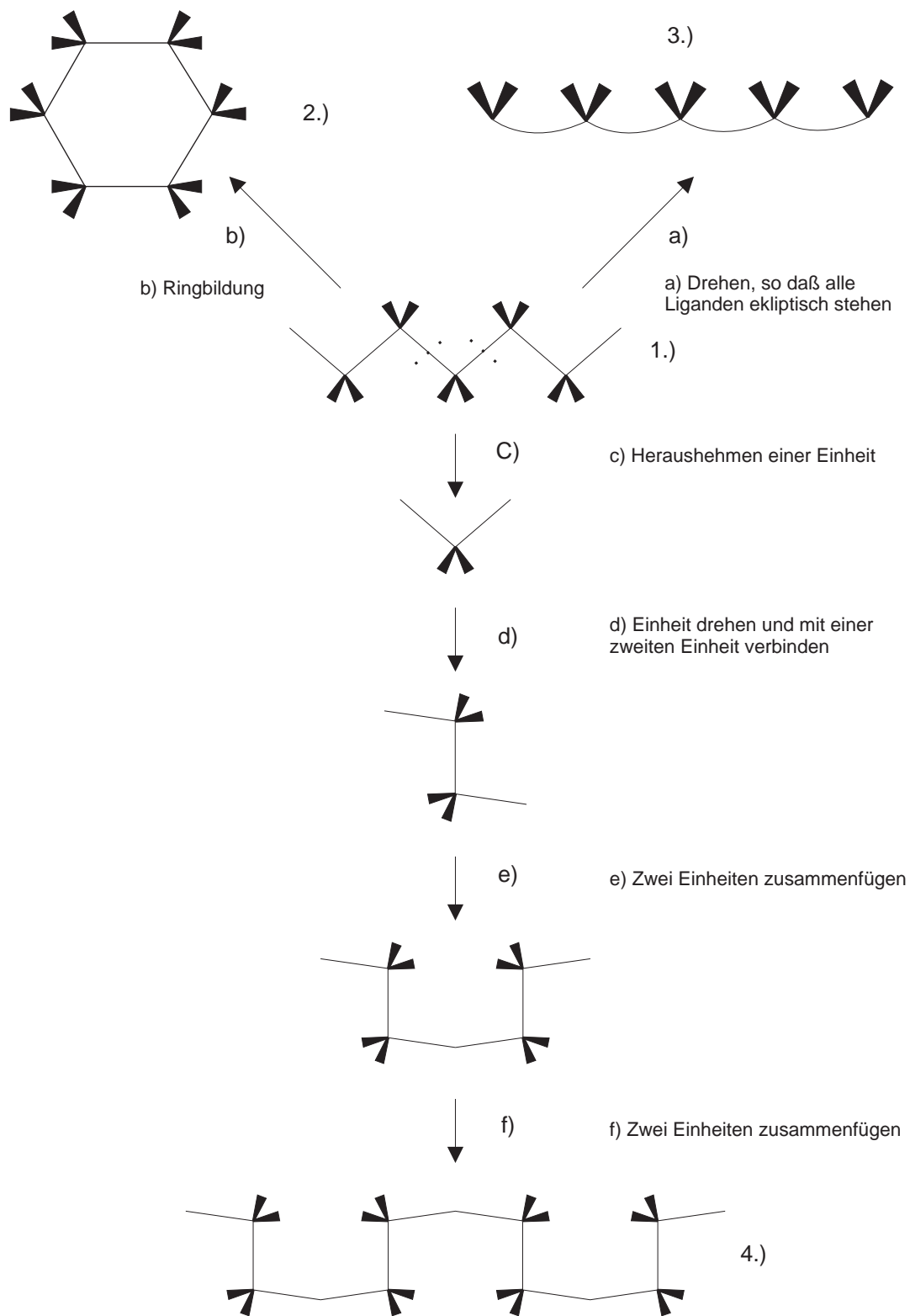


Abbildung 56: Schema zur Ableitung der Strukturen von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_{\infty}^1$ (3), $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]_{\infty}^1$ (4) und $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (2), ausgehend von der Verbindung $[\{Ag(SbPh_3)_2\}\{CN\}]_{\infty}^1$ (1) [1].

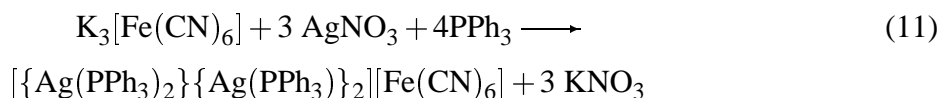
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ (Kap. 3.3) dar. Dreht man die Gruppen in Verbindung Nr. 1 derart, daß alle e-
 kliptisch zueinander stehen und ersetzt die CN- durch eine $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Gruppe, so erhält man Ver-
 bindung Nr. 3, die für die Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) steht. Nimmt man
 aus Verbindung Nr. 1 je zwei monomere Einheiten heraus, ordnet sie neu zu einem Dimer an, setzt
 zwei Dimere zusammen und verknüpft diese Einheiten zu einer Kette, so erhält man Verbindung
 Nr. 4, die ihre Entsprechung in der Struktur von $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$
 findet. Verbindung Nr. 4 kann man ebenso aus Verbindung Nr. 1 nur durch entsprechende Dre-
 hung der Kette entstanden denken. Ebenso kann man Verbindung Nr. 4 als eine Kombination von
 Elementen aus Verbindung Nr. 3 (die annähernd lineare $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NC})\text{Ag}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -
 Gruppierung) und Verbindung Nr. 1 (Die $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppierung repräsen-
 tiert formell ein Drittel der Struktur von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ (Kap. 3.3)) entstanden vorstellen.

3.5 Die Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

$([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurde bei der Umsetzung von AgNO_3 mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und PPh_3 erhalten.

3.5.1 Darstellung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Zur Darstellung wurden $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, AgNO_3 und PPh_3 gemäß Gleichung 11 umgesetzt.



Es wurde entgegen Gleichung 11 mit einem Überschuß an $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gearbeitet. Jeweils 125 mg (0,38 mmol) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 20 ml H_2O gelöst und in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig eine Mischung von je 5 ml CH_3CN und H_2O geschichtet. Sie stellte eine Pufferschicht zwischen der wässrigen und der acetonitrilhaltigen Phase dar, die verhindern sollte, daß sich die beiden Phasen zu schnell vermischen. Auf diese Schicht wurde schließlich eine Lösung von 97 mg (0,57 mmol) AgNO_3 und 300 mg (1,14 mmol) PPh_3 in 20 ml CH_3CN vorsichtig geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen und ruhig stengelassen, um eine vorzeitige unkontrollierte Durchmischung zu vermeiden. Nach etwa einer Woche waren an der Phasengrenze dunkelrote rautenförmige Kristalle von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ neben einer größeren Menge an pulverförmigen Nebenprodukten zu beobachten.

3.5.2 Strukturbestimmung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Bedingt durch die Darstellungsmethode, bei der nicht auf Feuchtigkeits- oder Luftausschluß geachtet werden mußte, konnte davon ausgegangen werden, daß die Kristalle weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich waren. Wie auch bei anderen Verbindungen dieser Arbeit konnte aber nicht ausgeschlossen werden, daß sich die Kristalle außerhalb der Mutterlauge zersetzen können. Um dieser Zersetzung vorzubeugen, wurden die Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung wurde mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen sichergestellt. Die Datensammlung wurde bei Raumtemperatur an einem Kristall der ungefähren Abmessungen $0,20 \text{ mm} \times 0,20 \text{ mm} \times 0,20 \text{ mm}$ durchgeführt. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Laueklasse $2/m$. Die Auslöschungsbedingungen hkl nur vorhanden für $h+k=2n$ und $h0l$ nur vorhanden für $l=2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k=2n$ führten zu den Raumgruppen Cc oder $C2/c$. Von diesen beiden bestätigte sich die zentrosymmetrische Variante $C2/c$ durch den Verlauf der Strukturverfeinerung.

Eine Strukturlösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde die Lösung anschließend über sukzessive Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen, welche mit Hilfe des Programmes HABITUS durchgeführt wurde. Außer den Wasserstoffatomen und den Atomen des Lösungsmittelmoleküls wurden alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerungsrechnung einbezogen. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C–H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie rechnerisch in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr jeweiliger isotroper Temperaturfaktor wurde als 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt. Die Wasserstoffatome des Lösungsmittelmoleküls konnten nicht der Differenzfouriersynthes entnommen werden und blieben unberücksichtigt. In Tabelle 33 sind die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung aufgeführt.

Tabelle 33: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $(\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2)[Fe(CN)_6]_{\infty} \cdot CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{80}H_{63}Ag_3FeN_7P_4$
Gitterkonstanten	$a = 4118,4(2)$ pm $b = 1587,5(1)$ pm $\beta = 118,83(1)^\circ$ $c = 2681,4(2)$ pm
Zellvolumen	$15357,8(2) \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 8$
Dichte (berechnet)	$1,373$ g·cm ⁻³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 48,2^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	47223
davon systematisch ausgelöscht	1071
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	12089; 5,13%
Zahl der verfeinerten Parameter	843
Verhältnis Reflexe : Parameter	14,3
Absorptionskoeffizient	$\mu = 10,7$ cm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 8 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 11,75\%$ $R(F) = 6,81\%$ für alle Reflexe $R(F) = 4,00\%$ für 7942 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6$ pm ³]	+1,51 / -0,27

a)
$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0738 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = (\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2)$$

Tabelle 34: Ausgewählte Abstände [pm] in $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^{\dagger}_\infty \cdot CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – N12	222,5(5)	Fe1 – C11	193,1(6)	C21 – N21	114,5(6)
Ag1 – N21	216,6(5)	Fe1 – C12	193,1(5)	C22 – N22	114,4(8)
Ag1 – P1	237,0(2)	Fe1 – C13	191,3(5)	C23 – N23	112,3(7)
Ag2 – N11	217,3(5)	C11 – N11	113,6(7)	A1C1 – A1C2	138(3)
Ag2 – N23	220,6(5)	C12 – N12	113,7(6)	A1N1 – A1C2	126(3)
Ag2 – P2	235,8(2)	C13 – N13	114,0(6)	P – C(Phenylringe)	
Ag3 – N13	219,9(5)	Fe2 – C21	192,4(5)	180,5(6) pm – 183,2(7) pm	
Ag3 – P3	243,1(2)	Fe2 – C22	193,2(7)	C – C(Phenylringe)	
Ag3 – P4	241,4(2)	Fe2 – C23	192,7(6)	132(2) pm – 141(2) pm	

Tabelle 35: Ausgewählte Winkel [°] in $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^{\dagger}_\infty \cdot CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Symmetrieoperationen I: $-x, y, 1/2 - z$; **II:** $-x, -y + 2, -z$

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Ag1 – N12	120,9(2)	C11 – Fe1 – C11 ^I	179,1(4)	Ag1 – N12 – C12	153,0(5)
P1 – Ag1 – N21	131,4(2)	C12 – Fe1 – C12 ^I	90,4(3)	Ag1 – N21 – C21	157,4(5)
N12 – Ag1 – N21	107,6(2)	C13 – Fe1 – C13 ^I	85,5(3)	Ag2 – N11 – C11	157,3(6)
P2 – Ag2 – N11	101,3(2)	Fe1 – C11 – N11	179,1(6)	Ag2 – N23 – C23	164,1(6)
P2 – Ag2 – N23	135,6(2)	Fe1 – C12 – N12	176,8(6)	Ag3 – N13 – C13	177,6(5)
N11 – Ag2 – N23	122,7(2)	Fe1 – C13 – N13	176,2(5)	A1C1 – A1C2 – A1N1	154(3)
P3 – Ag3 – N13	108,8(2)	C21 – Fe2 – C22	87,4(3)	Ag – P – C (Phenylringe)	
P4 – Ag3 – N13	117,7(2)	C21 – Fe2 – C22 ^{II}	92,6(3)	110,7(2)° – 117,2(3)°	
P3 – Ag3 – P4	133,45(5)	C21 – Fe2 – C23	86,9(3)	P – C – C (Phenylringe)	
C11 – Fe1 – C12	91,5(3)	C21 – Fe2 – C23 ^{II}	93,2(3)	116,7(6)° – 126,1(7)°	
C11 – Fe1 – C12 ^I	89,1(3)	C22 – Fe2 – C23	87,3(3)	C – P – C (Phenylringe)	
C11 – Fe1 – C13	87,4(3)	C22 – Fe2 – C23 ^{II}	92,7(3)	104,0(3)° – 108,6(3)°	
C11 – Fe1 – C13 ^I	92,0(3)	Fe2 – C21 – N21	176,0(5)	C – C – C (Phenylringe)	
C12 – Fe1 – C13	92,2(2)	Fe2 – C22 – N22	176,4(7)	115,6(8)° – 123(1)°	
C12 – Fe1 – C13 ^I	175,7(3)	Fe2 – C23 – N23	177,2(6)		

3.5.3 Diskussion der Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

In der Struktur von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ liegen über $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Einheiten zu einer Kette verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Gruppen vor. Zusätzlich wird dieser Strang von terminalen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten koordiniert. Ag1 bildet ebenso wie Ag2 je zwei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N12 und N21 bzw. N11 und N23 aus. Zusätzlich ist an jedes Ag-Atom noch ein P-Atom einer PPh_3 -Gruppe gebunden. Es resultieren jeweils trigonale Koordinationen um die beiden Ag-Atome. Die Ag–N-Abstände betragen für Ag1 222,5 und 216,6 pm, für Ag2 sind sie zu 217,3 und 220,6 pm bestimmt worden. Auffallend ist, daß an einem Atom immer ein längerer Abstand im Bereich von 220 pm und ein kürzerer von 216 bis 217 pm beobachtet wird. Es finden sich auch in anderen Verbindungen, wie $\text{Ag}_4(\text{NH}_3)_5\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ mit Werten von 213 bis 230 pm [41] oder $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit 214 bis 230 pm [40], Ag–N-Bindungslängen dieser Größenordnung. In der vorliegenden Arbeit sind vergleichbare Abstände bei $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) mit 218,0 und 225,1 pm bestimmt worden. Obwohl beide Ag-Atome formell trigonal koordiniert sind, unterscheiden sich im Vergleich die jeweiligen Winkel um die beiden Ag-Atome deutlich. Bei Ag1 ist der kleinste Winkel mit $107,6^\circ$ derjenige, den Ag mit den beiden N-Atomen einschließt, eine Beobachtung, die sich mit anderen Verbindungen wie $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) deckt, in denen mindestens zwei N-Atome an Ag gebunden sind. Die beiden gemischten N–Ag–P-Winkel weisen deutlich größere Werte auf. Im Gegensatz hierzu ist am Ag2 der gemischte Winkel P2–Ag2–N11 mit $101,3^\circ$ der kleinste vorkommende Winkel. Daß die Metallatome mit den N-Atomen nicht die kleinsten Winkel einschließen, findet man in der vorliegenden Arbeit sonst nur noch bei der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2).

Ag3 ist ebenfalls trigonal koordiniert. Es bildet im Gegensatz zu den ersten beiden Ag-Atomen nur eine Ag–N-Bindung zu N13 aus. Deren Bindungslänge reiht sich mit 219,9 pm in die der entsprechenden Abstände, welche für die beiden anderen Atome gefunden werden ein. Die ermittelten Abstände der beiden Ag–P-Bindungen liegen mit 243,1 und 241,4 pm dicht zusammen, sind aber um 4 bis 8 pm länger als die der beiden anderen Ag-Atome. Die Winkel um Ag3 zeigen die bei auch bei anderen Verbindungen mit terminalen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n]$ -Gruppierungen ($n = 2, 3$) beobachtete Separierung in reine P–Ag–P- und gemischte Ag–P–N-Winkel, die im Gegensatz dazu bei Ag1 und Ag2 nicht in Vorschein tritt.

Fe1 und Fe2 sind beide oktaedrisch von jeweils sechs Cyanidliganden umgeben (Abbildung 60). Die Fe–C-Abstände liegen mit 191,3 – 193,1 pm für Fe1 und 192,4 – 193,2 pm für Fe2 dicht zusammen. Die jeweiligen Werte entsprechen denen, die für viele andere Hexacyanoferrate gefunden werden. Im Vergleich zu Verbindungen, wie $\text{PPh}_4[\text{Ni}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Bindungslängen von 195,5 – 197,8 [92] oder $\text{Ni}(\text{dmen})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Werten von 192 – 197 pm [115] markieren sie die untere Grenze für entsprechenden Abstände. Noch kleinere Werte finden sich bei $[\text{Fe}\{\text{Fe}(\text{CN})\text{Cu}(\text{tpa})\}_6][\text{ClO}_4]_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, mit Abständen

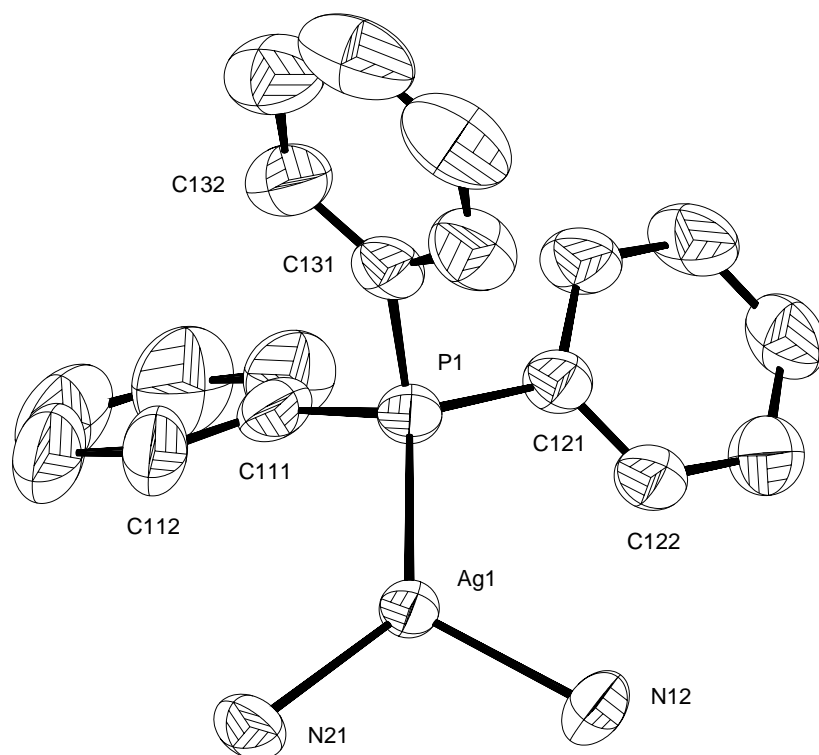


Abbildung 57: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment mit Ag1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

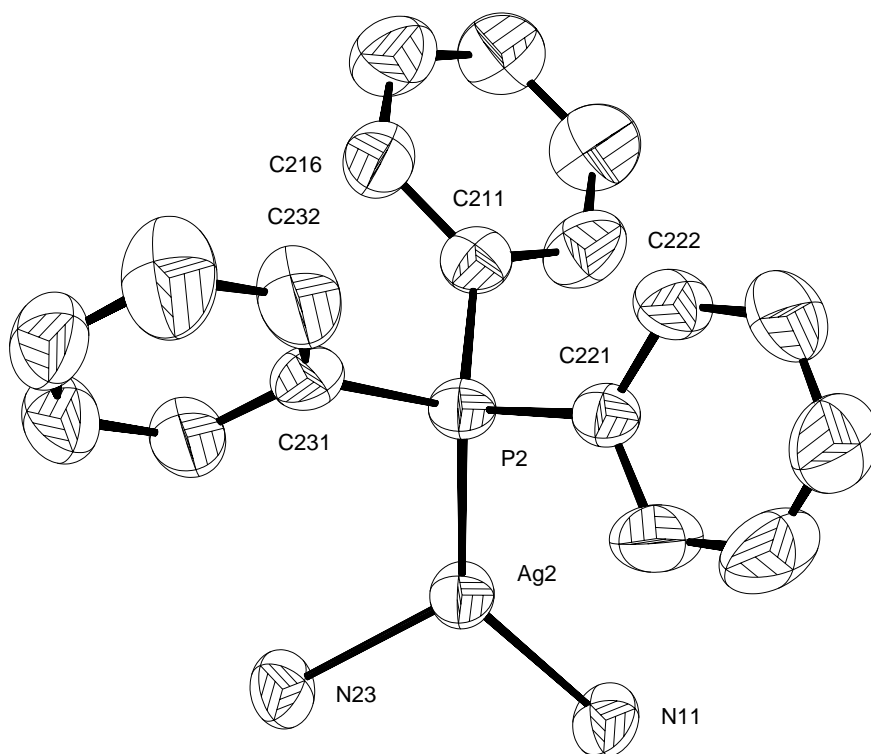


Abbildung 58: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment mit Ag2 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

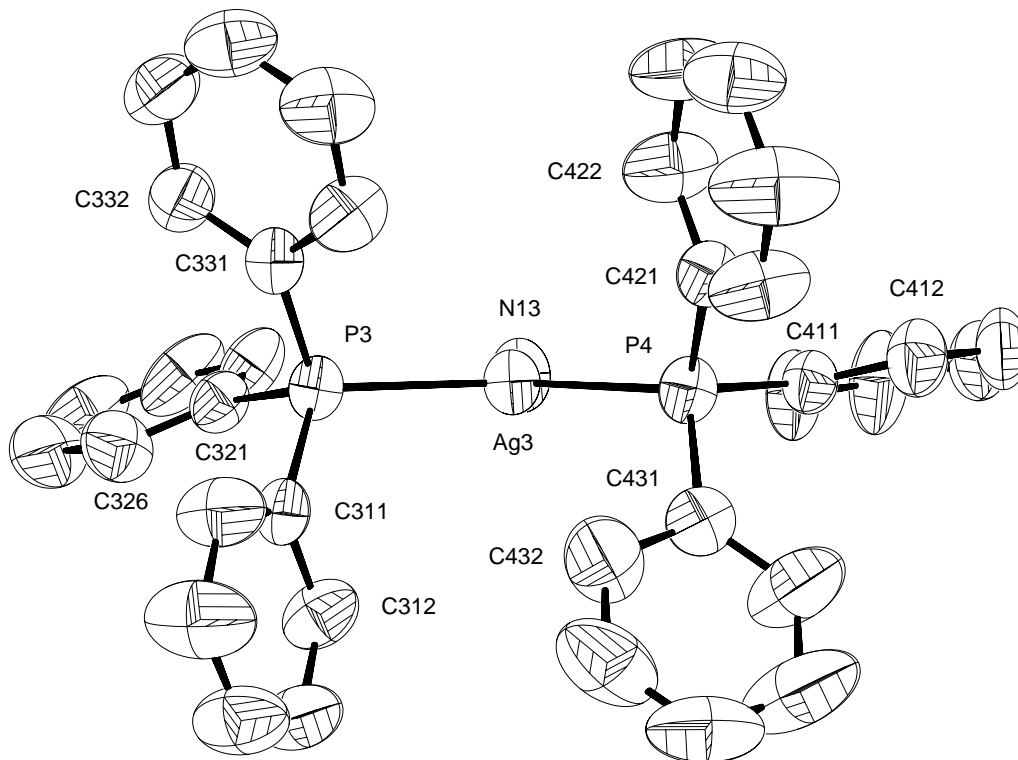


Abbildung 59: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment mit Ag3 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

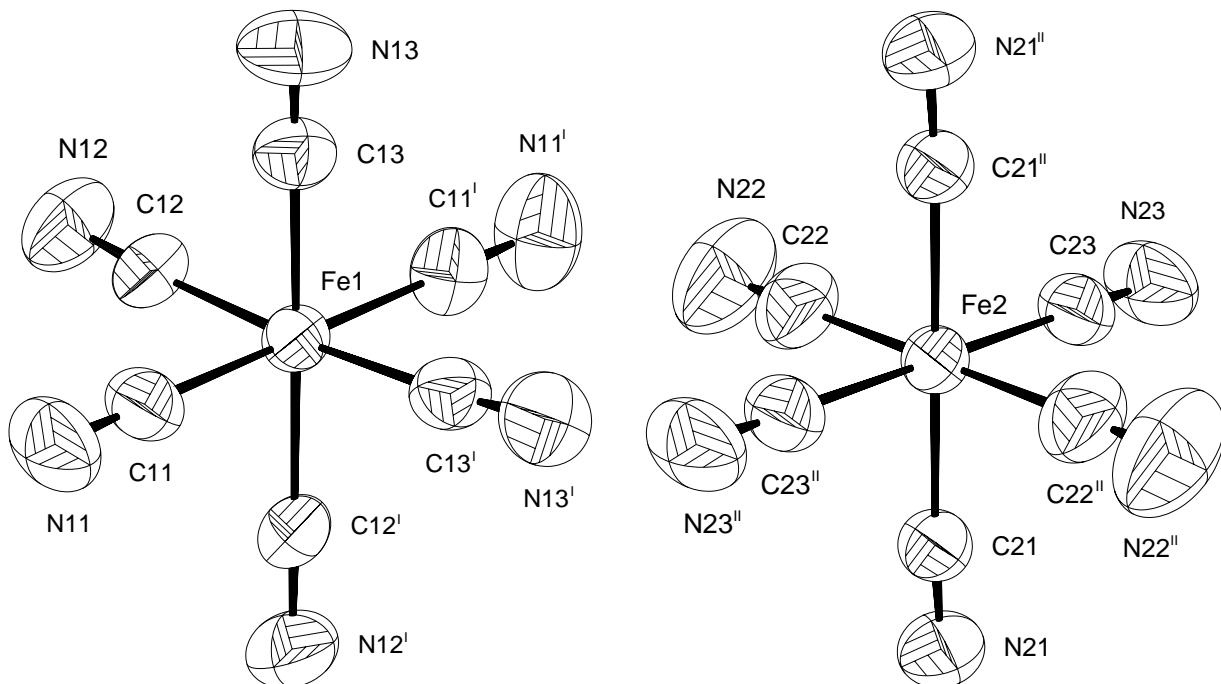


Abbildung 60: Die $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Molekülfragmente mit Fe1 (links) und Fe2 (rechts) als Zentralatome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrieoperationen I: $-x, y, -z + 1/2$; **II:** $-x, -y, -z + 1$.

von 185 – 190 pm [51]. Die C–N-Bindungslängen der Cyanogruppen bewegen sich mit Werten von 112,3 – 114,4 pm im Rahmen, der auch bei vergleichbaren Verbindungen beobachtet wird. Bei den äquivalenten Temperaturfaktoren der Atome der beiden Teilchen fällt der von N22 durch seinen im Vergleich zu dem der anderen N-Atome um $2,5 [10^4 \text{pm}^2]$ größeren Wert auf. Dies ist dadurch erklärbar, daß dieses N-Atom das einzige ist, welches nicht zur Koordination mit Ag-Atomen herangezogen wird. Das bei solchen nichtkoordinierenden N-Atomen im Vergleich zu den anderen koordinierenden Atomen deutlich größere Auslenkungsparameter zu beobachten sind, zeigt sich auch in anderen Verbindungen, wie bei $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.2), $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.4) oder $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Kap. 2.5). Die C–Fe–C-Winkel bewegen sich mit $85,8 - 92,2^\circ$ bzw. $175,7 - 179,1^\circ$ für Fe1 und $87,3 - 93,2^\circ$ für Fe2 besonders bei den cis-ständigen Winkeln in weit gesteckten Rahmen. Vergleichbare $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Gruppierungen enthaltende, ein- oder mehrdimensionale Koordinationspolymere, wie $[\text{NEt}_4][\{\text{Mn}(\text{salmen})(\text{MeOH})\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ zeigen vergleichbare Abweichungen der entsprechenden Winkel im Bereich von $85,8 - 94,2^\circ$ [116]. In $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden ebenfalls vergleichbar große Werte von $85,1 - 95,3^\circ$ für die cis-ständigen und sogar $171,1 - 176,7^\circ$ für die trans-ständigen Winkel beobachtet [39]. Es sind jedoch auch Verbindungen bekannt, bei denen merklich geringere Abweichungen registriert werden können. So betragen die Winkel in $[\text{NEt}_4]_2[\{\text{Mn}(\text{saldmen})(\text{MeOH})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ $88,7 - 91,6^\circ$ bzw. 178° [116]. Im Gegensatz dazu liegen die Winkel Fe–C–N, die von $176,0 - 179,1^\circ$ reichen, relativ nahe an der idealen linearen Koordination.

Wie anhand der genannten Winkel ersichtlich ist, bedingt die Einbindung der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Einheiten in mehrdimensionale Gerüste eine leichte Verzerrung der Oktaedergestalt des Komplextteilchens. Dies wird um so deutlicher, wenn die entsprechenden Winkel in einfachen Alkalimetallhexacyanoferraten betrachtet werden. In $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [117] betragen die C–Fe–C-Winkel $89,09 - 90,91^\circ$. Im Gegensatz dazu sind die Fe–C- bzw. C–N-Abstände vergleichbar mit denen, die in den oben beschriebenen mehrdimensionalen Koordinationskomplexen bestimmt worden sind. Es ist also bei den Abständen trotz Koordination der N-Atome der Cyanidgruppen keine signifikante Abweichung der Fe–C- bzw. C–N-Abstände gegenüber einfachen ionisch aufgebauten Hexacyanoferraten zu registrieren.

Die beiden $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Einheiten werden über $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Gruppen zu einer eindimensional unendlichen Kette verknüpft. Die Abbildungen 61 und 62 zeigen die jeweilige Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oktaeder, ausgehend von Fe1 und Fe2. Der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oktaeder um Fe2 koordiniert über N21 das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag1 als Zentralteilchen. Der zum Cyanidligand CN21 cis-ständige in der Ebene liegende Ligand CN23 koordiniert seinerseits das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag2 als Zentralteilchen. Ag1 koordiniert weiter μ_2 -verbrückend N12, welches zum Fe1-Oktaeder gehört. Ag2 koordiniert in derselben Weise N11, ebenfalls zum Fe1-Oktaeder gehörend. Es ergibt sich ein über je zwei μ_2 -verbrückende Ag-Atome gebildetes Dimer aus zwei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -

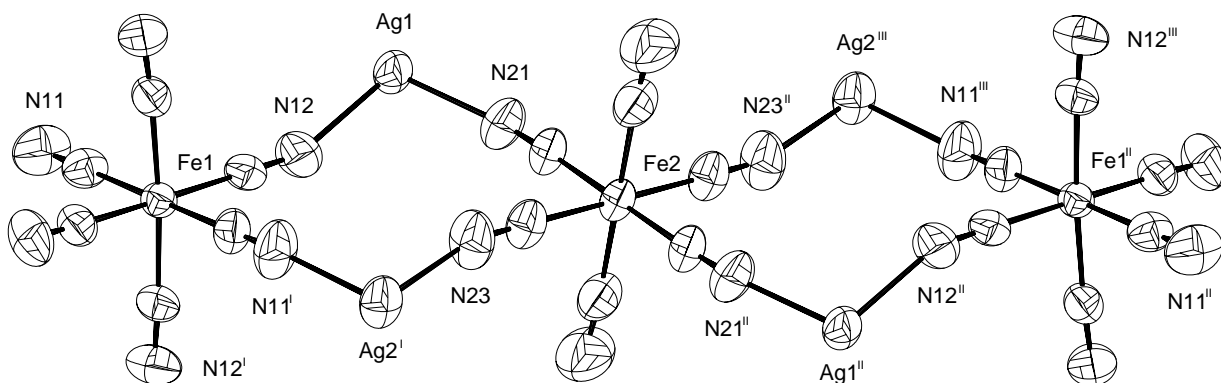


Abbildung 61: Die Verknüpfung des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oktaeders, der von Fe2 gebildet wird durch Ag1 und Ag2. Deren PPh_3 -Gruppen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrioperationen I: $-x, y, -z + 1\frac{1}{2}$; **II:** $-x, -y, -z + 1$; **III:** $x, -y, z - \frac{1}{2}$

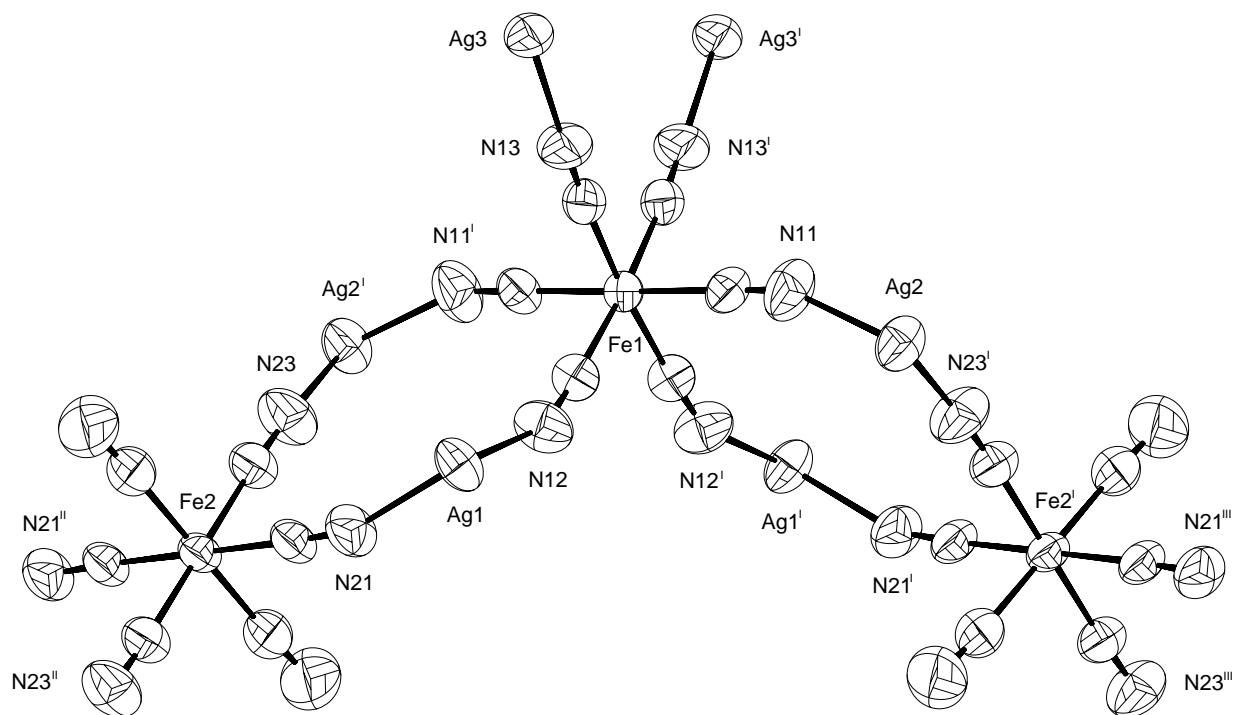


Abbildung 62: Die Verknüpfung des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oktaeders, der von Fe1 gebildet wird durch Ag1, Ag2 und Ag3. Deren PPh_3 -Gruppen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrioperationen I: $-x, y, -z + 1\frac{1}{2}$; **II:** $-x, -y, -z + 1$; **III:** $x, -y, z + \frac{1}{2}$

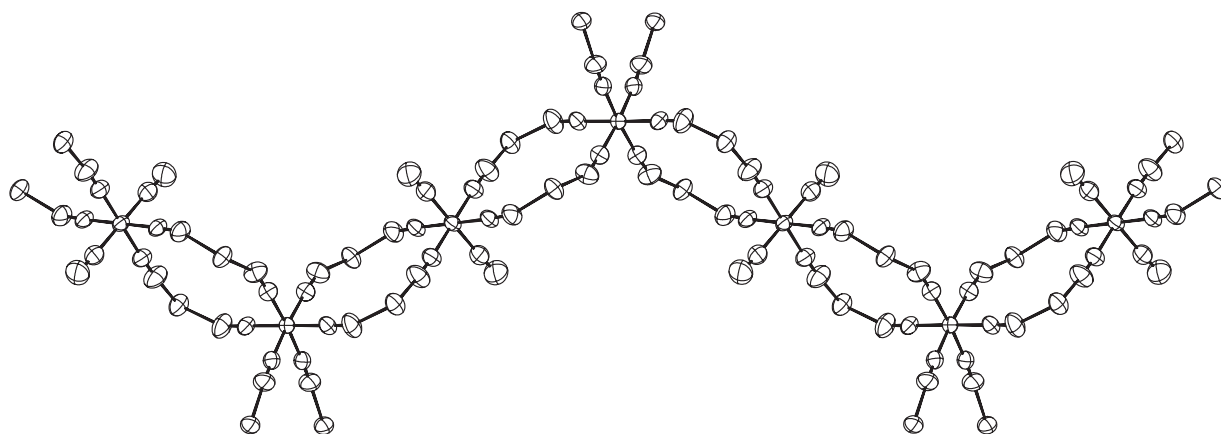


Abbildung 63: Ausschnitt aus der $[\text{Ag}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]_\infty^1$ -Kette. Die Beschriftung und Bezeichnung der Symmetrieoperationen ist analog den Abbildungen 61 und 62.

Oktaedern. Bedingt durch die Zentrosymmetrie des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Teilchens um Fe2 wird dieselbe Verknüpfung zum Fe1-Oktaeder trans-ständig zur vorherigen Verknüpfung wiederholt, so daß die in Abbildung 61 gezeigte trimere Einheit resultiert. Hierbei bleiben zwei Cyanidliganden, CN22 und das zugehörige Symmetrieäquivalente, unkoordiniert.

Die Verknüpfung des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oktaeders, der von Fe1 gebildet wird, ist in Abbildung 62 dargestellt. Im Gegensatz zu Fe2 wird hier die Verknüpfung des Oktaeders durch die beiden Ag-Atome nicht trans-ständig zueinander ausgeführt, sondern cis-ständig. Zusätzlich ist der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oktaeder um Fe1 noch von zwei terminalen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppen über N13 koordiniert. Der Abstand $\text{Ag}3-\text{N}13$ beträgt 219,9 pm und ist mit den entsprechenden $\text{Ag}-\text{N}$ -Abständen in den Verbindungen $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (219,1 pm; Kap. 2.4) und $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (217,5 pm; Kap. 2.5), in denen ebenfalls terminal gebundene $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten vorliegen, vergleichbar.

Wie jeweils aus den Abbildungen 61 und 62 hervorgeht, ist die charakteristische Baueinheit dieser Struktur eine Kette spirocyclisch verknüpfter 12-gliedriger $(\text{Fe}-\text{C}-\text{N}-\text{Ag}-\text{N}-\text{C})_2$ -Ringe. Die Ag-Atome verbrücken nicht symmetrisch die beiden N-Atome. So sind die Bindungen $\text{Ag}1-\text{N}21$ und $\text{Ag}2-\text{N}11$ mit 216,6 und 217,3 pm um 3 – 5 pm kürzer als $\text{Ag}1-\text{N}12$ und $\text{Ag}2-\text{N}23$. Desweiteren sind die PPh_3 -Gruppen, wie aus Tabelle 35 entnommen werden kann, nicht symmetrisch in bezug auf die N-Atome angeordnet. Ähnliche asymmetrische Anordnungen der PPh_3 -Liganden finden sich auch bei den trigonal koordinierten Ag-Atomen der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1).

Der 12-gliedrige Ring ist nicht planar. Die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet werden, beträgt 43 pm für Ag2 und 64 pm für Ag1. Die Winkel $\text{Ag}-\text{N}-\text{C}$, die von Ag1 und Ag2 gebildet werden, weichen mit $153,0 - 164,1^\circ$ deutlich von linearer Koordination ab. In dieser Arbeit werden ähnliche Werte bei den Verbindungen $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1),

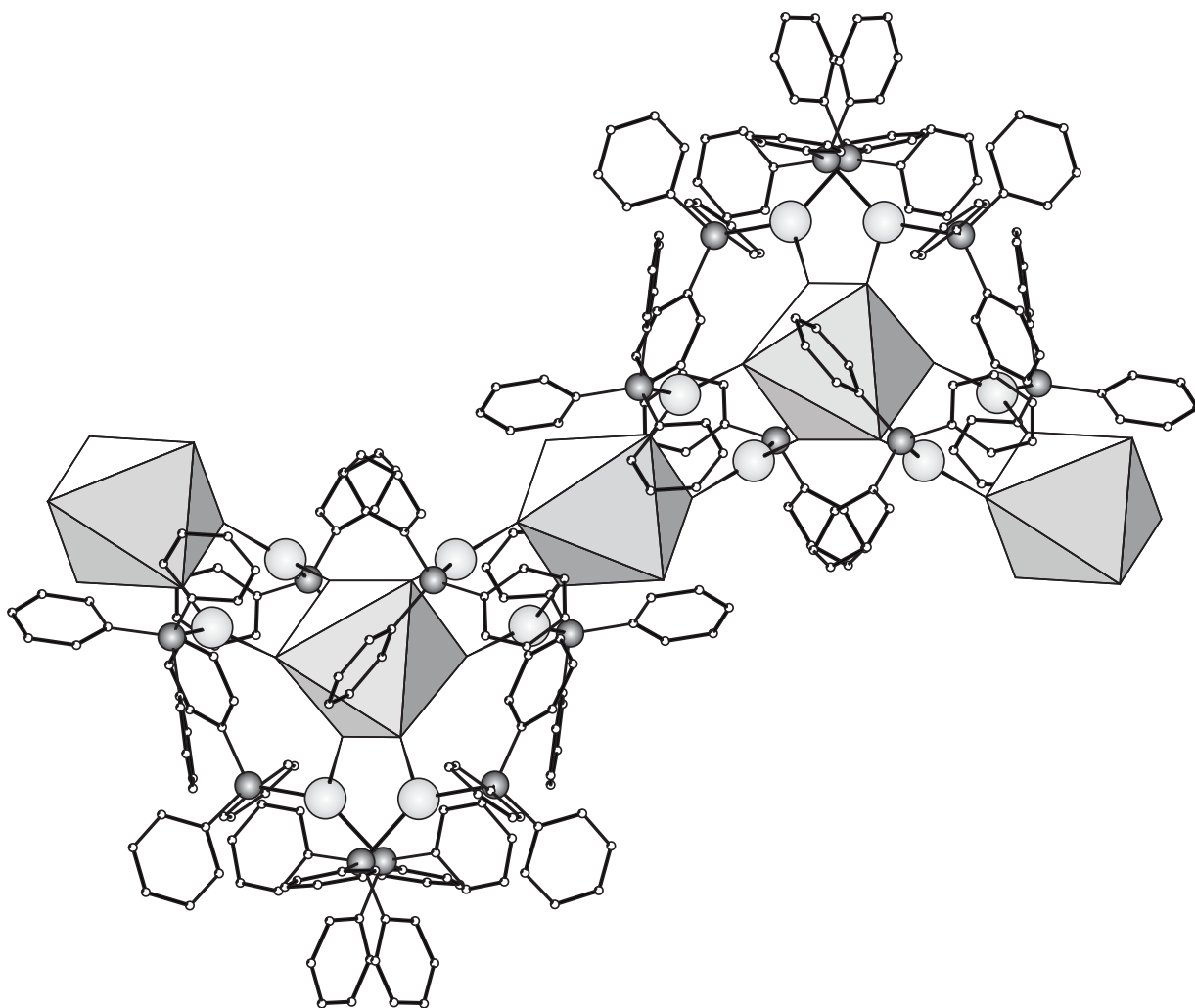


Abbildung 64: Ausschnitt aus der $[\text{Ag}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]_{\infty}^1$ -Kette mit einer Polyederdarstellung der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oktaeder. Zusätzlich sind die PPh_3 -Gruppen dargestellt. Alle sichtbaren Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

$[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_{\infty}^2$ (Kap. 4.3) und $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_{\infty}^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) gefunden. Demgegenüber liegt der Winkel $\text{Ag}3-\text{N}13-\text{C}13$ mit $177,6^\circ$ sehr nahe an linearer Koordination. Dieses ist in Anbetracht der Tatsache, daß $\text{Ag}3$ als terminaler Ligand durch die fehlende Einbindung in den Strang in geringeren Maß geometrischen Restriktionen unterliegt nachvollziehbar. Im Gegensatz dazu sind aber bei vergleichbaren terminalen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppen in $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.4) und $\text{trans}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Kap. 2.5) jeweils Winkel von $162,4$ und $164,4^\circ$ zu beobachten.

In Abbildung 63 ist die komplette Kette dargestellt. Deutlich ist ihre Wellenform zu erkennen, die sich aus alternierenden Cis- und Transverknüpfungen der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Einheiten ergibt. Zusätzlich zeigt Abbildung 64 einen Ausschnitt aus der Kette mit den dazugehörigen PPh_3 -Gruppen. Wie auch bei anderen Verbindungen dieser Arbeit ist die $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Kette als „anorganischer“

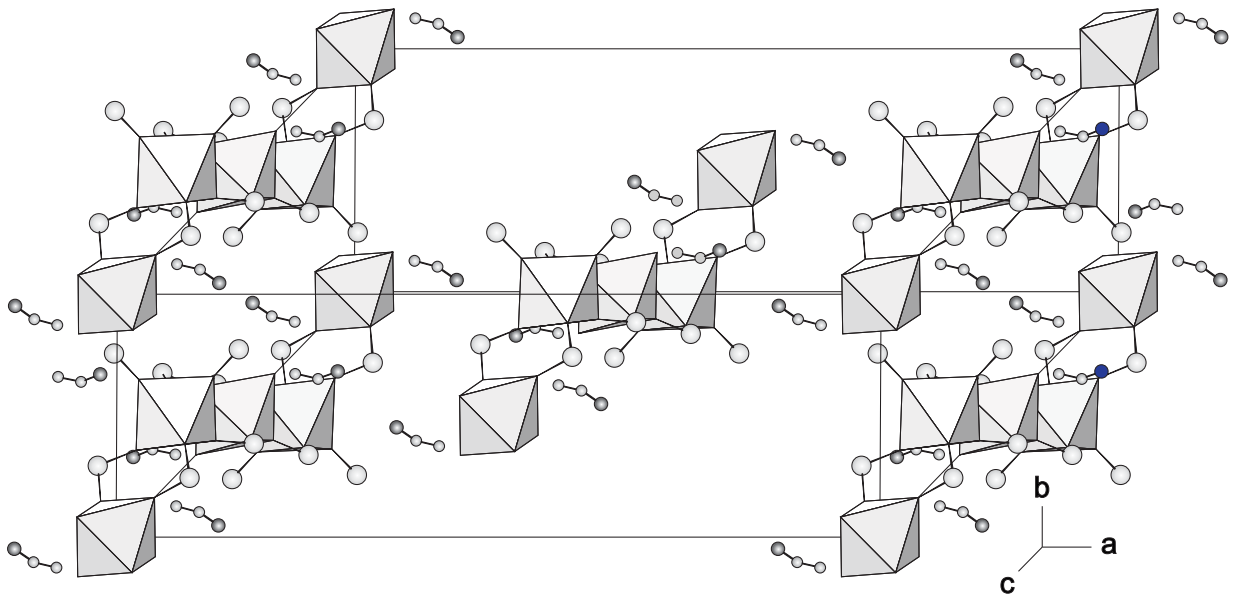


Abbildung 65: Die Elementarzelle von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6]^\infty)_1 \cdot CH_3CN$ in einem perspektivischen Blick auf die $a - b$ -Ebene. Die $[Fe(CN)_6]$ -Oktaeder sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die PPh_3 -Gruppen sind nicht gezeichnet. Zusätzlich sind die Lösungsmittelmoleküle dargestellt

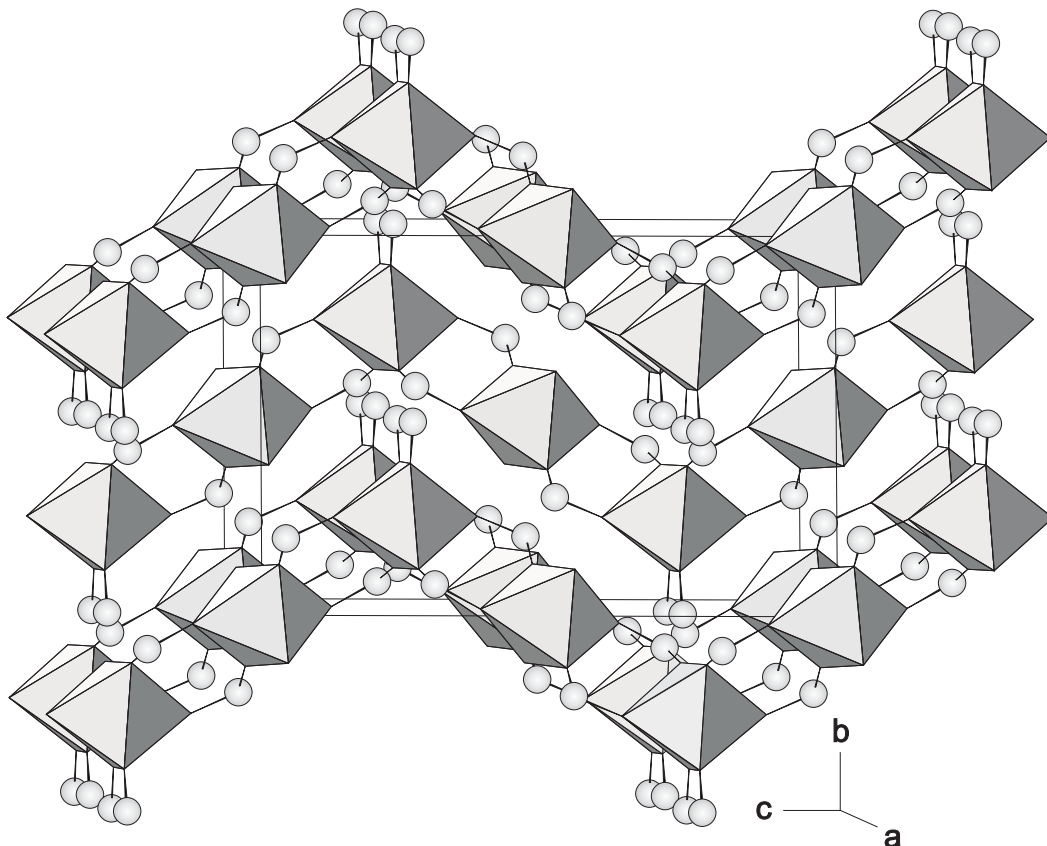


Abbildung 66: Die Elementarzelle von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6]^\infty)_1 \cdot CH_3CN$ in einem perspektivischen Blick auf die $b - c$ -Ebene. Die $[Fe(CN)_6]$ -Oktaeder sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die PPh_3 -Gruppen sind nicht dargestellt.

Teil vollständig von organischen PPh_3 -Liganden eingehüllt.

Die Anordnung der gewellten Ketten innerhalb der Elementarzelle ist in den Abbildungen 65 und 66 wiedergegeben. Diese verlaufen entlang $[001]$ mit einer „Periode“ von jeweils einer Zelltranslation in Richtung $[001]$ und einer „Amplitude“ von $\frac{1}{4}$ einer Zelltranslation in Richtung $[010]$. Die einzelnen Stränge sind jeweils entlang $[010]$ gestapelt, so daß sie immer in Phase zueinander mit einem Abstand von einer Zelltranslation in Richtung $[010]$ liegen. Die PPh_3 -Gruppen ordnen sich in den großen Zwischenräumen der Stränge an, welche besonders gut in Abbildung 65 zu sehen sind. Der Abbildung ist ebenfalls zu entnehmen, daß Ag1, als auch Ag2 und somit auch deren PPh_3 -Gruppen in Richtung der Zwischenräume zwischen den einzelnen gestapelten Strängen zeigen. Die PPh_3 -Gruppen von Ag3 füllen hingegen, wie aus Abbildung 66 zu erkennen ist, den Zwischenraum aus, der jeweils von der darüberliegenden Kette im Bereich der Wendepunkte freigelassen wird.

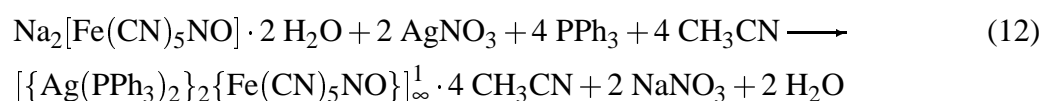
Das Acetonitrilmolekül ist nur sehr schlecht bestimmt, was sich an sehr großen äquivalenten Temperaturfaktoren und stark aufgeweiteten Abständen zeigt. Ebenso weicht der zentrale Winkel mit 154° stark von 180° ab.

3.6 Die Strukturen von $[\{M(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$)

Die beiden Verbindungen entstehen durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 und PPh_3 bei der Silberverbindung bzw. $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$ und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei der Kupferverbindung.

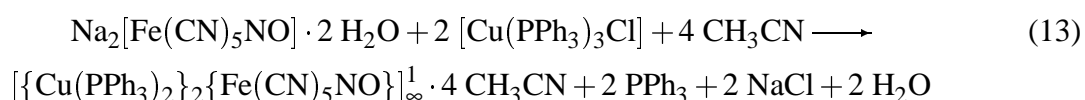
3.6.1 Darstellung von $[\{M(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$)

Zur Darstellung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ wurde AgNO_3 , PPh_3 und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gemäß Gleichung 12 umgesetzt.



Hierzu wurde eine Lösung von 100 mg (0,33 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml H_2O in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig eine Lösung von 114 mg AgNO_3 (0,67 mmol) und 353 mg (1,34 mmol) PPh_3 in 20 ml CH_3CN geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen und bei Raumtemperatur ruhig stehengelassen, um einer vorzeitigen unkontrollierten Vermischung der beiden Phasen vorzubeugen. Schon nach einem Tag waren an der Phasengrenze lange, stäbchenförmige, rotbraune Kristalle von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ zu beobachten. Die Menge an Nebenprodukten war im Vergleich zu den meisten anderen Umsetzungen dieser Arbeit relativ gering.

Im Gegensatz hierzu wurde $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$ in Anlehnung an Gleichung 13 dargestellt.



Es wurden 50 mg (0,17 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml H_2O gelöst und eine Lösung von 300 mg $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$ (0,34 mmol) in 5 ml THF und 20 ml CH_3CN hergestellt. Die Notwendigkeit der Verwendung von THF bei Umsetzungen der Kupferverbindung ist in Kapitel 3.3 näher beschrieben. Die wässrige Lösung wurde in einen Glaszylinder gegeben. Darauf wurde als Pufferschicht eine Mischung von je 5 ml THF und H_2O gegeben. Auf diese Pufferschicht wurde die $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$ -haltige Lösung vorsichtig geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen, und um eine vorzeitige Vermischung der Phasen zu verhindern, ruhig bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach etwa einer Woche waren an der Phasengrenze ebenfalls braune stäbchenförmige Kristalle der Kupferverbindung $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ zu beobachten. Die Menge der Nebenprodukte war ebenfalls relativ gering.

3.6.2 Strukturbestimmungen von $[\{M(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (M = Cu, Ag)

Bei beiden Verbindungen konnte aufgrund der Darstellungsbedingungen davon ausgegangen werden, daß sie weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich waren. Eine Zersetzung außerhalb der Mutterlauge konnte aber nicht ausgeschlossen werden. Die Kristalle wurden daher wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Die Datensammlung für beide Verbindungen erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers. Für die Kupferverbindung kam ein Kristall der ungefähren Abmessungen $0,12 \text{ mm} \times 0,20 \text{ mm} \times 0,20 \text{ mm}$ zur Messung, bei der Silberverbindung wurde ein Kristall der ungefähren Abmessungen $0,12 \text{ mm} \times 0,12 \text{ mm} \times 1,28 \text{ mm}$ untersucht. Filmaufnahmen beider Verbindungen zeigten die orthorhombische Gittersymmetrie. Anhand der Auslöschungsbedingungen $0kl$ nur vorhanden für $k + l = 2n$, $hk0$ nur vorhanden für $h = 2n$ ergaben sich die beiden möglichen Raumgruppen $Pn2_1a$ und $Pnma$. Von diesen bestätigte sich Letztere durch den Verlauf der Strukturbestimmung beider Verbindungen. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 86 erhalten werden. Diesem waren die Positionen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde der Ansatz jeweils über Differenzfouriersynthesen und nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 verfeinert. Numerisch absorptionskorrigiert wurde der Datensatz mit Hilfe des Programmes HABITUS. Außer den Wasserstoffatomen und den Atomen einiger Lösungsmittelmoleküle wurden alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C – H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie rechnerisch in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr jeweiliger isotroper Temperaturfaktor wurde als das 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt. Von den Lösungsmittelmolekülen konnten bei der Kupferverbindung nur eines mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Die restlichen Moleküle wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Bei der Silberverbindung konnten die Atome von drei der vier Lösungsmittelmoleküle mit einem anisotropen Temperaturfaktor verfeinert werden. In den Tabellen 36 und 37 sind die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung der beiden Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 36: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{85}\text{H}_{72}\text{Cu}_2\text{FeN}_{10}\text{OP}_4$
Gitterkonstanten	$a = 1561,2(1) \text{ pm}$ $b = 2230,3(2) \text{ pm}$ $c = 2266,7(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$7892,5(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1,268 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 162)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4,8^\circ \leq 2\theta \leq 56,1^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	72440
davon systematisch ausgelöscht	2320
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	9636; 7,75%
Zahl der verfeinerten Parameter	463
Verhältnis Reflexe : Parameter	20,8
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8,5 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 15,82\%$ $R(F) = 9,04\%$ für alle Reflexe $R(F) = 5,09\%$ für 5844 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1,33 / -0,55

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,1077 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 37: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{85}\text{H}_{72}\text{Ag}_2\text{FeN}_{10}\text{OP}_4$
Gitterkonstanten	$a = 1593,7(2) \text{ pm}$ $b = 2294,5(2) \text{ pm}$ $c = 2317,1(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$8474,5(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1,250 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 162)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4,9^\circ \leq 2\theta \leq 55,3^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	75739
davon systematisch ausgelöscht	2336
Auslöschung verletzende Reflexe	1
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	10253; 10,5%
Zahl der verfeinerten Parameter	481
Verhältnis Reflexe : Parameter	21,3
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7,5 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 9 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 19,56\%$ $R(F) = 12,74\%$ für alle Reflexe $R(F) = 5,58\%$ für 5020 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1,68 / -0,45

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,1095 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 38: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]^1_\infty \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Cu – N1	205,8(3)	C1 – N1	114,0(4)	A3C1 – A3C2	147(3)
Cu – N2	204,5(3)	C2 – N2	113,8(4)	A3C2 – A3N1	150(3)
Cu – P1	230,7(1)	C3 – N3	114,1(6)	A4C2 – A4N1	137(4)
Cu – P2	231,6(1)	N1A – O1A	113,1(6)	A4C2 – A4C1	170(4)
Fe – C1	196,0(3)	A1C1 – A1C2	140(2)	P – C(Phenylringe)	
Fe – C2	195,7(3)	A1C2 – A1N1	113(2)	183,1(4) pm – 183,7(4) pm	
Fe – C3	193,8(5)	A2C2 – A2N1	114(2)	C – C(Phenylringe)	
Fe – N1A	165,7(4)	A2C2 – A2C1	150(3)	134,1(9) pm – 139,7(5) pm	

Tabelle 39: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]^1_\infty \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag – N1	236,7(5)	C1 – N1	114,2(7)	A3C1 – A3C2	148(5)
Ag – N2	232,1(6)	C2 – N2	113,1(8)	A3N1 – A3C2	123(4)
Ag – P1	247,2(2)	C3 – N3	113(2)	A4C1 – A4C2	142(4)
Ag – P2	248,8(2)	N1A – O1A	114(1)	A4C2 – A4N1	134(3)
Fe – C1	195,7(6)	A1C1 – A1C2	146(3)	P – C(Phenylringe)	
Fe – C2	195,0(6)	A1C2 – A1N1	115(3)	181,2(8) pm – 183,3(7) pm	
Fe – C3	195(1)	A2C1 – A2C2	146(4)	C – C(Phenylringe)	
Fe – N1A	170,6(8)	A2C2 – A2N1	112(3)	131(2) pm – 141(2) pm	

Tabelle 40: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_n^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Symmetrieoperationen I: $x, -y + 1/2, z$; **II:** $x - 1/2, y, -z + 1/2$.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N1 – Cu – N2 ^{II}	104,0(2)	C2 – Fe – C2 ^I	86,4(2)	A2C1 – A2C2 – A2N1	164(2)
P1 – Cu – N1	112,84(8)	C2 – Fe – C3	84,3(2)	A3C1 – A3C2 – A3N1	162(3)
P1 – Cu – N2 ^{II}	106,53(8)	C2 – Fe – N1A	95,4(2)	A4C1 – A4C2 – A4N1	131(3)
P2 – Cu – N1	104,59(8)	C3 – Fe – N1A	179,5(3)	Cu – P – C (Phenylringe)	
P2 – Cu – N2 ^{II}	109,56(8)	Fe – C1 – N1	176,2(3)	111,2(2)° – 121,2(2)°	
P2 – Cu – P1	118,40(3)	Fe – C2 – N2	176,3(3)	P – C – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – C1 ^I	86,2(2)	Fe – C3 – N3	179,0(6)	117,4(3)° – 124,2(4)°	
C1 – Fe – C2	92,9(2)	Fe – N1A – O1A	178,7(6)	C – P – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – C2 ^I	170,5(2)	Cu – N1 – C1	178,0(3)	99,7(2)° – 104,2(2)°	
C1 – Fe – C3	86,2(2)	Cu – N2 ^{II} – C2 ^{II}	176,2(3)	C – C – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – N1A	94,2(2)	A1C1 – A1C2 – A1N1	179(2)	117,9(4)° – 121,1(6)°	

Tabelle 41: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_n^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Symmetrieoperationen I: $x, -y + 1/2, z$; **II:** $x - 1/2, y, -z + 1/2$.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N1 – Ag – N2 ^{II}	98,6(2)	C2 – Fe – C2 ^I	89,0(4)	A2C1 – A2C2 – A2N1	178(4)
P1 – Ag – N1	112,5(2)	C2 – Fe – C3	84,8(3)	A3C1 – A3C2 – A3N1	163(5)
P1 – Ag – N2 ^{II}	106,8(2)	C2 – Fe – N1A	91,3(3)	A4C1 – A4C2 – A4N1	160(3)
P2 – Ag – N1	106,5(2)	C3 – Fe – N1A	174,5(5)	Ag – P – C (Phenylringe)	
P2 – Ag – N2 ^{II}	107,2(2)	Fe – C1 – N1	178,5(6)	111,4(3)° – 117,6(2)°	
P2 – Ag – P1	122,55(6)	Fe – C2 – N2	177,2(6)	P – C – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – C1 ^I	90,0(4)	Fe – C3 – N3	178(1)	117,2(6)° – 124,8(7)°	
C1 – Fe – C2	90,0(3)	Fe – N1A – O1A	172(1)	C – P – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – C2 ^I	172,5(3)	Ag – N1 – C1	173,6(5)	101,3(3)° – 105,6(4)°	
C1 – Fe – C3	87,7(3)	Ag – N2 ^{II} – C2 ^{II}	172,8(5)	C – C – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – N1A	96,2(3)	A1C1 – A1C2 – A1N1	178(3)	117,5(8)° – 122(1)°	

3.6.3 Diskussion der Strukturen von $[\{M(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$)

In den Strukturen von $\{M(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$) liegen über $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ - bzw. $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten zu Ketten verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Baugruppen vor. Da die beiden Verbindungen zwar nicht streng isotyp, aber strukturell sehr ähnlich sind, soll im folgenden, insbesondere bei den graphischen Darstellungen, nur die Cu-Verbindung beschrieben werden. Etwaige Besonderheiten der Ag-Verbindung werden im Kontext erläutert. In den $[M(\text{PPh}_3)_2]$ -Teilchen ist das Cu- bzw. Ag-Atom tetraedrisch von je zwei P-Atomen der PPh_3 -Gruppen und je zwei N-Atomen N1 und N2 der verbrückenden Cyanidliganden der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Gruppe umgeben (Abbildung 67). Die M–N-Abstände betragen für die Cu-Verbindung 204,5 und 205,8 pm, für die Ag-Verbindung sind sie zu 232,1 und 236,7 pm bestimmt worden. Die Ag–N-Abstände sind relativ lang. In der eine vergleichbare Verbrückung vorweisenden Verbindung $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}[\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5) sind die entsprechenden Abstände der verbrückenden Ag-Atome mit maximal 222,5 pm etwa 10 pm kürzer. Jedoch liegt dort trigonal koordiniertes Ag vor, hier ist es aber tetraedrisch koordiniert. In der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2), in der Ag tetraedrisch von je zwei N- und P-Atomen umgeben ist, werden jedoch mit 227,3 pm vergleichbare Bindungslängen gefunden. Die Cu–N-Abstände sind vergleichbar mit $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})]_6$, wo sie zu 202,4 bis 204,1 pm [118] bestimmt worden sind, aber merklich länger als die entsprechenden Werte in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ und $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$.

Die P–C- und C–C-Abstände in beiden Verbindungen zeigen keine Auffälligkeiten. Jedoch liegen die C–C-Abstände bei der Cu-Verbindung deutlich dichter zusammen als bei der Ag-Verbindung. Hier macht sich die etwas bessere Strukturlösung der Cu-Verbindung bemerkbar. Im allgemeinen sind, wie auch bei anderen Verbindungen dieser Arbeit zu beobachten, die Streuungen der Werte für Abstände und Winkel innerhalb der Phenylringe ein relativ empfindliches Maß dafür, ob eine Strukturlösung als „gut“ oder „schlecht“ gelungen bezeichnet werden kann. Dies macht z.B. ein Vergleich der entsprechenden Werte der hier beschriebenen Ag-Verbindung mit denen von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) deutlich.

Im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül ist Fe oktaedrisch von fünf Cyanoliganden und einer Nitrosylgruppe umgeben. Der Abstand Fe–N zur NO-Gruppe beträgt für die Cu-Verbindung 165,7 pm, bei der Ag-Verbindung ist er mit 170,6 pm etwa 5 pm länger bestimmt worden. Der erste Wert ist vergleichbar mit anderen Nitroprussiaten, wohingegen der zweite Wert, im Vergleich zu Alkali- oder Erdalkaliprussiaten, wie $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5]\text{NO} \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ [89], $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [119] oder $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5]\text{NO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [120] mit Werten von 164 – 165,5 pm merklich höher liegt. Zwar sind in wenigen Verbindungen, wie $\text{Tl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ [121] mit Abständen von 167 pm oder in $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [122] mit einem Abstand von 171 pm die Werte marginal höher, jedoch werden bei der Mehrzahl der Nitroprussidverbindungen kleinere Abstände beobachtet. In der vorliegenden Arbeit sind nur noch die Abstände in der Verbindung

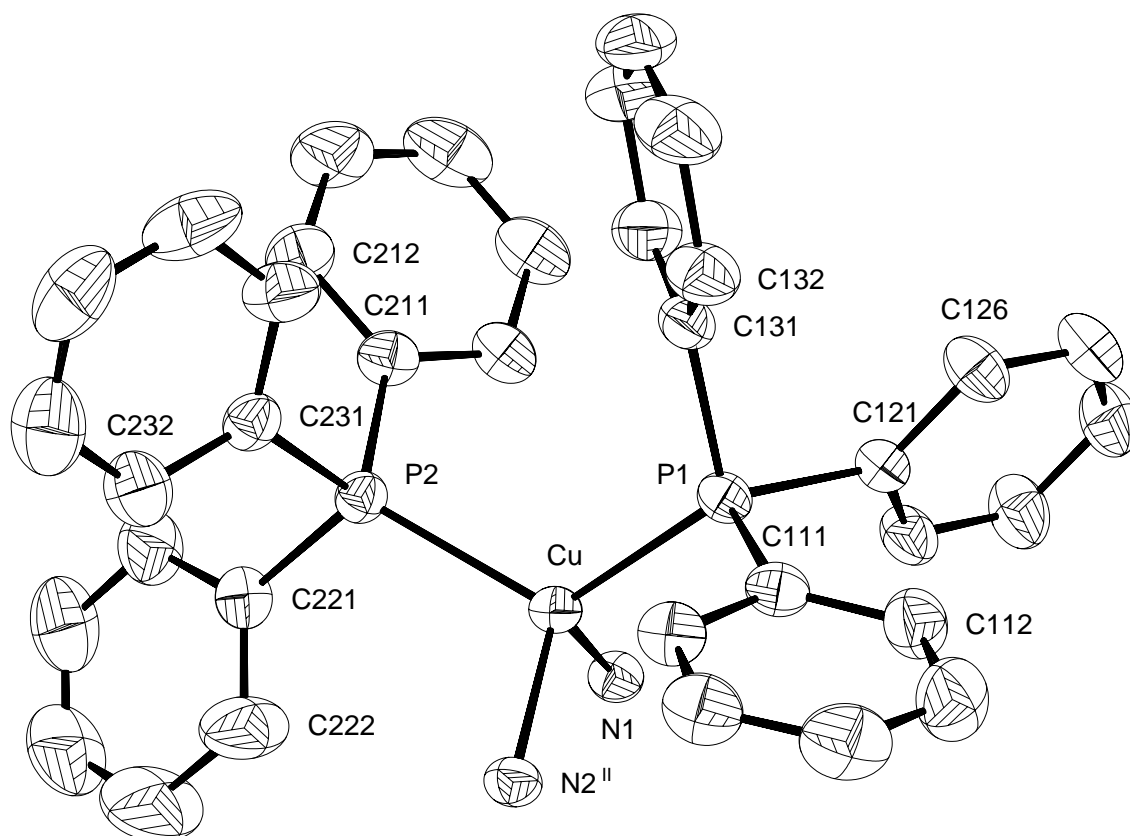


Abbildung 67: Das $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülfragment und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Auf die Darstellung des entsprechenden Ausschnittes der Ag-Verbindung wurde verzichtet. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

Symmetrieoperation II: $x - 1/2, x, -z + 1/2$.

$[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) mit Werten von 168,0 und 173,9 pm in derselben Größenordnung. Die Werte für die N–O-Abstände innerhalb der Nitrosylgruppe liegen mit 113,1 (Cu-Verbindung) und 114 pm (Ag-Verbindung) dicht zusammen und unterscheiden sich nicht von denen, die für die meisten anderen Nitroprussidverbindungen, auch den in dieser Arbeit beschriebenen, gefunden werden. In einigen Verbindungen wie $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ mit 116 pm [123] und $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [124] mit 117 pm werden etwas höhere Werte gefunden. Jedoch sind die Strukturen einiger der zitierten Verbindungen für heutige Verhältnisse schlecht bestimmt (Filmmethoden), so daß einige der beschriebenen Unterschiede nur auf ungenaue Strukturbestimmungen zurückzuführen sind. Im Fe–N–O-Winkel innerhalb der Nitrosylgruppe unterscheiden sich die Cu- und die Ag-Verbindung mit Werten von 178,7 und 172° merklich. Der erste Wert liegt im Bereich von 175–179°, der bei den meisten Nitroprussiaten gefunden wird. Der Wert für die Ag-Verbindung liegt deutlich darunter, er stellt einen der kleinsten Winkel dar, der bei entsprechenden Verbindungen gefunden wird. Vergleichbar kleine Winkel finden sich bei $\text{Cs}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ mit 173,96° [125] oder $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ mit 169,3° [76]. Die Abstände Fe–C bewegen sich im Bereich von 193,8–196 pm bei der Cu-Verbindung

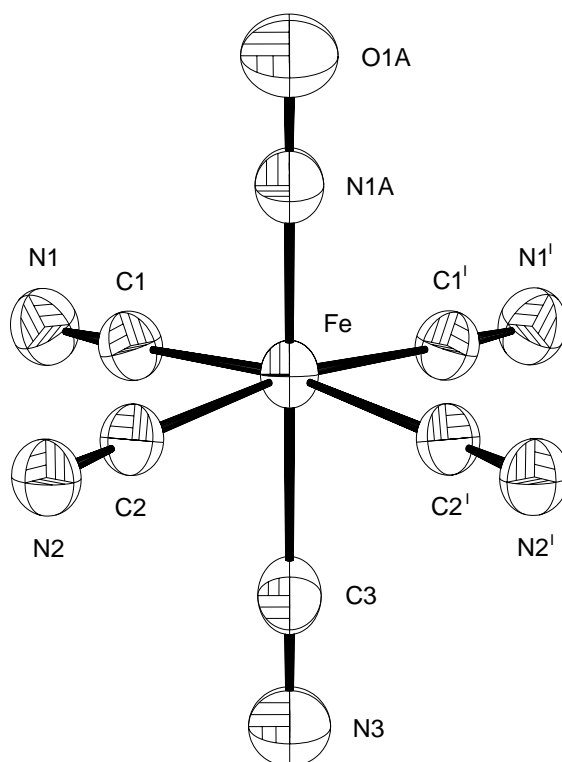


Abbildung 68: Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekülfragment. Auf die Darstellung des entsprechenden Ausschnittes der Ag-Verbindung wurde verzichtet. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrieoperation I: $x, -y + 1/2, z$.

und 195,0 – 195,7 pm für die Ag-Verbindung. Hier streuen die Werte der Cu-Verbindung trotz der besseren Verfeinerung stärker als die Ag-Verbindung, eine Beobachtung, die sonst nur noch für die Winkel Fe – C – N zu machen ist. Die Größenordnung der Abstände bestätigt sich besonders bei der Cu-Verbindung bei den anderen Nitroprussidverbindungen dieser Arbeit. Sie werden aber auch bei den meisten in der Literatur beschriebenen Verbindungen, bei denen kovalente Bindungen zwischen den Gegenionen und den Komplextelchen festzustellen sind, gefunden wie bei $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (192,9 – 193,4 pm) [126], $\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (193,2 – 194,3 pm) [127], $\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (193,3 – 194,6 pm) [128], $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (193,3 – 194,3 pm) [128] oder $\text{GdNa}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (192,6 – 193,9 pm) [129]. In Gegensatz hierzu werden bei Verbindungen, die größtenteils ionisch vorliegen, wie die Nitroprussiate der Alkalimetalle merklich kürzere Abstände bestimmt, deren Streuungen zudem deutlich größer sind. Beispiele hierfür finden sich z.B. bei $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (191,8 – 193,6 pm) [120], (189,7 – 192,6 pm) [130], (192,2 – 193,7 pm) [131], oder $\text{Cs}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (191,8 – 195,3 pm) [125]. Daraus kann geschlossen werden, daß sich die Bindungslängen innerhalb der Nitroprussidteilchen bei Einbindung in ein über kovalente Bindungen aufgebautes Netzwerk angleichen. Die C – N-Abstände beider Verbindungen reihen sich mit ihren Werten von 113,8 – 114,1 pm (Cu) und 113,0 – 114,2 pm (Ag) bei den anderen Verbindungen dieser Arbeit ein.

Die Winkel im Nitroprussidmolekül zeigen die typische Abstufung, die für dieses Teilchen gefunden wird. Durch den Trans-Effekt, der von der Fe–N-Bindung ausgeht, ist das Fe-Atom aus der Ebene der vier zur NO-Gruppe cis-ständigen Cyanidliganden in Richtung des N-Atomes um 17 pm bei der Cu- und 13 pm bei der Ag-Verbindung ausgelenkt. Als Folge sind die Winkel N1A–Fe–C1/C2, mit 94,2 und 95,4° (Cu) und 91,3 bzw. 96,2° (Ag), größer als 90°. Die Werte des zur NO-Gruppe trans-ständigen Atom C3 sind mit 84,3 und 86,2° (Cu) und 87,7 bzw. 84,8° (Ag) kleiner als 90°.

Die [Fe(CN)₅NO]-Einheiten werden über [Ag(PPh₃)₂]-Gruppen zu einer eindimensional unendlichen Kette verknüpft. Jeweils zwei äquatoriale zueinander trans-ständige Kanten werden von je zwei [M(PPh₃)₂]-Gruppen mit den jeweils nächsten [Fe(CN)₅NO]-Einheiten verknüpft. Abbildung 69 zeigt einen Ausschnitt der Kette. Das [Cu(PPh₃)₂]-Molekül koordiniert über N1 die Cyanidgruppe CN1 der [Fe(CN)₅NO]-Einheit, unter Ausbildung einer kovalenten Ag–N-Bindung. Dieses koordiniert weiter zu N2 der Cyanidgruppe CN2 einer zweiten [Fe(CN)₅NO]-Einheit. Durch eine Spiegelebene wird diese (Fe–CN–Cu–NC–Fe-)Einheit zu einem 12-gliedrigen spiegelsymmetrischen (Fe–CN–Cu–NC–)₂-Ring vervollständigt. Die Winkel Cu–N1–C1 und Cu^{III}–N2–C2 verdeutlichen mit 178,0 und 176,2° die nahezu lineare Koordination. Wechselwirkungen zwischen den Cu- bzw. Ag-Atomen des Ringes können bei einem Cu–Cu-Abstand von 681,3 pm und einem Ag–Ag-Abstand von 732,2 pm ausgeschlossen werden. Die Cu-Atome verbrücken fast symmetrisch die beiden N-Atome, wie den relativ geringen Differenzen der beiden Cu–N-Abstände (Tabelle 38) zu entnehmen ist. Im Gegensatz hierzu ist die Verbrückung bei der Ag-Verbindung asymmetrischer. Die Differenz der beiden Abstände zu den N-Atomen ist vergleichbar mit denen, die in der Verbindung ([{Ag(PPh₃)₂}{Ag(PPh₃)₂}][Fe(CN)₆]_∞·CH₃CN (Kap. 3.5) für die verbrückenden Ag-Atome bestimmt worden sind. Auch in dieser Verbindung sind die 12-gliedrigen Ringe nicht eben sondern leicht gewellt. So beträgt die Abweichung der Cu- bzw. Ag-Atome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet wird, für beide Verbindungen

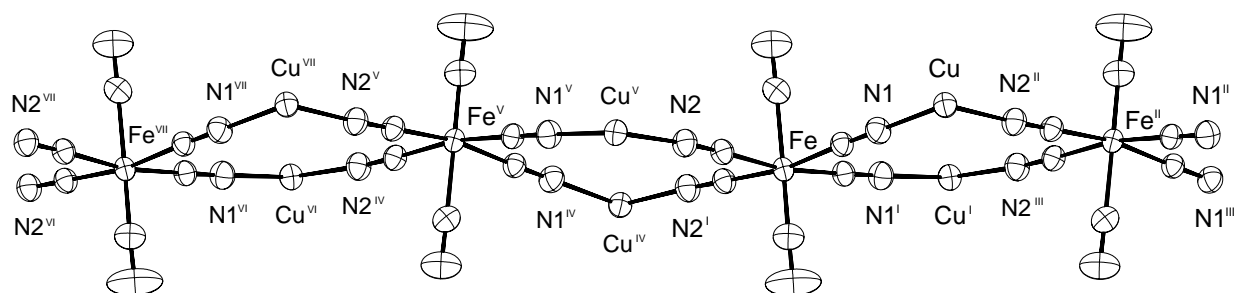


Abbildung 69: Die Verknüpfung der [Fe(CN)₅NO]-Teilchen durch Cu. Auf die Darstellung des entsprechenden Ausschnittes der Ag-Verbindung wurde verzichtet. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrieoperationen I: $x, -y + 1/2, z$; **II:** $x - 1/2, y, -z + 1/2$; **III:** $x - 1/2, y + 1/2, z + 1/2$;

IV: $x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1/2$; **V:** $x + 1/2, y, -z + 1/2$; **VI:** $x + 1, -y + 1/2, z$; **VII:** $x + 1, y, z$.

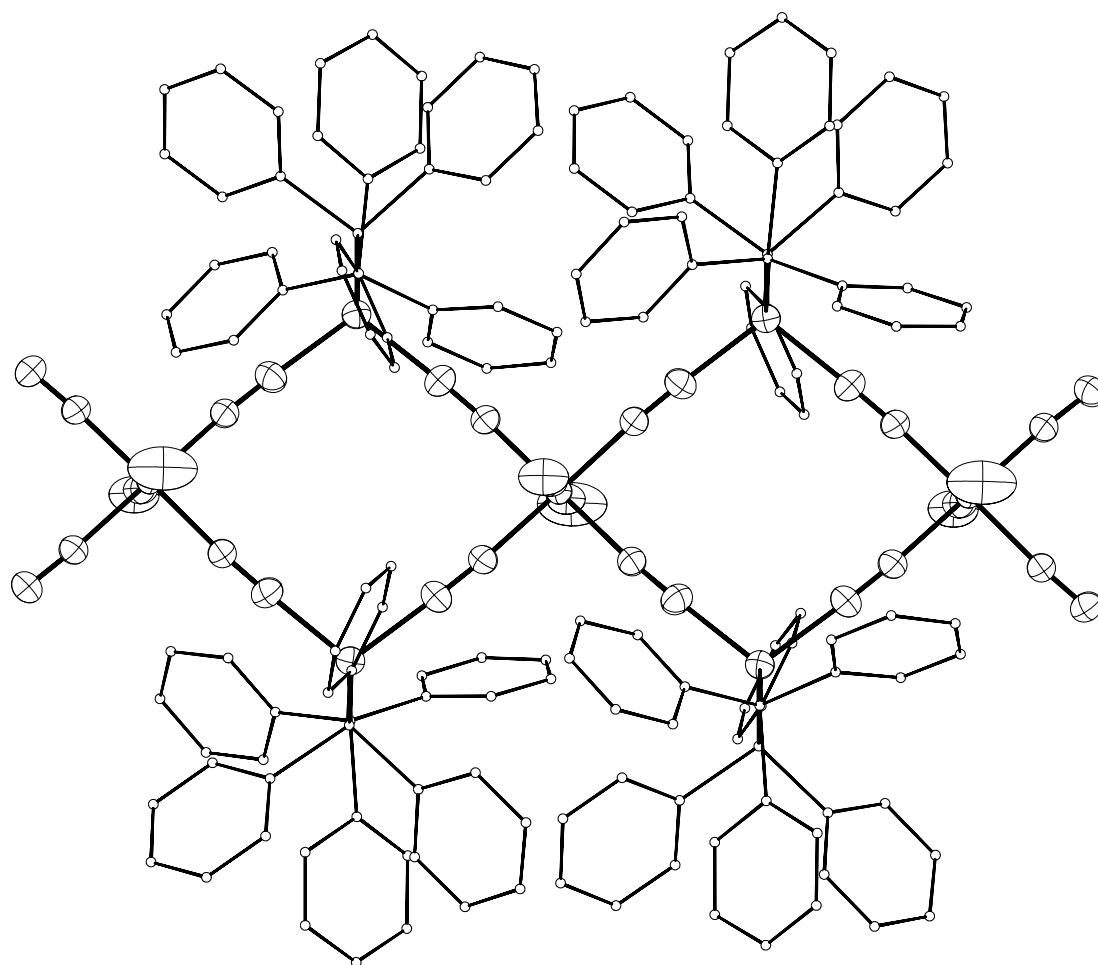


Abbildung 70: Ausschnitt aus der $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Kette in einem Blick senkrecht auf die 12-gliedrigen ringförmigen Verknüpfungen der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten. Der entsprechende Ausschnitt der Ag-Verbindung wurde nicht dargestellt. Zusätzlich sind die PPh_3 -Gruppen wiedergegeben. Deren Atome sind mit stark verkleinerten Radien dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide der anderen Atome entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

24 pm und ist somit deutlich kleiner als in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5).

Abbildung 70 zeigt die Kette mit den zugehörigen PPh_3 -Gruppen. Wie auch bei anderen Verbindungen dieser Arbeit ist die $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Kette als „anorganischer“ Teil von organischen PPh_3 -Liganden eingehüllt. Diese befinden sich jeweils an der Seite der Kette, was zur Folge hat, daß Kanäle entstehen, die nicht von PPh_3 -Gruppen ausgefüllt werden können. So beträgt der Abstand zwischen an beiden Seiten der Kette liegenden PPh_3 -Gruppen 390 pm bei der Cu- und 470 pm für die Ag-Verbindung. In diesen Kanälen ordnen sich nun die Lösungsmoleküle an. Die Atomlagen aller Atome der Lösungsmittelmoleküle besetzen spezielle Lagen. Alle Moleküle liegen auf den Spiegelebenen parallel zur $a - c$ -Ebene. Diese Ebene verläuft genau durch die Mitte der Kette als auch der Hohlräume. Die Acetonitrilmoleküle sind bei beiden Verbindungen

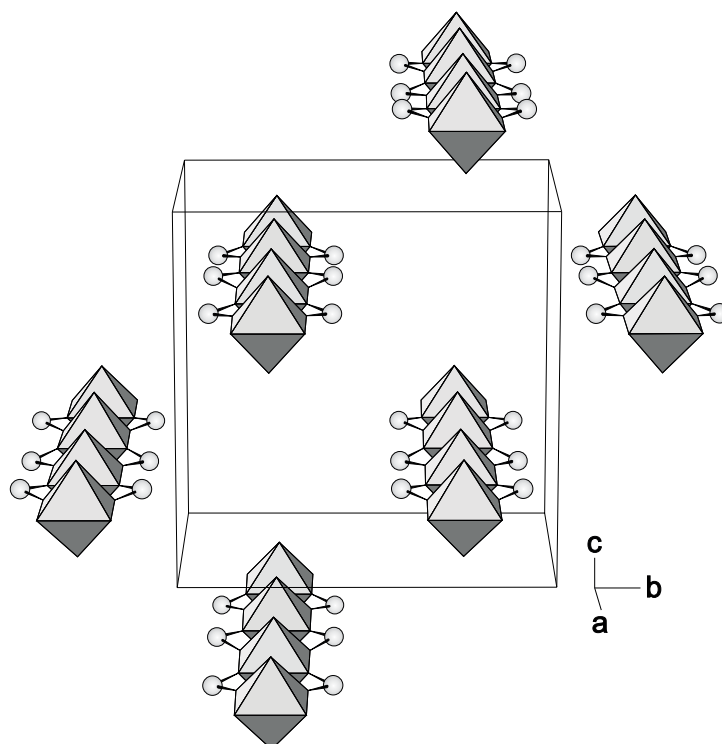


Abbildung 71: Die Elementarzelle von $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ in einem perspektivischen Blick auf die $b - c$ -Ebene. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die PPh_3 -Gruppen sind nicht dargestellt. Alle sichtbaren Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

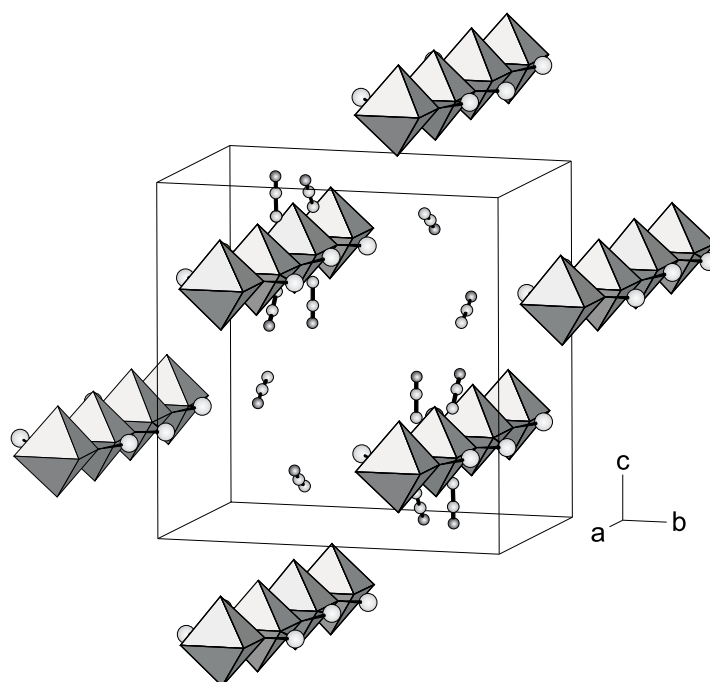


Abbildung 72: Perspektivischer Blick auf die Elementarzelle von $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die PPh_3 -Gruppen sind nicht dargestellt. Zusätzlich sind die Lösungsmittelmoleküle dargestellt

nur ungenügend verfeinert. Die äquivalenten Temperaturfaktoren sind sehr hoch. Die Winkel weichen, bis auf eine Ausnahme, deutlich bis stark von 180° ab. In Anbetracht der Lage aller Lösungsmittelmoleküle in den Hohlräumen ist dieses zu verstehen, da alle Moleküle mindestens 310 pm von den nächsten Atomen der Kette entfernt sind.

Die Anordnung der Ketten innerhalb der Elementarzelle ist in Abbildung 71 dargestellt. Sie verlaufen parallel [100]. Diese Stapel sind entlang [010] derart angeordnet, daß sie immer versetzt zueinander liegen. Zwischen jeweils vier benachbarten Strängen befindet sich der Hohlraum, in dem die Lösungsmoleküle zu finden sind. Er wird von den Strängen durch deren NO- bzw. die nichtkoordinierte CN-Gruppe begrenzt. Zusätzlich bilden die PPh_3 -Gruppen der benachbarten Stränge die Begrenzungen. Die Struktur ist vergleichbar mit der von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. In Beiden liegen kettenförmige Verknüpfungen der Komplexeinheiten vor, die sich sich nur in der Abfolge unterscheiden. In der vorliegenden Struktur liegt eine all-trans-Verknüpfung der Komplexe vor, was die lineare Kette zur Folge hat, wohingegen in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ sich trans- und cis-Verknüpfungen abwechseln, was die dort beobachtete Wellenform der Kette bedingt. Eine lineare Kette nur mit trans-Verknüpfungen wäre dort theoretisch möglich, nur müßten dann die beiden $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppen zueinander trans-ständig an eines der beiden $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Moleküle koordiniert sein.

4 Die mehrdimensionalen Koordinationspolymere

Die zweidimensional verknüpften Verbindungen

Die in der Literatur bekannten zwei- und dreidimensionalen Koordinationspolymere stellen zahlenmäßig im Vergleich zu den eindimensionalen oder molekularen Verbindungen die größte Gruppe unter den Koordinationskomplexen dar. Trotz deren relativ großen Anzahl leiten sie sich, besonders bei den zweidimensionalen Verbindungen, von wenigen Grundgerüsten ab.

Zur Bildung zweidimensionaler Koordinationsverbindungen sollten Komplexe mit in einer Ebene angeordneten bifunktionalen Liganden bevorzugt sein. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-/3-}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ haben ideale Voraussetzungen zur Bildung schichtartiger Koordinationskomplexe. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [134] (Abb. 73c) zeigt eine der Möglichkeiten der Verknüpfung, die das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion herstellen kann. Das Ni- und das sechsfach koordinierte Cd-Atom sind kreuzweise über die Cyanidliganden des Tetracyanonickolates verknüpft. Es resultiert ein zweidimensionales Netzwerk aus Tetracyanonickolateinheiten, die über komplexierte Metallkationen verknüpft sind. Ähnliche Verbindungen sind nicht nur mit Cd^{2+} , sondern auch mit anderen Kationen möglich, wie $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [137], $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [138] oder $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [139] zeigen. Aber auch Verbindungen wie $[\text{Cd}(\text{mea})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ [140] oder $[\text{Cd}(\text{dma})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{p-tol}$ [141], in denen andere Liganden als NH_3 das Metallatom koordinieren, sind bekannt. Wie zu erkennen ist, liegen viele der oben genannten Substanzen als Solvate vor. Schon HOFMANN erkannte gegen Ende des letzten Jahrhunderts, daß bestimmte Metallsalze die Fähigkeit besitzen, kleine organische Moleküle aufzunehmen. So stellte er die Verbindung $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ dar [69], deren Struktur erst 1952 aufgeklärt wurde [142]. Diese ist vergleichbar mit der in Abbildung 73c dargestellten Cd-Verbindung. Die zweidimensionalen Komplexnetzwerke sind derart angeordnet, daß ein Gastmolekül zwischen den Schichten eingelagert werden kann. Dieses bildet keine Bindungen zu den umgebenen Atomen aus, wie die entsprechenden Abstände zeigen, die im Bereich überhalb von 360 pm liegen. Diese Verbindungsklasse wird zu Ehren HOFMANNs, der sie als erster beschrieben hatte, „Hofmann Clathrate“ genannt.

Eine den Tetracyanonickolat-Koordinationskomplexen verwandte Anordnung findet sich in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [133] (Abb. 73 b). Dort werden von den sechs Cyanoliganden des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anions vier in einer Ebene angeordnete Liganden zur Weiterkoordination benutzt. Diese Cyanidgruppen koordinieren jeweils ein $[\text{Ni}(\text{pn})_2]^{2+}$ -Kation, welches wiederum ein Hexacyanoferrat koordiniert. Es ergibt sich eine zweidimensionale Schichtstruktur, welche aus cyclischen $(-\text{Ni}-\text{NC}-\text{Fe}-\text{CN})_4$ -Tetrameren als kleinste Netzeinheiten aufgebaut ist. Ähnliche Netzstrukturen finden sich auch bei $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{X} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{BzO}^-, \text{N}_3^-$) [115]. Diese zweidimensionalen Netzwerke können auch als ein Ausschnitt aus der Struktur des Berliner Blau angesehen werden. Eine ähnliche Anordnung

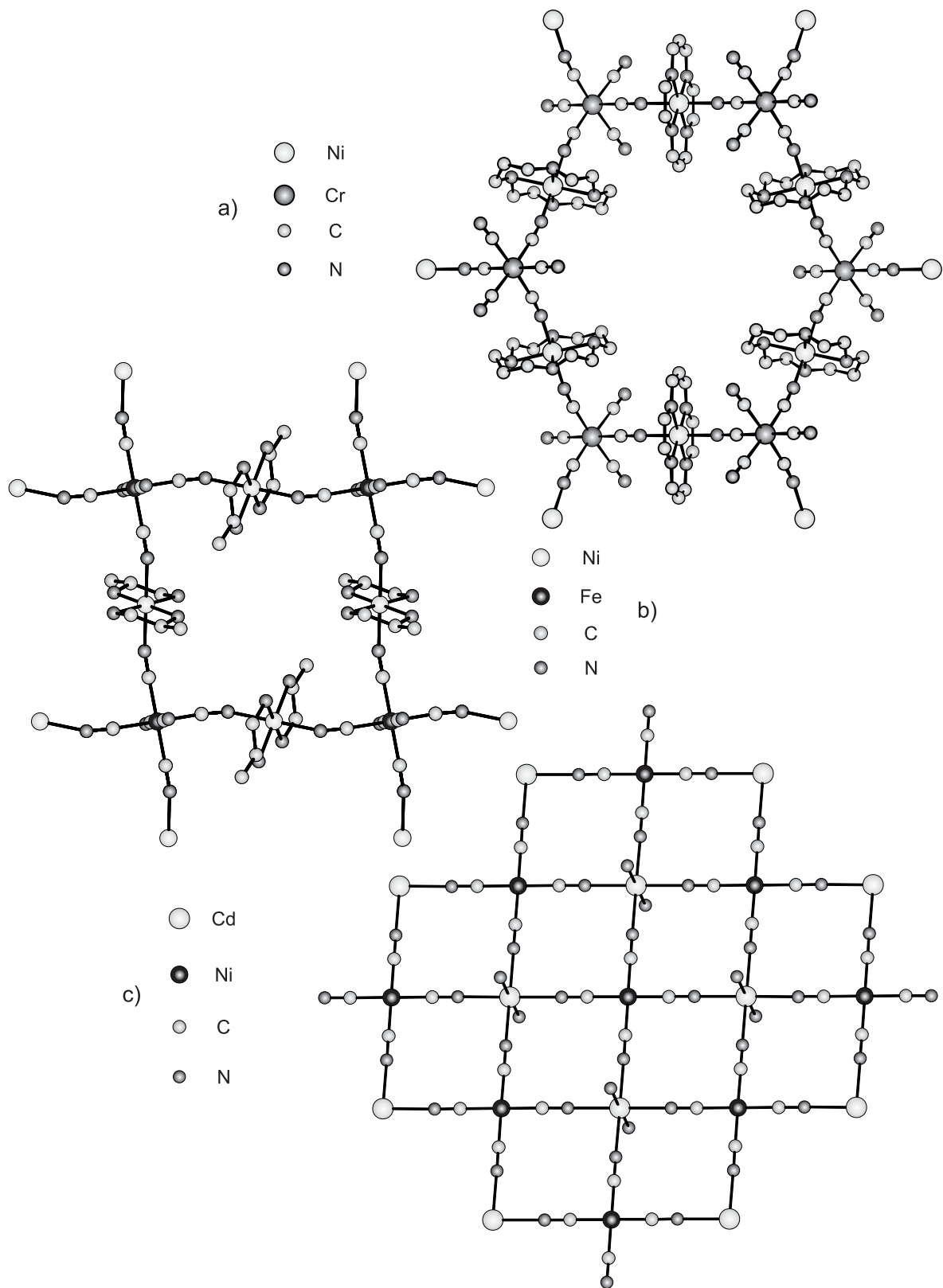


Abbildung 73: Übersicht einiger zweidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 1. a) $[\text{Ni}(\text{cyclam})_3]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ [132]; b) $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [133]; c) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [134].

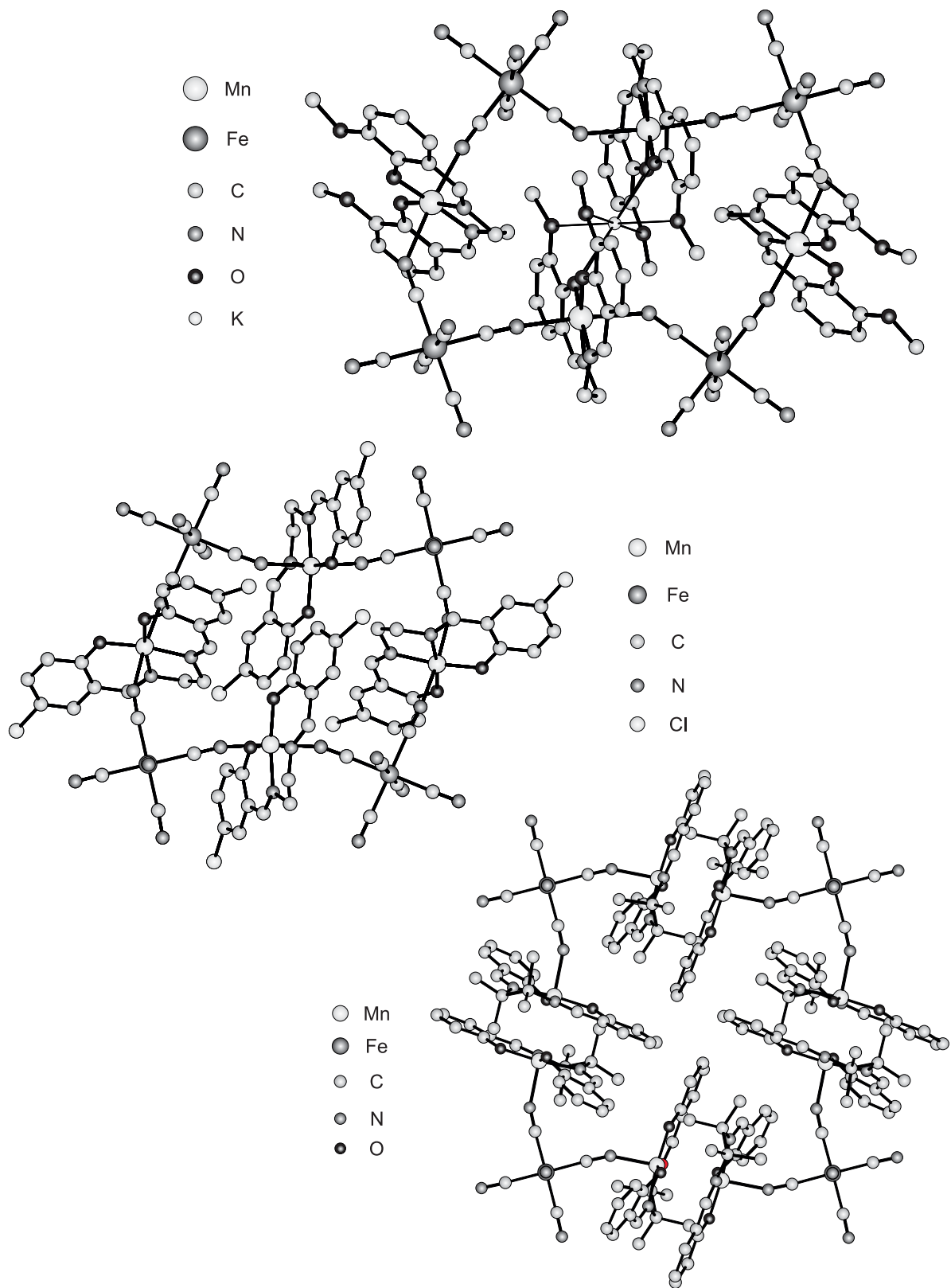


Abbildung 74: Übersicht einiger zweidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 2. d) $\text{K}[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [44]; e) $[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{5-Cl-salen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [135]; f) $[\text{Mn}(\text{saltmen})_4][\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [136].

zeigt auch die Struktur von $K_3[Fe(CN)_6] \cdot 2 Rh_2(O_2CMe)_4$ [46]. Dort werden $[Rh_2(O_2CMe)_4]$ -Einheiten von vier in einer Ebene liegenden Cyanidgruppen des $[Co(CN)_6]^{3-}$ -Anions zu einer der oben beschriebenen Verbindungen analogen Schichtstruktur verknüpft. Dieses Strukturprinzip findet sich auch bei fast allen Koordinationskomplexen, bei denen $[Mn(salen)^{2+}]$ - oder $[Fe(salen)^{2+}]$ -Verbindungen als kationische Bausteine zur Darstellung von Koordinationspolymeren eingesetzt werden. Verbindungen, wie $[NEt_4][Mn(5-Cl-salen)]_2[Fe(CN)_6]$ [135] (Abb. 74 e) oder $[NEt_4][Fe(salen)]_2[Fe(CN)_6]$ [45] sind ähnlich den Komplexen mit Aminsubstituierten Metallkationen als zweidimensionale Netzwerke aufgebaut. Nur verknüpfen jetzt die salen-substituierten Metallkationen die Cyanokomplexeinheiten. Andere Koordinationskomplexe dieser Art unterscheiden sich im jeweiligen Gegenion. Bei den Verbindungen $K[Fe(3-MeOsalen)]_2[Fe(CN)_6]$ [44] (Abb. 74 d) und $K[Mn(3-MeOsalen)]_2[Fe(CN)_6]$ [136] verbrückt das K-Atom je zwei in der tetrameren Einheit gegenüberliegende 3-MeOsalen-Liganden, so daß im Gegensatz zu den Verbindungen mit dem $[NEt_4]^+$ -Kation das Gegenion beim Aufbau der mehrdimensionalen Netzwerke teilnimmt. Eine ähnliche Struktur zeigt die Verbindung $[Mn(saltmen)]_4[Fe(CN)_6]ClO_4 \cdot H_2O$ [136] (Abb. 74 f), wo anstatt eines $[Mn(salen)]^{2+}$ -Kations ein dimeres $[Mn_2(saltmen)_2]^{2+}$ -Kation die Hexacyanoferrateinheiten zu einer zweidimensionalen Struktur verknüpft.

Eine eigenständige, mit den bisher beschriebenen Verknüpfungsschemata nicht vergleichbare zweidimensionale Struktur, bildet die Verbindung $[Ni(cyclam)]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 20 H_2O$ [132] (Abb. 73 a). Hier werden die Schichten aus $[Fe(CN)_6]$ -Einheiten gebildet, die von jeweils drei $[Ni(cyclam)]$ -Gruppen in einer facialen Anordnung umgeben sind. Diese verbrücken jeweils zwei Hexacyanochromateinheiten in trans-Stellung. Es ergeben sich somit zwölkernige hexagonartige Grundeinheiten, die mit benachbarten Einheiten eine honigwabenartige, zweidimensionale Schichtstruktur ergeben.

Die dreidimensional verknüpften Verbindungen

Zur Bildung dreidimensionaler Koordinationspolymere sollten Komplexe bevorzugt sein, deren Liganden sich in alle drei Raumrichtungen ausdehnen. Die beiden Komplexeinheiten, die diese Bedingung in idealer Weise erfüllen, sind die beiden Hexacyanoferrate $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Mit Einschränkungen kann auch das Nitroprussidanion $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ zu dieser Gruppe hinzugenommen werden. Aber auch mit Komplexen, die keine dreidimensionale Ausdehnung der Liganden vorweisen können, sind dreidimensional aufgebaute Koordinationspolymere möglich. Wenn der Komplex die Verknüpfung in die dritte Raumrichtung nicht herstellen kann, muß das entsprechende Metallkation diese bilden. Wenn dieses durch seine komplexierenden Liganden nicht die erforderliche maximale Koordinationszahl erhält, bleiben noch Koordinationsstellen frei, die zur Verknüpfung mit neuen Komplexanionen benutzt werden können, was in den meisten Fällen zur Ausbildung dreidimensionaler Struktureinheiten führt. Als Beispiel für die Änderung der Dimensionalität einer Verbindung in Abhängigkeit von der Anzahl der

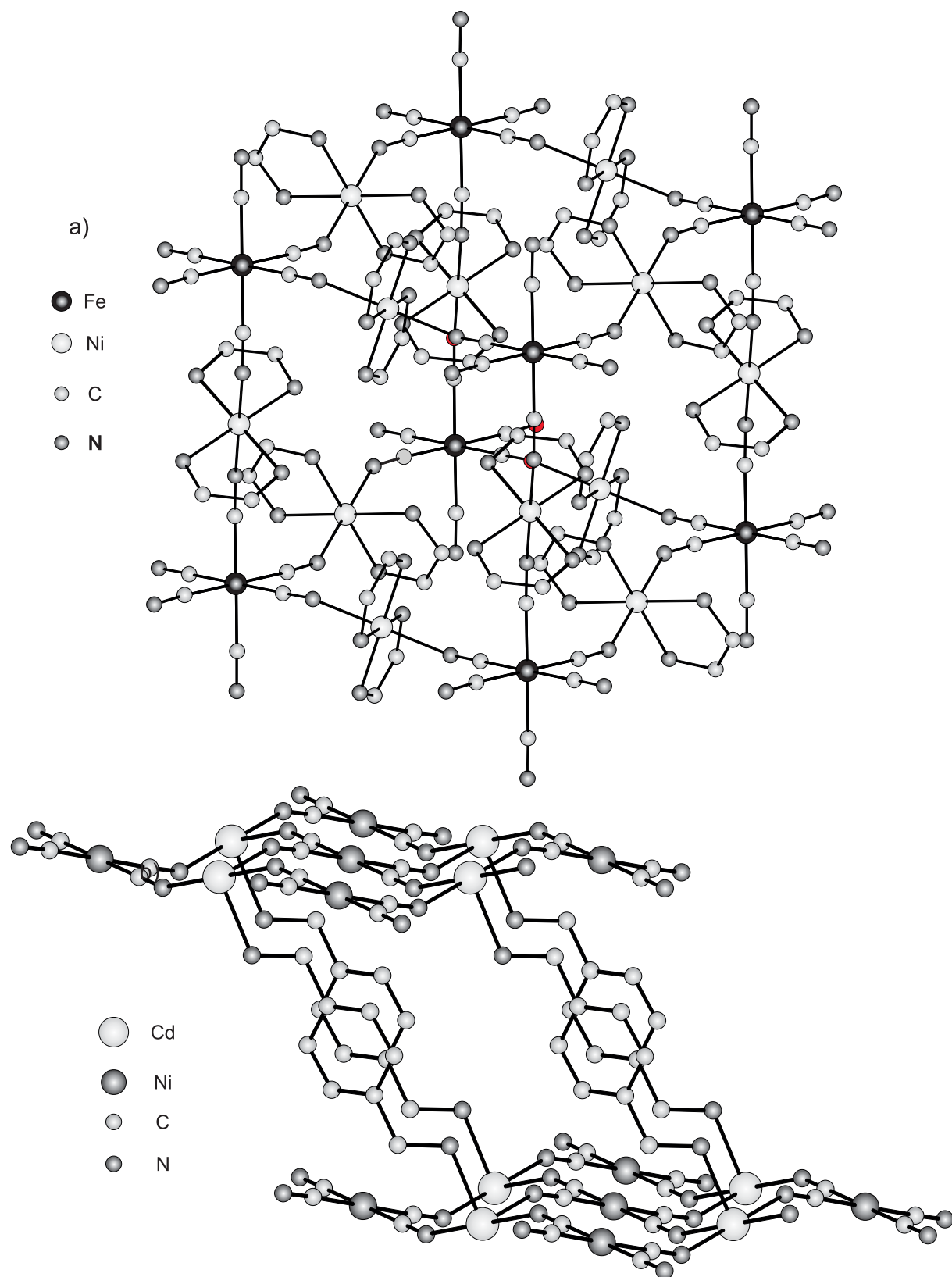


Abbildung 75: Übersicht einiger dreidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 1. a) $[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$ [143]; b) $[\text{Cd}(\text{xyldiam})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{tol}$ [144].

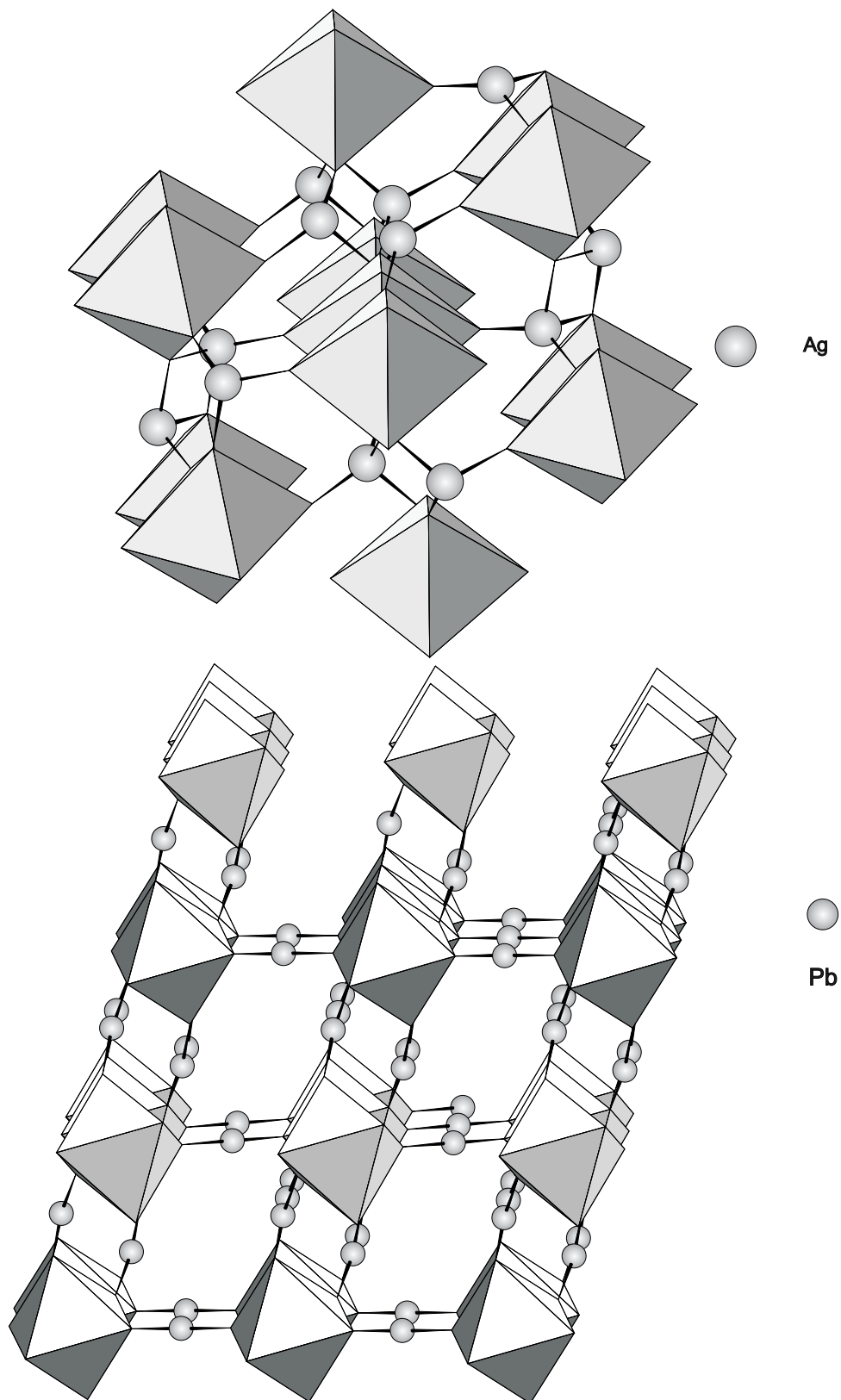


Abbildung 76: Übersicht einiger dreidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 2. Die jeweiligen Cyanometallate wurden zur besseren Übersicht in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. c) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [40]; d) $[\text{Me}_3\text{Sn}][\text{Co}(\text{CN})_6]$ [145].

komplexierenden Liganden um das Metallkation können die Strukturen von $[\text{Zn}(\text{en})_n][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ($n = 3, 2, 1$) dienen. $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ist ionisch aufgebaut [25], da dort durch die drei Ethylendiaminliganden das Zink seine maximale Koordinationszahl von sechs erreicht hat und somit zur Weiterkoordination nicht zur Verfügung stehen kann. Bei $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [97] sind durch die beiden Ethylendiaminliganden vier Koordinationsstellen des Zn blockiert, so daß zwei zur Weiterkoordination zur Verfügung stehen. Diese bilden mit dem Komplexanion eine Kettenstruktur. In der Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [99] werden durch einen Ethylendiaminliganden nur noch zwei Koordinationsstellen blockiert. Zwei der restlichen Liganden können analog zur $[\text{Zn}(\text{en})_2]$ -Verbindung eine kettenartige Verknüpfung bilden. Jedoch sind die beiden übrigbleibenden Koordinationsstellen in der Lage, neue $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anionen unter Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur zu koordinieren.

Diese Art von Verbindungen können ebenfalls kleine Gastmoleküle in den Hohlräumen der dreidimensionalen Gerüststruktur einlagern, wie ein Vergleich der Verbindungen $[\text{Cd}(\text{en})][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [146], $[\text{Cd}(\text{en})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [147] und $[\text{Cd}(\text{en})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ [148] zeigt. Aus diesem Grund wird diese Klasse von Verbindungen mit dem Ethylendiaminligand unter den Namen „Hoffmann en-Typ Clathrate“ geführt.

Bei dreidimensionalen Koordinationskomplexen mit Hexacyanoferraten als Komplexbausteinen liegt erwartungsgemäß eine Struktur ähnlich denen der Berlinerblau-Verbindungen als Bauprinzip nahe. Dieses wird in der Verbindung $[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$ [143] realisiert (Abbildung 75a). Das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Anion koordiniert über alle sechs Cyanoliganden jeweils sechs $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ -Kationen, welche wiederum neue Hexacyanoferratbausteine koordinieren. Es resultiert eine dreidimensionale Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Einheiten, die sich auf den Ecken eines Würfels befinden durch die $[\text{Ni}(\text{en})_2]$ -Gruppen, welche die Kanten des Würfels darstellen. Kernbaueinheit dieser Verbindung stellt eine kubische $\text{Fe}_8\text{Ni}_{12}$ -Baueinheit dar. Diese leitet sich von der in $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 73b) gefundenen Baueinheit ab, daß die dort vorliegende zweidimensionale Grundeinheit in die dritte Dimension ausgedehnt ist. Eine ebenfalls dreidimensionale Anordnung findet sich in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{tren})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [149].

Wie schon erwähnt kann auch das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion dreidimensionale Koordinationspolymere bilden. Ein weiteres Beispiel stellt die Verbindung $[\text{Cd}(\text{xyldiam})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{tol}$ [144] dar (Abbildung 75b), deren Struktur Verwandtschaft zu den zweidimensionalen Schichtstrukturen der „Hoffmann Clathrate“ zeigt. Die Aminliganden der komplexierten Kationen werden durch α, ω -Diaminoalkane oder andere Diamine substituiert. Durch ihre ambidentaten Eigenschaften können sie zwei benachbarte Schichten unter Bildung dreidimensionaler Strukturen verknüpfen. In diese Netzwerke lassen sich ebenfalls wie bei den zweidimensionalen „Hoffmann Clathraten“ Gastmoleküle einlagern. Durch Variation der Diaminliganden sind auf diese Weise eine sehr große Zahl von dreidimensionalen Clathratverbindungen hergestellt worden.

Eine Gruppe von dreidimensionalen Koordinationspolymeren zeichnet sich dadurch aus, daß

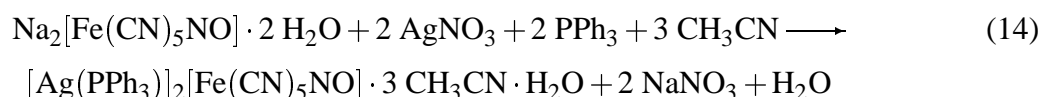
die Gegenionen der verschiedenen Komplexe vom Typ $[R_3M]^+$ ($M = Sn, Pb$) sind. Bei diesen Verbindungen handelt es sich durchweg um komplizierte dreidimensional verknüpfte Polymere. In Abbildung 76d ist als Beispiel die Verbindung $[Me_3Sn]_3[Co(CN)_6]$ [145] dargestellt. Hier werden alle sechs Cyanoliganden des $[Co(CN)_6]$ -Teilchens über $[Me_3Pb]$ -Einheiten zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft. In der Verbindung $[Ph_3Sn]_3[Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot CH_3CN$ [46] wird eine der dreidimensionalen Verknüpfung der Komplexeinheiten in der Struktur von $[Ni(en)_3]_3[Fe(CN)_6](PF_6)_2$ [143] ähnliche Anordnung beobachtet. Ein weiteres dreidimensionales Koordinationspolymer mit $[R_3Sn]^+$ -Kationen stellt die Struktur von $[(n-C_4H_9)Sn]_3[M(CN)_6]$ ($M = Fe, Co$) [42] dar. Es sind aber mit derselben Gruppe von Kationen auch Verbindungen mit anderen Komplexbausteinen bekannt. So stellt die Struktur von $[Me_3Sn]_4[M(CN)_8]$ ($M = Mo, W$) [43] ebenfalls ein dreidimensionales Netzwerk dar. In ihr sind die Komplexeinheiten über $[Me_3Sn]$ -Brücken an je acht andere Komplexeinheiten gebunden, die die Ecken einer raumzentrierten tetragonalen Elementarzelle bilden. Einer der seltenen Koordinationspolymere mit dem $[Cu(CN)_4]^{3-}$ -Anion stellt die Verbindung $[But_4N][Et_3Sn]_2[Cu(CN)_4]$ [150] dar. Sie ist aus zwei nichtlinearen $(-Cu-CN-Sn-NC-)_n$ -Ketten zusammengesetzt, die sich am tetraedrisch koordinierten Cu-Atom kreuzen und somit eine dreidimensionale negativ geladene $[Et_3Sn]_2[Cu(CN)_4]^-$ -Einheit ergeben. In den Hohlräumen befinden sich die $[But_4N]^+$ -Kationen. Weitere Beispiele für dreidimensionale Koordinationspolymere stellen die drei Verbindungen $Ag_3(NH_3)_2[M(CN)_6]$ ($M = Fe, Co$) [40] (Abbildung 76c) und $Ag_4(NH_3)_5[Mo(CN)_8] \cdot 1,5 H_2O$ [41] dar.

4.1 Die Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit AgNO_3 und PPh_3 dargestellt werden.

4.1.1 Darstellung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zur Synthese wurden $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 und PPh_3 gemäß Gleichung 14 umgesetzt.



Es wurden 200 mg (0,66 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml H_2O gelöst und in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig eine Lösung von 224 mg (1,32 mmol) AgNO_3 und 347 mg (1,32 mmol) PPh_3 in 20 ml CH_3CN geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen und ruhig stehengelassen, um eine unkontrollierte Durchmischung zu vermeiden. Nach etwa einer Woche waren an der Phasengrenze tiefbraune, quaderförmige Kristalle von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu beobachten. Im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen, die auf analoge Weise synthetisiert worden sind, waren bei dieser Reaktion nahezu keine Nebenprodukte zu beobachten.

4.1.2 Strukturbestimmung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bedingt durch die Darstellungsmethode konnte, wie auch bei den anderen ähnlich synthetisierten Verbindungen, darauf verzichtet werden, besondere Vorsichtsmaßnahmen in bezug auf Luft- oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Kristalle zu berücksichtigen. Eine etwaige Zersetzung außerhalb der Mutterlauge unter Abgabe von eingeschlossenem Lösungsmittel konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, so daß die Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert wurden.

Weissenbergaufnahmen dienten zur Feststellung der Qualität der jeweiligen Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen $0,12 \text{ mm} \times 0,20 \text{ mm} \times 0,20 \text{ mm}$. Filmaufnahmen zeigten keine höhere Symmetrie als $\bar{1}$. Es waren keine systematischen Auslöschungen zu beobachten. Von den beiden möglichen Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ bestätigte sich letztere im Verlauf der Strukturverfeinerung. Ein Lösungsansatz konnte mit Hilfe der Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS 86 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Dieser Lösungsansatz wurde anschließend über Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit Hilfe des Programmes SHELXL 93

nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm HABITUS durchgeführt. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerungsrechnung einbezogen. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C – H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie rechnerisch in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr jeweiliger isotroper Temperaturfaktor wurde als das 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt. Die Wasserstoffatome der Lösungsmittelmoleküle blieben unberücksichtigt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 42 zu entnehmen.

Tabelle 42: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2^+ \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{Ag}_2\text{FeN}_9\text{O}_2\text{P}_2$
Gitterkonstanten	$a = 1301,3(1) \text{ pm}$ $\alpha = 111,53(1)^\circ$ $b = 2014,3(2) \text{ pm}$ $\beta = 106,08(1)^\circ$ $c = 2062,3(2) \text{ pm}$ $\gamma = 94,76(1)^\circ$
Zellvolumen	$4726,7(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1,399 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4,8^\circ \leq 2\theta \leq 52,0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	34797
davon systematisch ausgelöscht	0
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	17216; 3,62%
Zahl der verfeinerten Parameter	1050
Verhältnis Reflexe : Parameter	16,4
Absorptionskoeffizient	$\mu = 12,3 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 9,90\%$ $R(F) = 7,29\%$ für alle Reflexe $R(F) = 4,00\%$ für 11347 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1,08 / -0,54

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,049 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 43: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – N12	234,7(4)	Fe1 – C14	192,1(5)	C24 – N24	113,6(7)
Ag1 – N13	226,7(4)	Fe1 – C15	193,5(6)	C25 – N25	113,9(7)
Ag1 – N21	234,3(5)	Fe1 – N1A	173,9(5)	N2A – O2A	111,8(7)
Ag1 – P1	240,8(1)	C11 – N11	114,7(6)	A1C1 – A1C2	144(2)
Ag2 – N11	229,8(4)	C12 – N12	113,6(6)	A1C2 – A1N1	113,8(9)
Ag2 – N24	222,9(4)	C13 – N13	113,4(6)	A2C1 – A2C2	145(2)
Ag2 – A1N1	271,5(8)	C14 – N14	113,0(7)	A2C2 – A2N1	113(2)
Ag2 – P2	239,0(1)	C15 – N15	114,6(6)	A3N1 – A3C2	105(5)
Ag3 – N14	232,4(5)	N1A – O1A	113,6(7)	A3C2 – A3C1	125(4)
Ag3 – N15	226,1(5)	Fe2 – C21	195,0(5)	Ag2 – A1N1	272(1)
Ag3 – N22	233,4(4)	Fe2 – C22	194,1(4)	Ag2 – A1C2	328(1)
Ag3 – P3	241,3(1)	Fe2 – C23	194,6(5)	Ag4 – O1WA	251(2)
Ag4 – N23	224,7(4)	Fe2 – C24	194,1(5)	Ag4 – O1WB	349(3)
Ag4 – N25	227,4(4)	Fe2 – C25	195,5(6)	P – C (Phenylringe)	
Ag4 – P4	239,4(1)	Fe2 – N2A	168,0(5)	181,5(6) pm – 183,8(5) pm	
Fe1 – C11	193,5(4)	C21 – N21	113,9(6)	C – C (Phenylringe)	
Fe1 – C12	194,0(5)	C22 – N22	114,7(6)	134(2) pm – 140,0(8) pm	
Fe1 – C13	195,1(4)	C23 – N23	113,6(6)		

Tabelle 44: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Ag1 – N12	116,3(2)	C15 – Fe1 – N1A	177,7(3)	C22 – Fe2 – C25	89,9(2)
P1 – Ag1 – N13	124,4(2)	C11 – Fe1 – C15	87,1(2)	C23 – Fe2 – C25	87,1(3)
P1 – Ag1 – N21	117,4(2)	C12 – Fe1 – C15	86,9(3)	C21 – Fe2 – C25	170,4(3)
N12 – Ag1 – N13	100,5(2)	C13 – Fe1 – C15	86,4(2)	C22 – Fe2 – C23	174,5(3)
N12 – Ag1 – N21	89,9(2)	C14 – Fe1 – C15	85,0(3)	Fe2 – C21 – N21	176,5(5)
N13 – Ag1 – N21	102,0(2)	C11 – Fe1 – C12	90,7(2)	Fe2 – C22 – N22	175,1(6)
P2 – Ag2 – N11	117,6(2)	C13 – Fe1 – C14	89,9(2)	Fe2 – C23 – N23	175,0(5)
P2 – Ag2 – N24	140,7(2)	C12 – Fe1 – C13	89,6(2)	Fe2 – C24 – N24	177,7(5)
N11 – Ag2 – N24	98,7(2)	C11 – Fe1 – C14	88,9(2)	Fe2 – C25 – N25	178,7(5)
A1N1 – Ag2 – A1C2	19,1(2)	C11 – Fe1 – C13	173,5(3)	Fe2 – N2A – O2A	176,7(8)
A1N1 – Ag2 – N24	83,8(3)	C12 – Fe1 – C14	171,9(3)	Ag1 – N12 – C12	164,8(5)
A1N1 – Ag2 – N11	89,0(3)	Fe1 – C11 – N11	177,8(5)	Ag1 – N13 – C13	171,5(5)
A1N1 – Ag2 – P2	110,0(2)	Fe1 – C12 – N12	177,0(5)	Ag1 – N21 – C21	155,1(5)
P3 – Ag3 – N14	94,1(2)	Fe1 – C13 – N13	179,6(5)	Ag2 – N11 – C11	173,1(5)
P3 – Ag3 – N15	94,5(2)	Fe1 – C14 – N14	178,5(6)	Ag2 – N24 – C24	161,3(5)
P3 – Ag3 – N22	103,4(2)	Fe1 – C15 – N15	178,2(5)	Ag3 – N14 – C14	171,3(6)
N14 – Ag3 – N15	102,1(2)	Fe1 – N1A – O1A	176,8(7)	Ag3 – N15 – C15	167,3(4)
N14 – Ag3 – N22	135,6(2)	C21 – Fe2 – N2A	93,2(3)	Ag3 – N22 – C22	177,3(5)
N15 – Ag3 – N22	115,9(2)	C22 – Fe2 – N2A	92,4(3)	Ag4 – N23 – C23	172,8(5)
P4 – Ag4 – N23	122,5(2)	C24 – Fe2 – N2A	177,3(3)	Ag4 – N25 – C25	164,0(6)
P4 – Ag4 – N25	114,8(2)	C23 – Fe2 – N2A	92,6(3)	Ag – P – C (Phenylringe)	
N23 – Ag4 – N25	106,4(2)	C25 – Fe2 – N2A	96,3(3)	110,5(2)° – 120,2(2)°	
O1WA – Ag4 – N23	91,5(4)	C21 – Fe2 – C24	84,6(2)	P – C – C (Phenylringe)	
O1WA – Ag4 – N25	97,0(3)	C22 – Fe2 – C24	89,1(2)	116,8(5)° – 124,7(4)°	
C11 – Fe1 – N1A	92,5(3)	C23 – Fe2 – C24	86,0(2)	C – P – C (Phenylringe)	
C12 – Fe1 – N1A	95,5(3)	C25 – Fe2 – C24	85,9(3)	102,7(3)° – 105,6(3)°	
C13 – Fe1 – N1A	93,9(3)	C21 – Fe2 – C22	88,3(2)	C – C – C (Phenylringe)	
C14 – Fe1 – N1A	92,7(3)	C21 – Fe2 – C23	93,9(2)	117,7(5)° – 122,2(7)°	

4.1.3 Diskussion der Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

In $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen jeweils über $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Moleküle zu einer zweidimensional-unendlichen Anordnung verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten vor. Die vier in der asymmetrischen Einheit vorliegenden $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragmente lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Ag1 bildet ebenso wie Ag3 je drei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N12, N13 und N21 bzw. N14, N15 und N22 aus. Zusätzlich ist an jedes Ag-Atom noch ein P-Atom einer PPh_3 -Gruppe gebunden. Es resultieren jeweils tetraedrische Koordinationen um Ag1 und Ag3. Die Ag–N-Abstände betragen für Ag1 226,7, 234,3 und 234,7 pm, für Ag3 sind sie zu 226,1, 232,4 und 233,1 pm bestimmt worden. An jedem Ag-Atom sind je zwei längere und ein kürzerer Abstand zu finden. Die längeren Abstände sind vergleichbar mit denen, die in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6 (232,1 – 236,7 pm)) oder $[\{\text{tpdp}\}\{\text{Ag}(\text{py})_3\}_2][\text{ClO}_4]_2$ [88] (233,8 – 240,3 pm) gefunden worden sind. Die kürzeren Abstände sind vergleichbar mit denen, die in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) mit 227,3 pm, oder in $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) mit 218 – 229,4 pm bestimmt worden sind. Die Ag–P-Abstände liegen bei beiden Atomen mit 240,8 und 241,3 pm dicht zusammen und sind vergleichbar mit den Werten von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5). Sie sind aber merklich kleiner als die Werte, die für andere Triphenylphosphanverbindungen wie $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.4) oder $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.2) aufgeführt sind.

Ag2 und Ag4 sind im Gegensatz zu den anderen beiden Ag-Atomen jeweils verzerrt trigonal koordiniert. Ag2 bildet zwei kovalente Bindungen zu N11 und N24. Zusätzlich wird eine Bindung zu einem P-Atom einer PPh_3 -Gruppe ausgebildet. Das Molekülfragment ist in Abbildung 79 dargestellt. Die Ag–N-Abstände betragen 222,9 und 229,8 pm. Sie liegen damit in dem Bereich, der auch bei $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5) gefunden wird, wobei aber der zweite Wert schon nahe an den Werten liegt, die für die tetraedrisch koordinierten Atome Ag3 und Ag1 gefunden werden. Der Ag–P-Abstand ist bei beiden Atomen mit 239,0 pm für Ag2 und 239,4 pm für Ag4 fast gleich groß bestimmt worden. Zusätzlich ist ein Acetonitrilmolekül über sein N-Atom im Abstand von 271,5 pm an Ag2 koordiniert. Der Wert ist vergleichbar mit dem, der in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) für das dortige Acetonitrilmolekül bestimmt worden ist. Ag4 ist ebenfalls trigonal koordiniert. Es bildet wie Ag2 je zwei kovalente Bindungen zu N23 und N25. Zusätzlich wird eine Bindung zu einem P-Atom einer PPh_3 -Gruppe ausgebildet. Die Ag–N-Abstände betragen 224,7 und 227,4 pm. Ihre Werte sind vergleichbar mit dem Längeren der beiden Ag–N-Abstände, die für Ag2 bestimmt worden sind. Der Ag–P-Abstand ist mit 239,4 pm mit dem der anderen drei Ag-Atome vergleichbar. Bei den äquivalenten Temperaturfaktoren der Ag-Atome zeigen sich kleine, aber signifikante und auch die jeweilige Umgebung der Atome widerspiegelnde Unterschiede. Die Atome Ag1 und Ag3 haben mit 3,45 und 3,77 [10^4pm^2] im Vergleich zu denen von Ag2 und Ag4 mit 3,88

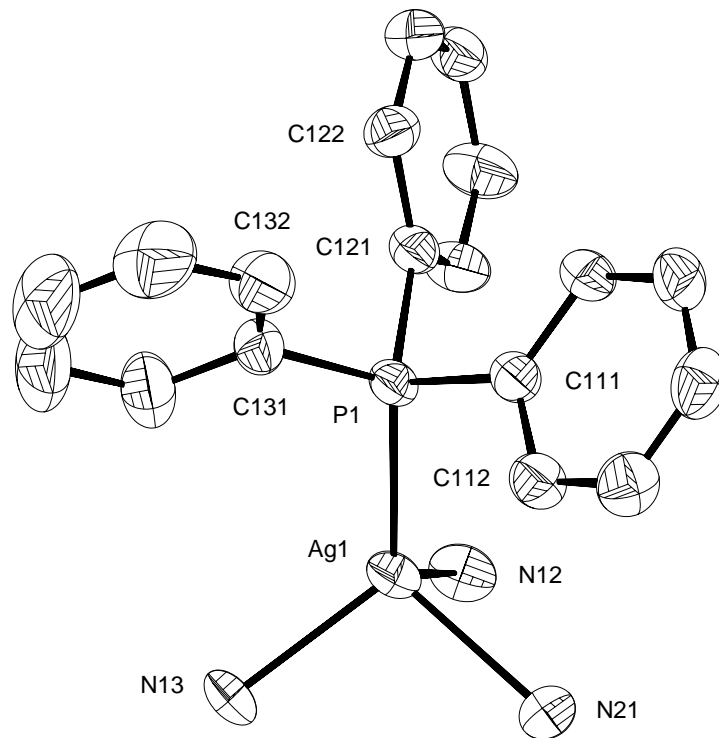


Abbildung 77: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment mit Ag1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

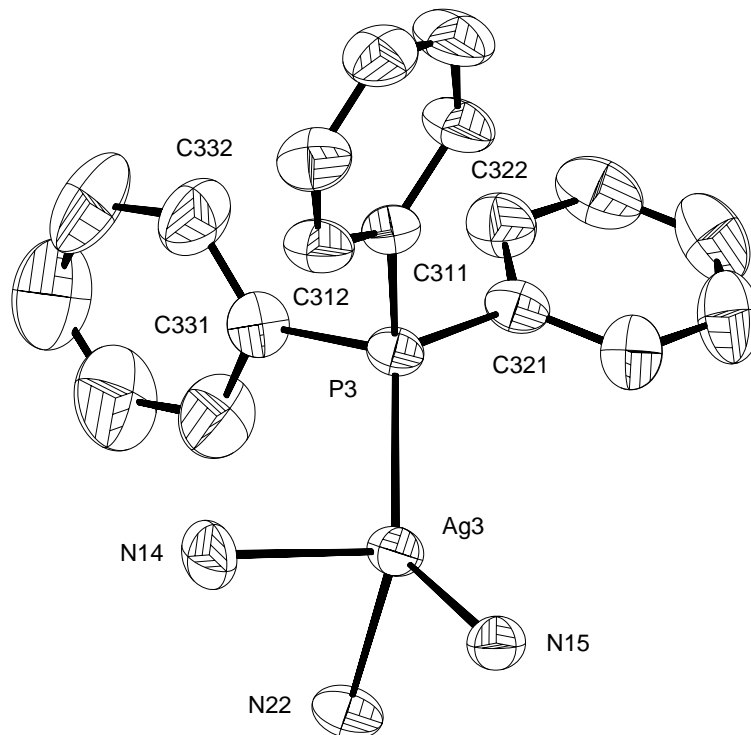


Abbildung 78: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment mit Ag3 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

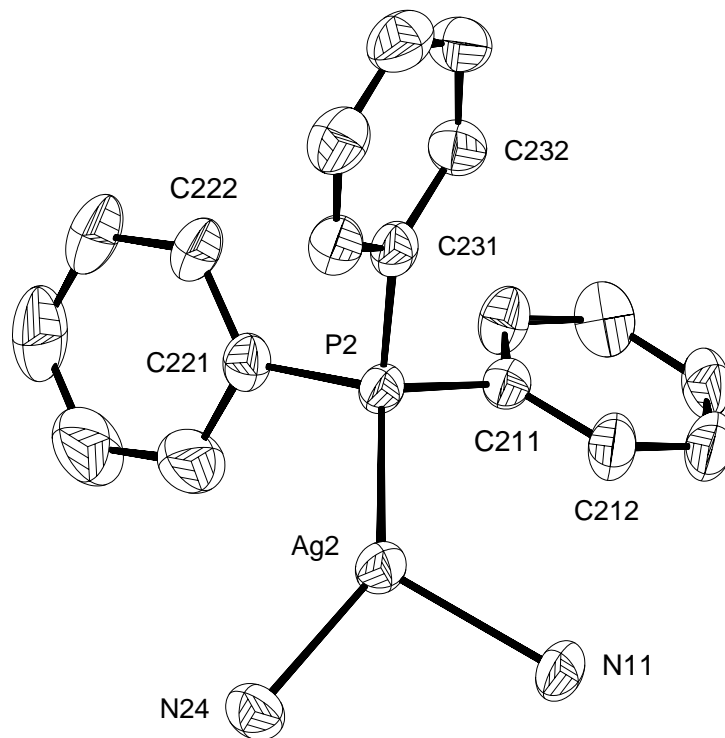


Abbildung 79: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment mit Ag2 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

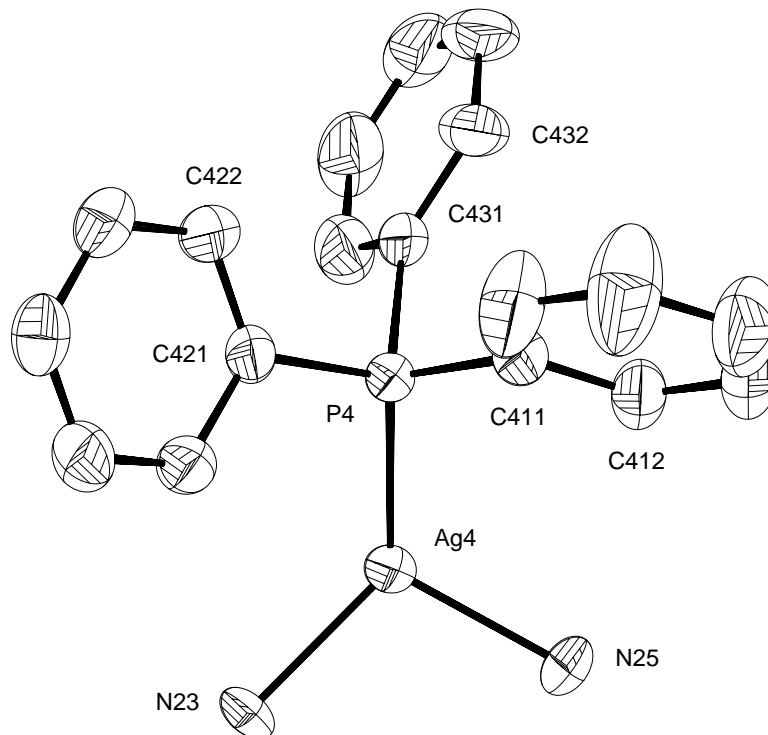


Abbildung 80: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment mit Ag4 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

und $4,47 [10^4 \text{pm}^2]$, leicht bis deutlich kleinere Temperaturfaktoren, wobei die von Ag3 und Ag2 annähernd gleich groß sind. Der von Ag4 ist aber deutlich der Größte unter den vier Ag-Atomen.

Fe1 und Fe2 sind beide oktaedrisch von jeweils fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben (Abbildung 81). Der Abstand Fe–N beträgt 168,0 pm für Fe2 und 173,9 pm für Fe1. Besonders der Wert für Fe2, aber auch der für Fe1, ist deutlich länger als in den meisten Alkali- und Erdalkalinitroprussiaten, wie sie in $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ [89], $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [119] oder $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [120] mit Werten von 164 – 165,5 pm gefunden werden. Es sind aber auch einige Verbindungen wie $\text{Tl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ [121] mit Abständen von 167(5) pm, oder $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [122] mit entsprechenden Werten von 171 pm bekannt, die vergleichbar große Fe–N-Abstände vorweisen. Der für Fe2 ist der größte in dieser Arbeit für eine solche Bindungslänge bestimmte Wert. Alle anderen Abstände liegen in einem Bereich um 165 pm. Die bestimmten Werte für die N–O-Abstände unterscheiden sich mit 111,8 pm für Fe2 und 113,6 pm für Fe1 um etwa 2 pm. Der größere der beiden ist vergleichbar mit dem in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]^{\frac{1}{2}} \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) oder in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.3). Er liegt in der NO-Gruppe, die auch den langen Fe–N-Abstand zeigt. Der für Fe2 ist demgegenüber im Vergleich zu den in dieser Arbeit bestimmten Abständen, die alle im Bereich von 113,0 – 113,8 pm liegen, merklich kleiner. Die Fe–C-Abstände sind mit 192,1 – 195,1 pm für Fe1 und 194,1 – 195,5 pm für Fe2 bestimmt worden. Die durchschnittlichen Abstände differieren zwischen Fe1 mit 193,6 pm und Fe2 mit 194,6 pm um 1 pm. Sie sind beide vergleichbar

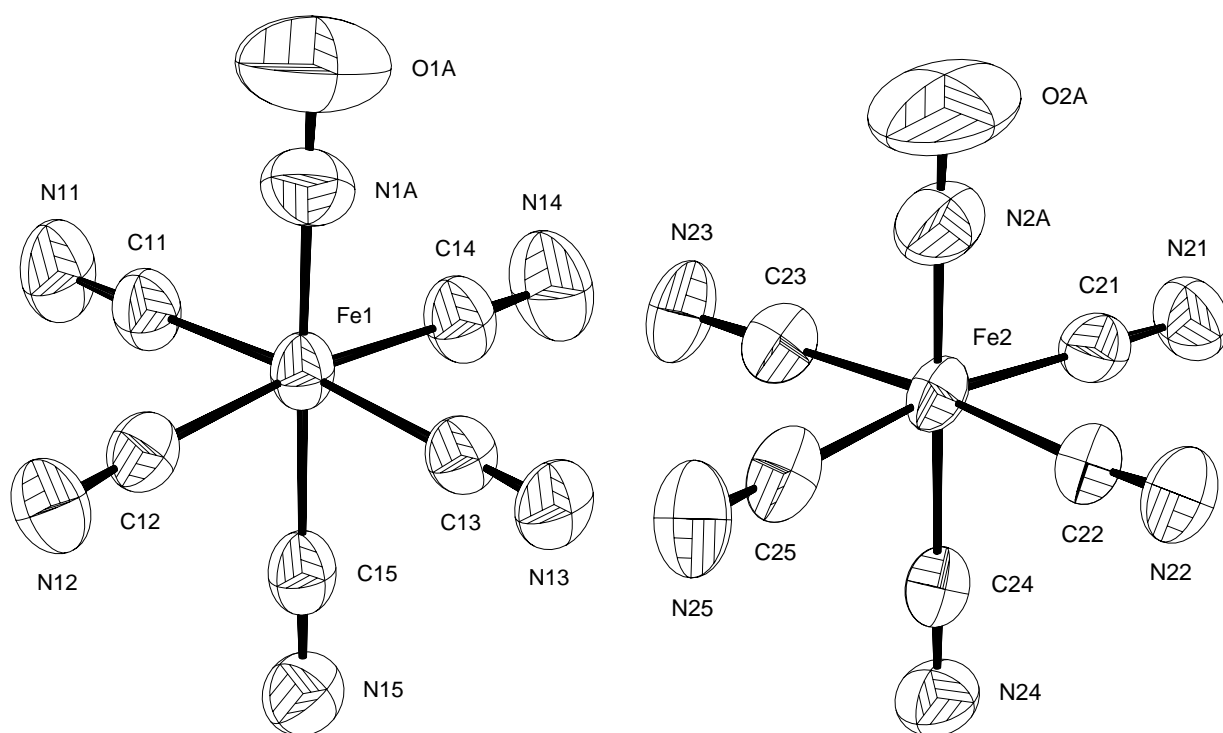


Abbildung 81: Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekülfragmente mit Fe1 (links) und Fe2 (rechts) als Zentralatome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

mit Verbindungen wie $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (192,9 – 193,4 pm) [126]. Die C – N-Abstände beider Komplexeinheiten bewegen sich mit 113,0 – 114,7 pm für Fe1 und 113,6 – 114,7 pm für Fe2 ohne größere Unterschiede in dem Rahmen, der auch für ähnliche Verbindungen bestimmt worden ist.

Die Winkel im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen zeigen die typische Abstufung, die für diese Verbindungen beobachtet wird. Durch den Trans-Effekt der Fe – N-Bindung ist das Fe-Atom aus der Ebene der vier zur NO-Gruppe jeweils cis-ständigen Cyanidliganden in Richtung des Stickstoffes verschoben. Diese Abweichung beträgt für beide $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder 12,3 pm. Vergleicht man hiermit die Werte der anderen Nitroprussidverbindungen dieser Arbeit wie die in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (21 pm), $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (13 pm), $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (17 pm), $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (16 pm) und $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (15 pm), so ist zu erkennen, daß die ionische Verbindung mit 21 pm die größte Auslenkung vorzuweisen hat. Diese reduziert sich in dem Maße, in dem die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküle zu mehrdimensionalen Strukturen zunimmt.

Die beiden $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten sind über $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Gruppen zu einer zweidimensional-unendlichen Struktur verknüpft. Diese Verknüpfung soll im folgenden ausgehend von einer Untereinheit sukzessive entwickelt werden. Als kleinste Baueinheit kann man ein Dimer, entstanden durch die Verknüpfung zweier $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten, betrachten. Abbildung 82 zeigt die Verknüpfung der beiden Einheiten durch Ag1 und Ag3. Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder um Fe1 koordiniert über den Cyanidliganden CN15 das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag3 als Zentralteilchen. Dieses $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül koordiniert weiter den Cyanidliganden CN22, der zum $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder um Fe2 gehört. Der zum Cyanidligand CN22 cis-ständige Ligand CN21 koordiniert seinerseits das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag1 als Zentralteilchen. Dieses wiederum koordiniert über den Liganden CN13 das schon erwähnte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül mit Fe1 als Zentralteilchen. Es ergibt sich wie bei allen anderen mehrdimensionalen Koordinationspolymeren dieser Arbeit ein 12-gliedriger (Fe1–CN15–Ag3–CN22–Fe2–CN21–Ag1–CN13)-Ring. Dieser ist nicht planar. Die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet wird, beträgt 59 pm bei Ag1 und 19 pm bei Ag3.

Da die beiden Atome Ag1 und Ag3 μ_3 -verbrückend sind, bei der obigen Dimerenbildung aber nur jeweils zwei N-Atome an jedem Ag-Atom zur Verbrückung herangezogen werden, bleibt jeweils ein N-Atom übrig. Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag1 als Zentralteilchen koordiniert zusätzlich zu CN13 und CN21 den Cyanidliganden CN12, der zu einem neuen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder um Fe1 gehört. Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag3 hingegen koordiniert zusätzlich zu CN22 und CN15 den Cyanidliganden CN14, der ebenfalls zu einem neuen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder mit Fe1 als Zentralteilchen gehört. Von diesen beiden neuen Komplexeinheiten werden wiederum über Ag1 und Ag3 jeweils die oben beschriebenen Zweierverknüpfungen her-

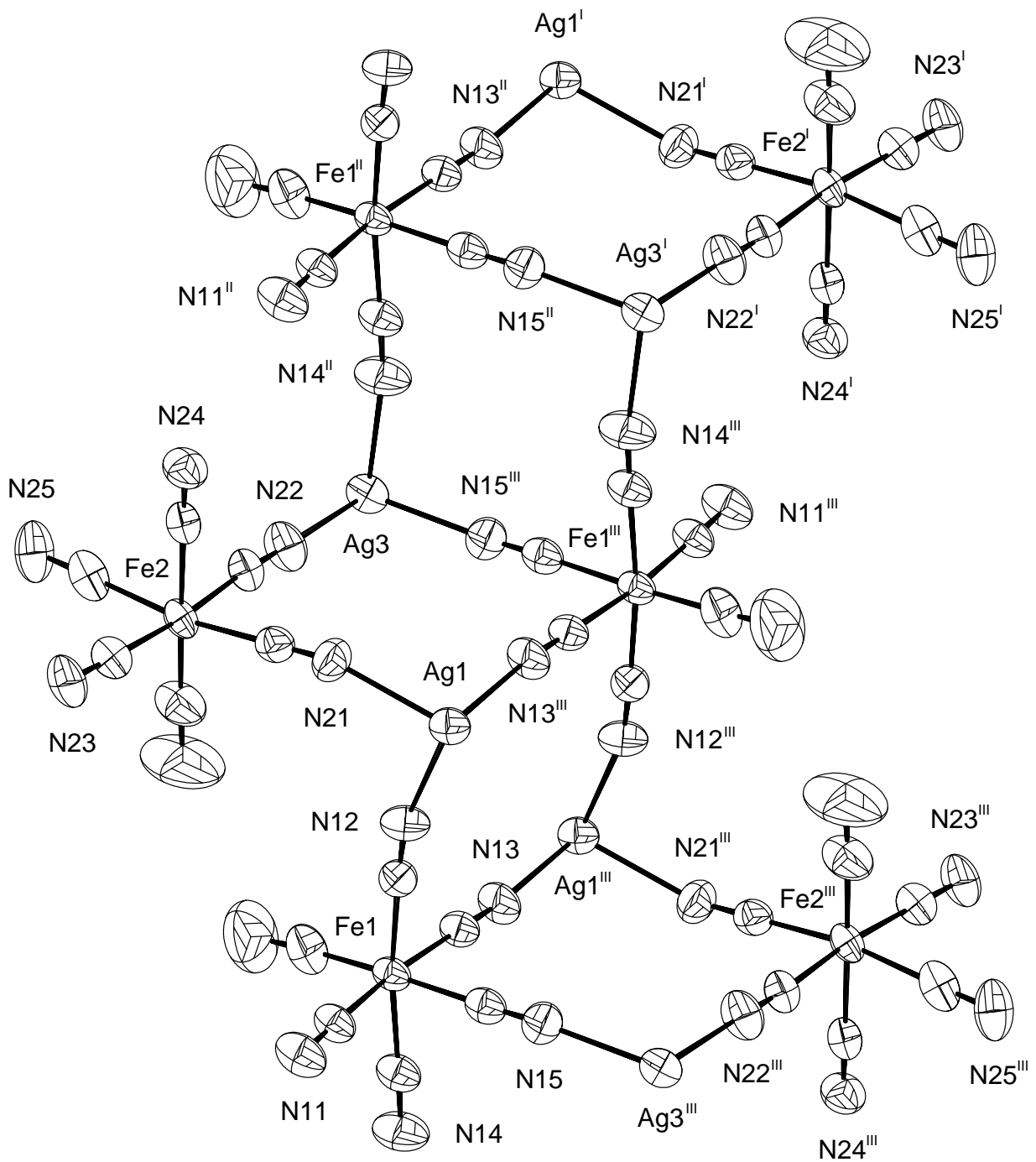


Abbildung 82: Die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag1 und Ag3 . Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrieeoperationen I: $-x, -y, -z$; **II:** $x - 1, y, z$; **III:** $-x + 1, -y, -z$.

gestellt. Zusätzlich werden mit der dritten Koordinationsstelle an den beiden Ag-Atomen neue $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder koordiniert. Es resultiert eine Kette von über jeweils zwei Kanten verknüpften Oktaederdoppeleinheiten, die über die μ_3 -verbrückenden Ag-Atome unter Ausbildung einer eindimensional-unendlichen Kette von Oktaederdoppeleinheiten verknüpft sind (Abbildung 82). Durch diese Verknüpfung entstehen neue 12-gliedrige Ringe. Insgesamt entstehen durch die Verknüpfungen vier verschiedene Ringsysteme. Diese Ringe sind ebenfalls nicht eben. So liegt für den Ring, gebildet von Fe1^{III} , Ag1 , Ag1^{III} und Fe1 , die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet werden jeweils bei 37 pm. In dem von Ag3 , Fe1^{II} , Ag3^{I} und Fe1^{III} gebildete Ring weisen die beiden Ag-Atome eine Abweichung von der Ausgleichsebene von 27 pm auf. Die in Abbildung 82 gezeigte Doppelkette kann auch als Kette, aufgebaut aus den vier verschiedenen 12-gliedrigen Ringen beschrieben werden, indem sich eine feste Abfolge der Ringe immer wiederholt. Die Kette hat die Form einer „Treppe“, die nach jeweils zwei „Stufen“ etwa 90° versetzt weitergeführt wird. Wie auch bei $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5), $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) und $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) sind die Winkel, die in den oben beschriebenen verknüpfenden Ringen liegen ausnahmslos kleiner als 90° . Bei den Winkeln C–N–Ag innerhalb der Ringe (Tabelle 44) ist bei den Atomen Ag1 und Ag3 zu beobachten, daß die von Ag3 merklich dichter zusammenliegen als die von Ag1, deren Werte sich von $155,1 - 171,5^\circ$ erstrecken.

Zusätzlich zu dieser Verknüpfung ist die oben beschriebene Kette seitlich von Ag2 verbrückt. Abbildung 83 zeigt diese Verknüpfung. Ausgehend vom $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder um Fe2 koordiniert der Cyanidligand CN24 das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag2 als Zentralteilchen. Dieses koordiniert weiter den Cyanidliganden CN11, der zu einem $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül mit Fe2 als Zentralteilchen gehört. Es entsteht somit ein neuer 12-gliedriger Ring, diesmal gebildet von Ag2, Fe1, Ag3^{IV} und Fe2^{IV} . Die Winkel, die in diesem verbrückenden Ring liegen, sind ebenfalls kleiner als 90° . Er ist ebenfalls nicht planar. Die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet werden, beträgt 59 pm bei Ag2 und 2 pm bei Ag3. Hierin zeigt sich die Sonderstellung der Verknüpfung durch Ag2. Die eigentliche Hauptverknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküle wird durch Ag1 und Ag3 ausgeführt. Die relativ starre Einbindung bedingt eine gewisse Angleichung der durch die Verbrückungen gebildeten Ringe, da ein stärkeres Abweichen der Ag-Atome von der durch die Cyanidliganden aufgespannten Ebene, entweder extremere N–Ag–N-Winkel oder stärkere Abweichungen der Winkel an den Nitroprussidteilchen bedingen würde. Da Ag2 aber nur zwei Cyanidliganden verbrückt, braucht es sich nicht so stark der übrigen Kette anzupassen. Dies zeigt sich besonders an den Winkeln um Ag2 und mit Einschränkungen auch an den Ag–N-Abständen. Ag2 verbrückt, wie auch in der Struktur von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5), die beiden N-Atome der Cyanidliganden in unsymmetrischer Weise.

Die Doppelkette wird über Ag4 mit weiteren Doppelketten zu einer Schicht, bestehend aus den

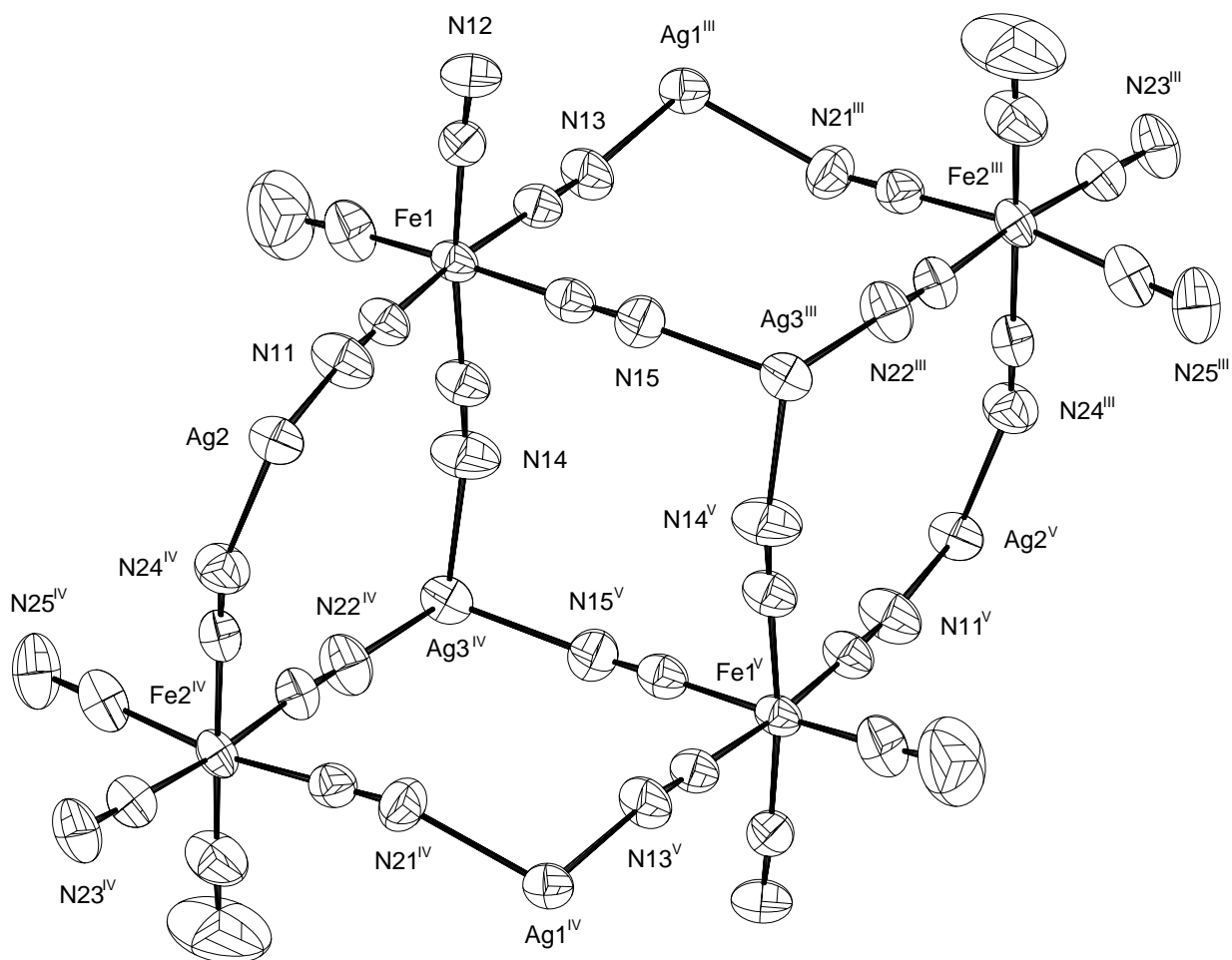


Abbildung 83: Die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag_1 , Ag_2 und Ag_3 . Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrioperationen III: $-x + 1, y, z$; **IV:** $x + 1, y, z$; **V:** $-x + 2, -y, -z$.

Doppelkettensträngen, verknüpft. In Abbildung 84 ist eine Verknüpfungsstelle wiedergegeben. Ausgehend von einem $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder um Fe_2 koordiniert das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag_4 als Zentralteilchen diesen über den Cyanidliganden CN_{23} . Dieses $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Teilchen koordiniert weiter den Cyanidliganden CN_{25} eines zweiten $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeders, der ebenfalls von Fe_2 gebildet wird. Der zum Cyanidliganden CN_{25} cis-ständige Ligand CN_{23} koordiniert wiederum ein $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül, welches seinerseits über CN_{25} das erste $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül koordiniert. Es entsteht ein zentrosymmetrischer 12-gliedriger Ring mit dem Inversionszentrum in der Mitte des Ringes, gebildet aus Fe_2 , Ag_4 , Fe_2^{VI} und Ag_4^{VI} und den entsprechenden Cyanidgruppen. Dieser Ring ist ebenfalls gewellt. Die Abweichung der Ag -Atome von einer Ausgleichsebene, die von den restlichen Atome des Ringes gebildet werden, beträgt 29 pm. Vergleicht man nun die jeweiligen äquivalenten Temperaturfaktoren der vier Ag -Atome unter Berücksichtigung der jeweiligen Verknüpfung, so zeigt sich, daß Ag_1 und Ag_3 , die jeweils μ_3 -verbrückend die Hauptverknüpfung herstellen, die kleinsten Temperaturfaktoren aufweisen.

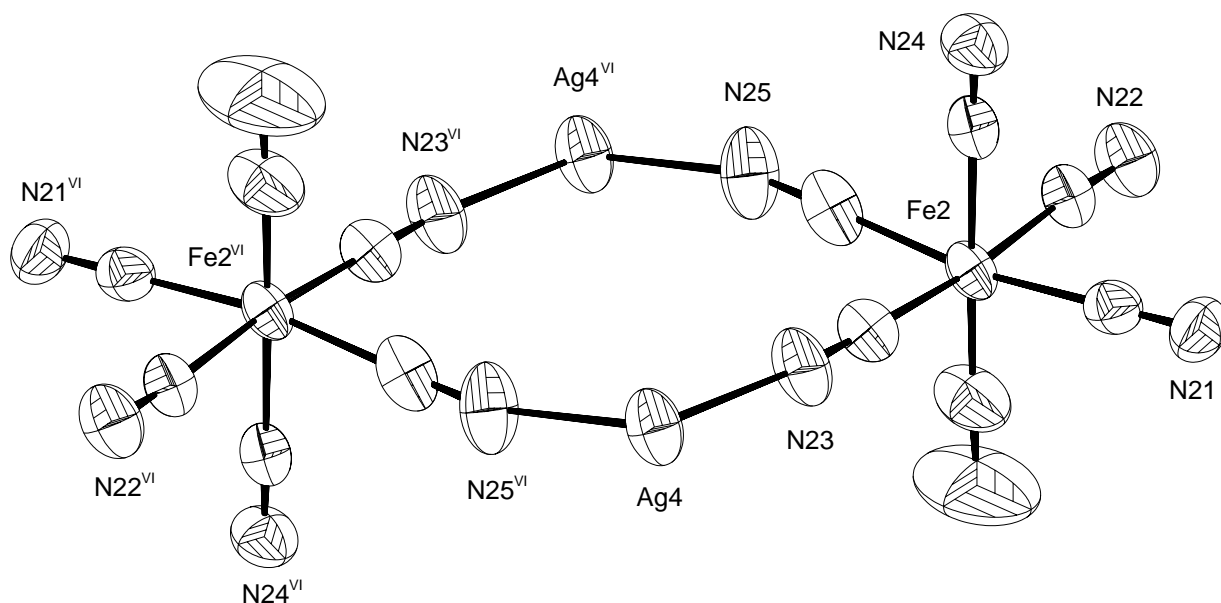


Abbildung 84: Die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag_4 . Die Größe der Schwingungselipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrieoperation VI: $-x + 1, -y, -z + 1$.

Danach kommt mit relativ geringen Abstand Ag_2 , daß nur μ_2 -verbrückend an der Verknüpfung teilnimmt. Der größte Wert ist für Ag_4 bestimmt worden, welches die Doppelstränge verbindet.

In Abbildung 85 ist ein Ausschnitt aus der schichtförmigen Anordnung der verknüpften $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder dargestellt. Deutlich erkennt man die jeweiligen Oktaederdoppeleinheiten. Diese werden über Ag_1 , Ag_3 und Ag_2 mit weiteren Einheiten verknüpft. Es ergibt sich der in Abbildung 82 gezeigte Doppelstrang, wobei aufeinanderfolgende Doppeleinheiten immer gegeneinander versetzt sind. Als Folge hiervon erscheint die Doppelkette in der Ebene gewellt. Je zwei Doppelketten werden über Ag_4 derart verknüpft, daß sich die beiden wellenförmigen Stränge immer gegenphasig anordnen. Durch diese Verknüpfung entstehen Hohlräume in der Schicht mit einem Durchmesser von etwa 1100 pm. Alle Sauerstoffatome der NO-Gruppen sind in Richtung dieser Hohlräume gerichtet. Wie in Abbildung 85 an einem Hohlraum gezeigt, befinden sich in diesen das auf zwei Lagen fehlgeordnete Wassermolekül.

Die verknüpften $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder liegen alle nahezu in einer Ebene, wie aus Abbildung 86 entnommen werden kann. Dort ist die Schicht in einem Blick von der Seite dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß die verbrückenden Ag-Atome die Schicht nach beiden Seiten flankieren. In der Mitte der Abbildung ist der Hohlraum angedeutet. Daß dieser nicht von Phenylringen der PPh_3 -Gruppen ausgefüllt wird, ist Abbildung 87 zu entnehmen. Dort ist die Schicht mit den dazugehörigen PPh_3 -Liganden wiedergegeben. Da die Ag-Atome sich alle über- oder unterhalb der Schicht befinden und die PPh_3 -Gruppen durch die tetraedrische bzw. trigonale Koordination zusammen mit der μ_3 - oder μ_2 -Verbrückung an den Ag-Atomen alle von der Schicht abgehen müssen, wird diese wie auch bei anderen in dieser Arbeit beschriebenen

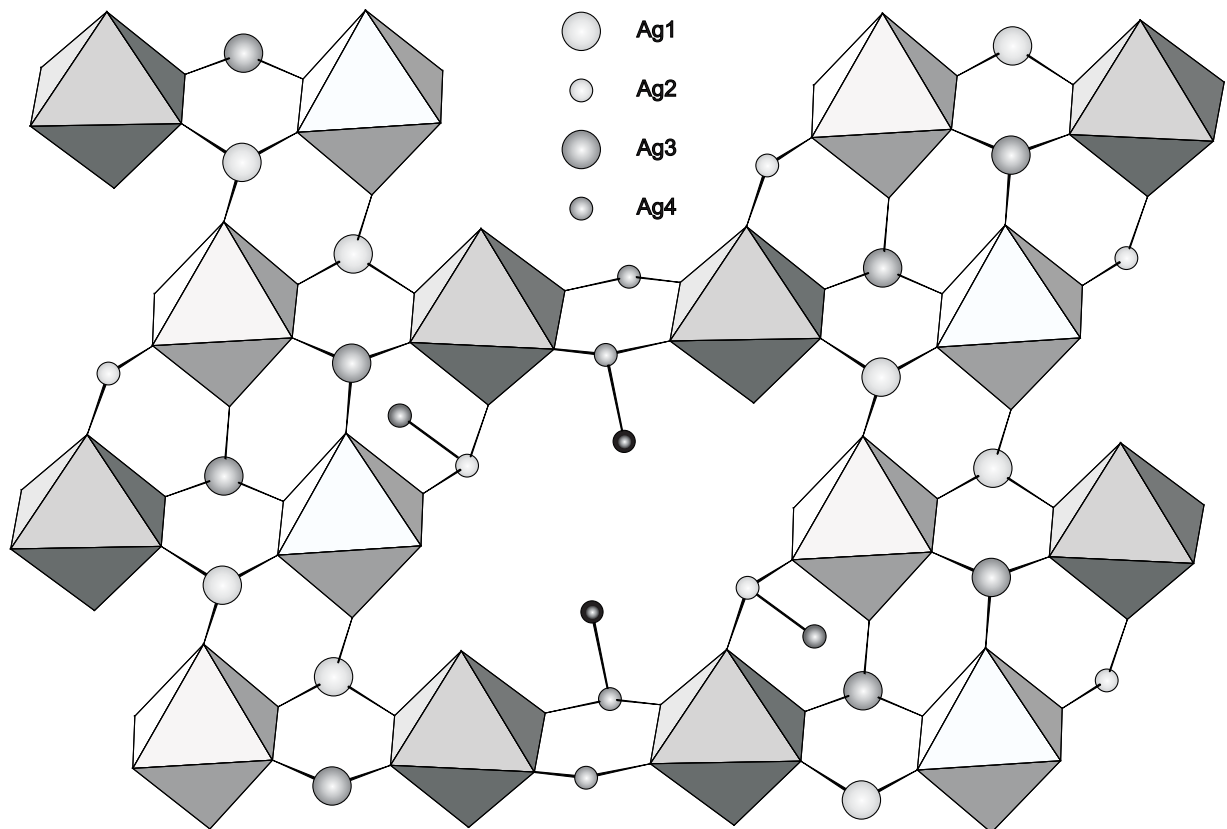


Abbildung 85: Aufsicht auf die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch alle Ag-Atome. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküle wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die Polyeder mit einer dunkelgrauen Füllung stellen diejenigen mit Fe2 als Zentralteilchen dar. Hellgrau gefüllte Polyeder geben die mit Fe1 als Zentralteilchen wieder. Die Ag-Atome sind mit frei gewählten Radien dargestellt. Zusätzlich sind die O-Atome, der in dem Hohlraum sich befindenden Wassermoleküle, dargestellt, wobei aber nur eine, die dem Ag4 nähere Splitlage gezeichnet ist. Weiterhin sind einige N-Atome der Acetonitrilmoleküle dargestellt.

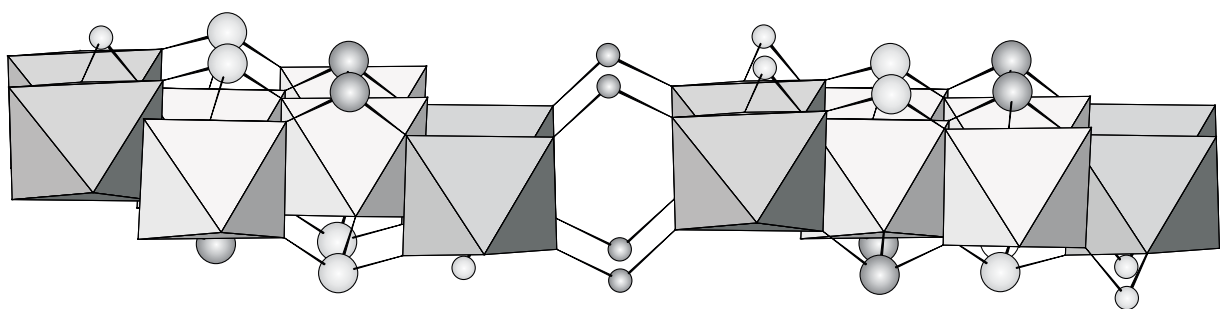


Abbildung 86: Seitenansicht der Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch alle Ag-Atome. Es ist derselbe Ausschnitt wie in Abbildung 85 dargestellt. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküle wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die Polyeder mit einer dunkelgrauen Füllung stellen diejenigen mit Fe2 als Zentralteilchen dar. Hellgrau gefüllte Polyeder geben die mit Fe1 als Zentralteilchen wieder. Die Ag-Atome sind mit frei gewählten Radien dargestellt.

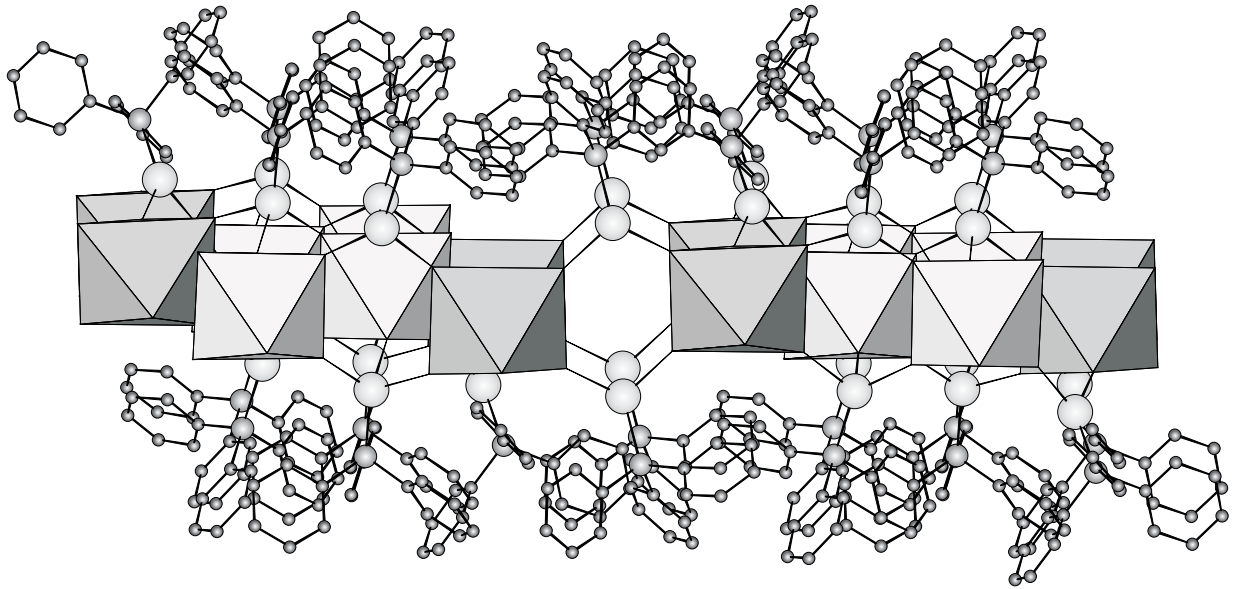


Abbildung 87: Darstellung der $[\text{Ag}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty$ -Schicht mit den PPh_3 -Gruppen. Die Komplexeinheiten sind in einer Polyederdarstellung ausgeführt. Der Ausschnitt und die Wahl der Graustufen zur Unterscheidung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküle und der Ag-Atome entspricht der in Abbildung 86.

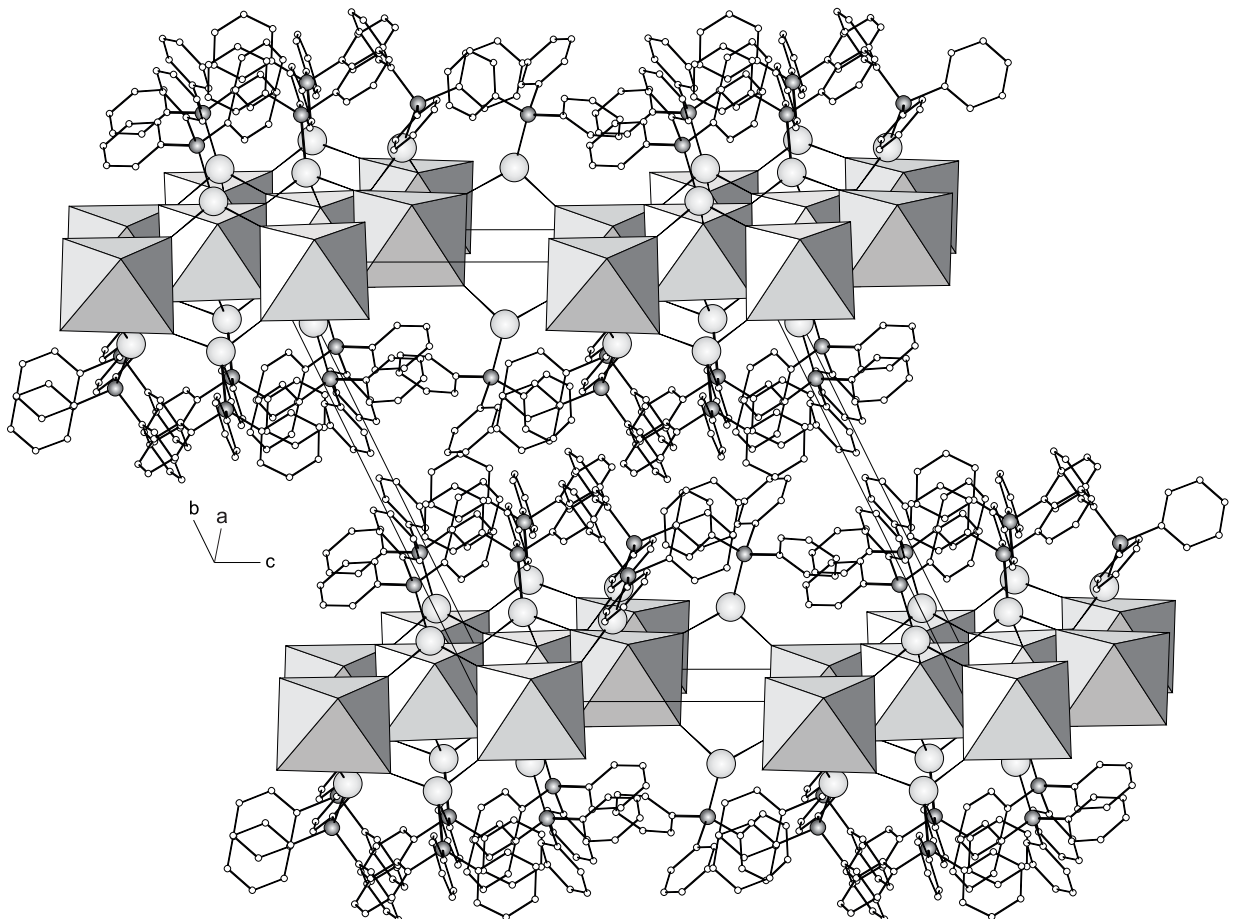


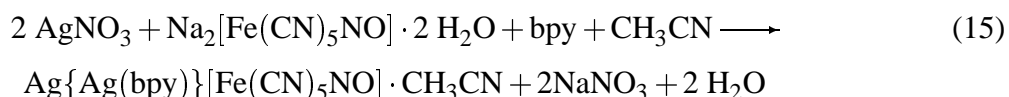
Abbildung 88: Darstellung der Elementarzelle von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einer kombinierten Polyeder-Kugeldarstellung.

Verbindungen als „anorganischer“ Teil vollständig von organischen PPh₃-Liganden eingehüllt. Die Anordnung der Schichten innerhalb der Elementarzelle zeigt Abbildung 88. Die Schichten verlaufen parallel der *a* – *c*-Ebene und sind entlang [010] gestapelt. Die Struktur zeigt einen ausgeprägten „Schichtcharakter“. Der „anorganischen“ Schicht, bestehend aus der verknüpften [Ag₂{Fe(CN)₅NO}]_∞²⁻-Einheit, folgen zwei Schichten von PPh₃-Liganden, worauf wieder die [Ag₂{Fe(CN)₅NO}]_∞²⁻-Schicht folgt.

4.2 Die Struktur von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

4.2.1 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Zur Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurde AgNO_3 , 2,2'-Bipyridyl und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ gemäß Gleichung 15 umgesetzt.



Hierzu wurden 131 mg (0,44 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ in 20 ml H_2O gelöst und in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig eine Lösung von 0,15 g (0,88 mmol) AgNO_3 und 140 mg (0,88 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 20 ml CH_3CN geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen und ruhig stehen gelassen, um eine unkontrollierte Durchmischung der beiden Phasen zu verhindern. Nach etwa drei Wochen waren an der Phasengrenze rötliche, stäbchenförmige Kristalle von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in sehr geringer Ausbeute (max. 5 %) zu beobachten.

4.2.2 Strukturbestimmung von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Da die Kristalle von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, bedingt durch die Darstellungsmethode weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich waren, konnte auf besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Handhabung verzichtet werden. Es war aber nicht auszuschließen, daß bedingt durch eventuelle Lösungsmitelein schlüsse sich die Kristalle außerhalb der Mutterlauge unter Abgabe des Lösungsmittels zersetzen konnten. Daher wurden die Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert.

Durch Weissenbergaufnahmen wurde die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen $0,08 \text{ mm} \times 0,08 \text{ mm} \times 0,64 \text{ mm}$. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Laueklasse $2/m$. Die Auslöschungsbedingungen $h0l$ nur vorhanden für $h + l = 2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$ führten zur Raumgruppe $P2_1/n$. Diese wurde durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS 97 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger N-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde dieser Ansatz zur Strukturlösung durch Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 93 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde unter Zuhilfenahme des Programmes HABITUS einer numerischen Absorptionskorrektur unterworfen.

Außer den Wasserstoffatomen wurden alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome, auch die des Acetonitrilmoleküls, konnten ohne Restriktionen bezüglich der Lage oder des Temperaturfaktors mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 45 aufgeführt.

Tabelle 45: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2^+ \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Ag}_2\text{FeN}_9\text{O}$
Gitterkonstanten	$a = 805,06(7) \text{ pm}$ $b = 2355,3(3) \text{ pm}$ $\beta = 91,43(2)^\circ$ $c = 1120,4(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$2123,6(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1,967 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$5,0^\circ \leq 2\theta \leq 52,0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	15426
davon systematisch ausgelöscht	200
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	3985; 2,39%
Zahl der verfeinerten Parameter	315
Verhältnis Reflexe : Parameter	12,3
Absorptionskoeffizient	$\mu = 25,3 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 9 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 6,29\%$ $R(F) = 2,99\%$ für alle Reflexe $R(F) = 2,28\%$ für 3377 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+0,87 / -0,50

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0406 \times P)^2 + 0,48 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 46: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – N2	218,0(2)	Fe – C5	193,1(3)	A1C2 – A1C1	141,7(8)
Ag1 – N3	222,1(3)	Fe – C4	193,9(3)	N – C (Bipyridyl)	
Ag1 – N4	224,9(3)	Fe – C3	193,9(3)	133,4(4) pm – 134,4(4) pm	
Ag1 – A1N1	275,9(4)	Fe – C2	194,4(3)	C – C (Bipyridyl)	
Ag1 – A1C2	303,8(4)	C1 – N1	113,4(4)	136,2(6) pm – 148,9(4) pm	
Ag2 – N1	218,0(3)	C2 – N2	113,8(4)	C – H (Bipyridyl)	
Ag2 – N5	225,1(3)	C3 – N3	114,1(4)	84(4) pm – 97(5) pm	
Ag2 – N21	234,3(2)	C4 – N4	114,2(4)	C – H (Acetonitril)	
Ag2 – N22	238,6(3)	C5 – N5	114,0(4)	88(6) pm – 100(11) pm	
Fe – N1A	165,4(2)	N1A – O1A	113,2(3)		
Fe – C1	193,0(3)	A1N1 – A1C2	114,1(6)		

Tabelle 47: Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N3 – Ag1 – N2	120,6(2)	C4 – Fe – N1A	95,0(2)	Ag2 – N1 – C1	175,6(3)
N4 – Ag1 – N2	117,4(2)	C5 – Fe – N1A	92,8(2)	Ag1 – N2 – C2	160,1(3)
N4 – Ag1 – N3	112,2(2)	C1 – Fe – C2	84,4(2)	Ag1 – N3 – C3	164,1(3)
N2 – Ag1 – A1N1	120,8(2)	C1 – Fe – C3	88,1(2)	Ag1 – N4 – C4	172,7(3)
N3 – Ag1 – A1N1	86,5(2)	C1 – Fe – C4	170,3(2)	Ag2 – N5 – C5	156,1(3)
N4 – Ag1 – A1N1	92,1(2)	C1 – Fe – C5	90,9(2)	A1C1 – A1C2 – A1N1	178,3(5)
A1N1 – Ag1 – A1C2	41,8(2)	C2 – Fe – C3	86,6(2)	Ag – N – C (Bipyridyl)	
N3 – Ag1 – A1C2	76,5(2)	C2 – Fe – C4	86,0(2)	117,2(2)° – 124,3(3)°	
N4 – Ag1 – A1C2	78,1(2)	C2 – Fe – C5	85,2(2)	C – C – N (Bipyridyl)	
N5 – Ag2 – N1	111,7(2)	C3 – Fe – C4	89,5(2)	117,0(3)° – 123,8(4)°	
N21 – Ag2 – N1	114,6(2)	C3 – Fe – C5	171,8(2)	C – C – C (Bipyridyl)	
N21 – Ag2 – N5	129,4(2)	C4 – Fe – C5	90,1(2)	117,9(4)° – 122,4(3)°	
N22 – Ag2 – N1	130,0(2)	Fe – C1 – N1	177,6(3)	C/N – C – H (Bipyridyl)	
N22 – Ag2 – N5	94,8(2)	Fe – C2 – N2	179,4(3)	113(4)° – 125(3)°	
N22 – Ag2 – N21	70,16(9)	Fe – C3 – N3	178,7(3)	C – N – C (Bipyridyl)	
C1 – Fe – N1A	94,6(2)	Fe – C4 – N4	179,6(3)	118,2(3)° – 118,5(3)°	
C2 – Fe – N1A	177,7(2)	Fe – C5 – N5	177,8(3)	H – C – H (Acetonitril)	
C3 – Fe – N1A	95,5(2)	Fe – N1A – O1A	177,5(3)	83(6)° – 124(6)°	

4.2.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

In $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ liegen über Ag-Atome bzw. $[\text{Ag}(\text{bpy})]$ -Moleküle zu Schichten verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten vor. Ag1 bildet jeweils drei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N2, N3 und N4 aus. Zusätzlich ist an dieses Atom noch ein Acetonitrilmolekül koordiniert. Die Ag–N-Abstände betragen für die Bindungen zu den N-Atomen der verbrückenden Cyanidgruppen 218,0, 222,1 und 224,9 pm. Diese Werte sind ähnlich denen, die in $([\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2)[\text{Fe}(\text{CN})_6]_1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5) für vergleichbar trigonal koordiniertes Ag gefunden wird. Auch in $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.4) und seinem trans -Isomer (Kap. 2.5) sind mit 219,1 und 217,5 pm ähnliche Abstände bestimmt worden. Das Ag-Atom mit seiner nächsten Umgebung ist in Abbildung 89 dargestellt. Das Acetonitrilmolekül ist nicht, wie in den anderen Verbindungen dieser Arbeit, als η^1 -koordinierendes Lösungsmittelmolekül ausschließlich über den Stickstoff an das Silber gebunden, sondern hier liegt eine η^2 -Bindung des Lösungsmittelmoleküls über das N- und das C-Atom der Nitrilgruppe vor. Ähnliche η^2 -Bindungen eines Acetonitrilmoleküls finden sich in $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{CN}]_4$ [151], $\text{WCl}_2(\text{PMe}_3)\eta^2\text{-CH}_3\text{CN}$ [152], $[\text{W}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]\eta^2\text{-CH}_3\text{CN}[\text{PF}_6]$ [153] oder $[\text{MoCl}(\text{dmpe})_2]\eta^2\text{-CH}_3\text{CN}[\text{BPh}_4]$ [154]. Der Abstand zu dem N-Atom des Lösungsmittelmoleküls beträgt 275,9 pm und liegt somit in derselben Größenordnung, wie er auch in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) mit 271,5 pm bestimmt worden ist. Die Entfernung Ag1 – A1C2 ist mit 303,8 pm deutlich länger als

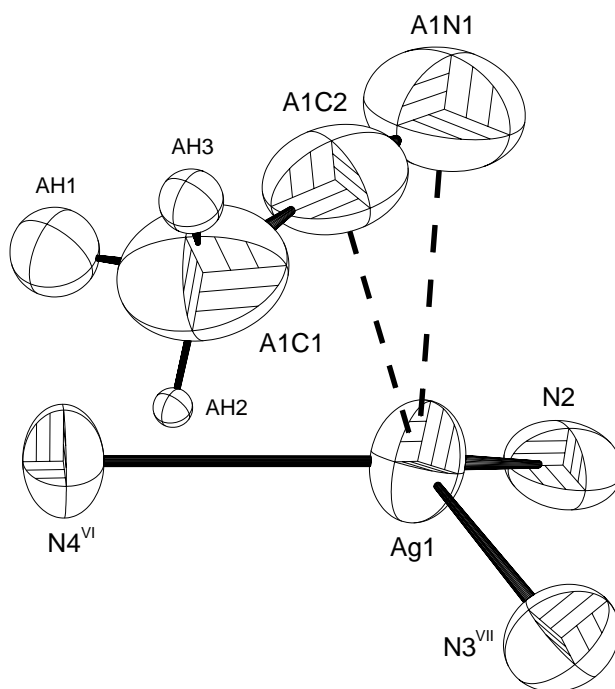


Abbildung 89: Ag1 und seine nächste Umgebung durch die N-Atome und das Acetonitrilmolekül. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrieoperation VI: $x + 1/2, -y - 1/2, z + 1/2$; **II:** $x - 1/2, -y - 1/2, z + 1/2$.

die meisten Ag–C-Abstände, die zu η^2 -gebundenen Alken- oder Alkingruppen gefunden werden. So beträgt ein vergleichbarer Abstand in der Struktur von $\text{Ag}[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(2\text{pa})_2]_2\text{ClO}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ max. 271 pm [155]. Fast gleichgroße Abstände sind in der Verbindung $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)_2(\text{tmse})_2]_\infty^1$ mit max. 309,1 pm [156] bestimmt worden. Wie der Abbildung 89 entnommen werden kann, liegt das Acetonitrilmolekül nahezu parallel zur Ag1–N1-Bindung. Der Winkel zwischen Ag1 und A1C2 bzw. A1N1 beträgt $41,8^\circ$ und liegt damit leicht über den Werten, die z.B. in den oben aufgeführten η^2 -Acetonitrilverbindungen mit Werten von $35,9 - 38,2^\circ$ gefunden werden. Die Winkel zu den anderen N-Atomen der Cyanidliganden befinden sich mit $112,2 - 120,6^\circ$ relativ nahe an den Werten, die für trigonale Koordination erwartet werden. Ihre Streuungen sind deutlich geringer als in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5). Da in dieser Verbindung aber je zwei N-Atome von Cyanidgruppen und ein P-Atom einer PPh_3 -Gruppe an die Ag-Atome gebunden sind, hier aber drei Cyanid-Stickstoffatome, zeigt sich in den Unterschieden der Streuung der jeweiligen Winkel, welchen Einfluß der große PPh_3 -Ligand auf die Größe der anderen Winkel ausübt.

Ag2 bildet dagegen vier kovalente Bindungen zu den N-Atomen N1 und N5 der verbrückenden Cyanidliganden und zu N21 und N22 des 2,2'-Bipyridyl-Liganden. Die Abstände zu den N-Atomen der Cyanidgruppen liegen mit 218,0 und 225,1 pm in dem Bereich, der auch für Ag1

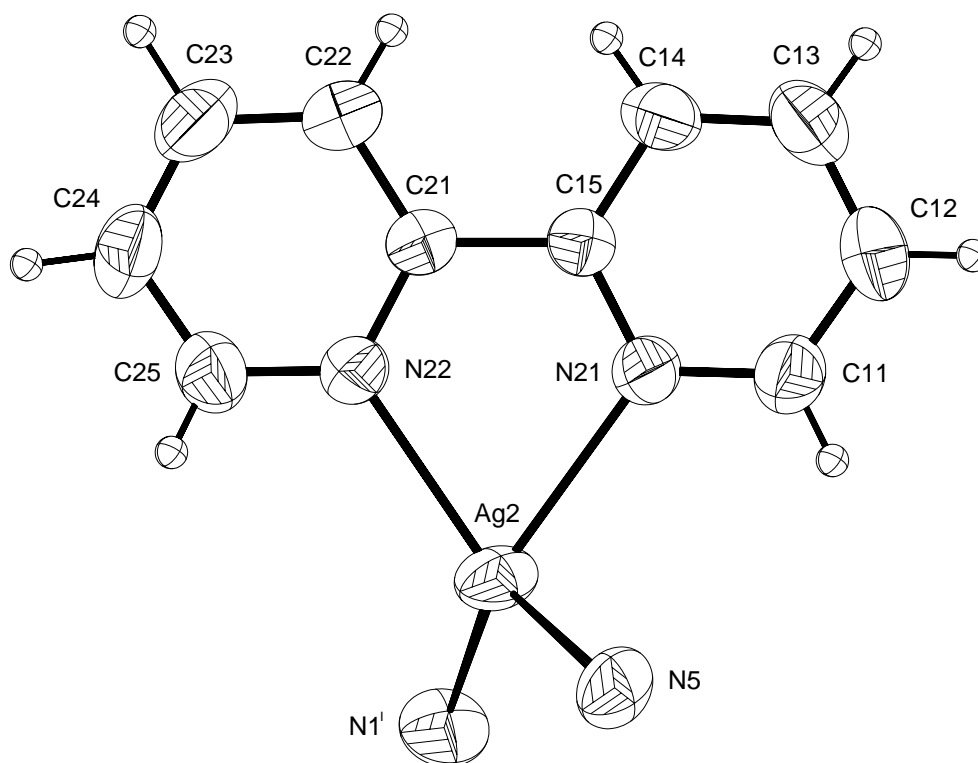


Abbildung 90: Das Ag2 und seine nächste Umgebung. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Radien der dargestellten H-Atome ist sind gewählt.

Symmetrieoperation I: $x - 1, y, z$.

bestimmt worden ist. Die Bindungslängen zu den N-Atomen des 2,2'-Bipyridyl betragen 234,3 und 238,6 pm und sind damit deutlich länger als die zu den anderen beiden N-Atomen. Die Werte sind jedoch vergleichbar mit denen, die in $[\text{Ag}(\text{bpy})]\text{SCN} \cdot \text{bpy}$ [157] mit 231,1 – 239,8 pm oder in $[\text{Ag}(6\text{-Me-bpy})_2]\text{NO}_3$ [158] mit 227,7 und 233,4 pm bestimmt worden sind. Der Winkel, den Ag2 mit den beiden N-Atomen des Bipyridylringes aufspannt, ist mit $70,1^\circ$ deutlich der kleinste Winkel um Ag2. Dieselbe Größenordnung findet sich auch in den $[\text{Ag}(\text{bpy})]$ -Gruppierungen der Verbindung $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3). Ebenso wird sie auch in den entsprechenden Winkeln anderer $[\text{Ag}(\text{bpy})]$ -Verbindungen bestätigt [158] [157]. Die übrigen Winkel um Ag2 weichen mit Werten von bis zu $130,0^\circ$ deutlich von der idealen tetraedrischen Koordination ab. Die Abstände und Winkel innerhalb der Bipyridylgruppe liegen alle in dem Bereich, die auch bei $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.3) und $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) zu finden sind. Die Bipyridylringe sind wie in den anderen Verbindungen fast ideal planar. Die maximale Abweichung der Atome von einer Ausgleichsebene durch die Ligandatome beträgt maximal 6 pm.

Im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen, das in Abbildung 91 dargestellt ist, wird Fe oktaedrisch von fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben. Der Abstand Fe–N beträgt 165,4 pm und ist damit vergleichbar mit denen, die für viele andere Alkali- und Erdalkalinitroprussiate, wie $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5]\text{NO} \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ [89], $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [119] oder $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5]\text{NO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

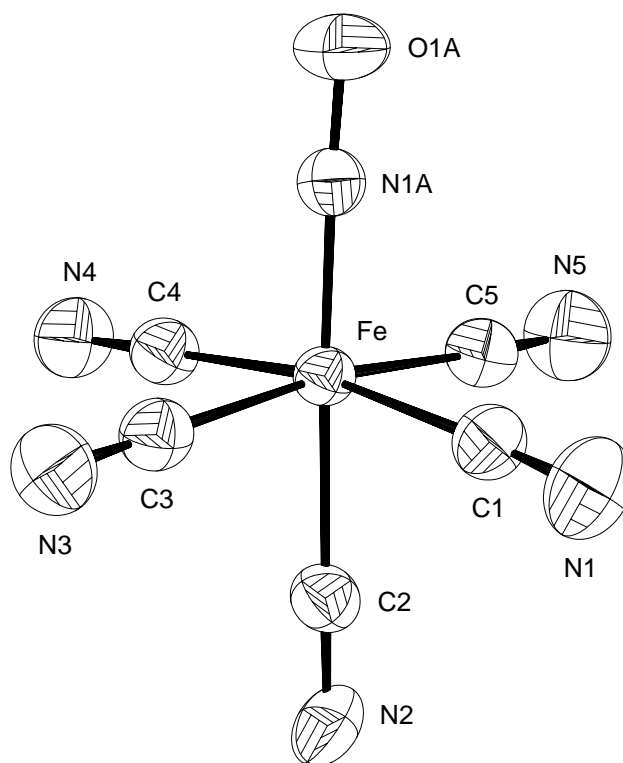


Abbildung 91: Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekülfragment in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

[120], mit Werten von 164 – 165,5 pm gefunden werden. In einigen wenigen Verbindungen, wie Ba[Fe(CN)₅NO] · 2 H₂O [122], ist mit 170,6 pm auch ein etwas höherer Abstand bestimmt worden. In der vorliegenden Arbeit sind in Verbindungen, wie $\{[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}\}_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 2.3) oder $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3), ähnliche Werte beobachtet worden. Der N–O-Abstand beträgt 113,2 pm. Er ist vergleichbar mit denen, die in $\{[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}\}_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6), $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.3) oder $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) gefunden worden sind. Die Fe–C-Abstände sind zu 193,0 – 194,4 pm bestimmt worden, die C–N-Abstände liegen ihrerseits mit Werten von 113,4 – 114,2 pm sehr dicht zusammen.

Die Winkel im Fe(CN)₅NO-Teilchen zeigen die typische Abstufung, die für Nitroprussidverbindungen beobachtet wird. Durch den Trans-Effekt der Fe–N-Bindung, ist das Fe-Atom aus der Ebene der vier zur NO-Gruppe jeweils cis-ständigen Cyanidliganden in Richtung des Stickstoffes verschoben. Diese Abweichung beträgt 15 pm und ist vergleichbar mit der in ähnlich vernetzten Verbindungen, wie $\{[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}\}_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) oder $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3).

Die [Fe(CN)₅NO]-Einheiten sind über Ag1 und Ag2 zu einer Schichtstruktur verknüpft. In Abbildung 92 ist ein Ausschnitt aus dieser Schicht dargestellt. Die Komplexeinheiten werden von

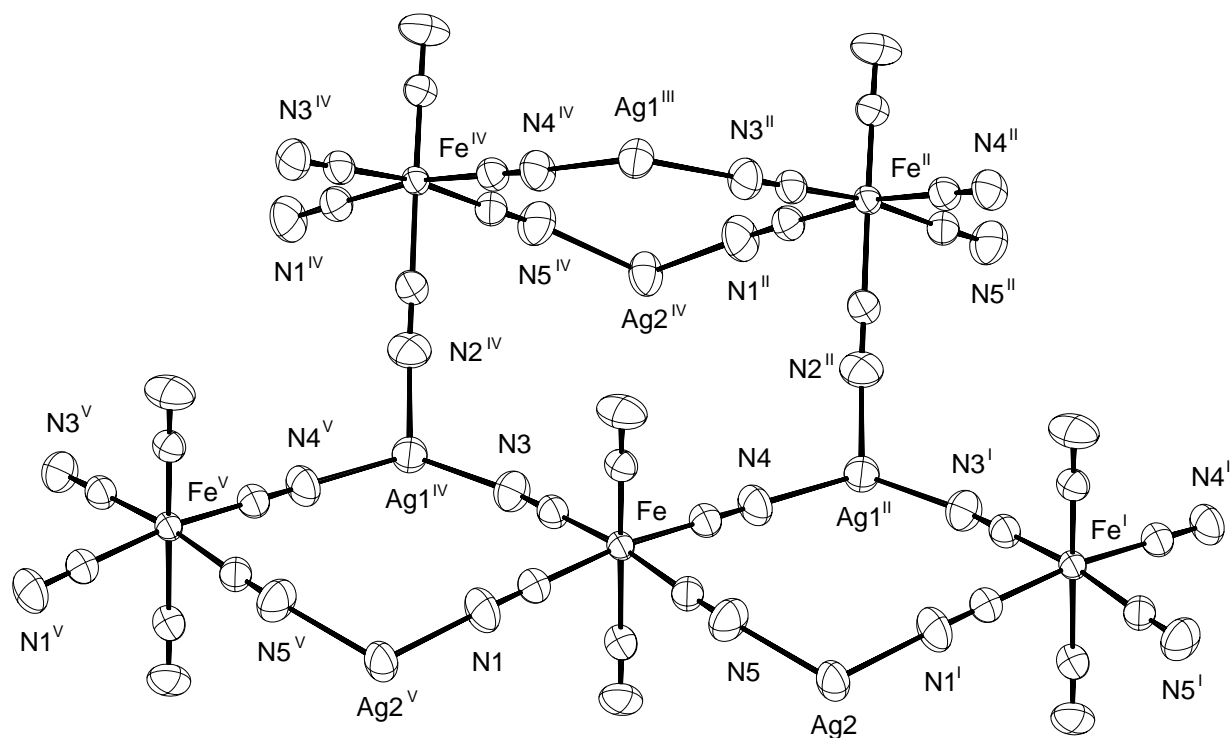


Abbildung 92: Verknüpfung der [Fe(CN)₅NO]-Teilchen durch Ag1 und Ag2. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetriepoperationen I: $x - 1, y, z$; **II:** $x - 1/2, -y - 1/2, z - 1/2$; **III:** $x, y, z - 1$;

IV: $x + 1/2, -y - 1/2, z - 1/2$; **V:** $x + 1, y, z$.

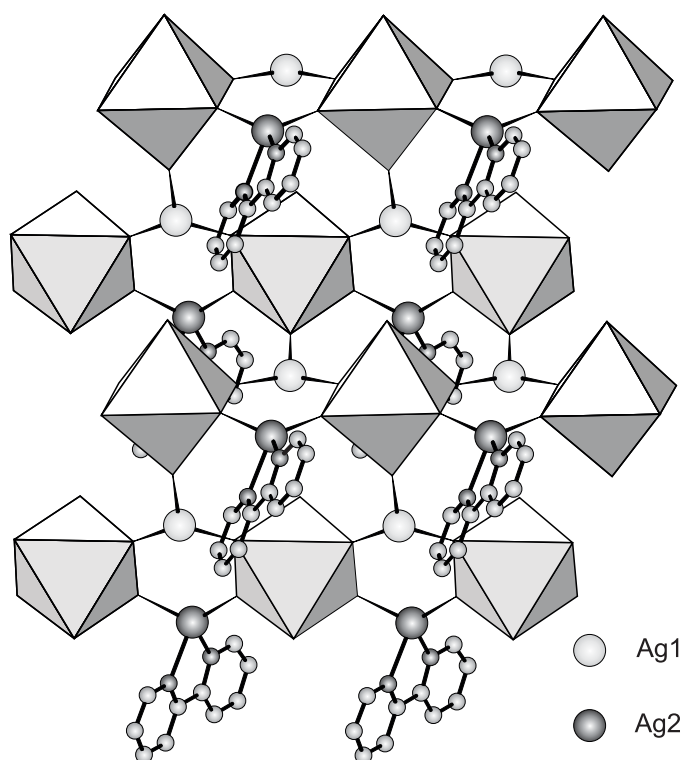


Abbildung 93: Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag1 und Ag2 in einem Blick auf die schichtförmige Verknüpfung. Die Acetonitrilmoleküle sind nicht dargestellt. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

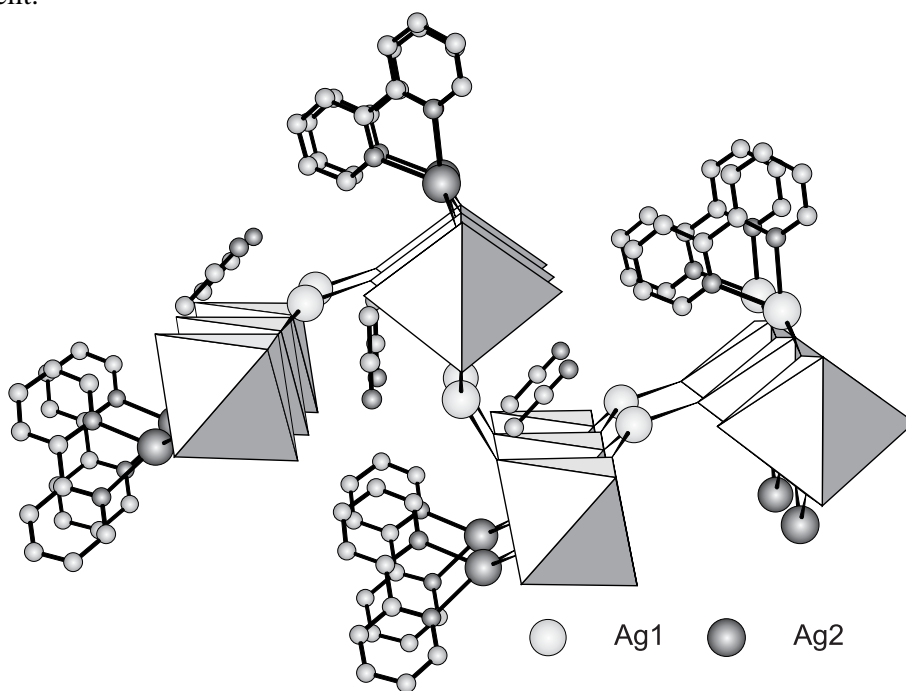


Abbildung 94: Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag1 und Ag2 in einem Blick seitlich auf die schichtförmige Verknüpfung. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

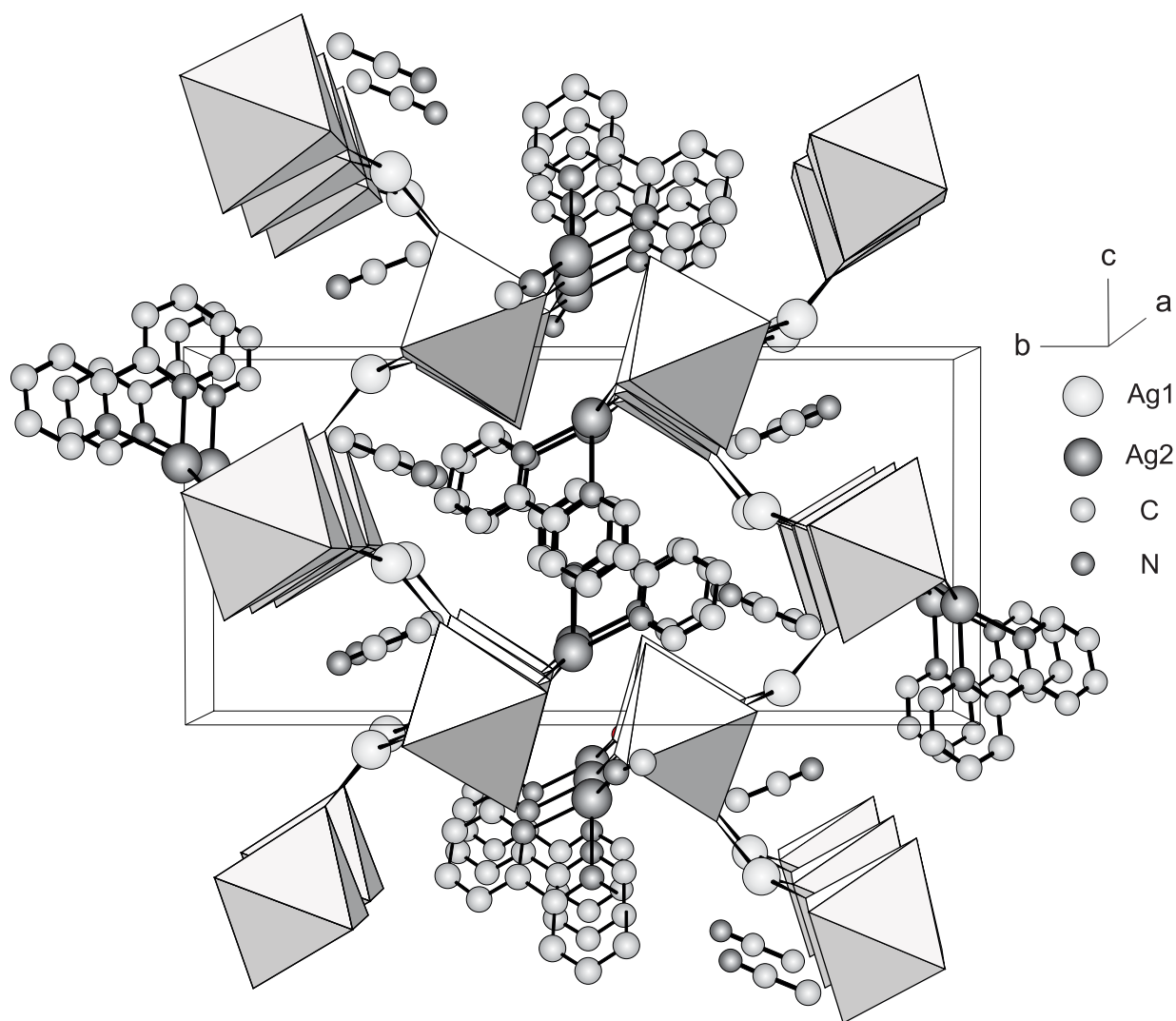


Abbildung 95: Die Elementarzelle von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

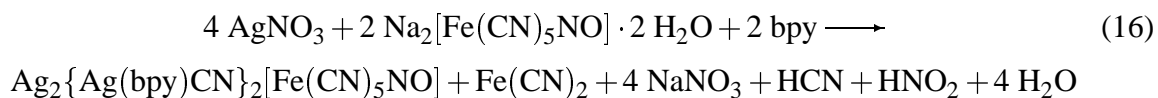
den beiden Ag-Atomen über je zwei Kanten zu einer Kette verknüpft. Diese Verknüpfung vergleichbar mit der von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6). Der Cyanidligand CN5 koordiniert das Ag-Atom Ag2, welches weiterhin eine Bindung zu dem Cyanidliganden CN1 einer neuen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheit bildet. Der zu diesem Cyanidliganden in einer Ebene cisständig liegende Ligand CN3 koordiniert seinerseits Ag1, welches wiederum den Ligand CN4 des ersten Komplextteilchens koordiniert. Durch diese Verknüpfung entsteht wie auch bei den anderen mehrdimensionalen Verbindungen ein 12-gliedriger (Fe–CN5–Ag2–CN1–Fe–CN3–Ag1–CN4)-Ring. Durch Aneinanderreihung dieser Ringe entsteht eine kettenförmige Unterstruktur. Da aber Ag1 im Gegensatz zu Ag2, welches nur μ_2 -verbrückend ist, drei Cyanidliganden unter Ausbildung einer μ_3 -Verbrückung verknüpft, muß dieses Ag-Atom noch eine weitere Bindung ausbilden. Mit dieser verknüpft es jeweils die kettenförmigen Untereinheiten über den Cyanid-

liganden CN₂, so daß eine zweidimensional-unendliche Schichtanordnung entsteht. Durch die Verknüpfung der Stränge über den senkrecht dazu stehenden Cyanidliganden sind die Ketten jeweils gegeneinander verkippt, was sich in einer Welligkeit der Schichten auswirkt. Diese Verkipfung ist Abbildung 93 zu entnehmen. Zusätzlich ist zu erkennen, daß die Bipyridyl-Gruppen jeweils oberhalb und unterhalb der Schicht angeordnet sind. In Abbildung 94 sind in einem Blick seitlich auf die Kette die Lage der Lösungsmittelmoleküle in bezug auf Ag¹ zu erkennen. In der Elementarzelle, die in Abbildung 95 dargestellt ist, sind die Schichten parallel zur *a* – *c*-Ebene angeordnet. Diese Schichten sind ihrerseits entlang [010] gestapelt. Die Bipyridylgruppen flankieren ähnlich, wie in den Verbindungen mit dem PPh₃-Liganden den „anorganischen“ Teil der Kette, jedoch ist durch die deutlich geringere Größe des Liganden die räumliche Trennung der beiden Ketten viel geringer. So beträgt der kleinste Abstand zwischen benachbarten Ketten etwa 380 pm. Die wellenförmigen Schichten sind derart gegeneinander angeordnet, daß sie sich immer gegenphasig gegenüberstehen. Die Bipyridylringe benachbarter Schichten überlappen sich teilweise (Abbildung 95). Die Entfernung zwischen den beiden überlappenden Ringsystemen beträgt 435 – 440 pm, was aber deutlich länger ist als im elementaren Graphit gefunden wird [3], so daß eine Wechselwirkung der überlappenden Ringe unwahrscheinlich ist.

4.3 Die Struktur von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$

4.3.1 Darstellung von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$

$[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ konnte als Hauptprodukt der Umsetzung von AgNO_3 , 2,2'-Bipyridyl und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gemäß Gleichung 16 erhalten werden.



Die in Kapitel 2.3 beschriebene Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ war als Nebenprodukt bei dieser Reaktion zu beobachten. Zur Darstellung wurden 0,15 g (0,88 mmol) AgNO_3 , 140 mg (0,88 mmol) 2,2'-Bipyridyl und 131 mg (0,44 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ in eine Glasampulle mit den Abmessungen 14 mm \times 2,2 mm \times 100 mm gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle mit 1 ml H_2O befüllt. Diese wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde in einem senkrecht stehenden Röhrenofen acht Tage bei ca. 130°C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von etwa 20°C/d auf Raumtemperatur abgekühlt. Während dieser Zeit kristallisierten in der Ampulle neben wenigen dunkelroten, quaderförmigen Kristallen von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.3), gelblich-rote, stäbchenförmige Kristalle von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ in unerwartet hoher Ausbeute. Schätzungsweise betrug diese etwa 60 – 80 %.

4.3.2 Strukturbestimmung von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$

Die das Reaktionsprodukt enthaltende Glasampulle wurde an der Spitze geöffnet und die Kristalle mit der Mutterlauge in ein Porzellanschiffchen überführt. Da ausgeschlossen werden konnte, daß die entstandene Verbindung luftempfindlich war, jedoch Kristallwasser enthalten konnte, wurde die Präparation der Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) beschrieben durchgeführt.

Durch Weissenbergaufnahmen wurde die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessung 0,20 mm \times 0,12 mm \times 0,36 mm. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Laueklasse $2/m$. Die Auslöschungsbedingungen $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$ führten zur Raumgruppe $P2_1/c$. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS 97 erhalten werden. Diesem waren die Lagen zweier Ag-Atome, des Fe-Atomes und einiger N-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde die Strukturlösung durch Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 93 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Numerisch absorptionskorrigiert wurde der Datensatz unter Zuhilfenahme des Programmes HABITUS.

Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden ohne Restriktionen in bezug auf ihre Lage oder des Temperaturfaktors mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 48 aufgelistet.

Tabelle 48: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{Ag}_4\text{FeN}_{10}\text{O}$
Gitterkonstanten	$a = 749,43(6) \text{ pm}$ $b = 2994,4(4) \text{ pm}$ $\beta = 99,46(1)^\circ$ $c = 1422,8(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$3170,1(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$2,120 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$5,0^\circ \leq 2\theta \leq 48,1^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	18941
davon systematisch ausgelöscht	211
Auslöschung verletzende Reflexe	4
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	4680; 2,84%
Zahl der verfeinerten Parameter	470
Verhältnis Reflexe : Parameter	10,0
Absorptionskoeffizient	$\mu = 29,2 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 9 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 8,09\%$ $R(F) = 3,55\%$ für alle Reflexe $R(F) = 2,91\%$ für 4010 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1,61 / -1,48

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_0^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_0^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_0| - |F_c||}{\sum|F_0|}$$

$$w = (\sigma^2(F_0^2) + (0,0428 \times P)^2 + 5,57 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_0^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 49: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – N1	228,1(4)	Ag4 – N31	233,4(5)	N1A – O1A	113,3(6)
Ag1 – N4	229,4(4)	Ag4 – N41	223,4(4)	N2 – Ag2	227,2(4)
Ag1 – N5	229,0(4)	Fe – N1A	164,8(4)	N4 – Ag1	229,4(4)
Ag1 – N1B	223,9(5)	Fe – C1	193,6(5)	N5 – Ag1	229,0(4)
Ag2 – N2	227,2(4)	Fe – C2	193,6(4)	Ag4 – Ag4	315,3(1)
Ag2 – N3	218,6(4)	Fe – C3	194,7(5)	N – C (Bipyridyl)	
Ag2 – N2B	214,8(4)	Fe – C4	194,7(5)	132,3(7) pm – 134,5(7) pm	
N1B – C1B	111,3(7)	Fe – C5	193,7(5)	C – C (Bipyridyl)	
N2B – C2B	111,9(7)	C1 – N1	113,7(6)	133(2) pm – 149,2(4) pm	
Ag3 – C2B	206,0(5)	C2 – N2	114,7(6)	C – H (Bipyridyl)	
Ag3 – N11	223,7(4)	C3 – N3	113,8(6)	73(9) pm – 103(8) pm	
Ag3 – N21	236,7(4)	C4 – N4	113,9(6)		
Ag4 – C1B	205,0(6)	C5 – N5	113,4(6)		

Tabelle 50: Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_n^2$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N1 – Ag1 – N1B	106,9(2)	C1 – Fe – N1A	93,0(3)	Fe – C5 – N5	177,6(5)
N4 – Ag1 – N1B	130,8(2)	C2 – Fe – N1A	92,2(2)	Fe – N1A – O1A	176,3(5)
N5 – Ag1 – N1B	102,1(2)	C5 – Fe – N1A	96,6(3)	Ag1 – N1 – C1	151,0(5)
N1 – Ag1 – N5	121,2(2)	C3 – Fe – N1A	97,2(2)	Ag2 – N2 – C2	163,1(4)
N1 – Ag1 – N4	100,9(2)	C4 – Fe – N1A	178,7(2)	Ag2 – N3 – C3	164,2(4)
N4 – Ag1 – N5	96,8(2)	C1 – Fe – C2	85,9(2)	Ag1 – N4 – C4	173,7(5)
N2 – Ag2 – N2B	117,5(2)	C1 – Fe – C3	92,4(2)	Ag1 – N5 – C5	166,5(5)
N3 – Ag2 – N2B	137,8(2)	C1 – Fe – C4	86,7(2)	Ag – N – C (Bipyridyl)	
N2 – Ag2 – N3	103,4(2)	C1 – Fe – C5	170,4(3)	114,0(4) [°] – 124,8(5) [°]	
N11 – Ag3 – N21	72,0(2)	C2 – Fe – C3	170,6(2)	C – C – N (Bipyridyl)	
N21 – Ag3 – C2B	131,0(2)	C2 – Fe – C4	86,5(2)	116,2(4) [°] – 123,8(9) [°]	
N11 – Ag3 – C2B	156,7(2)	C2 – Fe – C5	92,5(2)	C – C – C (Bipyridyl)	
N31 – Ag4 – N41	72,1(2)	C3 – Fe – C4	84,1(2)	118,0(7) [°] – 123,4(6) [°]	
N31 – Ag4 – C1B	130,2(2)	C3 – Fe – C5	87,6(2)	C/N – C – H (Bipyridyl)	
N41 – Ag4 – C1B	157,2(2)	C4 – Fe – C5	83,8(2)	100(7) [°] – 136(7) [°]	
Ag1 – N1B – C1B	172,1(5)	Fe – C1 – N1	176,3(4)	C – N – C (Bipyridyl)	
Ag4 – C1B – N1B	175,2(6)	Fe – C2 – N2	176,2(4)	117,2(5) [°] – 120,0(7) [°]	
Ag2 – N2B – C2B	178,8(6)	Fe – C3 – N3	177,7(4)		
Ag3 – C2B – N2B	174,1(6)	Fe – C4 – N4	178,5(5)		

4.3.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$

In der Struktur von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ liegen über $[\text{Ag}\{\text{NCAg}(\text{bpy})\}]$ -Gruppen zu einer Schichtstruktur verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten vor. Diese sind über Ag–Ag-Wechselwirkungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Ag1 bildet drei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N1, N4 und N5 aus, deren Bindungslängen mit 228,1, 229,4 und 229,0 pm dicht zusammen liegen. Sie bewegen sich in dem Bereich, der auch für andere tetraedrisch koordinierte Ag-Atome in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) oder dem kurzen Ag–N-Abstand in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) gefunden wird. Sie sind jedoch deutlich länger als die Abstände in der vergleichbaren Struktur von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2). Bei den Winkeln um Ag1 ist die Tendenz zu beobachten, daß die Winkel zu N1B des $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Moleküles mit 102,1, 106,9 und 130,8° im allgemeinen größer sind als die Winkel die Ag1 mit N1, N4 oder N5 aufspannt (96,8 – 121,1°). Eine vierte kovalente Bindung wird zum N-Atom der $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Gruppierung ausgebildet. Deren Bindungslänge ist mit 223,9 pm deutlich kürzer als die der anderen Bindungen. Im $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Molekülfragment, welches in Abbildung 96 dargestellt ist, übernimmt die gesamte Gruppierung die Funktion eines Liganden. Von Ag1 ausgehend wird über die verbrückende CN1B-Cyanidgruppe Ag4 koordiniert. Es entsteht eine lineare Ag–NC–Ag-Gruppierung, die strukturell den entsprechenden Gruppen in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 2.7) oder auch einem Ausschnitt aus der kettenförmigen Struktur der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) entspricht. Im Vergleich zur ersten Verbindung sind hier die Zuordnungen der Atomlagen der Cyanidgruppen eindeutig. C1B bildet zu Ag4 eine kovalente Bindung, deren Abstand 205,0 pm beträgt. Dieser ist vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in Dicyanoargentaten wie $\text{Sr}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ [86], $\text{K}_2\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$ [11] oder $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{THF}$ [102]. In $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6) wurde die verbrückende Cyanidgruppe als statistisch mit Stickstoff- und Kohlenstoffatomen besetzt verfeinert. Die dort bestimmten Ag–C/N-Abstände von 226,3 und 225,4 pm unterscheiden sich deutlich von den hier bestimmten. Die gesamte Gruppierung ist wenig stärker gebogen als die entsprechende Gruppierung in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6), wie ein Vergleich der jeweiligen Winkel (Tab. 50 und 18) zeigt. Ag4 bildet zusätzlich zu der zu C1B noch zwei kovalente Bindungen zu N31 und N41 der Bipyridylgruppe. Deren Abstände von 233,4 und 223,4 pm unterscheiden sich deutlich. Der Längere ist im Einklang mit den entsprechenden Abständen die für $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) bestimmt worden sind. Im Gegensatz hierzu ist der zweite Abstand 10 pm kleiner und liegt damit schon im Bereich, der für Ag–N-Abstände zu verbrückenden Cyanidgruppen bei trigonal koordinierten Ag-Atomen in Verbindungen wie $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5) gefunden wird. Der Winkel, den Ag4 mit den beiden N-Atomen aufspannt, ist mit 72,1° vergleichbar dem, der auch

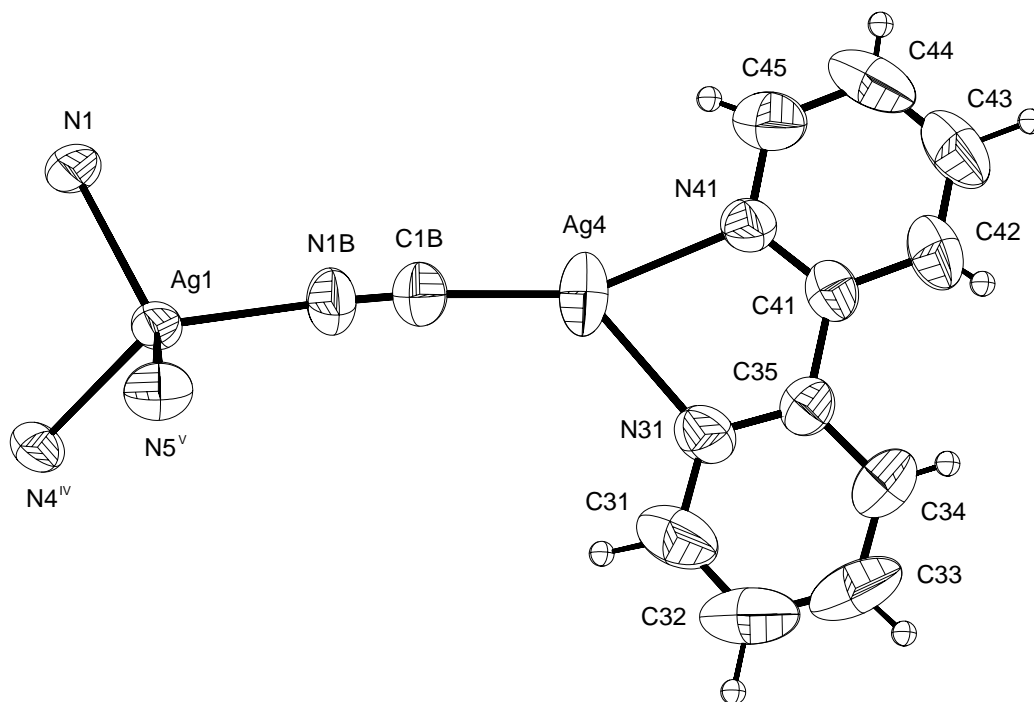


Abbildung 96: Das Ag-Atom Nr. 1 und seine Umgebung. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Radien der Wasserstoffatome sind frei gewählt.
Symmetrieoperation IV: $x, -y + 3/2, z + 1/2$; **V:** $x + 1, -y + 3/2, z + 1/2$.

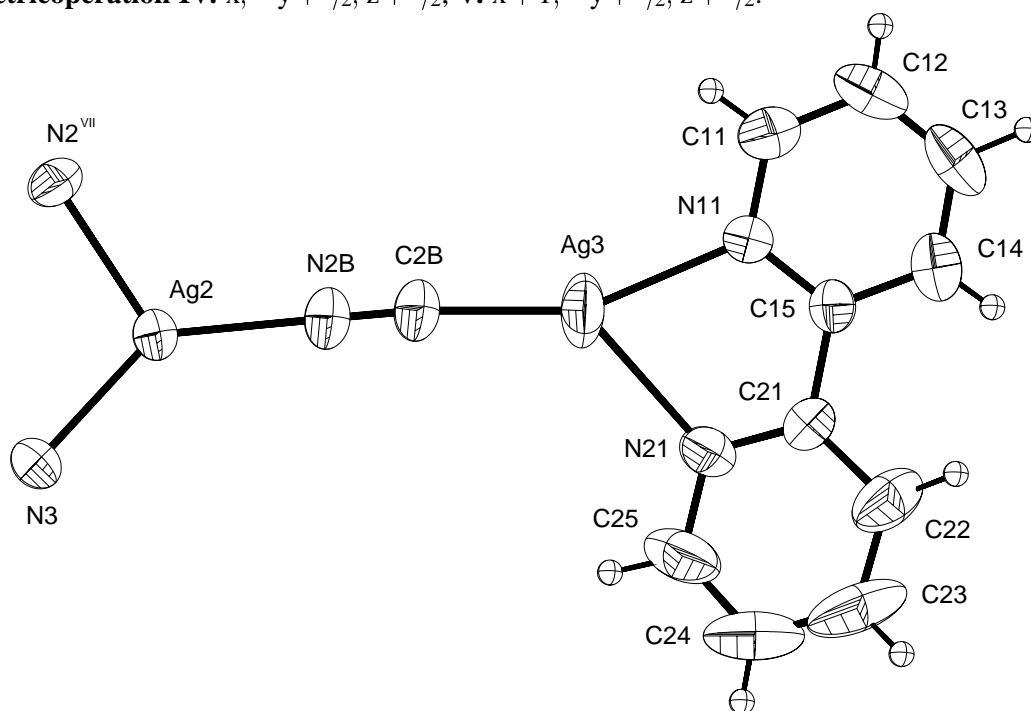


Abbildung 97: Das Ag-Atom Nr. 2 und seine Umgebung. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Radien der Wasserstoffatome sind frei gewählt.
Symmetrieoperation VII: $x, -y + 3/2, z - 1/2$.

in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) bestimmt worden ist. Die Bipyridylgruppe ist asymmetrisch an das Ag koordiniert, was sich im großen Unterschied der beiden Winkel $\text{C1B} - \text{Ag4} - \text{N41/N31}$ mit $157,2$ und $130,2^\circ$ äußert.

Ag2 bildet je zwei kovalente Bindungen zu N2 und N3 mit Bindungslängen von $227,2$ und $218,6$ pm. Der längere der beiden ist vergleichbar mit den Abständen um Ag1. Er ist für trigonal koordiniertes Ag relativ lang, was auch im Vergleich mit entsprechenden Abständen in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5) ersichtlich ist. Der zweite Abstand liegt dagegen in dem Bereich, der für die entsprechende Koordination erwartet wird. Eine dritte kovalente Bindung wird zu einem N-Atom einer zweiten $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Gruppierung ausgebildet. Deren Bindungslänge ist mit $214,8$ pm fast 10 pm kürzer als der analoge Abstand an Ag1. Er ist aber ebenfalls mit dem vergleichbar, was bei trigonal koordiniertem Ag erwartet wird. Bei den Winkeln um Ag2 zeigt sich, daß der Winkel zwischen den N-Atomen der Cyanidliganden mit $103,4^\circ$ den kleinste Winkel darstellt, und die gemischten Winkel deutlich größer sind. Die nächste Umgebung um Ag2 mit der $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Gruppe ist in Abbildung 97 dargestellt. Wie den Tabellen 49 und 50 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Abstände und Winkel innerhalb des $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Moleküles nur marginal von denen, die in der weiter oben beschriebenen Gruppierung gefunden worden sind. Einzig die $\text{Ag2}-\text{NC2}-\text{Ag3}$ -Gruppierung ist weniger stark gebogen als die um Ag1 und Ag4.

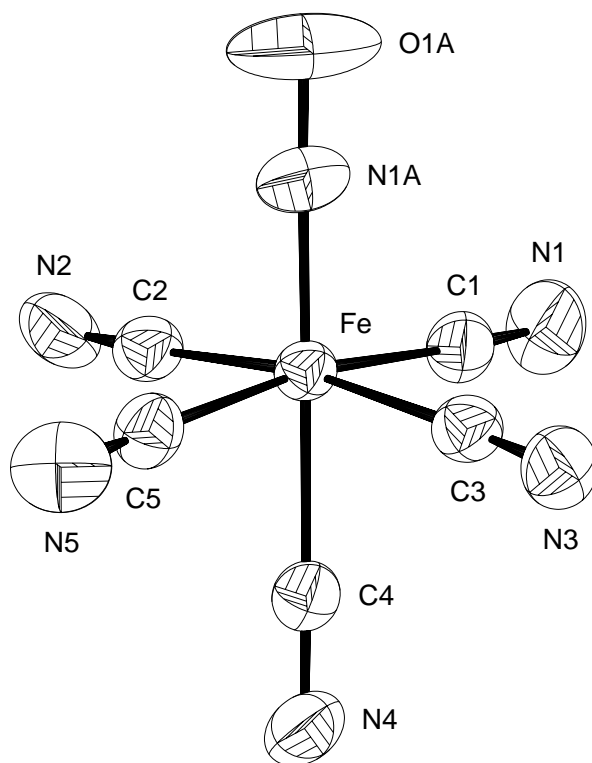


Abbildung 98: Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Fe ist oktaedrisch von jeweils fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben (Abbildung 98). Der Abstand Fe – N beträgt 164,8 pm, der Wert für den N – O-Abstand beträgt 133,3 pm. Die Fe – C-Abstände sind mit Werten von 193,6 – 194,7 pm in relativ engen Rahmen bestimmt worden. Die C – N-Abstände bewegen sich mit 113,4 – 114,7 pm in dem Rahmen, der auch für andere Verbindungen dieser Arbeit bestimmt worden ist.

Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten sind über Ag1 und Ag2 zu einer zweidimensional-unendlichen Schichtstruktur verknüpft. In Abbildung 99 ist ein Ausschnitt aus dieser Schicht dargestellt. Die Komplexeinheiten werden von den beiden Ag-Atomen über zwei cis-ständige Oktaederkanten verbrückt. Im einzelnen wird vom Cyanidliganden CN3 das Ag-Atom Ag2 koordiniert. Dieses bildet weiterhin eine Bindung zu dem Cyanidliganden CN2 einer neuen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheit. Der zu diesem Cyanidliganden cis-ständige Ligand CN1 koordiniert seinerseits Ag1. Von Ag1 wird wiederum der Ligand CN4 des ersten Komplexeilchens koordiniert. Es entsteht somit eine Kette von jeweils über axiale und äquatoriale Kanten verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten. Charakteristische Einheit dieser Verknüpfung ist wiederum ein 12-gliedriger (Fe–CN3–Ag2–CN2–Fe–CN1–Ag1–CN4)-Ring. Durch Aneinanderreihung der 12-gliedrigen Ringe entsteht die kettenförmige Unterstruktur. Da Ag1 im Gegensatz zu Ag2 μ_3 -verbrückend ist, muß dieses Ag-Atom noch eine weitere Bindung ausbilden. Es verknüpft die kettenförmigen Untereinheiten über den Cyanidliganden CN5, so daß sich die zweidimensional unendliche Schichtanordnung ergibt. Wie auch bei den anderen mehrdimensionalen Nitroprussid- als auch Hexacyanoferratverbindungen dieser Arbeit sind die Winkel, die in den verknüpfenden Ringen liegen, fast ausnahmslos kleiner als 90° . Die Winkel C – N – Ag zeigen keine Systematik. So überstreichen die Winkel zu Ag1 mit Werten von $151,0 - 173,7^\circ$ einen sehr großen Wertebereich, im Vergleich zum entsprechenden μ_3 -verbrückenden Ag-Atom in der Verbindung $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2), wo die Werte der Winkel nur zwischen $160,1$ und $172,7^\circ$ schwanken. Genau umgekehrt verhält es sich bei den beiden μ_2 -verbrückenden Ag-Atomen der beiden Verbindungen. In $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) liegen die beiden C – N – Ag2-Winkel mit $156,1$ und $175,6^\circ$ sehr weit auseinander. Im Gegensatz hierzu sind in der vorliegenden Verbindung die C – N – Ag2-Winkel mit $163,1$ und $164,2^\circ$ fast gleich groß. In der Abbildung 100 sind die verschiedenen Verknüpfungsschemata in den Strukturen von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) und $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) gegenübergestellt. Beiden Strukturen gemeinsam ist eine Kette von verknüpften $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaedern, die über einen der Verknüpfungsbildner mit weiteren Ketten zu einer Schicht von verknüpften Ketten verbunden ist. Der Unterschied besteht nun darin, daß bei $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) die Ketten über jeweils zwei äquatoriale Kanten verknüpft werden und nicht über je eine äquatoriale und eine axiale Kante. Dies hat zur Folge, daß nicht mehr der zur NO-Gruppe trans-ständige Cyanidligand die Ketten verknüpft, sondern ein cis-ständiger Ligand. Dadurch ist die Schicht auch nicht mehr gewellt wie Abbildung 101 zeigt. Zusätzlich ist zu erkennen, daß die $[\text{Ag}\{\text{NCAg}(\text{bpy})\}]$ -Gruppen jeweils über- und unterhalb der Schicht angeordnet sind.

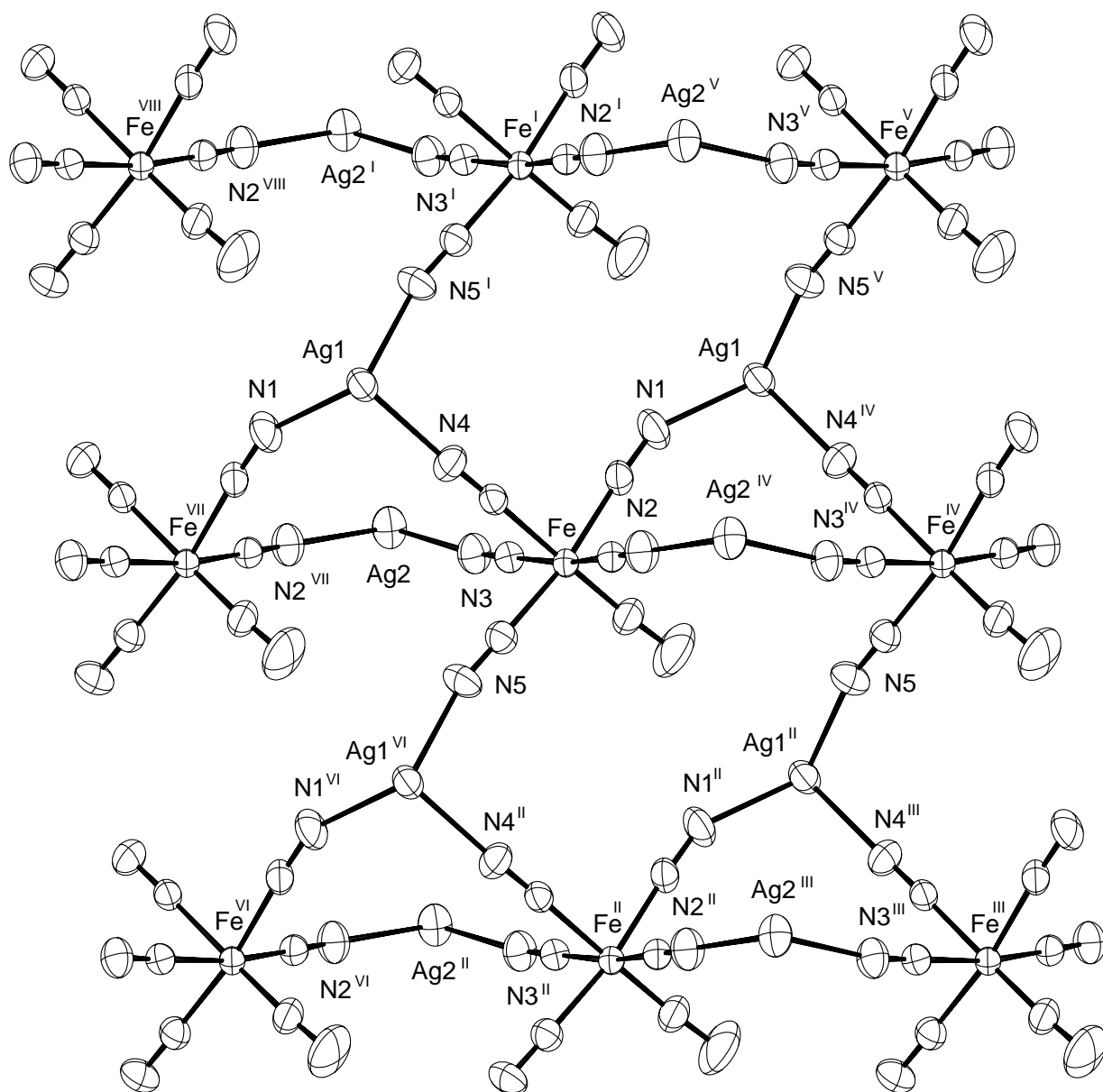


Abbildung 99: Die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag1 und Ag2. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrioperationen I: $x + 1, y, z$; **II:** $x - 1, y, z$; **III:** $x - 1, -y + 3/2, z + 1/2$; **IV:** $x, -y + 3/2, z + 1/2$; **V:** $x + 1, -y + 3/2, z + 1/2$; **VI:** $x - 1, -y + 3/2, z - 1/2$; **VII:** $x, -y + 3/2, z + 1/2$; **VIII:** $x + 1, -y + 3/2, z - 1/2$.

In der Elementarzelle, welche in Abbildung 103 wiedergegeben ist, sind die Schichten parallel zur $a - c$ -Ebene angeordnet. Diese Schichten sind ihrerseits entlang $[010]$ gestapelt. Die $[\text{Ag}\{\text{NCAg}(\text{bpy})\}]$ -Gruppen flankieren ähnlich wie in den Verbindungen mit dem PPh_3 -Liganden den „anorganischen“ Teil der Kette. Durch die relativ lange Ag–CN–Ag-Gruppe überlappen sich die Bipyridylliganden nicht nur, sie verschränken sich sogar ineinander. Hierbei werden benachbarte Schichten durch Ag–Ag-Wechselwirkungen verknüpft. Diese Wechselwir-

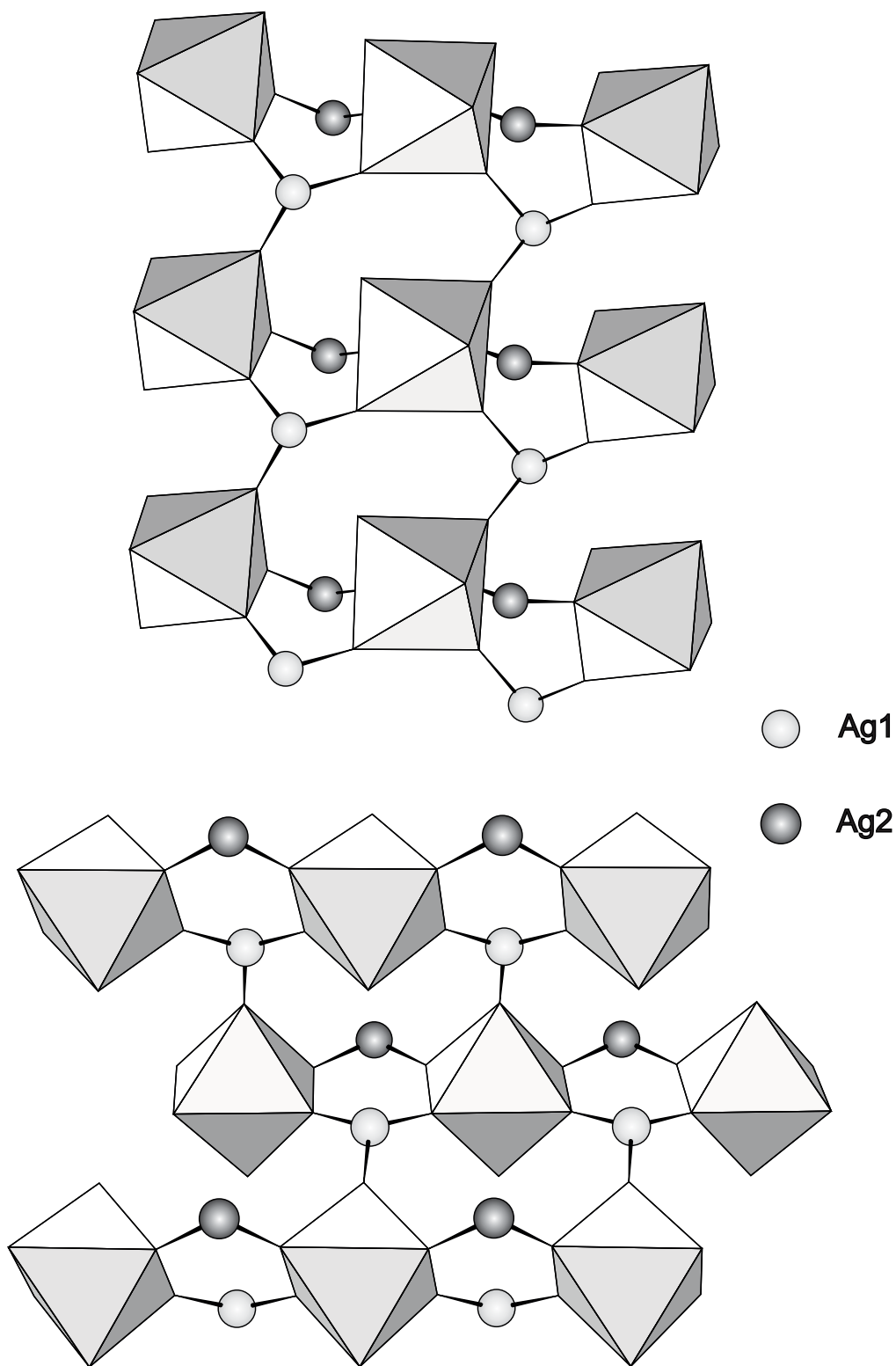


Abbildung 100: Vergleich der Verknüpfungen der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen in den beiden Verbindungen $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (oben) und $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}]\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (unten). Die Komplexe sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die Ag-Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

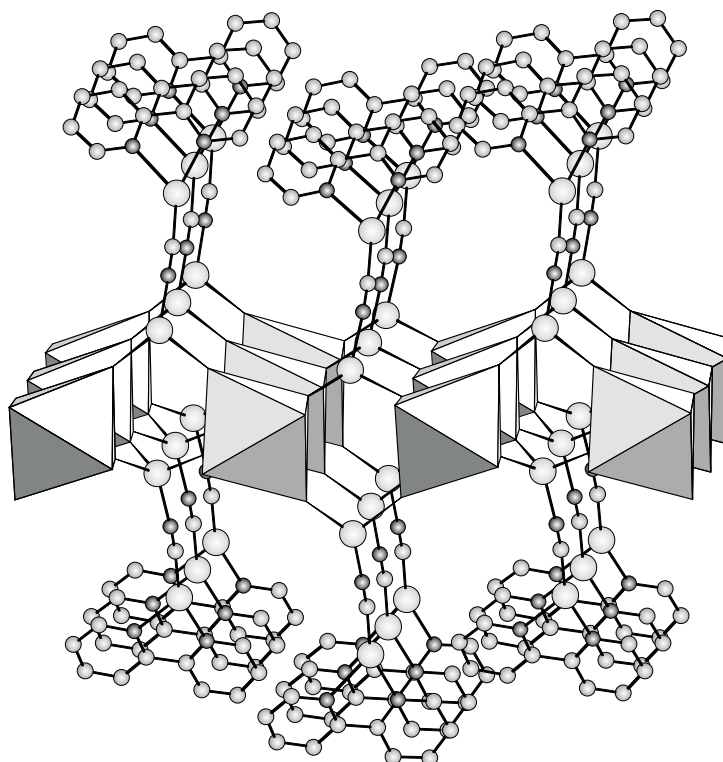


Abbildung 101: Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen in einem seitlichen Blick auf die Schicht. Zusätzlich sind die $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Einheiten dargestellt. Die Komplextelchen sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

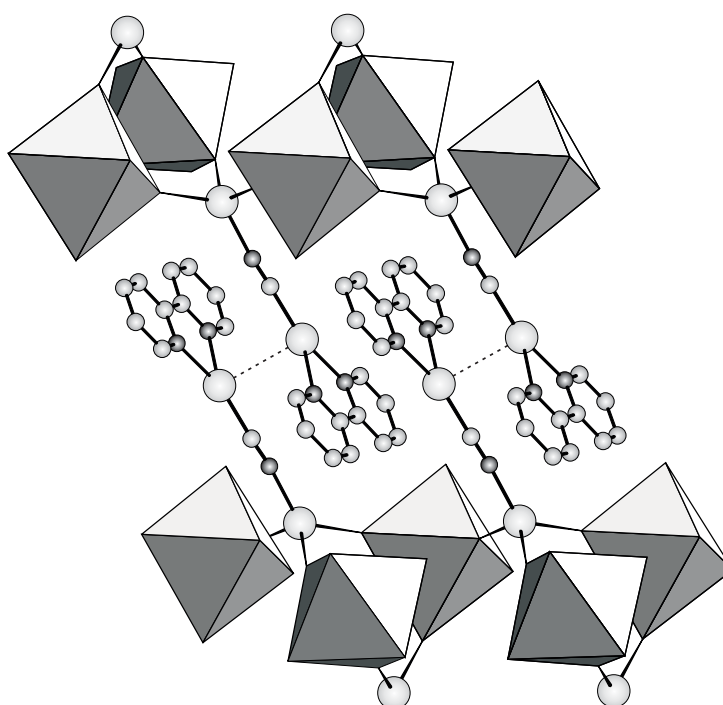


Abbildung 102: Darstellung der Verknüpfung der Schichten durch $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Wechselwirkungen. Die Komplextelchen sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

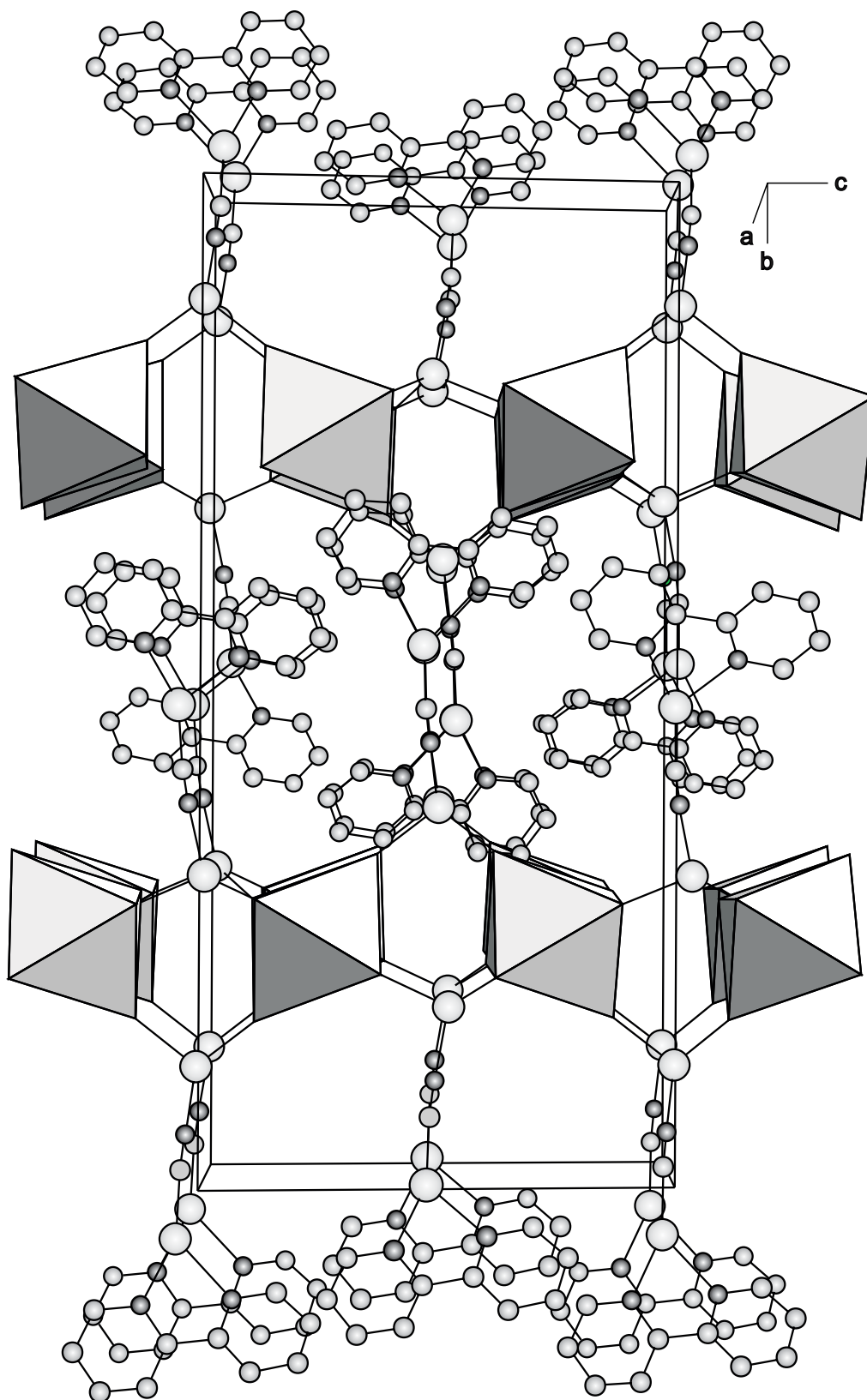


Abbildung 103: Die Elementarzelle von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2^\infty$. Die Komplexeinheiten sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

kungen sind bekannt unter dem Begriff der $d^{10} - d^{10}$ -Wechselwirkungen. Hierunter versteht man, daß Metallatome mit einer abgeschlossenen d^{10} -Konfiguration, wie Cu^+ , Au^+ , Ag^+ oder auch $\text{Pt}^{\pm 0}$ in der Lage sind, besonders kurze Metall–Metall-Abstände zu bilden. Um diese Abstände einzuordnen, müssen Vergleiche zu anderen Metall–Metall-Abständen herangezogen werden. Jedoch besteht z. B. bei Vergleichen mit den Abständen im Metall das Problem, daß dort die Koordinationszahl der Atome in den meisten Fällen deutlich größer ist als die der Metallkationen in den entsprechenden Komplexen. Am sinnvollsten sind die Vergleiche der entsprechenden Abstände mit denen in gasförmigen M_2 -Einheiten oder mit der Summe der Ionenradien zweier einwertiger Kationen. So beträgt die Summe der Ionenradien für Cu^+ 226 pm [159], der kürzeste bisher bestimmte Cu – Cu-Abstand wurde in $[\text{Cu}(\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})]_3$ mit 234,77 pm nur etwa 9 pm größer bestimmt [160]. Bei Ag – Ag-Abständen stimmt der bisher kürzeste bestimmte Abstand mit 265,4 pm in $[\text{Ag}(2\text{-C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{py}))]$ [161] [162] fast genau mit der Summe der Radien zweier Ag^+ -Kationen überein, die 266 pm beträgt [159]. Begünstigt werden kurze Metall–Metall-Abstände in vielen Fällen durch Liganden, die wegen ihrer besonderen Topologie die Metallatome derart überbrücken, daß sie diese wie mit einer Zange zusammengedrückt werden. Jedoch sind auch Komplexe bekannt, in denen kurze Metall-Metall-Abstände vorkommen, die aber nicht durch überbrückende Liganden begünstigt sind. Dieser Typ von Komplex liegt auch in der vorliegenden Struktur vor. In Abbildung 102 ist ein Ausschnitt aus der Struktur dargestellt, der diese Wechselwirkungen andeutet. Der Abstand $\text{Ag}_4 - \text{Ag}_4$ beträgt 315,3 pm. Dieser Wert ist im Vergleich zu dem kürzesten bisher bekannten Ag – Ag-Abstand für nicht durch Liganden überbrückte Komplexe, der in $[\text{Ag}(\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph})]_4$ mit 283,1 pm bestimmt worden ist [163], fast 30 pm länger. In der überwiegenden Mehrzahl von vergleichbaren Verbindungen werden aber Abstände im Bereich von 310 – 320 pm gefunden, so in $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ mit 315 pm [164], in $[\text{Ag}(2\text{-N}(\text{SiMe}_3)\text{-C}_5\text{H}_3\text{N-6Me})]_4$ mit 316,4 pm [165] oder in $\text{Ag}(\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]_2 \cdot \frac{2}{3} \text{py}$ mit 321,0 pm [166]. Werden diese Werte mit den ermittelten Abständen im elementaren Silber verglichen, die bei 289 pm liegen [167] oder werden zum Vergleich die Summe der Ionenradien herangezogen, die bei 266 pm liegen [159], so zeigt sich, daß der vorliegende Abstand mit 315,3 pm mehr als 25 pm größer ist. Es ist daher naheliegend bei diesem Ag – Ag-Abstand von einer schwachen Metall-Metall-Wechselwirkung auszugehen.

4 Die mehrdimensionalen Koordinationspolymere

Die zweidimensional verknüpften Verbindungen

Die in der Literatur bekannten zwei- und dreidimensionalen Koordinationspolymere stellen zahlenmäßig im Vergleich zu den eindimensionalen oder molekularen Verbindungen die größte Gruppe unter den Koordinationskomplexen dar. Trotz deren relativ großen Anzahl leiten sie sich, besonders bei den zweidimensionalen Verbindungen, von wenigen Grundgerüsten ab.

Zur Bildung zweidimensionaler Koordinationsverbindungen sollten Komplexe mit in einer Ebene angeordneten bifunktionalen Liganden bevorzugt sein. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-/3-}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ haben ideale Voraussetzungen zur Bildung schichtartiger Koordinationskomplexe. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [134] (Abb. 73c) zeigt eine der Möglichkeiten der Verknüpfung, die das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion herstellen kann. Das Ni- und das sechsfach koordinierte Cd-Atom sind kreuzweise über die Cyanidliganden des Tetracyanonickolates verknüpft. Es resultiert ein zweidimensionales Netzwerk aus Tetracyanonickolateinheiten, die über komplexierte Metallkationen verknüpft sind. Ähnliche Verbindungen sind nicht nur mit Cd^{2+} , sondern auch mit anderen Kationen möglich, wie $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [137], $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [138] oder $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [139] zeigen. Aber auch Verbindungen wie $[\text{Cd}(\text{mea})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ [140] oder $[\text{Cd}(\text{dma})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{p-tol}$ [141], in denen andere Liganden als NH_3 das Metallatom koordinieren, sind bekannt. Wie zu erkennen ist, liegen viele der oben genannten Substanzen als Solvate vor. Schon HOFMANN erkannte gegen Ende des letzten Jahrhunderts, daß bestimmte Metallsalze die Fähigkeit besitzen, kleine organische Moleküle aufzunehmen. So stellte er die Verbindung $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ dar [69], deren Struktur erst 1952 aufgeklärt wurde [142]. Diese ist vergleichbar mit der in Abbildung 73c dargestellten Cd-Verbindung. Die zweidimensionalen Komplexnetzwerke sind derart angeordnet, daß ein Gastmolekül zwischen den Schichten eingelagert werden kann. Dieses bildet keine Bindungen zu den umgebenen Atomen aus, wie die entsprechenden Abstände zeigen, die im Bereich überhalb von 360 pm liegen. Diese Verbindungsklasse wird zu Ehren HOFMANNs, der sie als erster beschrieben hatte, „Hofmann Clathrate“ genannt.

Eine den Tetracyanonickolat-Koordinationskomplexen verwandte Anordnung findet sich in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [133] (Abb. 73 b). Dort werden von den sechs Cyanoliganden des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anions vier in einer Ebene angeordnete Liganden zur Weiterkoordination benutzt. Diese Cyanidgruppen koordinieren jeweils ein $[\text{Ni}(\text{pn})_2]^{2+}$ -Kation, welches wiederum ein Hexacyanoferrat koordiniert. Es ergibt sich eine zweidimensionale Schichtstruktur, welche aus cyclischen $(-\text{Ni}-\text{NC}-\text{Fe}-\text{CN})_4$ -Tetrameren als kleinste Netzeinheiten aufgebaut ist. Ähnliche Netzstrukturen finden sich auch bei $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{X} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{BzO}^-, \text{N}_3^-$) [115]. Diese zweidimensionalen Netzwerke können auch als ein Ausschnitt aus der Struktur des Berliner Blau angesehen werden. Eine ähnliche Anordnung

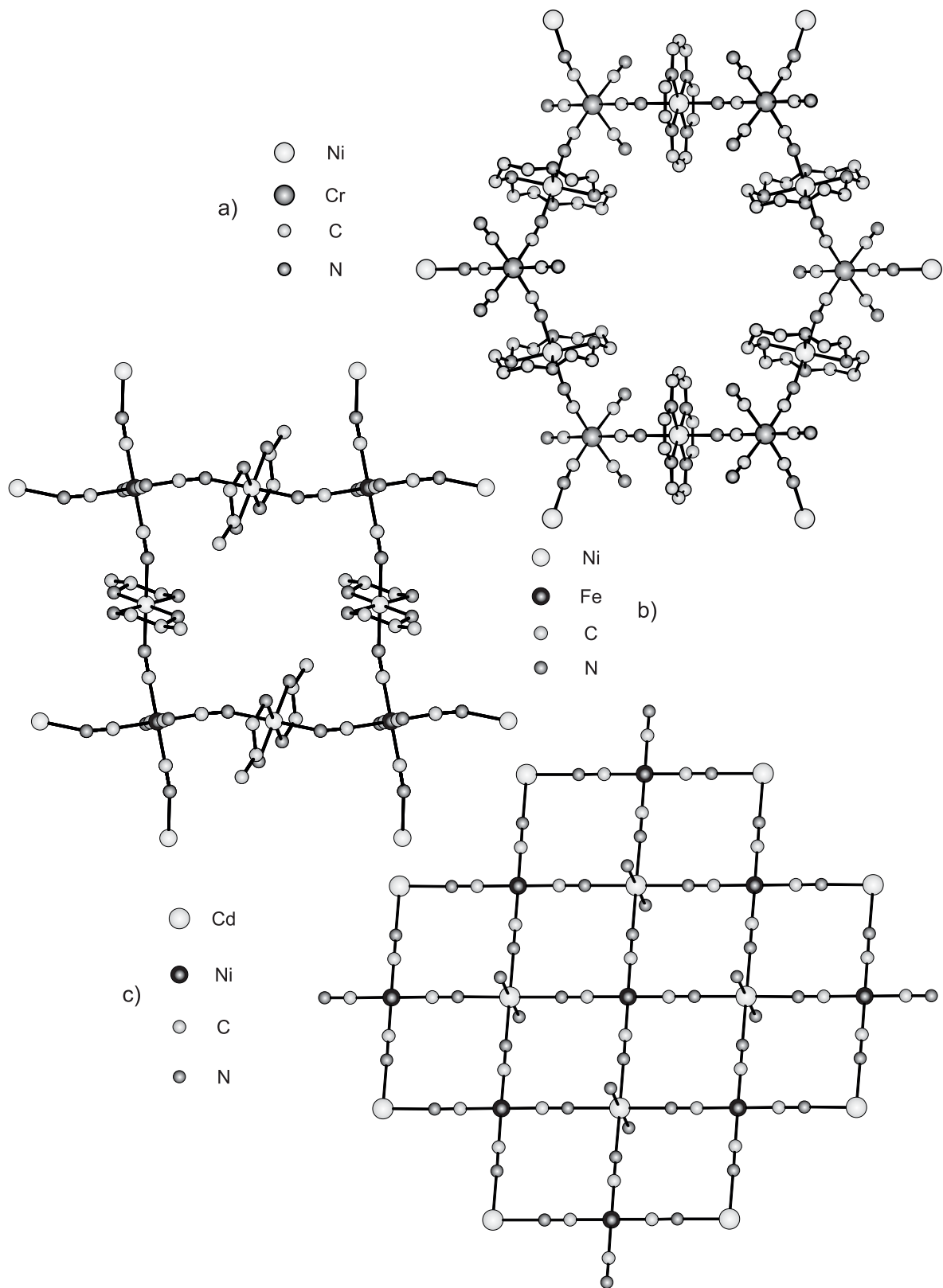


Abbildung 73: Übersicht einiger zweidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 1. a) $[\text{Ni}(\text{cyclam})_3]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ [132]; b) $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [133]; c) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [134].

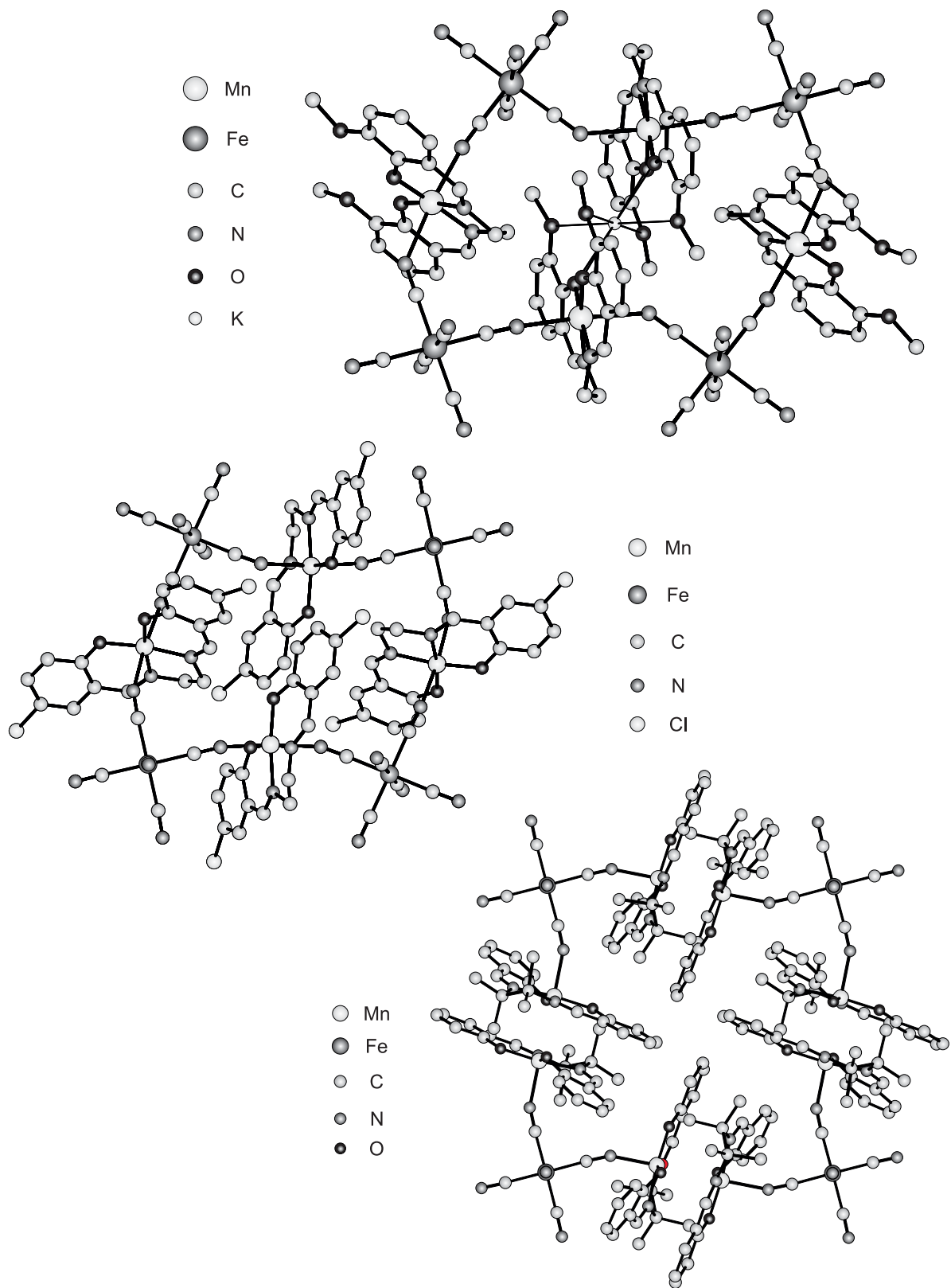


Abbildung 74: Übersicht einiger zweidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 2. d) $\text{K}[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [44]; e) $[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{5-Cl-salen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [135]; f) $[\text{Mn}(\text{saltmen})_4][\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [136].

zeigt auch die Struktur von $K_3[Fe(CN)_6] \cdot 2 Rh_2(O_2CMe)_4$ [46]. Dort werden $[Rh_2(O_2CMe)_4]$ -Einheiten von vier in einer Ebene liegenden Cyanidgruppen des $[Co(CN)_6]^{3-}$ -Anions zu einer der oben beschriebenen Verbindungen analogen Schichtstruktur verknüpft. Dieses Strukturprinzip findet sich auch bei fast allen Koordinationskomplexen, bei denen $[Mn(salen)^{2+}]$ - oder $[Fe(salen)^{2+}]$ -Verbindungen als kationische Bausteine zur Darstellung von Koordinationspolymeren eingesetzt werden. Verbindungen, wie $[NEt_4][Mn(5-Cl-salen)]_2[Fe(CN)_6]$ [135] (Abb. 74 e) oder $[NEt_4][Fe(salen)]_2[Fe(CN)_6]$ [45] sind ähnlich den Komplexen mit Aminsubstituierten Metallkationen als zweidimensionale Netzwerke aufgebaut. Nur verknüpfen jetzt die salen-substituierten Metallkationen die Cyanokomplexeinheiten. Andere Koordinationskomplexe dieser Art unterscheiden sich im jeweiligen Gegenion. Bei den Verbindungen $K[Fe(3-MeOsalen)]_2[Fe(CN)_6]$ [44] (Abb. 74 d) und $K[Mn(3-MeOsalen)]_2[Fe(CN)_6]$ [136] verbrückt das K-Atom je zwei in der tetrameren Einheit gegenüberliegende 3-MeOsalen-Liganden, so daß im Gegensatz zu den Verbindungen mit dem $[NEt_4]^+$ -Kation das Gegenion beim Aufbau der mehrdimensionalen Netzwerke teilnimmt. Eine ähnliche Struktur zeigt die Verbindung $[Mn(saltmen)]_4[Fe(CN)_6]ClO_4 \cdot H_2O$ [136] (Abb. 74 f), wo anstatt eines $[Mn(salen)]^{2+}$ -Kations ein dimeres $[Mn_2(saltmen)_2]^{2+}$ -Kation die Hexacyanoferrateinheiten zu einer zweidimensionalen Struktur verknüpft.

Eine eigenständige, mit den bisher beschriebenen Verknüpfungsschemata nicht vergleichbare zweidimensionale Struktur, bildet die Verbindung $[Ni(cyclam)]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 20 H_2O$ [132] (Abb. 73 a). Hier werden die Schichten aus $[Fe(CN)_6]$ -Einheiten gebildet, die von jeweils drei $[Ni(cyclam)]$ -Gruppen in einer facialen Anordnung umgeben sind. Diese verbrücken jeweils zwei Hexacyanochromateinheiten in trans-Stellung. Es ergeben sich somit zwölkernige hexagonartige Grundeinheiten, die mit benachbarten Einheiten eine honigwabenartige, zweidimensionale Schichtstruktur ergeben.

Die dreidimensional verknüpften Verbindungen

Zur Bildung dreidimensionaler Koordinationspolymere sollten Komplexe bevorzugt sein, deren Liganden sich in alle drei Raumrichtungen ausdehnen. Die beiden Komplexeinheiten, die diese Bedingung in idealer Weise erfüllen, sind die beiden Hexacyanoferrate $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Mit Einschränkungen kann auch das Nitroprussidanion $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ zu dieser Gruppe hinzugenommen werden. Aber auch mit Komplexen, die keine dreidimensionale Ausdehnung der Liganden vorweisen können, sind dreidimensional aufgebaute Koordinationspolymere möglich. Wenn der Komplex die Verknüpfung in die dritte Raumrichtung nicht herstellen kann, muß das entsprechende Metallkation diese bilden. Wenn dieses durch seine komplexierenden Liganden nicht die erforderliche maximale Koordinationszahl erhält, bleiben noch Koordinationsstellen frei, die zur Verknüpfung mit neuen Komplexanionen benutzt werden können, was in den meisten Fällen zur Ausbildung dreidimensionaler Struktureinheiten führt. Als Beispiel für die Änderung der Dimensionalität einer Verbindung in Abhängigkeit von der Anzahl der

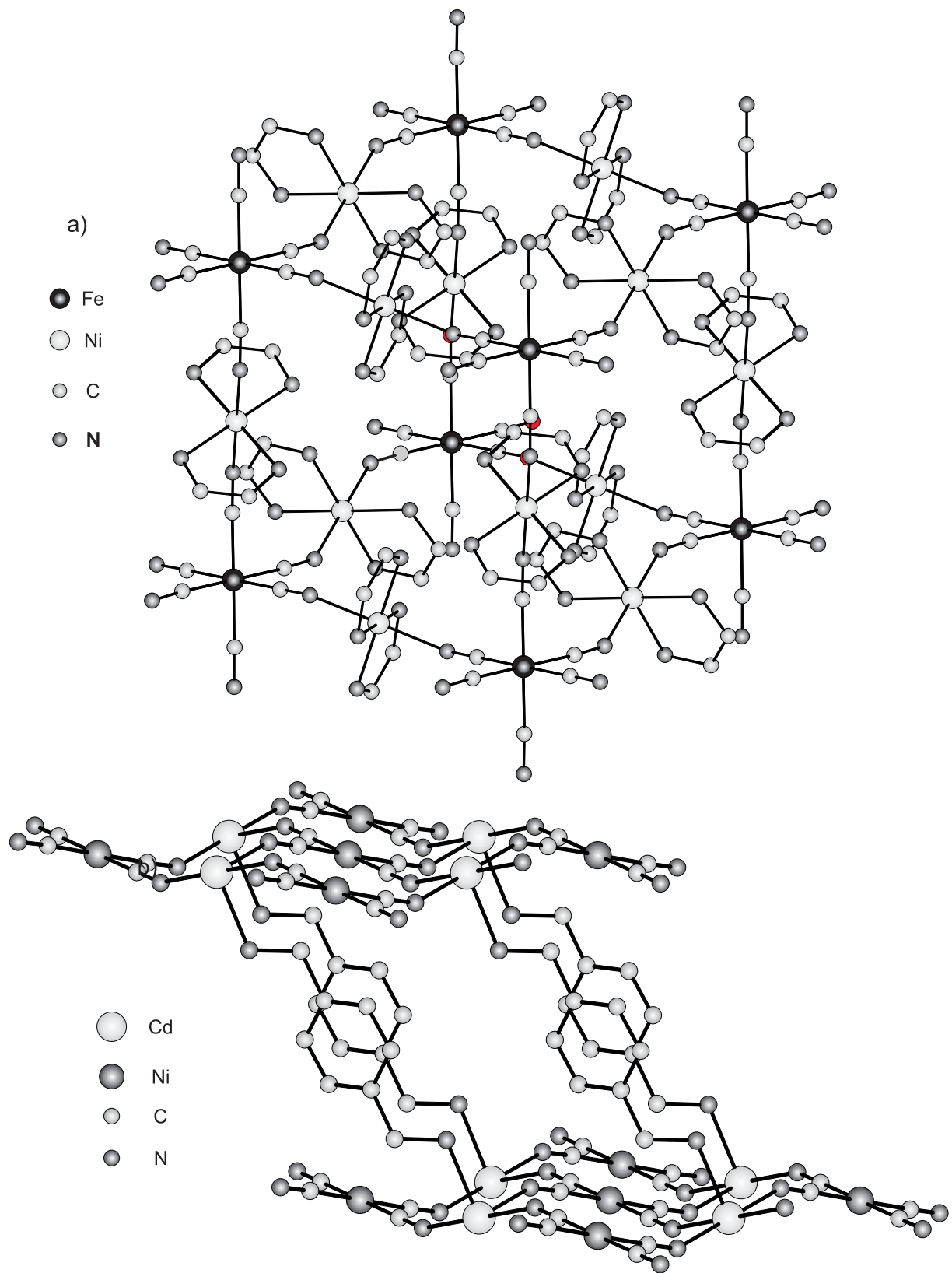


Abbildung 75: Übersicht einiger dreidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 1. a) $[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$ [143]; b) $[\text{Cd}(\text{xyldiam})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{tol}$ [144].

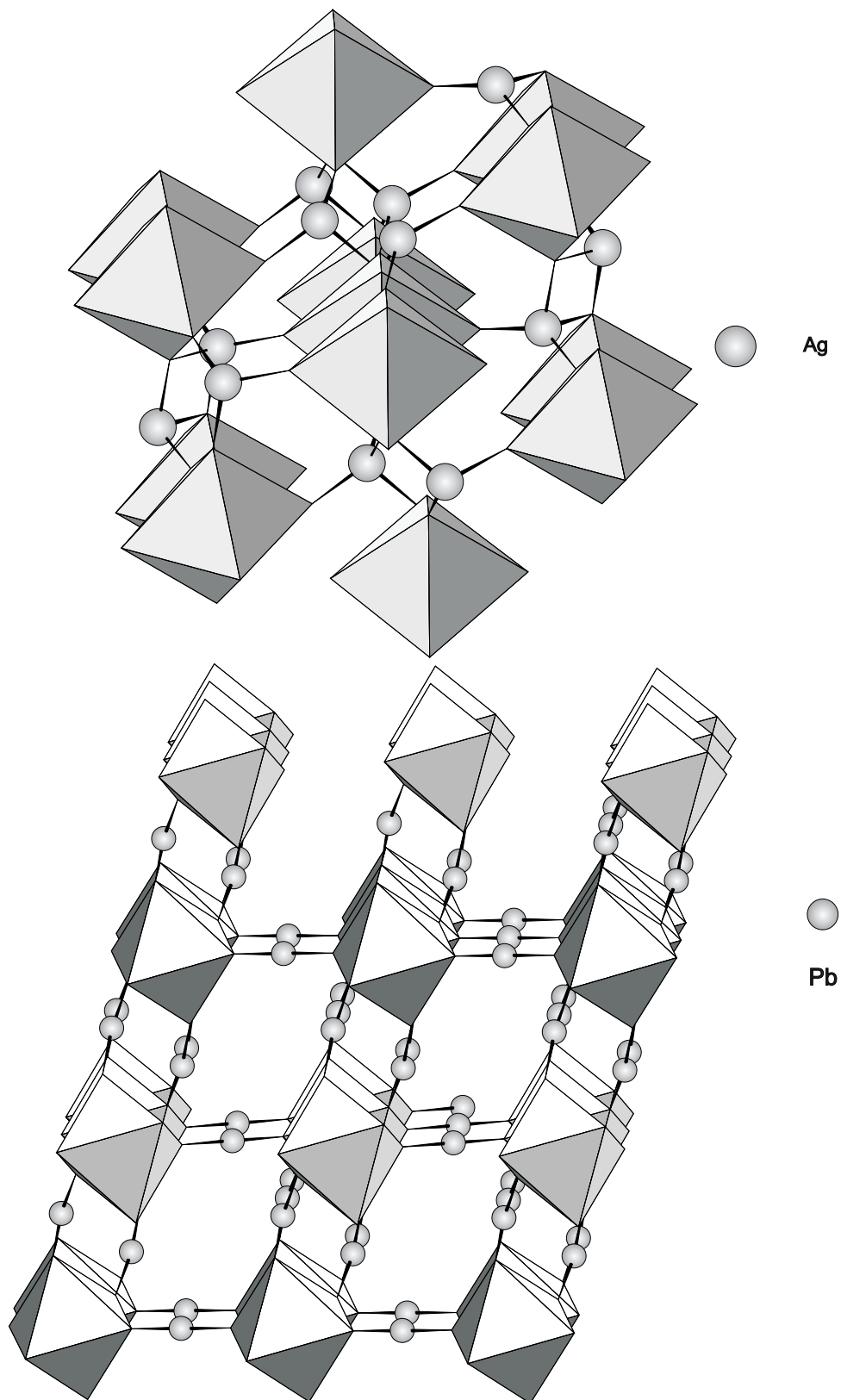


Abbildung 76: Übersicht einiger dreidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 2. Die jeweiligen Cyanometallate wurden zur besseren Übersicht in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. c) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [40]; d) $[\text{Me}_3\text{Sn}][\text{Co}(\text{CN})_6]$ [145].

komplexierenden Liganden um das Metallkation können die Strukturen von $[\text{Zn}(\text{en})_n][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ($n = 3, 2, 1$) dienen. $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ist ionisch aufgebaut [25], da dort durch die drei Ethylendiaminliganden das Zink seine maximale Koordinationszahl von sechs erreicht hat und somit zur Weiterkoordination nicht zur Verfügung stehen kann. Bei $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [97] sind durch die beiden Ethylendiaminliganden vier Koordinationsstellen des Zn blockiert, so daß zwei zur Weiterkoordination zur Verfügung stehen. Diese bilden mit dem Komplexanion eine Kettenstruktur. In der Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [99] werden durch einen Ethylendiaminliganden nur noch zwei Koordinationsstellen blockiert. Zwei der restlichen Liganden können analog zur $[\text{Zn}(\text{en})_2]$ -Verbindung eine kettenartige Verknüpfung bilden. Jedoch sind die beiden übrigbleibenden Koordinationsstellen in der Lage, neue $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anionen unter Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur zu koordinieren.

Diese Art von Verbindungen können ebenfalls kleine Gastmoleküle in den Hohlräumen der dreidimensionalen Gerüststruktur einlagern, wie ein Vergleich der Verbindungen $[\text{Cd}(\text{en})][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [146], $[\text{Cd}(\text{en})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [147] und $[\text{Cd}(\text{en})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ [148] zeigt. Aus diesem Grund wird diese Klasse von Verbindungen mit dem Ethylendiaminligand unter den Namen „Hoffmann en-Typ Clathrate“ geführt.

Bei dreidimensionalen Koordinationskomplexen mit Hexacyanoferraten als Komplexbausteinen liegt erwartungsgemäß eine Struktur ähnlich denen der Berlinerblau-Verbindungen als Bauprinzip nahe. Dieses wird in der Verbindung $[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$ [143] realisiert (Abbildung 75a). Das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Anion koordiniert über alle sechs Cyanoliganden jeweils sechs $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ -Kationen, welche wiederum neue Hexacyanoferratbausteine koordinieren. Es resultiert eine dreidimensionale Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Einheiten, die sich auf den Ecken eines Würfels befinden durch die $[\text{Ni}(\text{en})_2]$ -Gruppen, welche die Kanten des Würfels darstellen. Kernbaueinheit dieser Verbindung stellt eine kubische $\text{Fe}_8\text{Ni}_{12}$ -Baueinheit dar. Diese leitet sich von der in $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 73b) gefundenen Baueinheit ab, daß die dort vorliegende zweidimensionale Grundeinheit in die dritte Dimension ausgedehnt ist. Eine ebenfalls dreidimensionale Anordnung findet sich in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{tren})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [149].

Wie schon erwähnt kann auch das $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion dreidimensionale Koordinationspolymere bilden. Ein weiteres Beispiel stellt die Verbindung $[\text{Cd}(\text{xyldiam})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{tol}$ [144] dar (Abbildung 75b), deren Struktur Verwandtschaft zu den zweidimensionalen Schichtstrukturen der „Hoffmann Clathrate“ zeigt. Die Aminliganden der komplexierten Kationen werden durch α, ω -Diaminoalkane oder andere Diamine substituiert. Durch ihre ambidentaten Eigenschaften können sie zwei benachbarte Schichten unter Bildung dreidimensionaler Strukturen verknüpfen. In diese Netzwerke lassen sich ebenfalls wie bei den zweidimensionalen „Hoffmann Clathraten“ Gastmoleküle einlagern. Durch Variation der Diaminliganden sind auf diese Weise eine sehr große Zahl von dreidimensionalen Clathratverbindungen hergestellt worden.

Eine Gruppe von dreidimensionalen Koordinationspolymeren zeichnet sich dadurch aus, daß

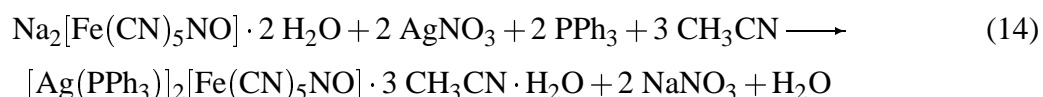
die Gegenionen der verschiedenen Komplexe vom Typ $[R_3M]^+$ ($M = Sn, Pb$) sind. Bei diesen Verbindungen handelt es sich durchweg um komplizierte dreidimensional verknüpfte Polymere. In Abbildung 76d ist als Beispiel die Verbindung $[Me_3Sn]_3[Co(CN)_6]$ [145] dargestellt. Hier werden alle sechs Cyanoliganden des $[Co(CN)_6]$ -Teilchens über $[Me_3Pb]$ -Einheiten zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft. In der Verbindung $[Ph_3Sn]_3[Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot CH_3CN$ [46] wird eine der dreidimensionalen Verknüpfung der Komplexeinheiten in der Struktur von $[Ni(en)_3]_3[Fe(CN)_6](PF_6)_2$ [143] ähnliche Anordnung beobachtet. Ein weiteres dreidimensionales Koordinationspolymer mit $[R_3Sn]^+$ -Kationen stellt die Struktur von $[(n-C_4H_9)Sn]_3[M(CN)_6]$ ($M = Fe, Co$) [42] dar. Es sind aber mit derselben Gruppe von Kationen auch Verbindungen mit anderen Komplexbausteinen bekannt. So stellt die Struktur von $[Me_3Sn]_4[M(CN)_8]$ ($M = Mo, W$) [43] ebenfalls ein dreidimensionales Netzwerk dar. In ihr sind die Komplexeinheiten über $[Me_3Sn]$ -Brücken an je acht andere Komplexeinheiten gebunden, die die Ecken einer raumzentrierten tetragonalen Elementarzelle bilden. Einer der seltenen Koordinationspolymere mit dem $[Cu(CN)_4]^{3-}$ -Anion stellt die Verbindung $[But_4N][Et_3Sn]_2[Cu(CN)_4]$ [150] dar. Sie ist aus zwei nichtlinearen $(-Cu-CN-Sn-NC-)_n$ -Ketten zusammengesetzt, die sich am tetraedrisch koordinierten Cu-Atom kreuzen und somit eine dreidimensionale negativ geladene $[Et_3Sn]_2[Cu(CN)_4]^-$ -Einheit ergeben. In den Hohlräumen befinden sich die $[But_4N]^+$ -Kationen. Weitere Beispiele für dreidimensionale Koordinationspolymere stellen die drei Verbindungen $Ag_3(NH_3)_2[M(CN)_6]$ ($M = Fe, Co$) [40] (Abbildung 76c) und $Ag_4(NH_3)_5[Mo(CN)_8] \cdot 1,5 H_2O$ [41] dar.

4.1 Die Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit AgNO_3 und PPh_3 dargestellt werden.

4.1.1 Darstellung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zur Synthese wurden $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 und PPh_3 gemäß Gleichung 14 umgesetzt.



Es wurden 200 mg (0,66 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml H_2O gelöst und in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig eine Lösung von 224 mg (1,32 mmol) AgNO_3 und 347 mg (1,32 mmol) PPh_3 in 20 ml CH_3CN geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen und ruhig stehengelassen, um eine unkontrollierte Durchmischung zu vermeiden. Nach etwa einer Woche waren an der Phasengrenze tiefbraune, quaderförmige Kristalle von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu beobachten. Im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen, die auf analoge Weise synthetisiert worden sind, waren bei dieser Reaktion nahezu keine Nebenprodukte zu beobachten.

4.1.2 Strukturbestimmung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bedingt durch die Darstellungsmethode konnte, wie auch bei den anderen ähnlich synthetisierten Verbindungen, darauf verzichtet werden, besondere Vorsichtsmaßnahmen in bezug auf Luft- oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Kristalle zu berücksichtigen. Eine etwaige Zersetzung außerhalb der Mutterlauge unter Abgabe von eingeschlossenem Lösungsmittel konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, so daß die Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert wurden.

Weissenbergaufnahmen dienten zur Feststellung der Qualität der jeweiligen Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen $0,12 \text{ mm} \times 0,20 \text{ mm} \times 0,20 \text{ mm}$. Filmaufnahmen zeigten keine höhere Symmetrie als $\bar{1}$. Es waren keine systematischen Auslöschungen zu beobachten. Von den beiden möglichen Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ bestätigte sich letztere im Verlauf der Strukturverfeinerung. Ein Lösungsansatz konnte mit Hilfe der Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS 86 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Dieser Lösungsansatz wurde anschließend über Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit Hilfe des Programmes SHELXL 93

nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm HABITUS durchgeführt. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerungsrechnung einbezogen. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C – H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie rechnerisch in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr jeweiliger isotroper Temperaturfaktor wurde als das 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt. Die Wasserstoffatome der Lösungsmittelmoleküle blieben unberücksichtigt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 42 zu entnehmen.

Tabelle 42: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2^+ \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{Ag}_2\text{FeN}_9\text{O}_2\text{P}_2$
Gitterkonstanten	$a = 1301,3(1) \text{ pm}$ $\alpha = 111,53(1)^\circ$ $b = 2014,3(2) \text{ pm}$ $\beta = 106,08(1)^\circ$ $c = 2062,3(2) \text{ pm}$ $\gamma = 94,76(1)^\circ$
Zellvolumen	$4726,7(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1,399 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4,8^\circ \leq 2\theta \leq 52,0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	34797
davon systematisch ausgelöscht	0
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	17216; 3,62%
Zahl der verfeinerten Parameter	1050
Verhältnis Reflexe : Parameter	16,4
Absorptionskoeffizient	$\mu = 12,3 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 9,90\%$ $R(F) = 7,29\%$ für alle Reflexe $R(F) = 4,00\%$ für 11347 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1,08 / -0,54

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,049 \times P)^2 + 0 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 43: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – N12	234,7(4)	Fe1 – C14	192,1(5)	C24 – N24	113,6(7)
Ag1 – N13	226,7(4)	Fe1 – C15	193,5(6)	C25 – N25	113,9(7)
Ag1 – N21	234,3(5)	Fe1 – N1A	173,9(5)	N2A – O2A	111,8(7)
Ag1 – P1	240,8(1)	C11 – N11	114,7(6)	A1C1 – A1C2	144(2)
Ag2 – N11	229,8(4)	C12 – N12	113,6(6)	A1C2 – A1N1	113,8(9)
Ag2 – N24	222,9(4)	C13 – N13	113,4(6)	A2C1 – A2C2	145(2)
Ag2 – A1N1	271,5(8)	C14 – N14	113,0(7)	A2C2 – A2N1	113(2)
Ag2 – P2	239,0(1)	C15 – N15	114,6(6)	A3N1 – A3C2	105(5)
Ag3 – N14	232,4(5)	N1A – O1A	113,6(7)	A3C2 – A3C1	125(4)
Ag3 – N15	226,1(5)	Fe2 – C21	195,0(5)	Ag2 – A1N1	272(1)
Ag3 – N22	233,4(4)	Fe2 – C22	194,1(4)	Ag2 – A1C2	328(1)
Ag3 – P3	241,3(1)	Fe2 – C23	194,6(5)	Ag4 – O1WA	251(2)
Ag4 – N23	224,7(4)	Fe2 – C24	194,1(5)	Ag4 – O1WB	349(3)
Ag4 – N25	227,4(4)	Fe2 – C25	195,5(6)	P – C (Phenylringe)	
Ag4 – P4	239,4(1)	Fe2 – N2A	168,0(5)	181,5(6) pm – 183,8(5) pm	
Fe1 – C11	193,5(4)	C21 – N21	113,9(6)	C – C (Phenylringe)	
Fe1 – C12	194,0(5)	C22 – N22	114,7(6)	134(2) pm – 140,0(8) pm	
Fe1 – C13	195,1(4)	C23 – N23	113,6(6)		

Tabelle 44: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Ag1 – N12	116,3(2)	C15 – Fe1 – N1A	177,7(3)	C22 – Fe2 – C25	89,9(2)
P1 – Ag1 – N13	124,4(2)	C11 – Fe1 – C15	87,1(2)	C23 – Fe2 – C25	87,1(3)
P1 – Ag1 – N21	117,4(2)	C12 – Fe1 – C15	86,9(3)	C21 – Fe2 – C25	170,4(3)
N12 – Ag1 – N13	100,5(2)	C13 – Fe1 – C15	86,4(2)	C22 – Fe2 – C23	174,5(3)
N12 – Ag1 – N21	89,9(2)	C14 – Fe1 – C15	85,0(3)	Fe2 – C21 – N21	176,5(5)
N13 – Ag1 – N21	102,0(2)	C11 – Fe1 – C12	90,7(2)	Fe2 – C22 – N22	175,1(6)
P2 – Ag2 – N11	117,6(2)	C13 – Fe1 – C14	89,9(2)	Fe2 – C23 – N23	175,0(5)
P2 – Ag2 – N24	140,7(2)	C12 – Fe1 – C13	89,6(2)	Fe2 – C24 – N24	177,7(5)
N11 – Ag2 – N24	98,7(2)	C11 – Fe1 – C14	88,9(2)	Fe2 – C25 – N25	178,7(5)
A1N1 – Ag2 – A1C2	19,1(2)	C11 – Fe1 – C13	173,5(3)	Fe2 – N2A – O2A	176,7(8)
A1N1 – Ag2 – N24	83,8(3)	C12 – Fe1 – C14	171,9(3)	Ag1 – N12 – C12	164,8(5)
A1N1 – Ag2 – N11	89,0(3)	Fe1 – C11 – N11	177,8(5)	Ag1 – N13 – C13	171,5(5)
A1N1 – Ag2 – P2	110,0(2)	Fe1 – C12 – N12	177,0(5)	Ag1 – N21 – C21	155,1(5)
P3 – Ag3 – N14	94,1(2)	Fe1 – C13 – N13	179,6(5)	Ag2 – N11 – C11	173,1(5)
P3 – Ag3 – N15	94,5(2)	Fe1 – C14 – N14	178,5(6)	Ag2 – N24 – C24	161,3(5)
P3 – Ag3 – N22	103,4(2)	Fe1 – C15 – N15	178,2(5)	Ag3 – N14 – C14	171,3(6)
N14 – Ag3 – N15	102,1(2)	Fe1 – N1A – O1A	176,8(7)	Ag3 – N15 – C15	167,3(4)
N14 – Ag3 – N22	135,6(2)	C21 – Fe2 – N2A	93,2(3)	Ag3 – N22 – C22	177,3(5)
N15 – Ag3 – N22	115,9(2)	C22 – Fe2 – N2A	92,4(3)	Ag4 – N23 – C23	172,8(5)
P4 – Ag4 – N23	122,5(2)	C24 – Fe2 – N2A	177,3(3)	Ag4 – N25 – C25	164,0(6)
P4 – Ag4 – N25	114,8(2)	C23 – Fe2 – N2A	92,6(3)	Ag – P – C (Phenylringe)	
N23 – Ag4 – N25	106,4(2)	C25 – Fe2 – N2A	96,3(3)	110,5(2)° – 120,2(2)°	
O1WA – Ag4 – N23	91,5(4)	C21 – Fe2 – C24	84,6(2)	P – C – C (Phenylringe)	
O1WA – Ag4 – N25	97,0(3)	C22 – Fe2 – C24	89,1(2)	116,8(5)° – 124,7(4)°	
C11 – Fe1 – N1A	92,5(3)	C23 – Fe2 – C24	86,0(2)	C – P – C (Phenylringe)	
C12 – Fe1 – N1A	95,5(3)	C25 – Fe2 – C24	85,9(3)	102,7(3)° – 105,6(3)°	
C13 – Fe1 – N1A	93,9(3)	C21 – Fe2 – C22	88,3(2)	C – C – C (Phenylringe)	
C14 – Fe1 – N1A	92,7(3)	C21 – Fe2 – C23	93,9(2)	117,7(5)° – 122,2(7)°	

4.1.3 Diskussion der Struktur von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

In $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen jeweils über $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Moleküle zu einer zweidimensional-unendlichen Anordnung verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten vor. Die vier in der asymmetrischen Einheit vorliegenden $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragmente lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Ag1 bildet ebenso wie Ag3 je drei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N12, N13 und N21 bzw. N14, N15 und N22 aus. Zusätzlich ist an jedes Ag-Atom noch ein P-Atom einer PPh_3 -Gruppe gebunden. Es resultieren jeweils tetraedrische Koordinationen um Ag1 und Ag3. Die Ag–N-Abstände betragen für Ag1 226,7, 234,3 und 234,7 pm, für Ag3 sind sie zu 226,1, 232,4 und 233,1 pm bestimmt worden. An jedem Ag-Atom sind je zwei längere und ein kürzerer Abstand zu finden. Die längeren Abstände sind vergleichbar mit denen, die in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6 (232,1 – 236,7 pm)) oder $[\{\text{tpdp}\}\{\text{Ag}(\text{py})_3\}_2][\text{ClO}_4]_2$ [88] (233,8 – 240,3 pm) gefunden worden sind. Die kürzeren Abstände sind vergleichbar mit denen, die in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) mit 227,3 pm, oder in $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) mit 218 – 229,4 pm bestimmt worden sind. Die Ag–P-Abstände liegen bei beiden Atomen mit 240,8 und 241,3 pm dicht zusammen und sind vergleichbar mit den Werten von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5). Sie sind aber merklich kleiner als die Werte, die für andere Triphenylphosphanverbindungen wie *cis*- $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.4) oder $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.2) aufgeführt sind.

Ag2 und Ag4 sind im Gegensatz zu den anderen beiden Ag-Atomen jeweils verzerrt trigonal koordiniert. Ag2 bildet zwei kovalente Bindungen zu N11 und N24. Zusätzlich wird eine Bindung zu einem P-Atom einer PPh_3 -Gruppe ausgebildet. Das Molekülfragment ist in Abbildung 79 dargestellt. Die Ag–N-Abstände betragen 222,9 und 229,8 pm. Sie liegen damit in dem Bereich, der auch bei $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5) gefunden wird, wobei aber der zweite Wert schon nahe an den Werten liegt, die für die tetraedrisch koordinierten Atome Ag3 und Ag1 gefunden werden. Der Ag–P-Abstand ist bei beiden Atomen mit 239,0 pm für Ag2 und 239,4 pm für Ag4 fast gleich groß bestimmt worden. Zusätzlich ist ein Acetonitrilmolekül über sein N-Atom im Abstand von 271,5 pm an Ag2 koordiniert. Der Wert ist vergleichbar mit dem, der in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) für das dortige Acetonitrilmolekül bestimmt worden ist. Ag4 ist ebenfalls trigonal koordiniert. Es bildet wie Ag2 je zwei kovalente Bindungen zu N23 und N25. Zusätzlich wird eine Bindung zu einem P-Atom einer PPh_3 -Gruppe ausgebildet. Die Ag–N-Abstände betragen 224,7 und 227,4 pm. Ihre Werte sind vergleichbar mit dem Längeren der beiden Ag–N-Abstände, die für Ag2 bestimmt worden sind. Der Ag–P-Abstand ist mit 239,4 pm mit dem der anderen drei Ag-Atome vergleichbar. Bei den äquivalenten Temperaturfaktoren der Ag-Atome zeigen sich kleine, aber signifikante und auch die jeweilige Umgebung der Atome widerspiegelnde Unterschiede. Die Atome Ag1 und Ag3 haben mit 3,45 und 3,77 [10^4pm^2] im Vergleich zu denen von Ag2 und Ag4 mit 3,88

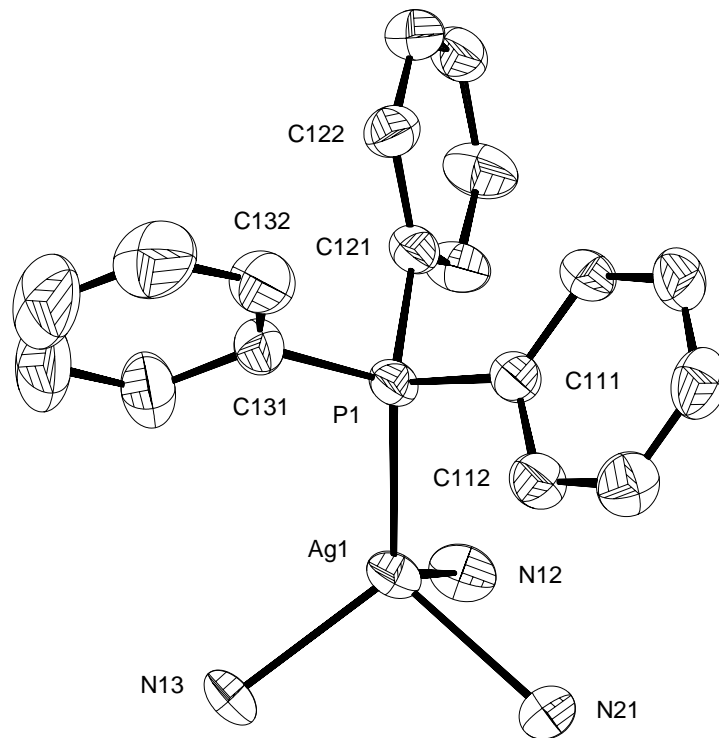


Abbildung 77: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment mit Ag1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

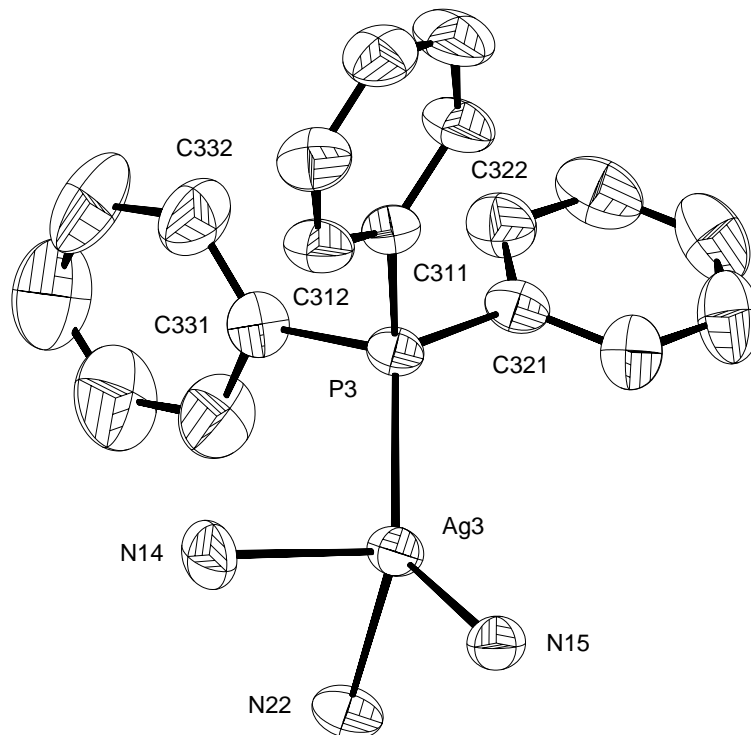


Abbildung 78: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment mit Ag3 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

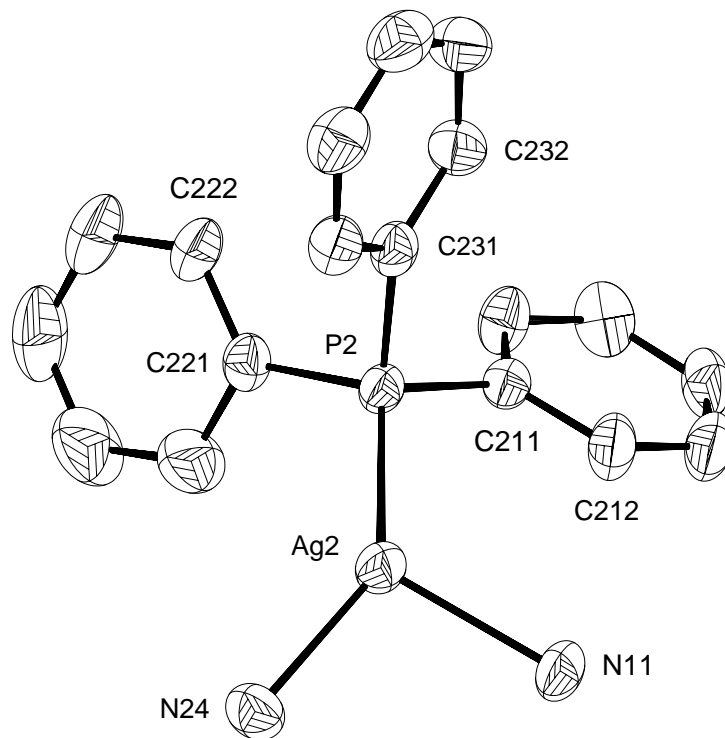


Abbildung 79: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment mit Ag2 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

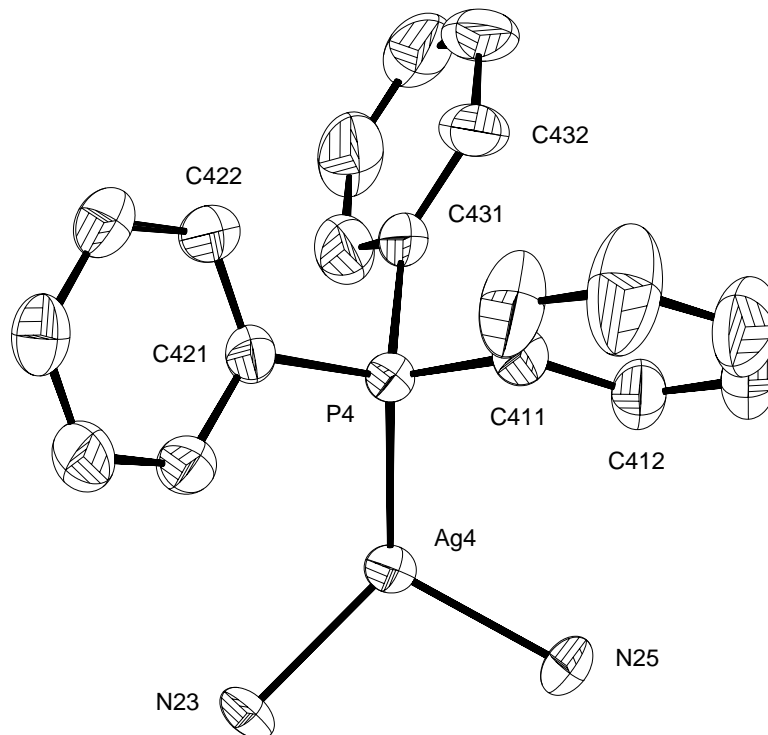


Abbildung 80: Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülfragment mit Ag4 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

und $4,47 [10^4 \text{pm}^2]$, leicht bis deutlich kleinere Temperaturfaktoren, wobei die von Ag3 und Ag2 annähernd gleich groß sind. Der von Ag4 ist aber deutlich der Größte unter den vier Ag-Atomen.

Fe1 und Fe2 sind beide oktaedrisch von jeweils fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben (Abbildung 81). Der Abstand Fe–N beträgt 168,0 pm für Fe2 und 173,9 pm für Fe1. Besonders der Wert für Fe2, aber auch der für Fe1, ist deutlich länger als in den meisten Alkali- und Erdalkalinitroprussiaten, wie sie in $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ [89], $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [119] oder $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [120] mit Werten von 164 – 165,5 pm gefunden werden. Es sind aber auch einige Verbindungen wie $\text{Tl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ [121] mit Abständen von 167(5) pm, oder $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [122] mit entsprechenden Werten von 171 pm bekannt, die vergleichbar große Fe–N-Abstände vorweisen. Der für Fe2 ist der größte in dieser Arbeit für eine solche Bindungslänge bestimmte Wert. Alle anderen Abstände liegen in einem Bereich um 165 pm. Die bestimmten Werte für die N–O-Abstände unterscheiden sich mit 111,8 pm für Fe2 und 113,6 pm für Fe1 um etwa 2 pm. Der größere der beiden ist vergleichbar mit dem in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]^1_\infty \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) oder in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.3). Er liegt in der NO-Gruppe, die auch den langen Fe–N-Abstand zeigt. Der für Fe2 ist demgegenüber im Vergleich zu den in dieser Arbeit bestimmten Abständen, die alle im Bereich von 113,0 – 113,8 pm liegen, merklich kleiner. Die Fe–C-Abstände sind mit 192,1 – 195,1 pm für Fe1 und 194,1 – 195,5 pm für Fe2 bestimmt worden. Die durchschnittlichen Abstände differieren zwischen Fe1 mit 193,6 pm und Fe2 mit 194,6 pm um 1 pm. Sie sind beide vergleichbar

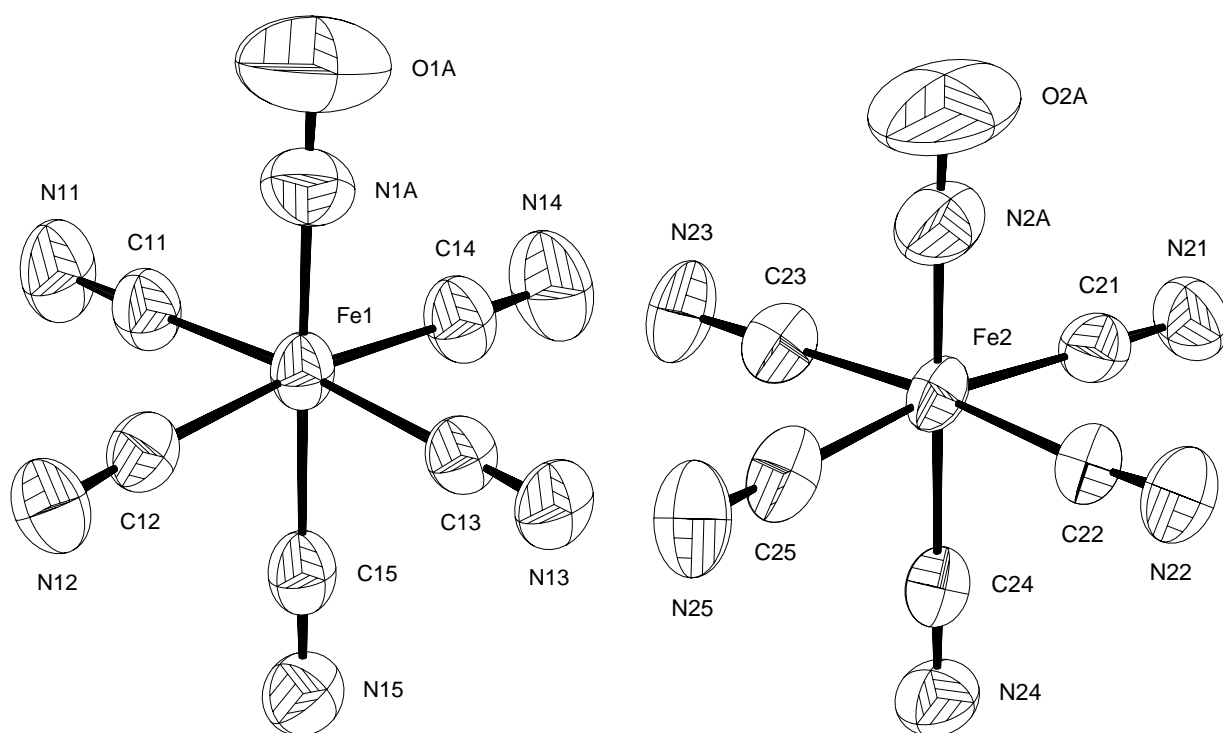


Abbildung 81: Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekülfragmente mit Fe1 (links) und Fe2 (rechts) als Zentralatome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

mit Verbindungen wie $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (192,9 – 193,4 pm) [126]. Die C – N-Abstände beider Komplexeinheiten bewegen sich mit 113,0 – 114,7 pm für Fe1 und 113,6 – 114,7 pm für Fe2 ohne größere Unterschiede in dem Rahmen, der auch für ähnliche Verbindungen bestimmt worden ist.

Die Winkel im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen zeigen die typische Abstufung, die für diese Verbindungen beobachtet wird. Durch den Trans-Effekt der Fe – N-Bindung ist das Fe-Atom aus der Ebene der vier zur NO-Gruppe jeweils cis-ständigen Cyanidliganden in Richtung des Stickstoffes verschoben. Diese Abweichung beträgt für beide $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder 12,3 pm. Vergleicht man hiermit die Werte der anderen Nitroprussidverbindungen dieser Arbeit wie die in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (21 pm), $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (13 pm), $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (17 pm), $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (16 pm) und $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (15 pm), so ist zu erkennen, daß die ionische Verbindung mit 21 pm die größte Auslenkung vorzuweisen hat. Diese reduziert sich in dem Maße, in dem die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküle zu mehrdimensionalen Strukturen zunimmt.

Die beiden $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten sind über $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Gruppen zu einer zweidimensional-unendlichen Struktur verknüpft. Diese Verknüpfung soll im folgenden ausgehend von einer Untereinheit sukzessive entwickelt werden. Als kleinste Baueinheit kann man ein Dimer, entstanden durch die Verknüpfung zweier $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten, betrachten. Abbildung 82 zeigt die Verknüpfung der beiden Einheiten durch Ag1 und Ag3. Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder um Fe1 koordiniert über den Cyanidliganden CN15 das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag3 als Zentralteilchen. Dieses $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül koordiniert weiter den Cyanidliganden CN22, der zum $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder um Fe2 gehört. Der zum Cyanidligand CN22 cis-ständige Ligand CN21 koordiniert seinerseits das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag1 als Zentralteilchen. Dieses wiederum koordiniert über den Liganden CN13 das schon erwähnte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül mit Fe1 als Zentralteilchen. Es ergibt sich wie bei allen anderen mehrdimensionalen Koordinationspolymeren dieser Arbeit ein 12-gliedriger (Fe1–CN15–Ag3–CN22–Fe2–CN21–Ag1–CN13)-Ring. Dieser ist nicht planar. Die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet wird, beträgt 59 pm bei Ag1 und 19 pm bei Ag3.

Da die beiden Atome Ag1 und Ag3 μ_3 -verbrückend sind, bei der obigen Dimerenbildung aber nur jeweils zwei N-Atome an jedem Ag-Atom zur Verbrückung herangezogen werden, bleibt jeweils ein N-Atom übrig. Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag1 als Zentralteilchen koordiniert zusätzlich zu CN13 und CN21 den Cyanidliganden CN12, der zu einem neuen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder um Fe1 gehört. Das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag3 hingegen koordiniert zusätzlich zu CN22 und CN15 den Cyanidliganden CN14, der ebenfalls zu einem neuen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder mit Fe1 als Zentralteilchen gehört. Von diesen beiden neuen Komplexeinheiten werden wiederum über Ag1 und Ag3 jeweils die oben beschriebenen Zweierverknüpfungen her-

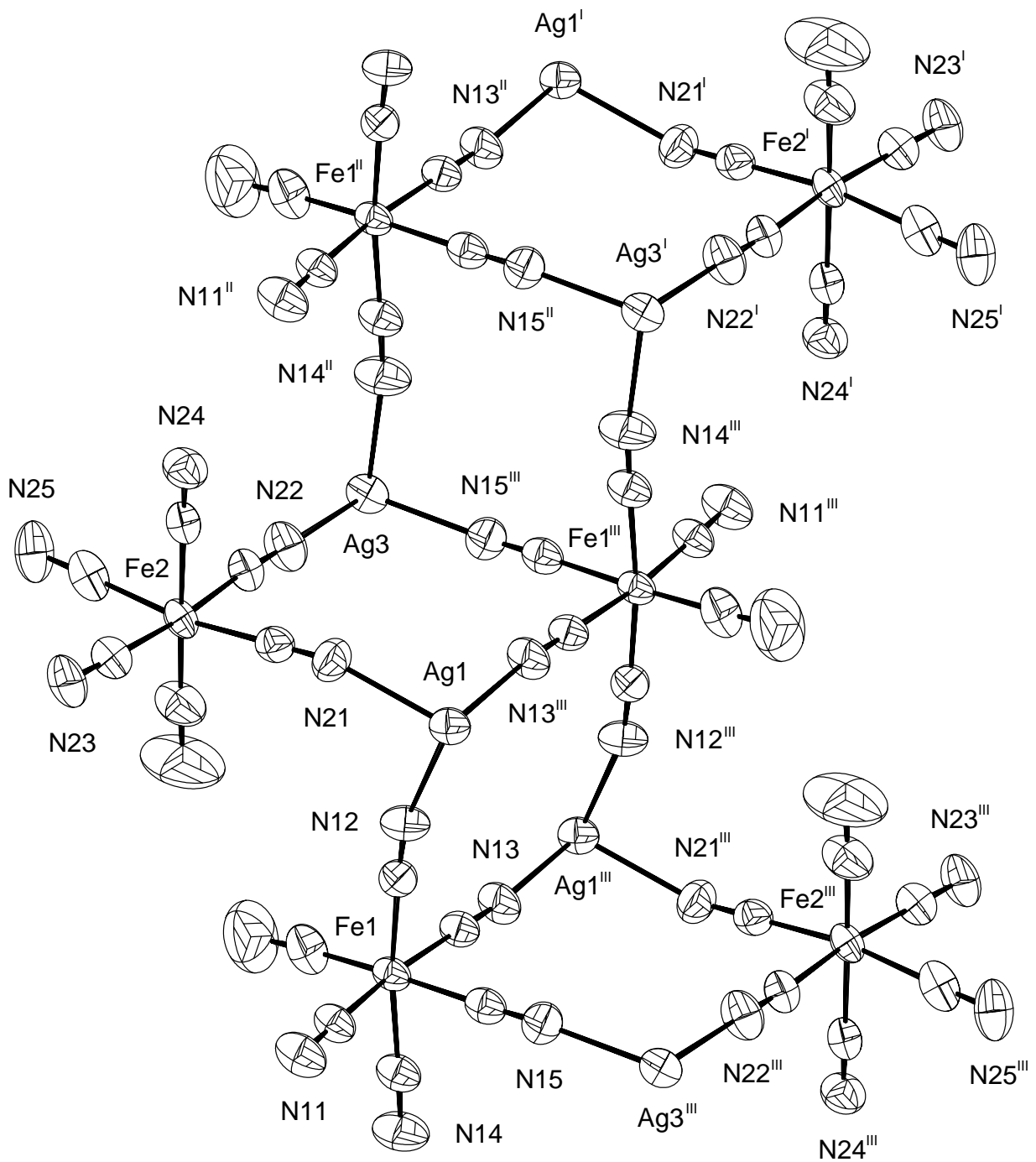


Abbildung 82: Die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag1 und Ag3 . Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrieeoperationen I: $-x, -y, -z$; **II:** $x - 1, y, z$; **III:** $-x + 1, -y, -z$.

gestellt. Zusätzlich werden mit der dritten Koordinationsstelle an den beiden Ag-Atomen neue $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder koordiniert. Es resultiert eine Kette von über jeweils zwei Kanten verknüpften Oktaederdoppeleinheiten, die über die μ_3 -verbrückenden Ag-Atome unter Ausbildung einer eindimensional-unendlichen Kette von Oktaederdoppeleinheiten verknüpft sind (Abbildung 82). Durch diese Verknüpfung entstehen neue 12-gliedrige Ringe. Insgesamt entstehen durch die Verknüpfungen vier verschiedene Ringsysteme. Diese Ringe sind ebenfalls nicht eben. So liegt für den Ring, gebildet von Fe1^{III} , Ag1 , Ag1^{III} und Fe1 , die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet werden jeweils bei 37 pm. In dem von Ag3 , Fe1^{II} , Ag3^{I} und Fe1^{III} gebildete Ring weisen die beiden Ag-Atome eine Abweichung von der Ausgleichsebene von 27 pm auf. Die in Abbildung 82 gezeigte Doppelkette kann auch als Kette, aufgebaut aus den vier verschiedenen 12-gliedrigen Ringen beschrieben werden, indem sich eine feste Abfolge der Ringe immer wiederholt. Die Kette hat die Form einer „Treppe“, die nach jeweils zwei „Stufen“ etwa 90° versetzt weitergeführt wird. Wie auch bei $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5), $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) und $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6) sind die Winkel, die in den oben beschriebenen verknüpfenden Ringen liegen ausnahmslos kleiner als 90° . Bei den Winkeln C–N–Ag innerhalb der Ringe (Tabelle 44) ist bei den Atomen Ag1 und Ag3 zu beobachten, daß die von Ag3 merklich dichter zusammenliegen als die von Ag1, deren Werte sich von $155,1 - 171,5^\circ$ erstrecken.

Zusätzlich zu dieser Verknüpfung ist die oben beschriebene Kette seitlich von Ag2 verbrückt. Abbildung 83 zeigt diese Verknüpfung. Ausgehend vom $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder um Fe2 koordiniert der Cyanidligand CN24 das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag2 als Zentralteilchen. Dieses koordiniert weiter den Cyanidliganden CN11, der zu einem $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül mit Fe2 als Zentralteilchen gehört. Es entsteht somit ein neuer 12-gliedriger Ring, diesmal gebildet von Ag2, Fe1, Ag3^{IV} und Fe2^{IV} . Die Winkel, die in diesem verbrückenden Ring liegen, sind ebenfalls kleiner als 90° . Er ist ebenfalls nicht planar. Die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet werden, beträgt 59 pm bei Ag2 und 2 pm bei Ag3. Hierin zeigt sich die Sonderstellung der Verknüpfung durch Ag2. Die eigentliche Hauptverknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküle wird durch Ag1 und Ag3 ausgeführt. Die relativ starre Einbindung bedingt eine gewisse Angleichung der durch die Verbrückungen gebildeten Ringe, da ein stärkeres Abweichen der Ag-Atome von der durch die Cyanidliganden aufgespannten Ebene, entweder extremere N–Ag–N-Winkel oder stärkere Abweichungen der Winkel an den Nitroprussidteilchen bedingen würde. Da Ag2 aber nur zwei Cyanidliganden verbrückt, braucht es sich nicht so stark der übrigen Kette anzupassen. Dies zeigt sich besonders an den Winkeln um Ag2 und mit Einschränkungen auch an den Ag–N-Abständen. Ag2 verbrückt, wie auch in der Struktur von $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5), die beiden N-Atome der Cyanidliganden in unsymmetrischer Weise.

Die Doppelkette wird über Ag4 mit weiteren Doppelketten zu einer Schicht, bestehend aus den

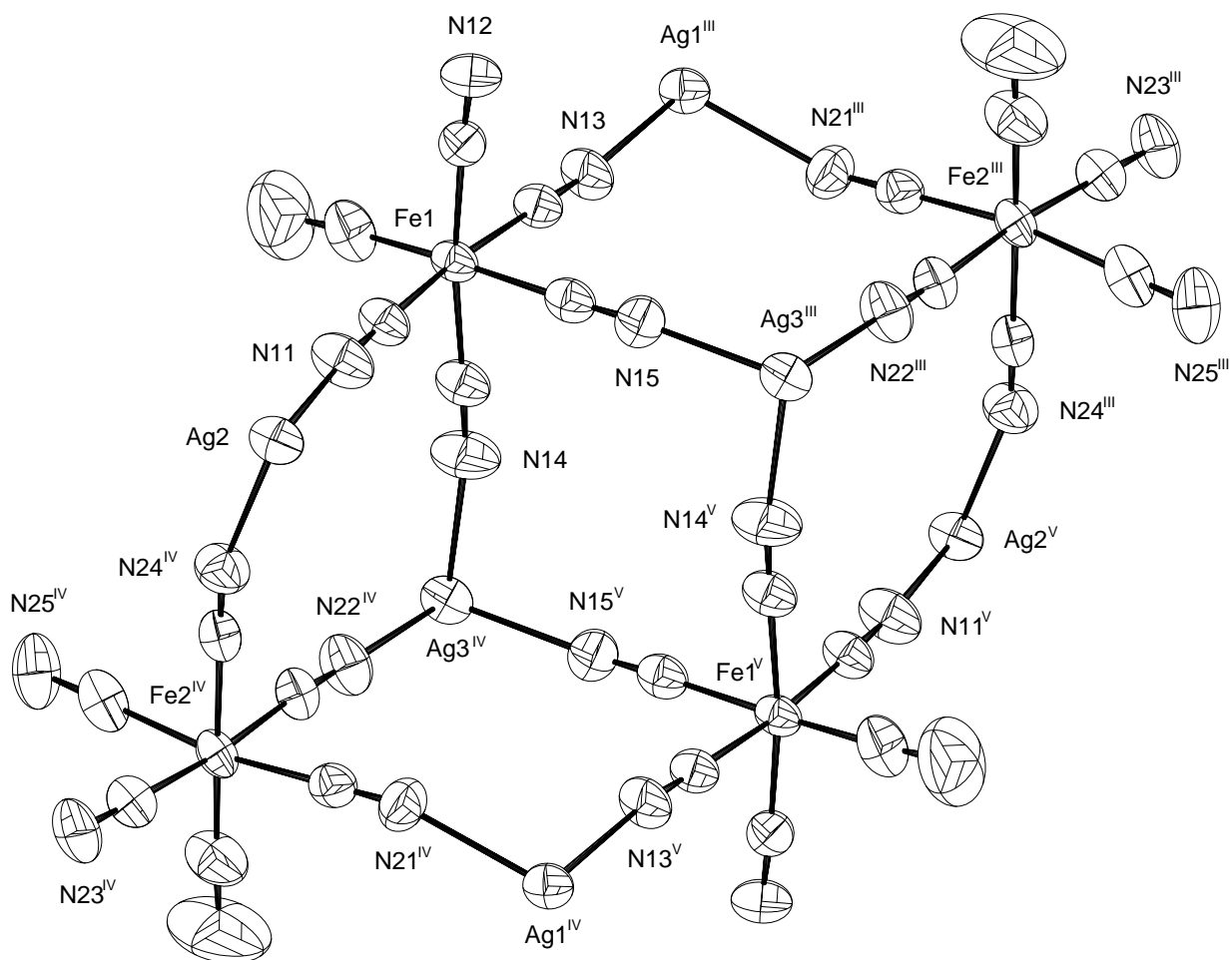


Abbildung 83: Die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag_1 , Ag_2 und Ag_3 . Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrioperationen III: $-x + 1, y, z$; **IV:** $x + 1, y, z$; **V:** $-x + 2, -y, -z$.

Doppelkettensträngen, verknüpft. In Abbildung 84 ist eine Verknüpfungsstelle wiedergegeben. Ausgehend von einem $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder um Fe_2 koordiniert das $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül mit Ag_4 als Zentralteilchen diesen über den Cyanidliganden CN_{23} . Dieses $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Teilchen koordiniert weiter den Cyanidliganden CN_{25} eines zweiten $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeders, der ebenfalls von Fe_2 gebildet wird. Der zum Cyanidliganden CN_{25} cis-ständige Ligand CN_{23} koordiniert wiederum ein $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekül, welches seinerseits über CN_{25} das erste $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül koordiniert. Es entsteht ein zentrosymmetrischer 12-gliedriger Ring mit dem Inversionszentrum in der Mitte des Ringes, gebildet aus Fe_2 , Ag_4 , Fe_2^{VI} und Ag_4^{VI} und den entsprechenden Cyanidgruppen. Dieser Ring ist ebenfalls gewellt. Die Abweichung der Ag -Atome von einer Ausgleichsebene, die von den restlichen Atome des Ringes gebildet werden, beträgt 29 pm. Vergleicht man nun die jeweiligen äquivalenten Temperaturfaktoren der vier Ag -Atome unter Berücksichtigung der jeweiligen Verknüpfung, so zeigt sich, daß Ag_1 und Ag_3 , die jeweils μ_3 -verbrückend die Hauptverknüpfung herstellen, die kleinsten Temperaturfaktoren aufweisen.

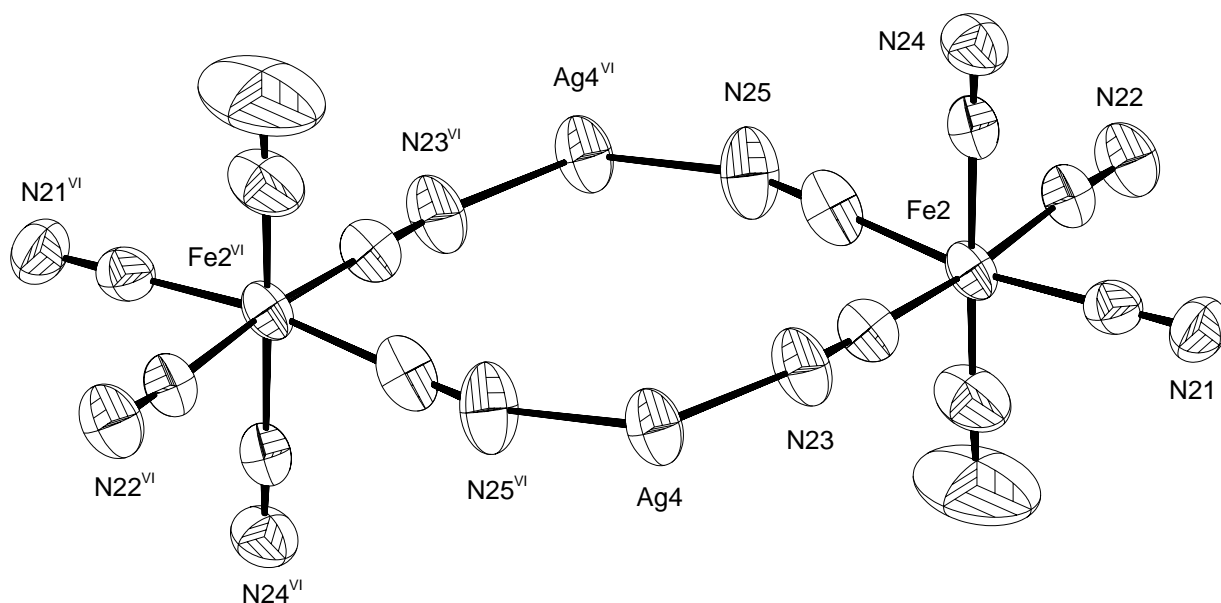


Abbildung 84: Die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag_4 . Die Größe der Schwingungselipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrieoperation VI: $-x + 1, -y, -z + 1$.

Danach kommt mit relativ geringen Abstand Ag_2 , daß nur μ_2 -verbrückend an der Verknüpfung teilnimmt. Der größte Wert ist für Ag_4 bestimmt worden, welches die Doppelstränge verbindet.

In Abbildung 85 ist ein Ausschnitt aus der schichtförmigen Anordnung der verknüpften $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder dargestellt. Deutlich erkennt man die jeweiligen Oktaederdoppeleinheiten. Diese werden über Ag_1 , Ag_3 und Ag_2 mit weiteren Einheiten verknüpft. Es ergibt sich der in Abbildung 82 gezeigte Doppelstrang, wobei aufeinanderfolgende Doppeleinheiten immer gegeneinander versetzt sind. Als Folge hiervon erscheint die Doppelkette in der Ebene gewellt. Je zwei Doppelketten werden über Ag_4 derart verknüpft, daß sich die beiden wellenförmigen Stränge immer gegenphasig anordnen. Durch diese Verknüpfung entstehen Hohlräume in der Schicht mit einem Durchmesser von etwa 1100 pm. Alle Sauerstoffatome der NO-Gruppen sind in Richtung dieser Hohlräume gerichtet. Wie in Abbildung 85 an einem Hohlraum gezeigt, befinden sich in diesen das auf zwei Lagen fehlgeordnete Wassermolekül.

Die verknüpften $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder liegen alle nahezu in einer Ebene, wie aus Abbildung 86 entnommen werden kann. Dort ist die Schicht in einem Blick von der Seite dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß die verbrückenden Ag -Atome die Schicht nach beiden Seiten flankieren. In der Mitte der Abbildung ist der Hohlraum angedeutet. Daß dieser nicht von Phenylringen der PPh_3 -Gruppen ausgefüllt wird, ist Abbildung 87 zu entnehmen. Dort ist die Schicht mit den dazugehörigen PPh_3 -Liganden wiedergegeben. Da die Ag -Atome sich alle über- oder unterhalb der Schicht befinden und die PPh_3 -Gruppen durch die tetraedrische bzw. trigonale Koordination zusammen mit der μ_3 - oder μ_2 -Verbrückung an den Ag -Atomen alle von der Schicht abgehen müssen, wird diese wie auch bei anderen in dieser Arbeit beschriebenen

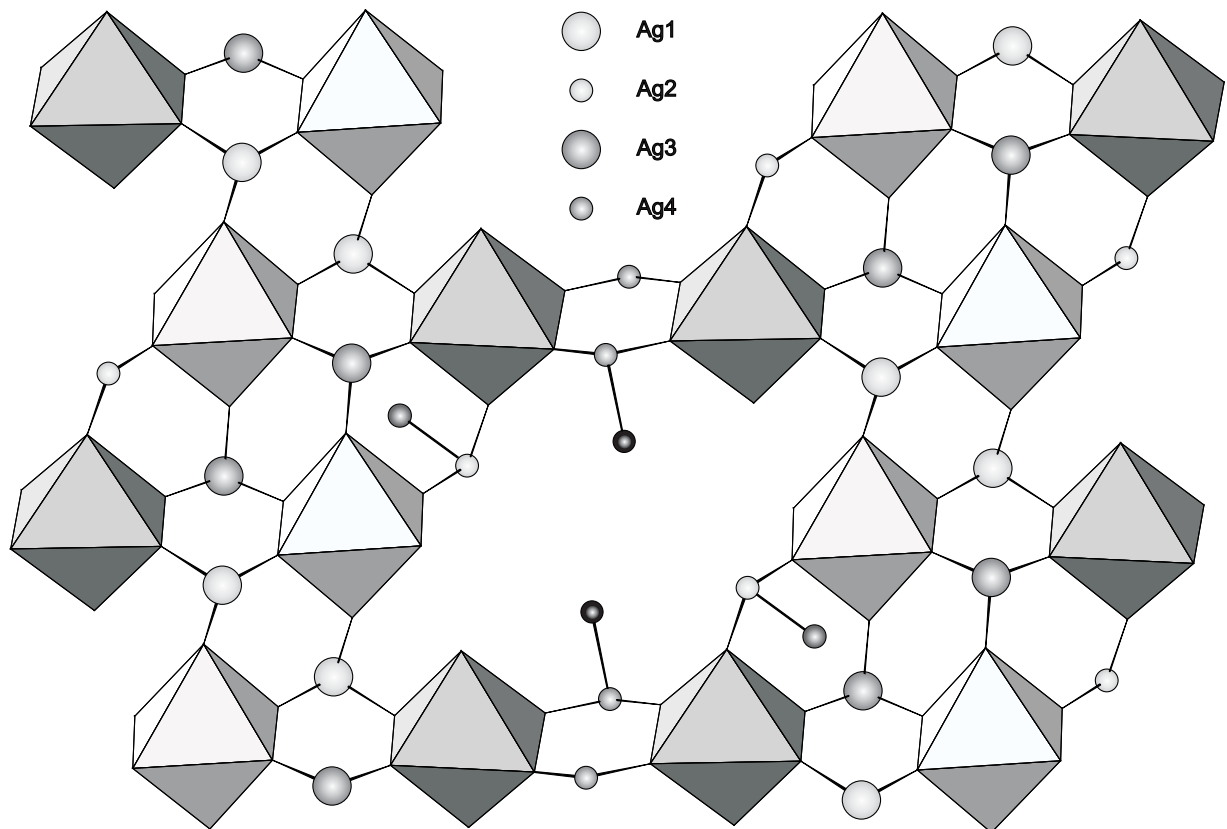


Abbildung 85: Aufsicht auf die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch alle Ag-Atome. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküle wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die Polyeder mit einer dunkelgrauen Füllung stellen diejenigen mit Fe2 als Zentralteilchen dar. Hellgrau gefüllte Polyeder geben die mit Fe1 als Zentralteilchen wieder. Die Ag-Atome sind mit frei gewählten Radien dargestellt. Zusätzlich sind die O-Atome, der in dem Hohlraum sich befindenden Wassermoleküle, dargestellt, wobei aber nur eine, die dem Ag4 nähere Splittlage gezeichnet ist. Weiterhin sind einige N-Atome der Acetonitrilmoleküle dargestellt.

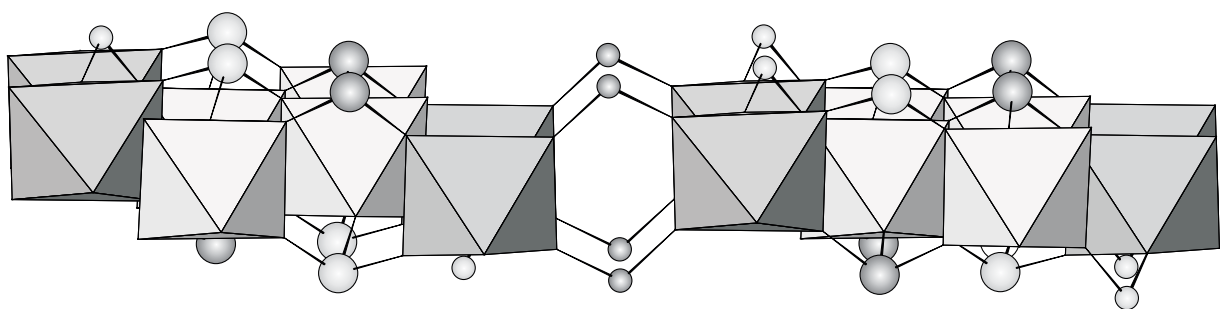


Abbildung 86: Seitenansicht der Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch alle Ag-Atome. Es ist derselbe Ausschnitt wie in Abbildung 85 dargestellt. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Moleküle wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die Polyeder mit einer dunkelgrauen Füllung stellen diejenigen mit Fe2 als Zentralteilchen dar. Hellgrau gefüllte Polyeder geben die mit Fe1 als Zentralteilchen wieder. Die Ag-Atome sind mit frei gewählten Radien dargestellt.

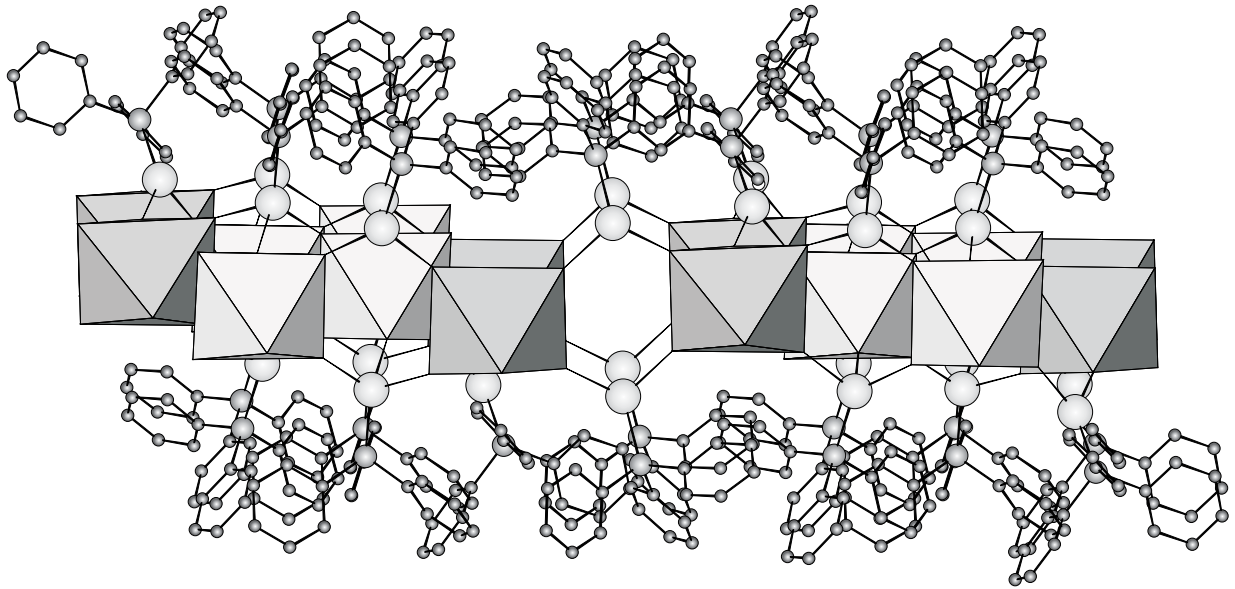


Abbildung 87: Darstellung der $[Ag_2\{Fe(CN)_5NO\}]_\infty$ -Schicht mit den PPh_3 -Gruppen. Die Komplexeinheiten sind in einer Polyederdarstellung ausgeführt. Der Ausschnitt und die Wahl der Graustufen zur Unterscheidung der $[Fe(CN)_5NO]$ -Moleküle und der Ag-Atome entspricht der in Abbildung 86.

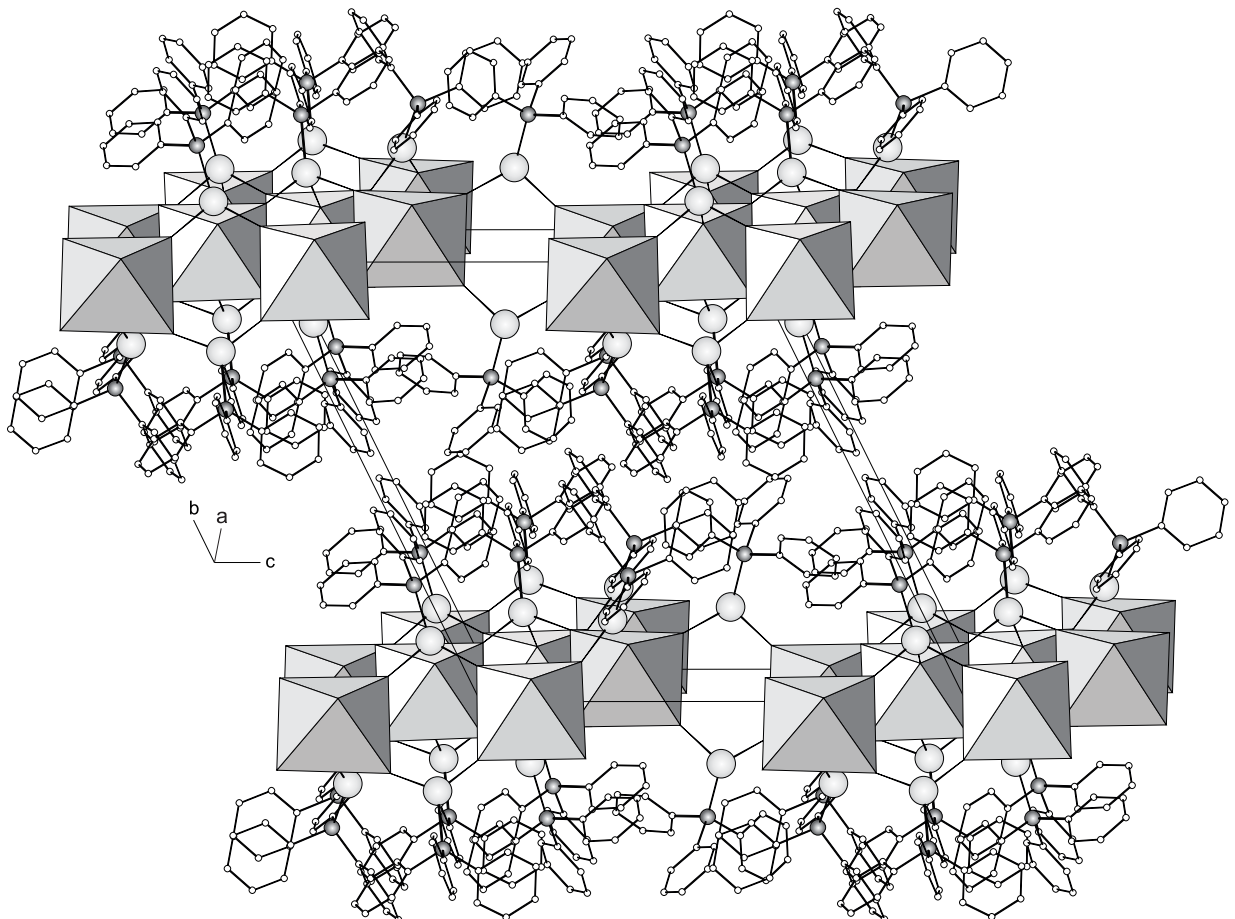


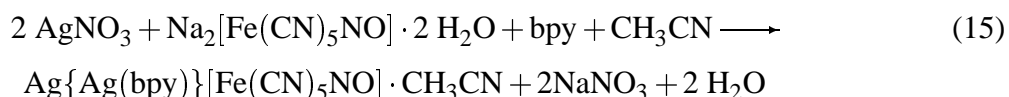
Abbildung 88: Darstellung der Elementarzelle von $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]_\infty \cdot 3 CH_3CN \cdot H_2O$ in einer kombinierten Polyeder-Kugeldarstellung.

Verbindungen als „anorganischer“ Teil vollständig von organischen PPh_3 -Liganden eingehüllt. Die Anordnung der Schichten innerhalb der Elementarzelle zeigt Abbildung 88. Die Schichten verlaufen parallel der $a - c$ -Ebene und sind entlang $[010]$ gestapelt. Die Struktur zeigt einen ausgeprägten „Schichtcharakter“. Der „anorganischen“ Schicht, bestehend aus der verknüpften $[\text{Ag}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ -Einheit, folgen zwei Schichten von PPh_3 -Liganden, worauf wieder die $[\text{Ag}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ -Schicht folgt.

4.2 Die Struktur von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

4.2.1 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Zur Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurde AgNO_3 , 2,2'-Bipyridyl und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ gemäß Gleichung 15 umgesetzt.



Hierzu wurden 131 mg (0,44 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ in 20 ml H_2O gelöst und in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig eine Lösung von 0,15 g (0,88 mmol) AgNO_3 und 140 mg (0,88 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 20 ml CH_3CN geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen und ruhig stehen gelassen, um eine unkontrollierte Durchmischung der beiden Phasen zu verhindern. Nach etwa drei Wochen waren an der Phasengrenze rötliche, stäbchenförmige Kristalle von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in sehr geringer Ausbeute (max. 5 %) zu beobachten.

4.2.2 Strukturbestimmung von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Da die Kristalle von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, bedingt durch die Darstellungsmethode weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich waren, konnte auf besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Handhabung verzichtet werden. Es war aber nicht auszuschließen, daß bedingt durch eventuelle Lösungsmiteileinschlüsse sich die Kristalle außerhalb der Mutterlauge unter Abgabe des Lösungsmittels zersetzen konnten. Daher wurden die Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert.

Durch Weissenbergaufnahmen wurde die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen $0,08 \text{ mm} \times 0,08 \text{ mm} \times 0,64 \text{ mm}$. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Laueklasse $2/m$. Die Auslöschungsbedingungen $h0l$ nur vorhanden für $h + l = 2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$ führten zur Raumgruppe $P2_1/n$. Diese wurde durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS 97 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger N-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde dieser Ansatz zur Strukturlösung durch Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 93 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde unter Zuhilfenahme des Programmes HABITUS einer numerischen Absorptionskorrektur unterworfen.

Außer den Wasserstoffatomen wurden alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome, auch die des Acetonitrilmoleküls, konnten ohne Restriktionen bezüglich der Lage oder des Temperaturfaktors mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 45 aufgeführt.

Tabelle 45: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2^+ \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Ag}_2\text{FeN}_9\text{O}$
Gitterkonstanten	$a = 805,06(7) \text{ pm}$ $b = 2355,3(3) \text{ pm}$ $\beta = 91,43(2)^\circ$ $c = 1120,4(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$2123,6(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1,967 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$5,0^\circ \leq 2\theta \leq 52,0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	15426
davon systematisch ausgelöscht	200
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	3985; 2,39%
Zahl der verfeinerten Parameter	315
Verhältnis Reflexe : Parameter	12,3
Absorptionskoeffizient	$\mu = 25,3 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 9 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 6,29\%$ $R(F) = 2,99\%$ für alle Reflexe $R(F) = 2,28\%$ für 3377 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+0,87 / -0,50

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_o^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0,0406 \times P)^2 + 0,48 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 46: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – N2	218,0(2)	Fe – C5	193,1(3)	A1C2 – A1C1	141,7(8)
Ag1 – N3	222,1(3)	Fe – C4	193,9(3)	N – C (Bipyridyl)	
Ag1 – N4	224,9(3)	Fe – C3	193,9(3)		133,4(4) pm – 134,4(4) pm
Ag1 – A1N1	275,9(4)	Fe – C2	194,4(3)	C – C (Bipyridyl)	
Ag1 – A1C2	303,8(4)	C1 – N1	113,4(4)		136,2(6) pm – 148,9(4) pm
Ag2 – N1	218,0(3)	C2 – N2	113,8(4)	C – H (Bipyridyl)	
Ag2 – N5	225,1(3)	C3 – N3	114,1(4)		84(4) pm – 97(5) pm
Ag2 – N21	234,3(2)	C4 – N4	114,2(4)	C – H (Acetonitril)	
Ag2 – N22	238,6(3)	C5 – N5	114,0(4)		88(6) pm – 100(11) pm
Fe – N1A	165,4(2)	N1A – O1A	113,2(3)		
Fe – C1	193,0(3)	A1N1 – A1C2	114,1(6)		

Tabelle 47: Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N3 – Ag1 – N2	120,6(2)	C4 – Fe – N1A	95,0(2)	Ag2 – N1 – C1	175,6(3)
N4 – Ag1 – N2	117,4(2)	C5 – Fe – N1A	92,8(2)	Ag1 – N2 – C2	160,1(3)
N4 – Ag1 – N3	112,2(2)	C1 – Fe – C2	84,4(2)	Ag1 – N3 – C3	164,1(3)
N2 – Ag1 – A1N1	120,8(2)	C1 – Fe – C3	88,1(2)	Ag1 – N4 – C4	172,7(3)
N3 – Ag1 – A1N1	86,5(2)	C1 – Fe – C4	170,3(2)	Ag2 – N5 – C5	156,1(3)
N4 – Ag1 – A1N1	92,1(2)	C1 – Fe – C5	90,9(2)	A1C1 – A1C2 – A1N1	178,3(5)
A1N1 – Ag1 – A1C2	41,8(2)	C2 – Fe – C3	86,6(2)	Ag – N – C (Bipyridyl)	
N3 – Ag1 – A1C2	76,5(2)	C2 – Fe – C4	86,0(2)		117,2(2)° – 124,3(3)°
N4 – Ag1 – A1C2	78,1(2)	C2 – Fe – C5	85,2(2)	C – C – N (Bipyridyl)	
N5 – Ag2 – N1	111,7(2)	C3 – Fe – C4	89,5(2)		117,0(3)° – 123,8(4)°
N21 – Ag2 – N1	114,6(2)	C3 – Fe – C5	171,8(2)	C – C – C (Bipyridyl)	
N21 – Ag2 – N5	129,4(2)	C4 – Fe – C5	90,1(2)		117,9(4)° – 122,4(3)°
N22 – Ag2 – N1	130,0(2)	Fe – C1 – N1	177,6(3)	C/N – C – H (Bipyridyl)	
N22 – Ag2 – N5	94,8(2)	Fe – C2 – N2	179,4(3)		113(4)° – 125(3)°
N22 – Ag2 – N21	70,16(9)	Fe – C3 – N3	178,7(3)	C – N – C (Bipyridyl)	
C1 – Fe – N1A	94,6(2)	Fe – C4 – N4	179,6(3)		118,2(3)° – 118,5(3)°
C2 – Fe – N1A	177,7(2)	Fe – C5 – N5	177,8(3)	H – C – H (Acetonitril)	
C3 – Fe – N1A	95,5(2)	Fe – N1A – O1A	177,5(3)		83(6)° – 124(6)°

4.2.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

In $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ liegen über Ag-Atome bzw. $[\text{Ag}(\text{bpy})]$ -Moleküle zu Schichten verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten vor. Ag1 bildet jeweils drei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N2, N3 und N4 aus. Zusätzlich ist an dieses Atom noch ein Acetonitrilmolekül koordiniert. Die Ag–N-Abstände betragen für die Bindungen zu den N-Atomen der verbrückenden Cyanidgruppen 218,0, 222,1 und 224,9 pm. Diese Werte sind ähnlich denen, die in $([\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2)[\text{Fe}(\text{CN})_6]_1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5) für vergleichbar trigonal koordiniertes Ag gefunden wird. Auch in *cis*- $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.4) und seinem *trans*-Isomer (Kap. 2.5) sind mit 219,1 und 217,5 pm ähnliche Abstände bestimmt worden. Das Ag-Atom mit seiner nächsten Umgebung ist in Abbildung 89 dargestellt. Das Acetonitrilmolekül ist nicht, wie in den anderen Verbindungen dieser Arbeit, als η^1 -koordinierendes Lösungsmittelmolekül ausschließlich über den Stickstoff an das Silber gebunden, sondern hier liegt eine η^2 -Bindung des Lösungsmittelmoleküls über das N- und das C-Atom der Nitrilgruppe vor. Ähnliche η^2 -Bindungen eines Acetonitrilmoleküls finden sich in $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{CN}]_4$ [151], $\text{WCl}_2(\text{PMe}_3)\eta^2\text{-CH}_3\text{CN}$ [152], $[\text{W}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]\eta^2\text{-CH}_3\text{CN}[\text{PF}_6]$ [153] oder $[\text{MoCl}(\text{dmpe})_2]\eta^2\text{-CH}_3\text{CN}[\text{BPh}_4]$ [154]. Der Abstand zu dem N-Atom des Lösungsmittelmoleküls beträgt 275,9 pm und liegt somit in derselben Größenordnung, wie er auch in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) mit 271,5 pm bestimmt worden ist. Die Entfernung Ag1 – A1C2 ist mit 303,8 pm deutlich länger als

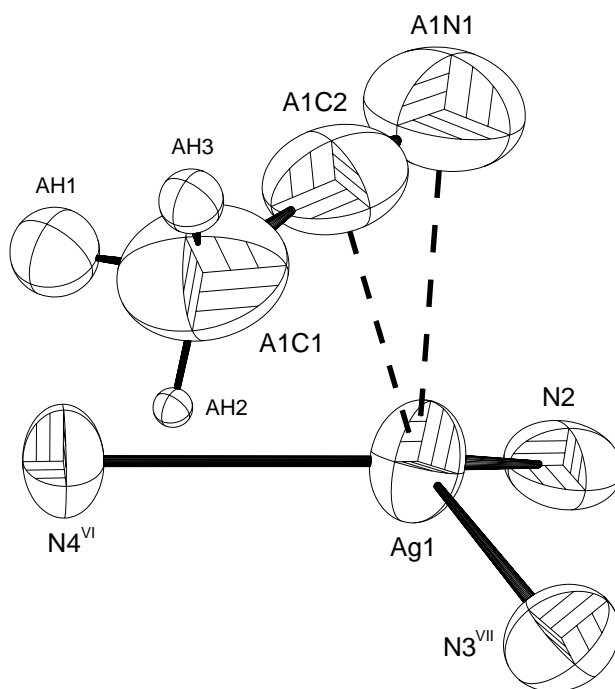


Abbildung 89: Ag1 und seine nächste Umgebung durch die N-Atome und das Acetonitrilmolekül. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrieoperation VI: $x + 1/2, -y - 1/2, z + 1/2$; **II:** $x - 1/2, -y - 1/2, z + 1/2$.

die meisten Ag–C-Abstände, die zu η^2 -gebundenen Alken- oder Alkingruppen gefunden werden. So beträgt ein vergleichbarer Abstand in der Struktur von $\text{Ag}[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(2\text{pa})_2]_2\text{ClO}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ max. 271 pm [155]. Fast gleichgroße Abstände sind in der Verbindung $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)_2(\text{tmse})_2]_\infty^1$ mit max. 309,1 pm [156] bestimmt worden. Wie der Abbildung 89 entnommen werden kann, liegt das Acetonitrilmolekül nahezu parallel zur Ag1–N1-Bindung. Der Winkel zwischen Ag1 und A1C2 bzw. A1N1 beträgt $41,8^\circ$ und liegt damit leicht über den Werten, die z.B. in den oben aufgeführten η^2 -Acetonitrilverbindungen mit Werten von $35,9 - 38,2^\circ$ gefunden werden. Die Winkel zu den anderen N-Atomen der Cyanidliganden befinden sich mit $112,2 - 120,6^\circ$ relativ nahe an den Werten, die für trigonale Koordination erwartet werden. Ihre Streuungen sind deutlich geringer als in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5). Da in dieser Verbindung aber je zwei N-Atome von Cyanidgruppen und ein P-Atom einer PPh_3 -Gruppe an die Ag-Atome gebunden sind, hier aber drei Cyanid-Stickstoffatome, zeigt sich in den Unterschieden der Streuung der jeweiligen Winkel, welchen Einfluß der große PPh_3 -Ligand auf die Größe der anderen Winkel ausübt.

Ag2 bildet dagegen vier kovalente Bindungen zu den N-Atomen N1 und N5 der verbrückenden Cyanidliganden und zu N21 und N22 des 2,2'-Bipyridyl-Liganden. Die Abstände zu den N-Atomen der Cyanidgruppen liegen mit 218,0 und 225,1 pm in dem Bereich, der auch für Ag1

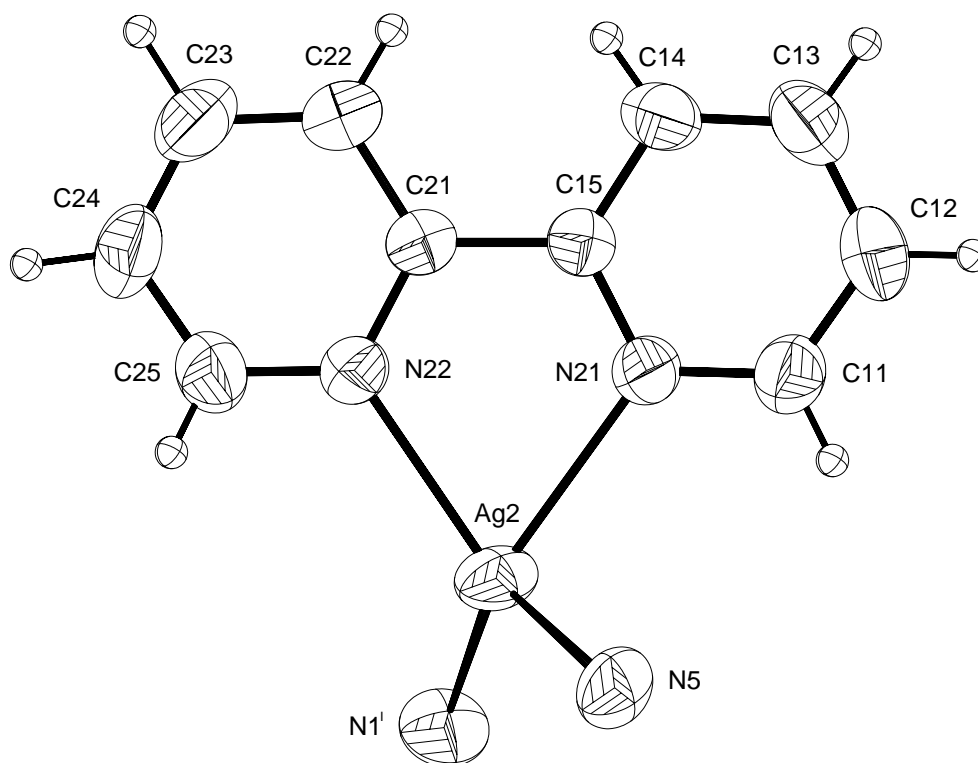


Abbildung 90: Das Ag2 und seine nächste Umgebung. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Radien der dargestellten H-Atome ist sind gewählt.

Symmetrieoperation I: $x - 1, y, z$.

bestimmt worden ist. Die Bindungslängen zu den N-Atomen des 2,2'-Bipyridyl betragen 234,3 und 238,6 pm und sind damit deutlich länger als die zu den anderen beiden N-Atomen. Die Werte sind jedoch vergleichbar mit denen, die in $[\text{Ag}(\text{bpy})]\text{SCN} \cdot \text{bpy}$ [157] mit 231,1 – 239,8 pm oder in $[\text{Ag}(6\text{-Me-bpy})_2]\text{NO}_3$ [158] mit 227,7 und 233,4 pm bestimmt worden sind. Der Winkel, den Ag2 mit den beiden N-Atomen des Bipyridylringes aufspannt, ist mit $70,1^\circ$ deutlich der kleinste Winkel um Ag2. Dieselbe Größenordnung findet sich auch in den $[\text{Ag}(\text{bpy})]$ -Gruppierungen der Verbindung $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3). Ebenso wird sie auch in den entsprechenden Winkeln anderer $[\text{Ag}(\text{bpy})]$ -Verbindungen bestätigt [158] [157]. Die übrigen Winkel um Ag2 weichen mit Werten von bis zu $130,0^\circ$ deutlich von der idealen tetraedrischen Koordination ab. Die Abstände und Winkel innerhalb der Bipyridylgruppe liegen alle in dem Bereich, die auch bei $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.3) und $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) zu finden sind. Die Bipyridylringe sind wie in den anderen Verbindungen fast ideal planar. Die maximale Abweichung der Atome von einer Ausgleichsebene durch die Ligandatome beträgt maximal 6 pm.

Im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen, das in Abbildung 91 dargestellt ist, wird Fe oktaedrisch von fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben. Der Abstand Fe–N beträgt 165,4 pm und ist damit vergleichbar mit denen, die für viele andere Alkali- und Erdalkalinitroprussiate, wie $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5]\text{NO} \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ [89], $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [119] oder $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5]\text{NO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

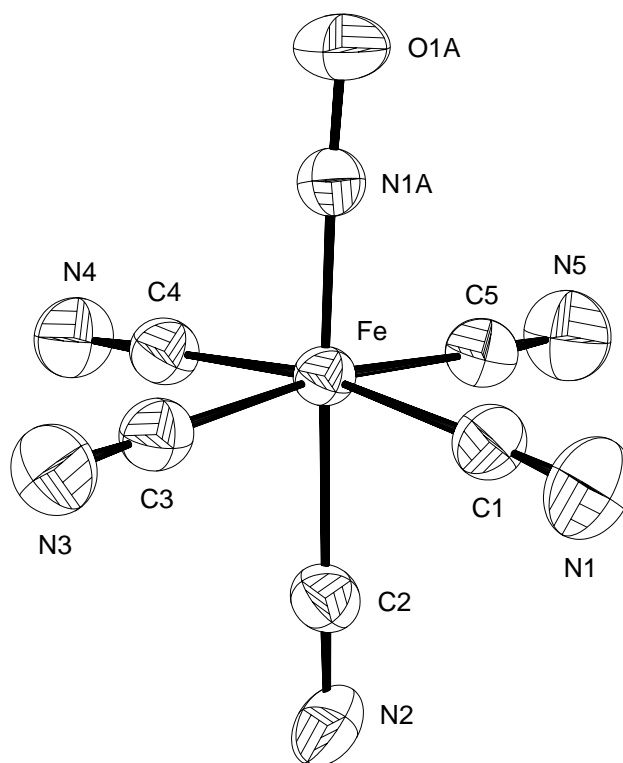


Abbildung 91: Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekülfragment in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

[120], mit Werten von 164 – 165,5 pm gefunden werden. In einigen wenigen Verbindungen, wie Ba[Fe(CN)₅NO] · 2 H₂O [122], ist mit 170,6 pm auch ein etwas höherer Abstand bestimmt worden. In der vorliegenden Arbeit sind in Verbindungen, wie $\{[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}\}_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 2.3) oder $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3), ähnliche Werte beobachtet worden. Der N–O-Abstand beträgt 113,2 pm. Er ist vergleichbar mit denen, die in $\{[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}\}_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6), $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.3) oder $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) gefunden worden sind. Die Fe–C-Abstände sind zu 193,0 – 194,4 pm bestimmt worden, die C–N-Abstände liegen ihrerseits mit Werten von 113,4 – 114,2 pm sehr dicht zusammen.

Die Winkel im Fe(CN)₅NO-Teilchen zeigen die typische Abstufung, die für Nitroprussidverbindungen beobachtet wird. Durch den Trans-Effekt der Fe–N-Bindung, ist das Fe-Atom aus der Ebene der vier zur NO-Gruppe jeweils cis-ständigen Cyanidliganden in Richtung des Stickstoffes verschoben. Diese Abweichung beträgt 15 pm und ist vergleichbar mit der in ähnlich vernetzten Verbindungen, wie $\{[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}\}_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) oder $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3).

Die [Fe(CN)₅NO]-Einheiten sind über Ag1 und Ag2 zu einer Schichtstruktur verknüpft. In Abbildung 92 ist ein Ausschnitt aus dieser Schicht dargestellt. Die Komplexeinheiten werden von

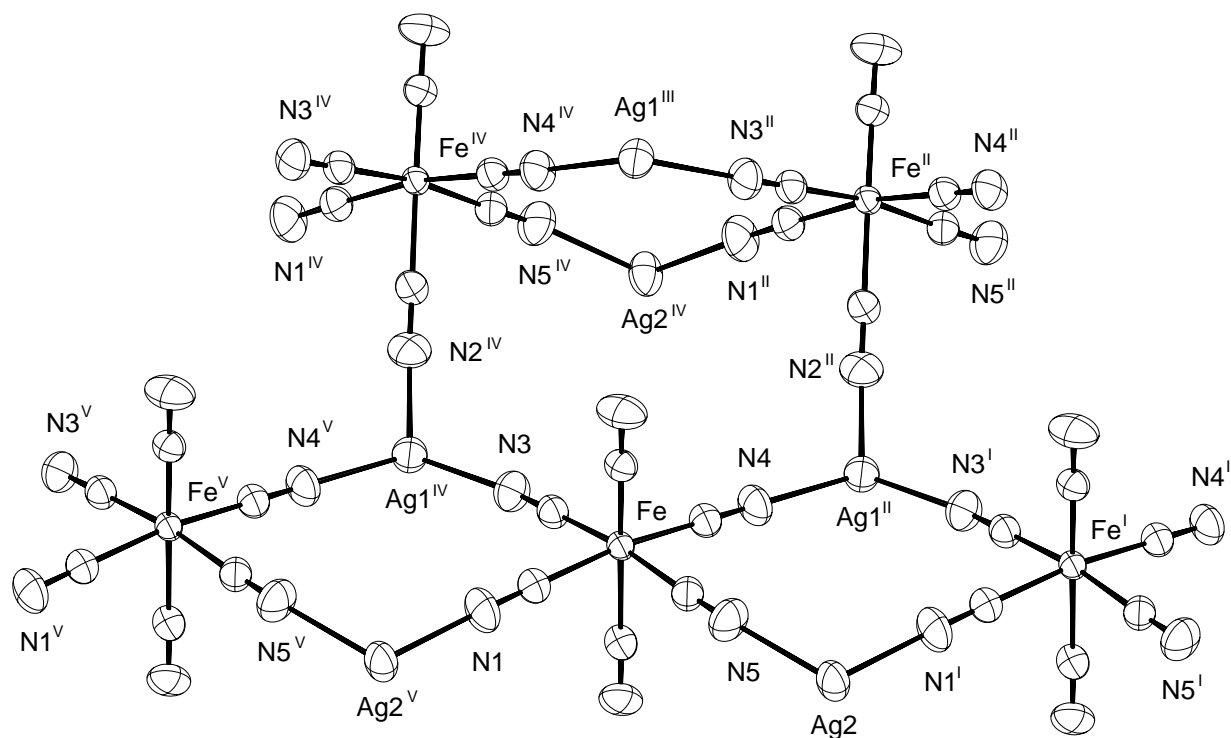


Abbildung 92: Verknüpfung der [Fe(CN)₅NO]-Teilchen durch Ag1 und Ag2. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetriepoperationen I: $x - 1, y, z$; **II:** $x - 1/2, -y - 1/2, z - 1/2$; **III:** $x, y, z - 1$;

IV: $x + 1/2, -y - 1/2, z - 1/2$; **V:** $x + 1, y, z$.

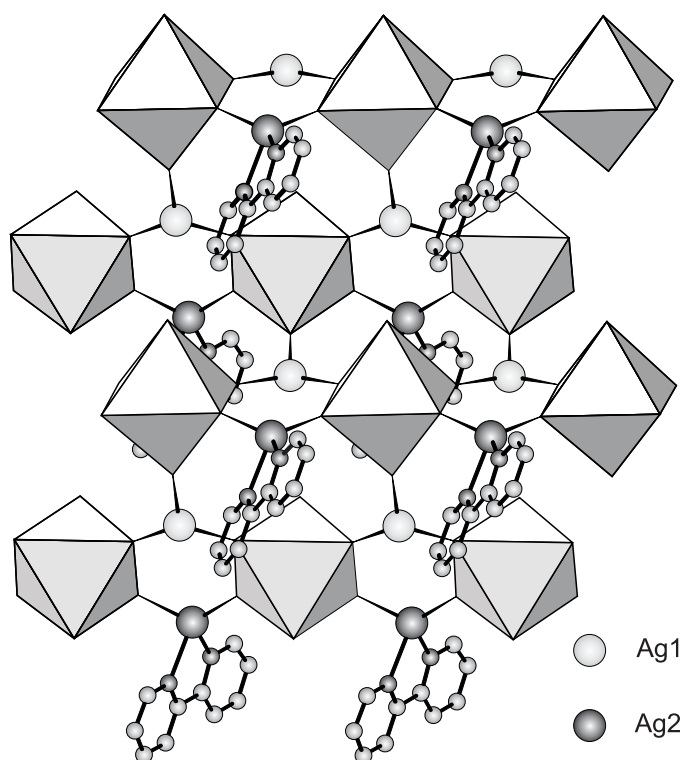


Abbildung 93: Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag1 und Ag2 in einem Blick auf die schichtförmige Verknüpfung. Die Acetonitrilmoleküle sind nicht dargestellt. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

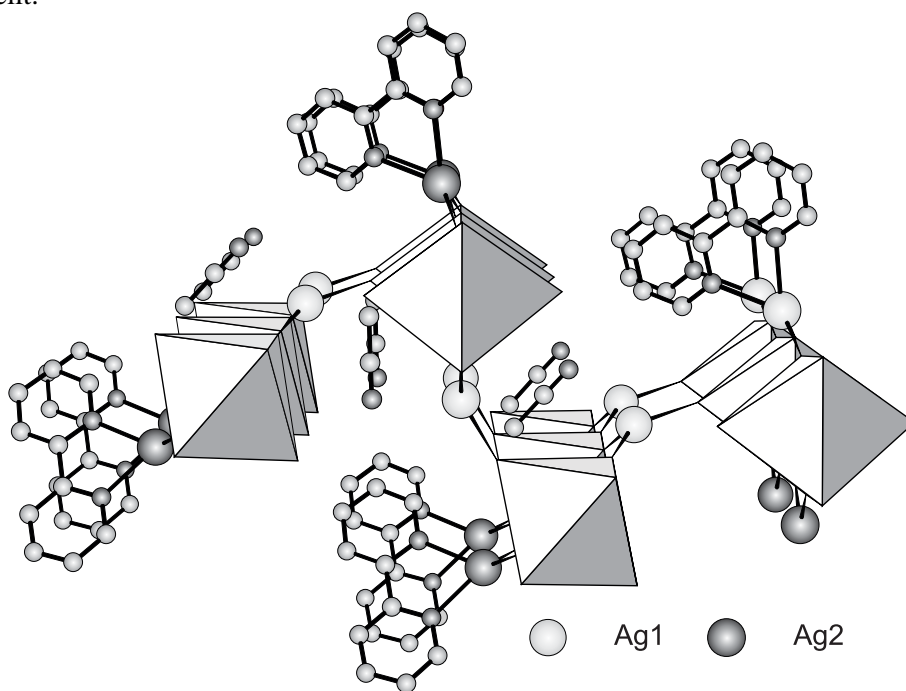


Abbildung 94: Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag1 und Ag2 in einem Blick seitlich auf die schichtförmige Verknüpfung. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaeder wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

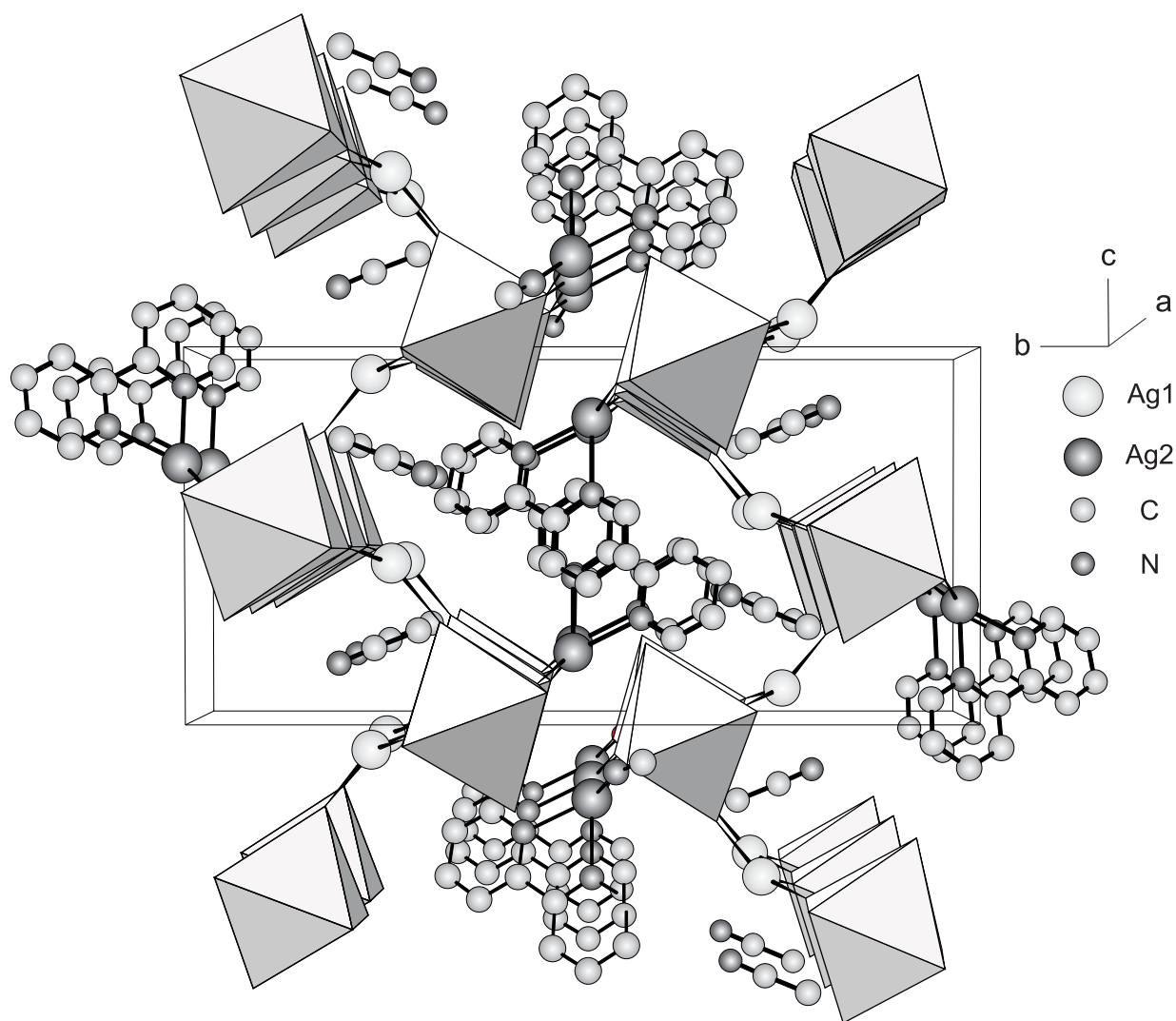


Abbildung 95: Die Elementarzelle von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

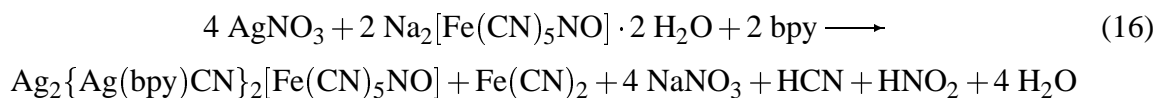
den beiden Ag-Atomen über je zwei Kanten zu einer Kette verknüpft. Diese Verknüpfung vergleichbar mit der von $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^1 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.6). Der Cyanidligand CN5 koordiniert das Ag-Atom Ag2, welches weiterhin eine Bindung zu dem Cyanidliganden CN1 einer neuen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheit bildet. Der zu diesem Cyanidliganden in einer Ebene cisständig liegende Ligand CN3 koordiniert seinerseits Ag1, welches wiederum den Ligand CN4 des ersten Komplextteilchens koordiniert. Durch diese Verknüpfung entsteht wie auch bei den anderen mehrdimensionalen Verbindungen ein 12-gliedriger (Fe–CN5–Ag2–CN1–Fe–CN3–Ag1–CN4)-Ring. Durch Aneinanderreihung dieser Ringe entsteht eine kettenförmige Unterstruktur. Da aber Ag1 im Gegensatz zu Ag2, welches nur μ_2 -verbrückend ist, drei Cyanidliganden unter Ausbildung einer μ_3 -Verbrückung verknüpft, muß dieses Ag-Atom noch eine weitere Bindung ausbilden. Mit dieser verknüpft es jeweils die kettenförmigen Untereinheiten über den Cyanid-

liganden CN₂, so daß eine zweidimensional-unendliche Schichtanordnung entsteht. Durch die Verknüpfung der Stränge über den senkrecht dazu stehenden Cyanidliganden sind die Ketten jeweils gegeneinander verkippt, was sich in einer Welligkeit der Schichten auswirkt. Diese Verkipfung ist Abbildung 93 zu entnehmen. Zusätzlich ist zu erkennen, daß die Bipyridyl-Gruppen jeweils oberhalb und unterhalb der Schicht angeordnet sind. In Abbildung 94 sind in einem Blick seitlich auf die Kette die Lage der Lösungsmittelmoleküle in bezug auf Ag¹ zu erkennen. In der Elementarzelle, die in Abbildung 95 dargestellt ist, sind die Schichten parallel zur *a* – *c*-Ebene angeordnet. Diese Schichten sind ihrerseits entlang [010] gestapelt. Die Bipyridylgruppen flankieren ähnlich, wie in den Verbindungen mit dem PPh₃-Liganden den „anorganischen“ Teil der Kette, jedoch ist durch die deutlich geringere Größe des Liganden die räumliche Trennung der beiden Ketten viel geringer. So beträgt der kleinste Abstand zwischen benachbarten Ketten etwa 380 pm. Die wellenförmigen Schichten sind derart gegeneinander angeordnet, daß sie sich immer gegenphasig gegenüberstehen. Die Bipyridylringe benachbarter Schichten überlappen sich teilweise (Abbildung 95). Die Entfernung zwischen den beiden überlappenden Ringsystemen beträgt 435 – 440 pm, was aber deutlich länger ist als im elementaren Graphit gefunden wird [3], so daß eine Wechselwirkung der überlappenden Ringe unwahrscheinlich ist.

4.3 Die Struktur von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$

4.3.1 Darstellung von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$

$[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ konnte als Hauptprodukt der Umsetzung von AgNO_3 , 2,2'-Bipyridyl und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gemäß Gleichung 16 erhalten werden.



Die in Kapitel 2.3 beschriebene Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ war als Nebenprodukt bei dieser Reaktion zu beobachten. Zur Darstellung wurden 0,15 g (0,88 mmol) AgNO_3 , 140 mg (0,88 mmol) 2,2'-Bipyridyl und 131 mg (0,44 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ in eine Glasampulle mit den Abmessungen 14 mm \times 2,2 mm \times 100 mm gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle mit 1 ml H_2O befüllt. Diese wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde in einem senkrecht stehenden Röhrenofen acht Tage bei ca. 130°C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von etwa 20°C/d auf Raumtemperatur abgekühlt. Während dieser Zeit kristallisierten in der Ampulle neben wenigen dunkelroten, quaderförmigen Kristallen von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.3), gelblich-rote, stäbchenförmige Kristalle von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ in unerwartet hoher Ausbeute. Schätzungsweise betrug diese etwa 60 – 80 %.

4.3.2 Strukturbestimmung von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$

Die das Reaktionsprodukt enthaltende Glasampulle wurde an der Spitze geöffnet und die Kristalle mit der Mutterlauge in ein Porzellanschiffchen überführt. Da ausgeschlossen werden konnte, daß die entstandene Verbindung luftempfindlich war, jedoch Kristallwasser enthalten konnte, wurde die Präparation der Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) beschrieben durchgeführt.

Durch Weissenbergaufnahmen wurde die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessung 0,20 mm \times 0,12 mm \times 0,36 mm. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Laueklasse $2/m$. Die Auslöschungsbedingungen $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$ führten zur Raumgruppe $P2_1/c$. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS 97 erhalten werden. Diesem waren die Lagen zweier Ag-Atome, des Fe-Atoms und einiger N-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde die Strukturlösung durch Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 93 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Numerisch absorptionskorrigiert wurde der Datensatz unter Zuhilfenahme des Programmes HABITUS.

Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden ohne Restriktionen in bezug auf ihre Lage oder des Temperaturfaktors mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 48 aufgelistet.

Tabelle 48: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{Ag}_4\text{FeN}_{10}\text{O}$
Gitterkonstanten	$a = 749,43(6) \text{ pm}$ $b = 2994,4(4) \text{ pm}$ $\beta = 99,46(1)^\circ$ $c = 1422,8(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$3170,1(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$2,120 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$5,0^\circ \leq 2\theta \leq 48,1^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	18941
davon systematisch ausgelöscht	211
Auslöschung verletzende Reflexe	4
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	4680; 2,84%
Zahl der verfeinerten Parameter	470
Verhältnis Reflexe : Parameter	10,0
Absorptionskoeffizient	$\mu = 29,2 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 9 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren ^{a)}	$wR(F^2) = 8,09\%$ $R(F) = 3,55\%$ für alle Reflexe $R(F) = 2,91\%$ für 4010 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1,61 / -1,48

a)

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum(w(F_0^2 - F_c^2))^2}{\sum(w(F_0^2))^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\sum||F_0| - |F_c||}{\sum|F_0|}$$

$$w = (\sigma^2(F_0^2) + (0,0428 \times P)^2 + 5,57 \times P)^{-1}; \quad P = \left(\frac{1}{3} (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_0^2)) + \frac{2}{3} \times F_c^2\right)$$

Tabelle 49: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – N1	228,1(4)	Ag4 – N31	233,4(5)	N1A – O1A	113,3(6)
Ag1 – N4	229,4(4)	Ag4 – N41	223,4(4)	N2 – Ag2	227,2(4)
Ag1 – N5	229,0(4)	Fe – N1A	164,8(4)	N4 – Ag1	229,4(4)
Ag1 – N1B	223,9(5)	Fe – C1	193,6(5)	N5 – Ag1	229,0(4)
Ag2 – N2	227,2(4)	Fe – C2	193,6(4)	Ag4 – Ag4	315,3(1)
Ag2 – N3	218,6(4)	Fe – C3	194,7(5)	N – C (Bipyridyl)	
Ag2 – N2B	214,8(4)	Fe – C4	194,7(5)	132,3(7) pm – 134,5(7) pm	
N1B – C1B	111,3(7)	Fe – C5	193,7(5)	C – C (Bipyridyl)	
N2B – C2B	111,9(7)	C1 – N1	113,7(6)	133(2) pm – 149,2(4) pm	
Ag3 – C2B	206,0(5)	C2 – N2	114,7(6)	C – H (Bipyridyl)	
Ag3 – N11	223,7(4)	C3 – N3	113,8(6)	73(9) pm – 103(8) pm	
Ag3 – N21	236,7(4)	C4 – N4	113,9(6)		
Ag4 – C1B	205,0(6)	C5 – N5	113,4(6)		

Tabelle 50: Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_n^2$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N1 – Ag1 – N1B	106,9(2)	C1 – Fe – N1A	93,0(3)	Fe – C5 – N5	177,6(5)
N4 – Ag1 – N1B	130,8(2)	C2 – Fe – N1A	92,2(2)	Fe – N1A – O1A	176,3(5)
N5 – Ag1 – N1B	102,1(2)	C5 – Fe – N1A	96,6(3)	Ag1 – N1 – C1	151,0(5)
N1 – Ag1 – N5	121,2(2)	C3 – Fe – N1A	97,2(2)	Ag2 – N2 – C2	163,1(4)
N1 – Ag1 – N4	100,9(2)	C4 – Fe – N1A	178,7(2)	Ag2 – N3 – C3	164,2(4)
N4 – Ag1 – N5	96,8(2)	C1 – Fe – C2	85,9(2)	Ag1 – N4 – C4	173,7(5)
N2 – Ag2 – N2B	117,5(2)	C1 – Fe – C3	92,4(2)	Ag1 – N5 – C5	166,5(5)
N3 – Ag2 – N2B	137,8(2)	C1 – Fe – C4	86,7(2)	Ag – N – C (Bipyridyl)	
N2 – Ag2 – N3	103,4(2)	C1 – Fe – C5	170,4(3)	114,0(4) [°] – 124,8(5) [°]	
N11 – Ag3 – N21	72,0(2)	C2 – Fe – C3	170,6(2)	C – C – N (Bipyridyl)	
N21 – Ag3 – C2B	131,0(2)	C2 – Fe – C4	86,5(2)	116,2(4) [°] – 123,8(9) [°]	
N11 – Ag3 – C2B	156,7(2)	C2 – Fe – C5	92,5(2)	C – C – C (Bipyridyl)	
N31 – Ag4 – N41	72,1(2)	C3 – Fe – C4	84,1(2)	118,0(7) [°] – 123,4(6) [°]	
N31 – Ag4 – C1B	130,2(2)	C3 – Fe – C5	87,6(2)	C/N – C – H (Bipyridyl)	
N41 – Ag4 – C1B	157,2(2)	C4 – Fe – C5	83,8(2)	100(7) [°] – 136(7) [°]	
Ag1 – N1B – C1B	172,1(5)	Fe – C1 – N1	176,3(4)	C – N – C (Bipyridyl)	
Ag4 – C1B – N1B	175,2(6)	Fe – C2 – N2	176,2(4)	117,2(5) [°] – 120,0(7) [°]	
Ag2 – N2B – C2B	178,8(6)	Fe – C3 – N3	177,7(4)		
Ag3 – C2B – N2B	174,1(6)	Fe – C4 – N4	178,5(5)		

4.3.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$

In der Struktur von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ liegen über $[\text{Ag}\{\text{NCAg}(\text{bpy})\}]$ -Gruppen zu einer Schichtstruktur verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten vor. Diese sind über Ag–Ag-Wechselwirkungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Ag1 bildet drei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N1, N4 und N5 aus, deren Bindungslängen mit 228,1, 229,4 und 229,0 pm dicht zusammen liegen. Sie bewegen sich in dem Bereich, der auch für andere tetraedrisch koordinierte Ag-Atome in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) oder dem kurzen Ag–N-Abstand in $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) gefunden wird. Sie sind jedoch deutlich länger als die Abstände in der vergleichbaren Struktur von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2). Bei den Winkeln um Ag1 ist die Tendenz zu beobachten, daß die Winkel zu N1B des $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Moleküles mit 102,1, 106,9 und 130,8° im allgemeinen größer sind als die Winkel die Ag1 mit N1, N4 oder N5 aufspannt (96,8 – 121,1°). Eine vierte kovalente Bindung wird zum N-Atom der $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Gruppierung ausgebildet. Deren Bindungslänge ist mit 223,9 pm deutlich kürzer als die der anderen Bindungen. Im $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Molekülfragment, welches in Abbildung 96 dargestellt ist, übernimmt die gesamte Gruppierung die Funktion eines Liganden. Von Ag1 ausgehend wird über die verbrückende CN1B-Cyanidgruppe Ag4 koordiniert. Es entsteht eine lineare Ag–NC–Ag-Gruppierung, die strukturell den entsprechenden Gruppen in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 2.7) oder auch einem Ausschnitt aus der kettenförmigen Struktur der Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ (Kap. 3.2) entspricht. Im Vergleich zur ersten Verbindung sind hier die Zuordnungen der Atomlagen der Cyanidgruppen eindeutig. C1B bildet zu Ag4 eine kovalente Bindung, deren Abstand 205,0 pm beträgt. Dieser ist vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in Dicyanoargentaten wie $\text{Sr}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ [86], $\text{K}_2\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$ [11] oder $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{THF}$ [102]. In $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6) wurde die verbrückende Cyanidgruppe als statistisch mit Stickstoff- und Kohlenstoffatomen besetzt verfeinert. Die dort bestimmten Ag–C/N-Abstände von 226,3 und 225,4 pm unterscheiden sich deutlich von den hier bestimmten. Die gesamte Gruppierung ist wenig stärker gebogen als die entsprechende Gruppierung in $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Kap. 2.6), wie ein Vergleich der jeweiligen Winkel (Tab. 50 und 18) zeigt. Ag4 bildet zusätzlich zu der zu C1B noch zwei kovalente Bindungen zu N31 und N41 der Bipyridylgruppe. Deren Abstände von 233,4 und 223,4 pm unterscheiden sich deutlich. Der Längere ist im Einklang mit den entsprechenden Abständen die für $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) bestimmt worden sind. Im Gegensatz hierzu ist der zweite Abstand 10 pm kleiner und liegt damit schon im Bereich, der für Ag–N-Abstände zu verbrückenden Cyanidgruppen bei trigonal koordinierten Ag-Atomen in Verbindungen wie $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5) gefunden wird. Der Winkel, den Ag4 mit den beiden N-Atomen aufspannt, ist mit 72,1° vergleichbar dem, der auch

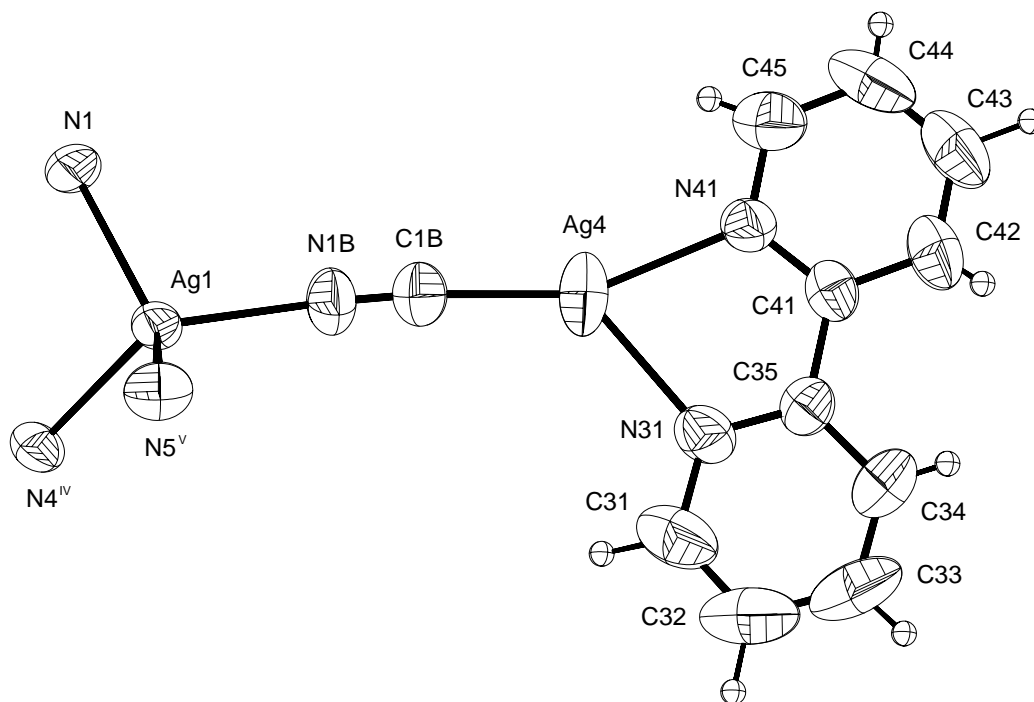


Abbildung 96: Das Ag-Atom Nr. 1 und seine Umgebung. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Radien der Wasserstoffatome sind frei gewählt.
Symmetrieoperation IV: $x, -y + 3/2, z + 1/2$; **V:** $x + 1, -y + 3/2, z + 1/2$.

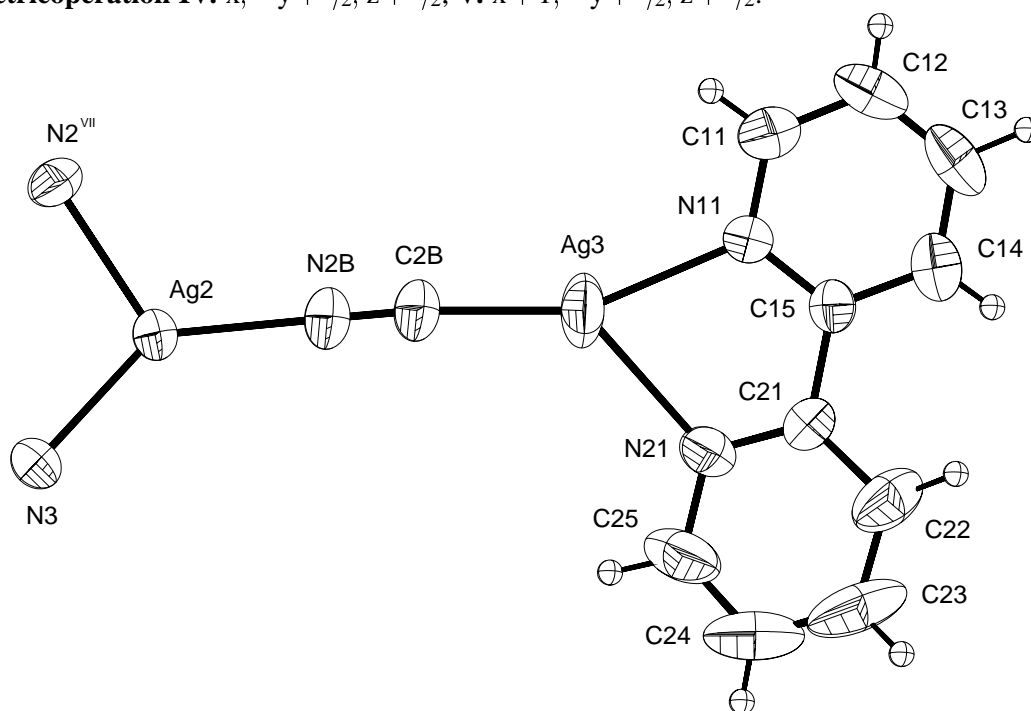


Abbildung 97: Das Ag-Atom Nr. 2 und seine Umgebung. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Radien der Wasserstoffatome sind frei gewählt.
Symmetrieoperation VII: $x, -y + 3/2, z - 1/2$.

in $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) bestimmt worden ist. Die Bipyridylgruppe ist asymmetrisch an das Ag koordiniert, was sich im großen Unterschied der beiden Winkel $\text{C1B} - \text{Ag4} - \text{N41/N31}$ mit $157,2$ und $130,2^\circ$ äußert.

Ag2 bildet je zwei kovalente Bindungen zu N2 und N3 mit Bindungslängen von $227,2$ und $218,6$ pm. Der längere der beiden ist vergleichbar mit den Abständen um Ag1. Er ist für trigonal koordiniertes Ag relativ lang, was auch im Vergleich mit entsprechenden Abständen in $([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6])_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 3.5) ersichtlich ist. Der zweite Abstand liegt dagegen in dem Bereich, der für die entsprechende Koordination erwartet wird. Eine dritte kovalente Bindung wird zu einem N-Atom einer zweiten $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Gruppierung ausgebildet. Deren Bindungslänge ist mit $214,8$ pm fast 10 pm kürzer als der analoge Abstand an Ag1. Er ist aber ebenfalls mit dem vergleichbar, was bei trigonal koordiniertem Ag erwartet wird. Bei den Winkeln um Ag2 zeigt sich, daß der Winkel zwischen den N-Atomen der Cyanidliganden mit $103,4^\circ$ den kleinste Winkel darstellt, und die gemischten Winkel deutlich größer sind. Die nächste Umgebung um Ag2 mit der $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Gruppe ist in Abbildung 97 dargestellt. Wie den Tabellen 49 und 50 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Abstände und Winkel innerhalb des $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Moleküles nur marginal von denen, die in der weiter oben beschriebenen Gruppierung gefunden worden sind. Einzig die $\text{Ag2} - \text{NC2} - \text{Ag3}$ -Gruppierung ist weniger stark gebogen als die um Ag1 und Ag4.

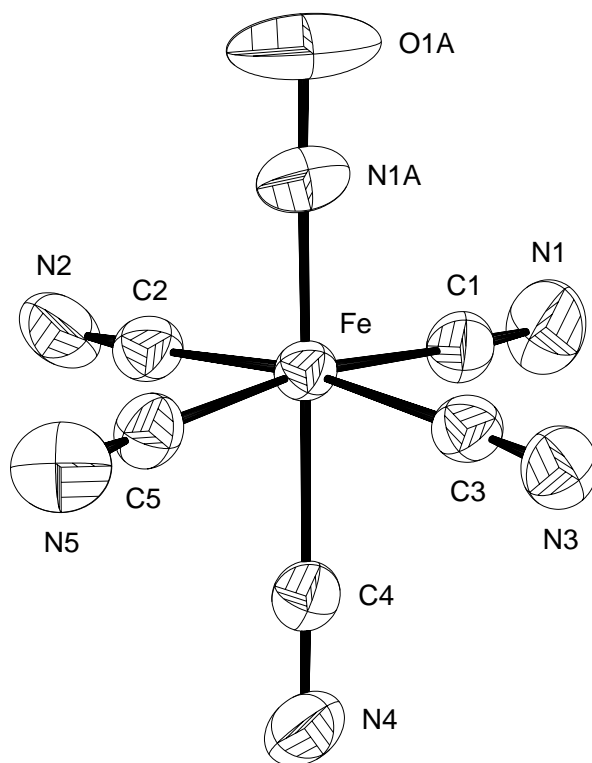


Abbildung 98: Das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Fe ist oktaedrisch von jeweils fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben (Abbildung 98). Der Abstand Fe – N beträgt 164,8 pm, der Wert für den N – O-Abstand beträgt 133,3 pm. Die Fe – C-Abstände sind mit Werten von 193,6 – 194,7 pm in relativ engen Rahmen bestimmt worden. Die C – N-Abstände bewegen sich mit 113,4 – 114,7 pm in dem Rahmen, der auch für andere Verbindungen dieser Arbeit bestimmt worden ist.

Die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten sind über Ag1 und Ag2 zu einer zweidimensional-unendlichen Schichtstruktur verknüpft. In Abbildung 99 ist ein Ausschnitt aus dieser Schicht dargestellt. Die Komplexeinheiten werden von den beiden Ag-Atomen über zwei cis-ständige Oktaederkanten verbrückt. Im einzelnen wird vom Cyanidliganden CN3 das Ag-Atom Ag2 koordiniert. Dieses bildet weiterhin eine Bindung zu dem Cyanidliganden CN2 einer neuen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheit. Der zu diesem Cyanidliganden cis-ständige Ligand CN1 koordiniert seinerseits Ag1. Von Ag1 wird wiederum der Ligand CN4 des ersten Komplexeilchens koordiniert. Es entsteht somit eine Kette von jeweils über axiale und äquatoriale Kanten verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten. Charakteristische Einheit dieser Verknüpfung ist wiederum ein 12-gliedriger (Fe–CN3–Ag2–CN2–Fe–CN1–Ag1–CN4)-Ring. Durch Aneinanderreihung der 12-gliedrigen Ringe entsteht die kettenförmige Unterstruktur. Da Ag1 im Gegensatz zu Ag2 μ_3 -verbrückend ist, muß dieses Ag-Atom noch eine weitere Bindung ausbilden. Es verknüpft die kettenförmigen Untereinheiten über den Cyanidliganden CN5, so daß sich die zweidimensional unendliche Schichtanordnung ergibt. Wie auch bei den anderen mehrdimensionalen Nitroprussid- als auch Hexacyanoferratverbindungen dieser Arbeit sind die Winkel, die in den verknüpfenden Ringen liegen, fast ausnahmslos kleiner als 90° . Die Winkel C – N – Ag zeigen keine Systematik. So überstreichen die Winkel zu Ag1 mit Werten von $151,0 - 173,7^\circ$ einen sehr großen Wertebereich, im Vergleich zum entsprechenden μ_3 -verbrückenden Ag-Atom in der Verbindung $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2), wo die Werte der Winkel nur zwischen $160,1$ und $172,7^\circ$ schwanken. Genau umgekehrt verhält es sich bei den beiden μ_2 -verbrückenden Ag-Atomen der beiden Verbindungen. In $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) liegen die beiden C – N – Ag2-Winkel mit $156,1$ und $175,6^\circ$ sehr weit auseinander. Im Gegensatz hierzu sind in der vorliegenden Verbindung die C – N – Ag2-Winkel mit $163,1$ und $164,2^\circ$ fast gleich groß. In der Abbildung 100 sind die verschiedenen Verknüpfungsschemata in den Strukturen von $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) und $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3) gegenübergestellt. Beiden Strukturen gemeinsam ist eine Kette von verknüpften $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Oktaedern, die über einen der Verknüpfungsbildner mit weiteren Ketten zu einer Schicht von verknüpften Ketten verbunden ist. Der Unterschied besteht nun darin, daß bei $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Kap. 4.2) die Ketten über jeweils zwei äquatoriale Kanten verknüpft werden und nicht über je eine äquatoriale und eine axiale Kante. Dies hat zur Folge, daß nicht mehr der zur NO-Gruppe trans-ständige Cyanidligand die Ketten verknüpft, sondern ein cis-ständiger Ligand. Dadurch ist die Schicht auch nicht mehr gewellt wie Abbildung 101 zeigt. Zusätzlich ist zu erkennen, daß die $[\text{Ag}\{\text{NCAg}(\text{bpy})\}]$ -Gruppen jeweils über- und unterhalb der Schicht angeordnet sind.

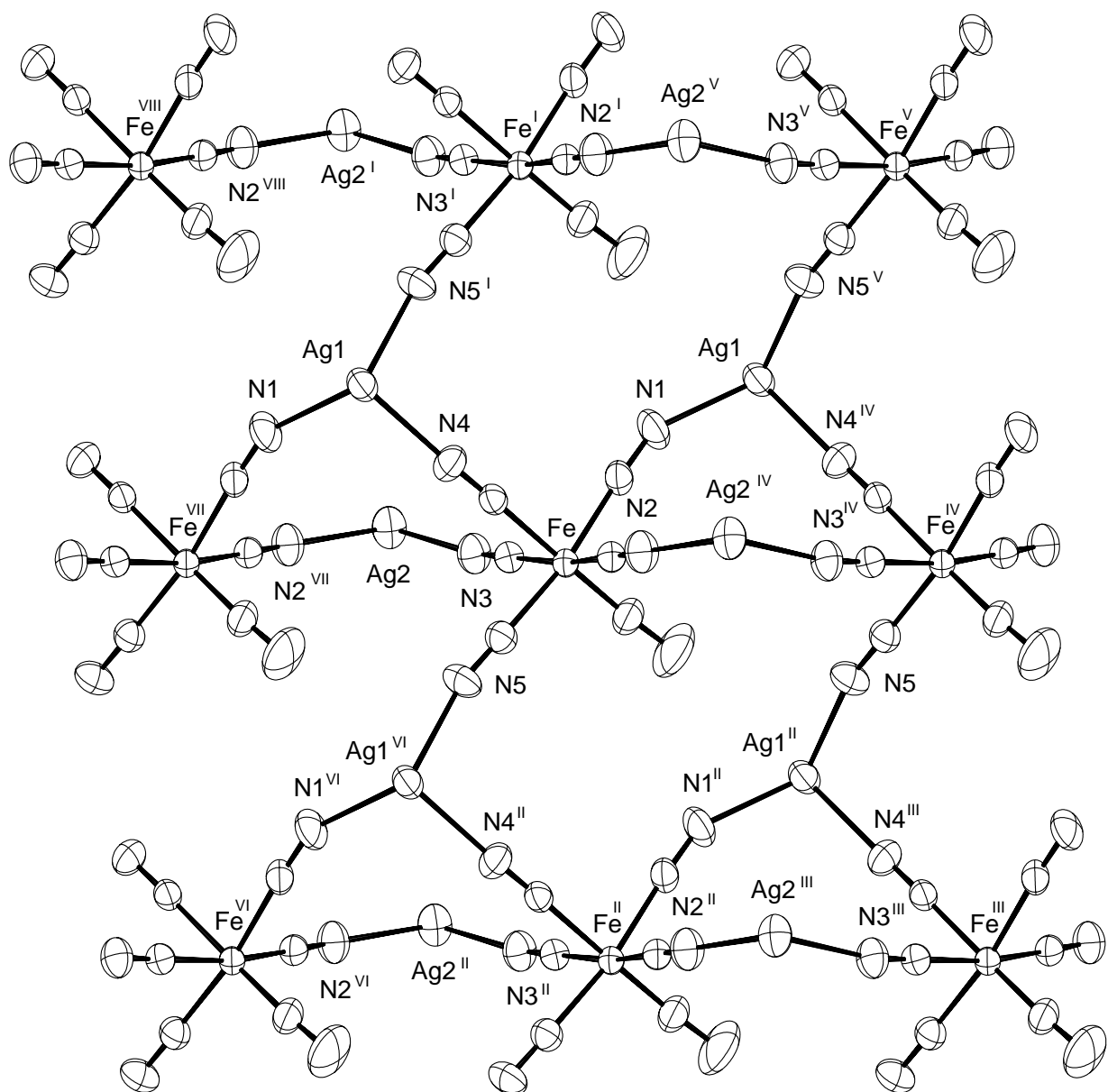


Abbildung 99: Die Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen durch Ag1 und Ag2. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrioperationen I: $x + 1, y, z$; **II:** $x - 1, y, z$; **III:** $x - 1, -y + 3/2, z + 1/2$; **IV:** $x, -y + 3/2, z + 1/2$;

V: $x + 1, -y + 3/2, z + 1/2$; **VI:** $x - 1, -y + 3/2, z - 1/2$; **VII:** $x, -y + 3/2, z + 1/2$;

VIII: $x + 1, -y + 3/2, z - 1/2$.

In der Elementarzelle, welche in Abbildung 103 wiedergegeben ist, sind die Schichten parallel zur $a - c$ -Ebene angeordnet. Diese Schichten sind ihrerseits entlang $[010]$ gestapelt. Die $[\text{Ag}\{\text{NCAg}(\text{bpy})\}]$ -Gruppen flankieren ähnlich wie in den Verbindungen mit dem PPh_3 -Liganden den „anorganischen“ Teil der Kette. Durch die relativ lange Ag–CN–Ag-Gruppe überlappen sich die Bipyridylliganden nicht nur, sie verschränken sich sogar ineinander. Hierbei werden benachbarte Schichten durch Ag–Ag-Wechselwirkungen verknüpft. Diese Wechselwir-

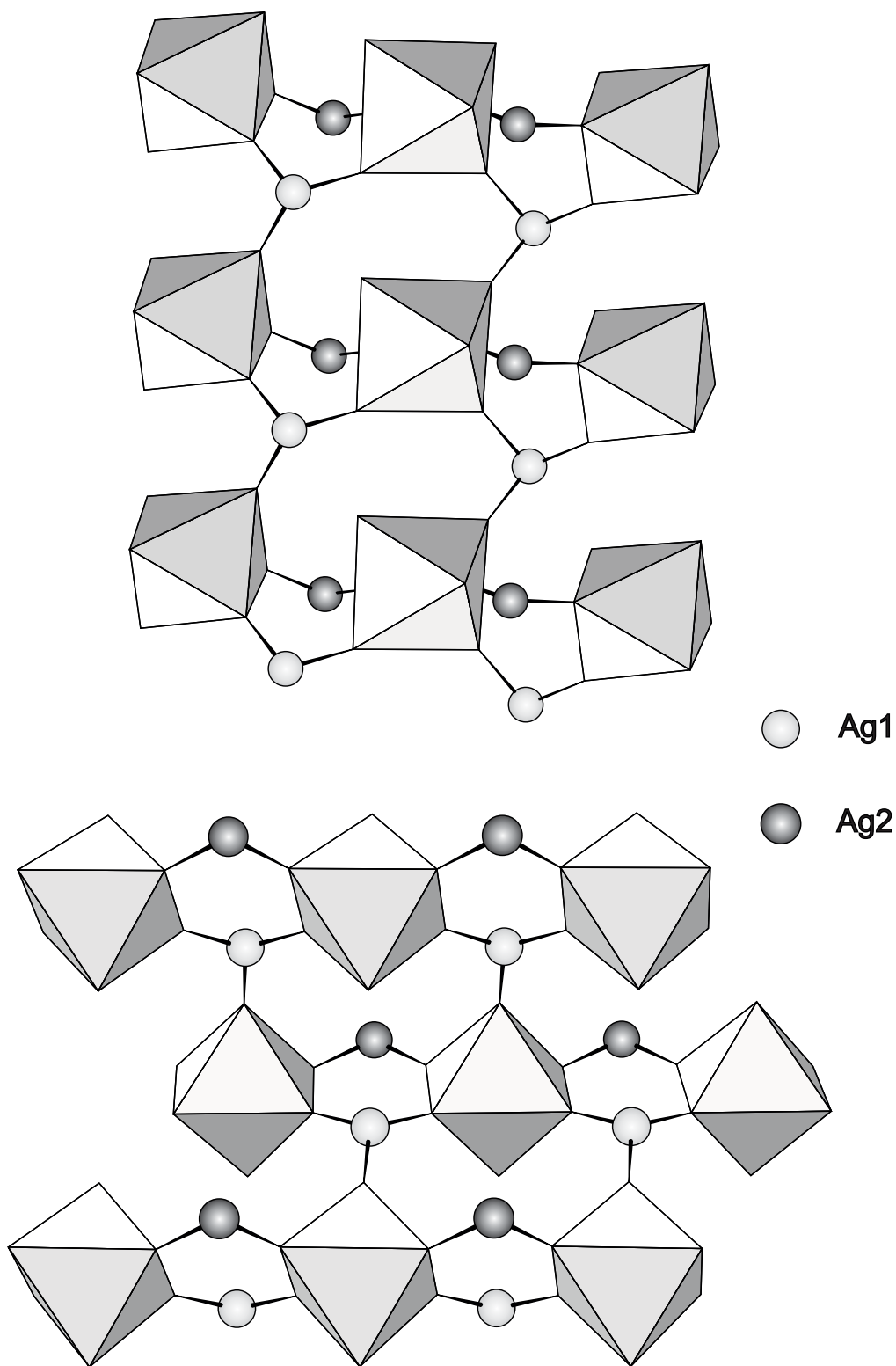


Abbildung 100: Vergleich der Verknüpfungen der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen in den beiden Verbindungen $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty$ (oben) und $[\text{Ag}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}]\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}_\infty \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (unten). Die Komplexeilchen sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die Ag-Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

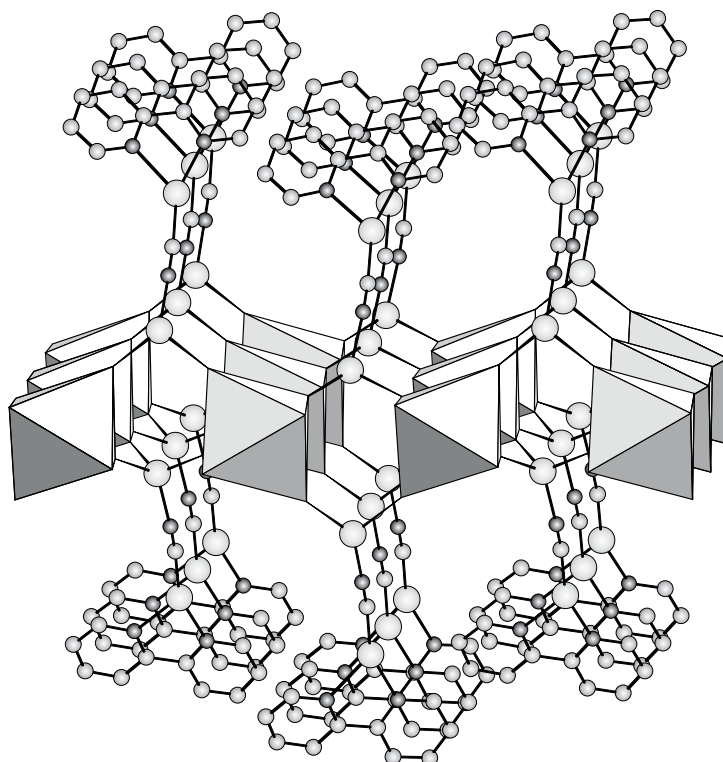


Abbildung 101: Verknüpfung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen in einem seitlichen Blick auf die Schicht. Zusätzlich sind die $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}]$ -Einheiten dargestellt. Die Komplextelchen sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

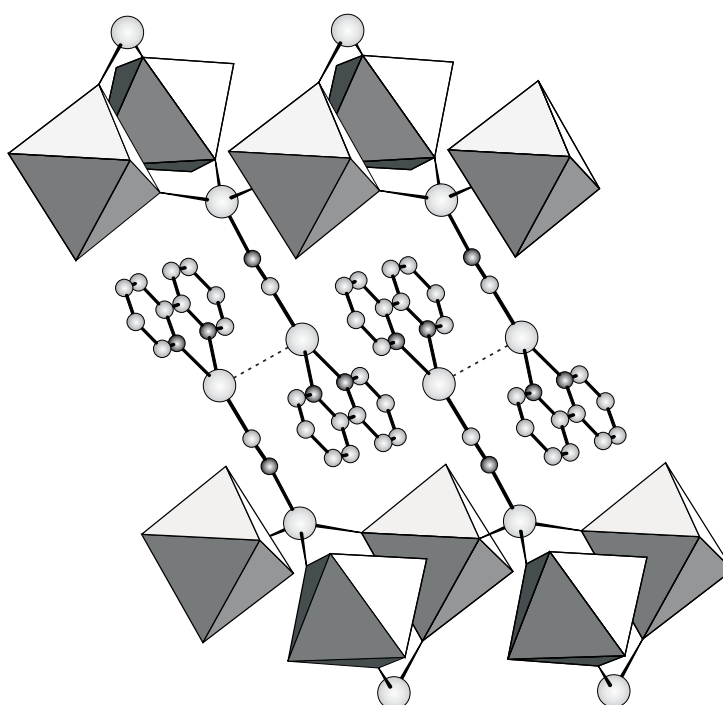


Abbildung 102: Darstellung der Verknüpfung der Schichten durch $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Wechselwirkungen. Die Komplextelchen sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

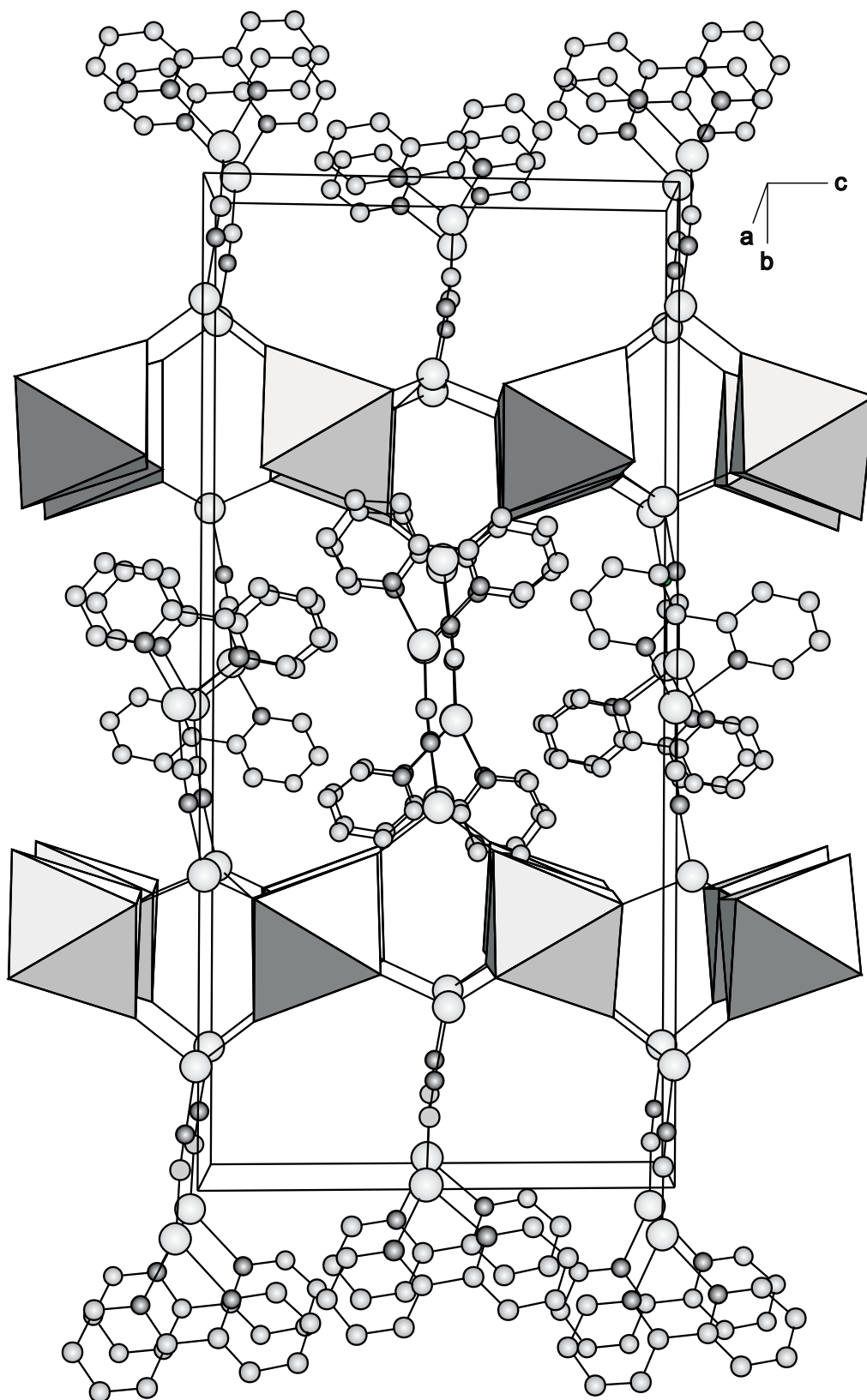


Abbildung 103: Die Elementarzelle von $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_2^\infty$. Die Komplexeinheiten sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

kungen sind bekannt unter dem Begriff der $d^{10} - d^{10}$ -Wechselwirkungen. Hierunter versteht man, daß Metallatome mit einer abgeschlossenen d^{10} -Konfiguration, wie Cu^+ , Au^+ , Ag^+ oder auch $\text{Pt}^{\pm 0}$ in der Lage sind, besonders kurze Metall–Metall-Abstände zu bilden. Um diese Abstände einzuordnen, müssen Vergleiche zu anderen Metall–Metall-Abständen herangezogen werden. Jedoch besteht z. B. bei Vergleichen mit den Abständen im Metall das Problem, daß dort die Koordinationszahl der Atome in den meisten Fällen deutlich größer ist als die der Metallkationen in den entsprechenden Komplexen. Am sinnvollsten sind die Vergleiche der entsprechenden Abstände mit denen in gasförmigen M_2 -Einheiten oder mit der Summe der Ionenradien zweier einwertiger Kationen. So beträgt die Summe der Ionenradien für Cu^+ 226 pm [159], der kürzeste bisher bestimmte Cu – Cu-Abstand wurde in $[\text{Cu}(\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})]_3$ mit 234,77 pm nur etwa 9 pm größer bestimmt [160]. Bei Ag – Ag-Abständen stimmt der bisher kürzeste bestimmte Abstand mit 265,4 pm in $[\text{Ag}(2\text{-C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{py}))]$ [161] [162] fast genau mit der Summe der Radien zweier Ag^+ -Kationen überein, die 266 pm beträgt [159]. Begünstigt werden kurze Metall–Metall-Abstände in vielen Fällen durch Liganden, die wegen ihrer besonderen Topologie die Metallatome derart überbrücken, daß sie diese wie mit einer Zange zusammengedrückt werden. Jedoch sind auch Komplexe bekannt, in denen kurze Metall-Metall-Abstände vorkommen, die aber nicht durch überbrückende Liganden begünstigt sind. Dieser Typ von Komplex liegt auch in der vorliegenden Struktur vor. In Abbildung 102 ist ein Ausschnitt aus der Struktur dargestellt, der diese Wechselwirkungen andeutet. Der Abstand $\text{Ag}_4 - \text{Ag}_4$ beträgt 315,3 pm. Dieser Wert ist im Vergleich zu dem kürzesten bisher bekannten Ag – Ag-Abstand für nicht durch Liganden überbrückte Komplexe, der in $[\text{Ag}(\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph})]_4$ mit 283,1 pm bestimmt worden ist [163], fast 30 pm länger. In der überwiegenden Mehrzahl von vergleichbaren Verbindungen werden aber Abstände im Bereich von 310 – 320 pm gefunden, so in $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ mit 315 pm [164], in $[\text{Ag}(2\text{-N}(\text{SiMe}_3)\text{-C}_5\text{H}_3\text{N-6Me})]_4$ mit 316,4 pm [165] oder in $\text{Ag}(\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]_2 \cdot \frac{2}{3} \text{py}$ mit 321,0 pm [166]. Werden diese Werte mit den ermittelten Abständen im elementaren Silber verglichen, die bei 289 pm liegen [167] oder werden zum Vergleich die Summe der Ionenradien herangezogen, die bei 266 pm liegen [159], so zeigt sich, daß der vorliegende Abstand mit 315,3 pm mehr als 25 pm größer ist. Es ist daher naheliegend bei diesem Ag – Ag-Abstand von einer schwachen Metall-Metall-Wechselwirkung auszugehen.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten diverse neue molekulare Komplexe als auch ein- und zweidimensionale Koordinationspolymere dargestellt werden. Als anorganische Komplexbausteine kamen $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ zur Verwendung. Die größte Gruppe an neuen Verbindungen stellten jedoch diejenigen mit $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ dar. Als komplexierte Metallkationen wurden Kupfer- und vor allem Silbertriphenylphosphanverbindungen eingesetzt. Das Verhältnis Metallkation : PPh_3 wurde in weiten Bereichen variiert, jedoch stellte sich heraus, daß bis auf eine Ausnahme der relative Anteil von PPh_3 an der Molmasse der entstandenen Komplexe unabhängig von der Menge des eingesetzten PPh_3 war. Bei zwei Umsetzungen wurde 2,2'-Bipyridyl eingesetzt, welches ausschließlich als $[\text{Ag}(\text{bpy})]^+$ zur Verwendung kam.

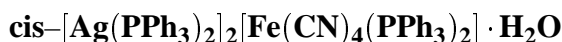
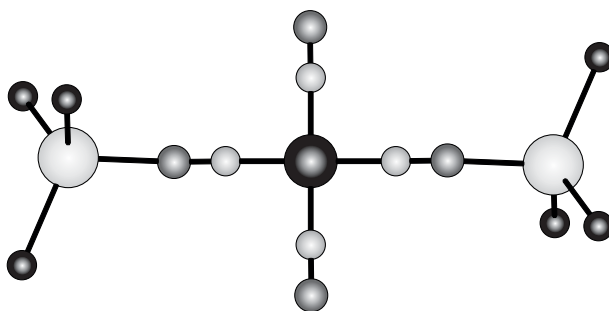
Zur Synthese der Verbindungen hat sich die Methode der diffusionsgesteuerten Grenzflächenreaktion sehr bewährt. Bei dieser wurden die Reaktanden in zwei jeweils verschiedenen Lösungsmitteln gelöst. Diese beiden Lösungen wurden anschließend vorsichtig überschichtet. Durch eine ausreichend geringe Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Lösungen konnten die Reaktionsgeschwindigkeit soweit verlangsamt werden, daß die Substanzen kristallin zu erhalten waren. Jedoch war immer noch das Auftreten einer große Menge an feinteiligen Nebenprodukten zu beobachten. Zur Herstellung größerer Mengen der Verbindungen für andere Untersuchungsmethoden müßte diese Reaktionsführung weiter modifiziert werden.

Bei zwei Verbindungen wurde eine andere Darstellungsweise gewählt, bei der die Silbersalze der jeweiligen Komplexverbindung mit PPh_3 unter solvothermalen Bedingungen umgesetzt wurden. Dabei war eine Substitution von je zwei Cyanidliganden durch PPh_3 zu beobachten, so daß ein neues triphenylphosphan-substituiertes Cyanometallat dargestellt werden konnte. Bei den Umsetzungen mit 2,2'-Bipyridyl als Liganden wurde je eine Umsetzung naßchemisch und eine Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Da bei beiden Verbindungen dieselbe Zusammensetzung der Ausgangssubstanzen gewählt wurde, ist eine direkte Vergleichbarkeit zwischen naßchemischer und hydrothermalen Reaktionsführung möglich.

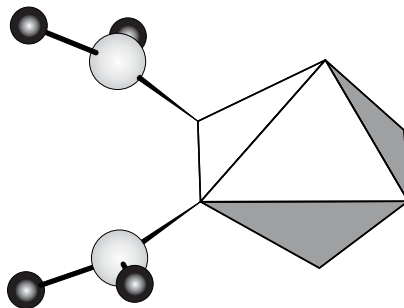
Röntgenographisch charakterisierte Verbindungen



Durch Umsetzung von AgNO_3 , PPh_3 und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 3 : 9 : 1 in einem Wasser-Dichlormethan-Zweiphasengemisch konnte das neue, blaßgelbe Tetracyanonicolat dargestellt werden. Auch bei Variation der molaren Verhältnisse der Edukte bis hin zu einem Verhältnis 3 : 3 : 1 war nur diese eine Verbindung zu beobachten. In der Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, einer Molekülstruktur, liegen zentrosymmetrische $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Moleküle und nichtkoordinierende Wassermoleküle vor. Erstere sind aus einer quadratisch planaren $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ - und je zwei $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Einheiten zusammengesetzt, welche über kovalente Ag – N-Bindungen verbunden sind.

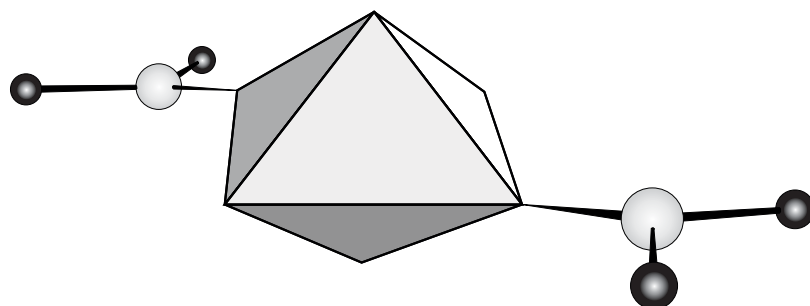


Zitronengelbes $\text{cis}-[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde durch die Umsetzung von $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit PPh_3 im molaren Verhältnis 1 : 12 unter solvothermalen Bedingungen mit Methanol als Lösungsmittel erhalten. In der Struktur liegen molekulare $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten vor. Die $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppen sind über Ag – N-Bindungen cisständig zueinander an das Komplexeilchen gebunden. Das Kristallwassermolekül ist durch schwache Wechselwirkungen mit den N-Atomen der nichtkoordinierenden Cyanidgruppen an die molekulare Einheit angelagert.



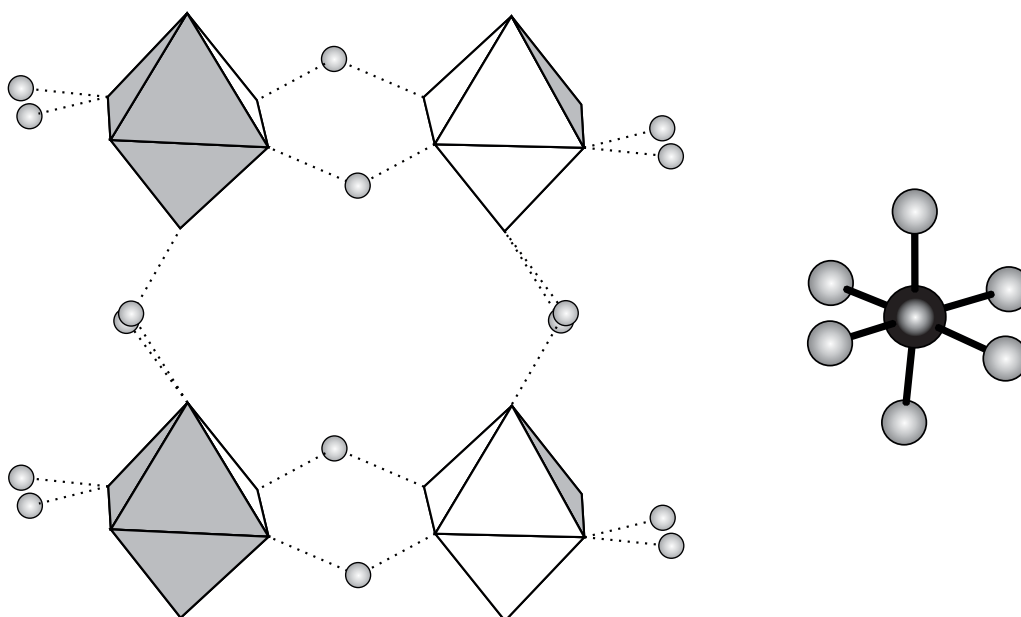
trans-[Ag(PPh₃)₂]₂[Fe(CN)₄(PPh₃)₂] · CH₃OH

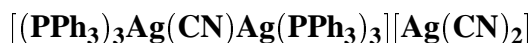
trans-[Ag(PPh₃)₂]₂[Fe(CN)₄(PPh₃)₂] · CH₃OH wurde durch die Reaktion von Ag₃[Fe(CN)₆] mit PPh₃ im molaren Verhältnis 1 : 9 unter solvothermalen Bedingungen mit Methanol als Lösungsmittel in Form orangefarbener Kristalle erhalten. In der Struktur liegen molekulare zentrosymmetrische [Ag(PPh₃)₂]₂[Fe(CN)₄(PPh₃)₂]-Einheiten vor. Die [Ag(PPh₃)₂]-Gruppen sind über Ag – N-Bindungen trans-ständig zueinander an das Komplextelchen koordiniert. Diese unterschiedliche Koordinationsweise stellt das Hauptunterscheidungsmerkmal zur cis-Verbindung dar. Das Ethanolmolekül liegt in der Struktur ohne Wechselwirkungen zum Komplextelchen vor. Diese beiden Komplexe sind die ersten Beispiele für das neue triphenylphosphan-substituierte [Fe(CN)₄(PPh₃)₂]²⁻-Anion.



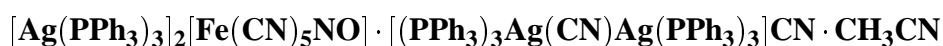
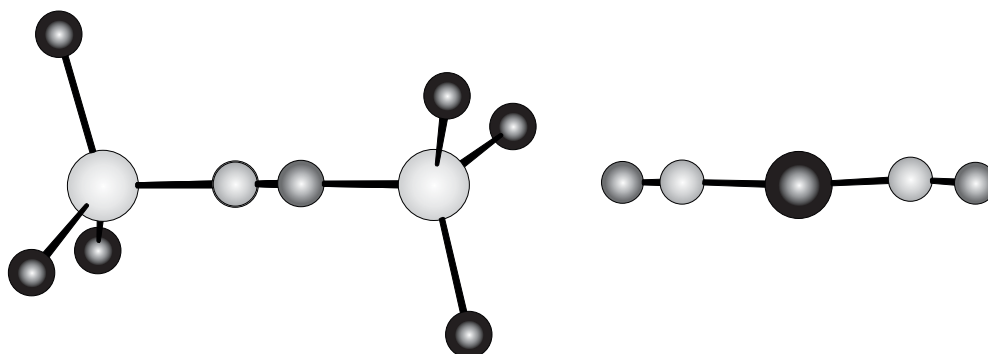
[Fe(bpy)₃][Fe(CN)₅NO] · 3 H₂O

[Fe(bpy)₃][Fe(CN)₅NO] · 3 H₂O entstand als Nebenprodukt bei der hydrothermalen Umsetzung von AgNO₃ mit Na₂[Fe(CN)₅NO] · 2H₂O und 2,2'-Bipyridyl im molaren Verhältnis 2 : 1 : 2, die zum Hauptprodukt [Ag₂{Ag(bpy)CN}₂{Fe(CN)₅NO}]_∞²⁻ führte, in Form dunkelroter Kristalle. Sie ist aus isolierten [Fe(dipy)₃]³⁺-Kationen und über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer strickleiterähnlichen Doppelkette verknüpfte [Fe(CN)₅NO]²⁻-Anionen aufgebaut.

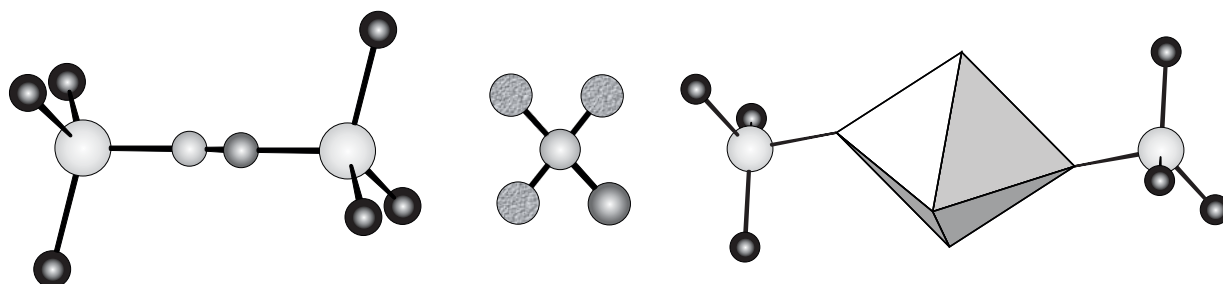


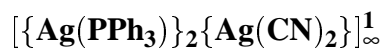


Die Verbindung $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ wurde durch Umsetzung von AgNO_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und PPh_3 im molaren Verhältnis 4 : 12 : 1 sowohl aus einem Dichlormethan-Wasser-Zweiphasengemisch als auch aus einem Acetonitril-Wassergemisch in Form farbloser stark lichtbrechender Kristalle erhalten. Diese Verbindung stellt eine strukturisomere Ag-Verbindung zu $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ dar. In ihr liegen isolierte $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen neben $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]^+$ -Kationen vor. Das Kation ist im Gegensatz zu den meisten Vertretern dieses Typs nicht zentrosymmetrisch.

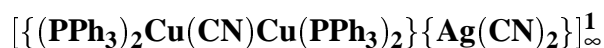
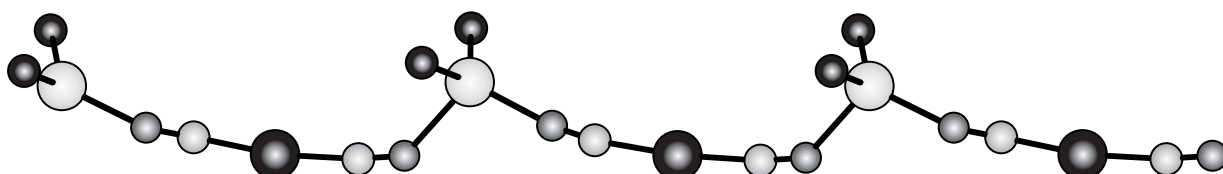


$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot [(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ konnte durch die Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit AgNO_3 und PPh_3 im molaren Verhältnis 1 : 2 : 6, in einem Acetonitril-Wassergemisch, als braune Kristalle erhalten werden. In der Struktur liegt ein zentrosymmetrisches $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Molekül neben einem ebenfalls zentrosymmetrischen $[(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3)]^+$ -Kation und einem Cyanidanion vor. Die molekulare Baueinheit ist aus einer $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Gruppe zusammengesetzt, die jeweils trans-ständig von zwei $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$ -Molekülfragmenten koordiniert wird. Das $[(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3)]^+$ -Kation ähnelt dem von $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}(\text{CN})\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$, wobei aber hier eine zentrosymmetrische Gruppierung vorliegt.

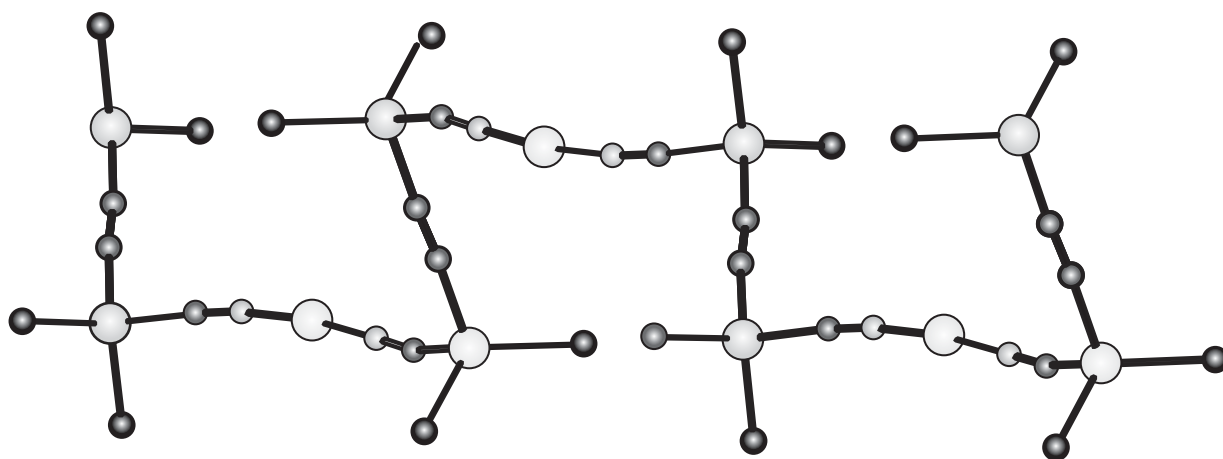




$[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ wurde durch Umsetzung von $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ mit AgNO_3 und PPh_3 im molaren Verhältnis 1 : 1 : 3 in einem Acetonitril-Wassergemisch in Form farbloser Kristalle erhalten. In der Struktur liegen eindimensional-unendliche $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Ketten vor. Diese entstehen durch die Verknüpfung der beiden Cyanoliganden des $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Teilchens über μ_2 -verbrückende $([\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppen. Die Ketten sind an den $([\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülen stark abgewinkelt, so daß die Kette eine wellenförmige Gestalt hat.

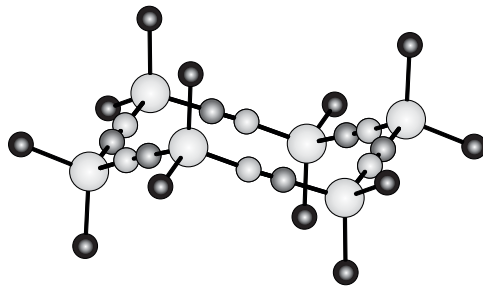


$[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ konnte durch Reaktion von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ mit $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ im molaren Verhältnis 1 : 1 in einem THF-Acetonitril-Wassergemisch in Form blaßgrüner Kristalle dargestellt werden. Das Ziel der Reaktion, eine zu $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ analoge Kupferverbindung darzustellen, konnte nicht erreicht werden. In der Struktur liegen $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Stränge vor. Diese sind aus $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Teilchen aufgebaut, die von zentrosymmetrischen $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ -Molekülen über die Cyanidliganden μ_2 -verbrückend verknüpft sind.



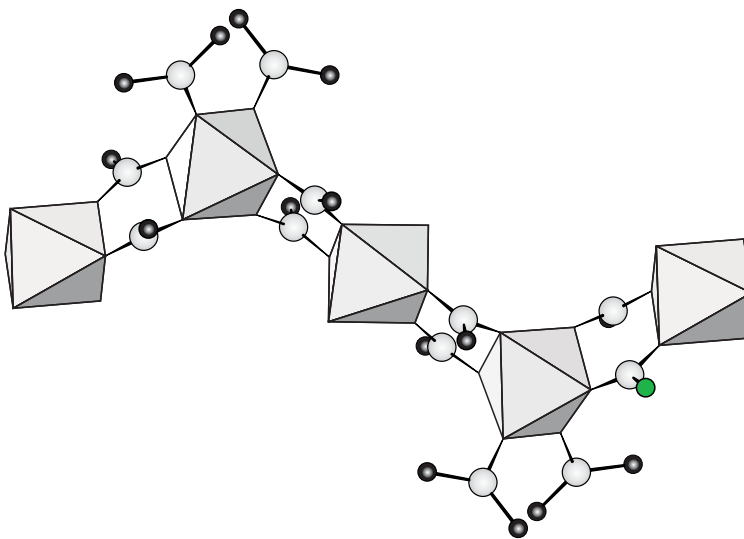
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$

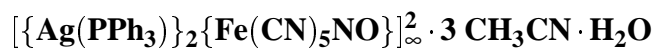
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_6$ entstand als Nebenprodukt bei der Umsetzung, die zu der Synthese von $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_\infty^1$ führte, in Form farbloser Kristalle. Die Struktur ist aus $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]$ -Einheiten aufgebaut, die über das N-Atom der Cyanidgruppe zu einem ringförmigen Hexamer verbunden sind, der in der Aufsicht die Form eines nahezu regelmäßigen Sechsecks hat. Seitlich betrachtet ist dieser Ring gefaltet, die Faltung und die Anordnung der organischen PPh_3 -Liganden zeigt starke Parallelen zur Struktur des Cyclohexans. Diese Verbindung erweitert die Strukturchemie der Münzmetalltriphenylphosphancyanide um den ersten Typ eines cyclischen Vertreters.



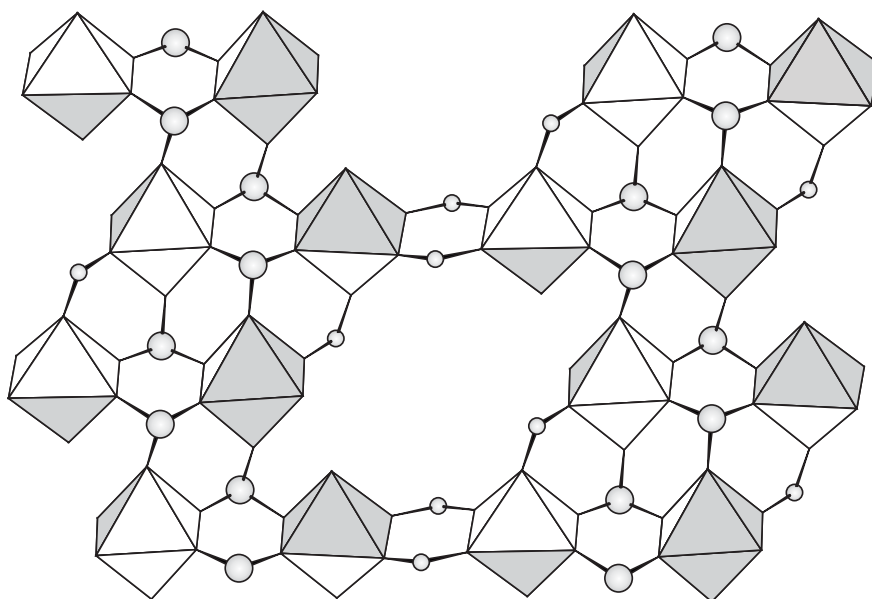
$([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

$([\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty^1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurde durch Umsetzung von AgNO_3 , PPh_3 und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ im molaren Verhältnis 2 : 4 : 1 in einem Acetonitril-Wassergemisch in Form dunkelroter Kristalle dargestellt. Ähnlich wie bei der Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ war trotz Variation des Verhältnisses der Edukte immer nur diese Verbindung zu erhalten. In ihrer Struktur liegen über $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Einheiten zu einer Kette verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Gruppen vor. Diese Kette wird zusätzlich an einer der beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Gruppen von terminalen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten koordiniert. Bedingt durch die abwechselnde cis- und trans-Verknüpfung der Komplexeinheiten hat die Kette eine ausgeprägte Wellenform. Das Lösungsmittelmolekül ist über eine schwache Wechselwirkung an eines der drei Ag-Atome assoziiert.

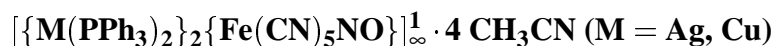




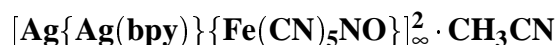
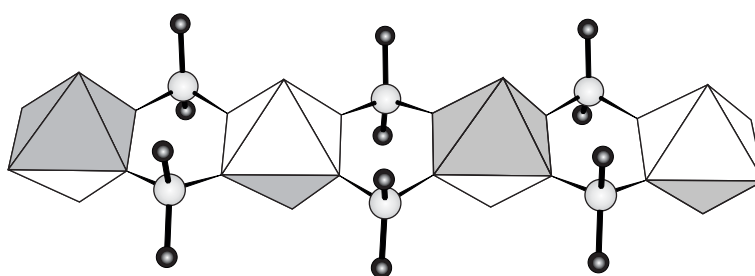
Durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 und PPh_3 in einem Acetonitril-Wassergemisch im molaren Verhältnis von 1:2:2 konnte $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Form tiefbrauner Kristalle dargestellt werden. In der Struktur sind $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten über alle fünf Cyanidliganden von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]$ -Molekülen μ_2 - und μ_3 -verbrückend zu einer zweidimensional-unendlichen Schichtstruktur verknüpft². Die organischen PPh_3 -Liganden flankieren diese Schicht nach beiden Seiten. Innerhalb der Schichten befinden sich in regelmäßigen Abständen Hohlräume, in denen sich das Kristallwassermolekül befindet.



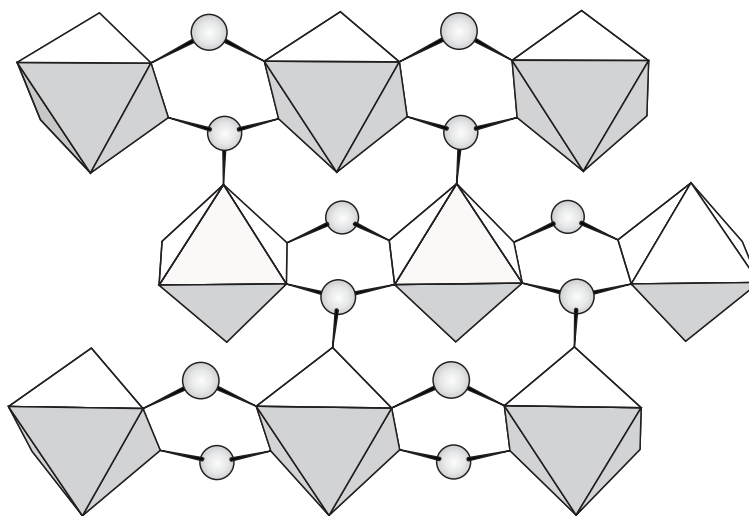
²In den graphischen Darstellungen der Verbindungen in denen ein $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Teilchen vorliegt, sind die Polyederdarstellungen derart ausgeführt, daß die Flächen des Polyeders, welche die Nitrosylgruppe einschließen mit einer dunkelgrauen Füllung dargestellt sind.

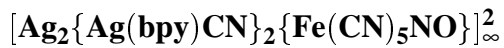


$[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]_{\infty}^1 \cdot 4 CH_3CN$ und $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]_{\infty}^1 \cdot 4 CH_3CN$ konnten jeweils durch die Umsetzung von $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$, $AgNO_3$ und PPh_3 im molaren Verhältnis 1 : 2 : 4 in einem Acetonitril-Wassergemisch für die Silberverbindung und von $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$ und $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ im molaren Verhältnis 2 : 1 in einem THF-Acetonitril-Wassergemisch für die Kupferverbindung dargestellt werden. Sie kristallisieren beide als braune Kristalle. In den Strukturen liegen über $[Ag(PPh_3)_2]$ - bzw. $[Cu(PPh_3)_2]$ -Einheiten zu jeweils eindimensional-unendlichen spiegelsymmetrischen Ketten verknüpfte $[Fe(CN)_5NO]$ -Baugruppen vor. Diese sind derart verknüpft, daß immer je zwei $[M(PPh_3)_2]$ -Gruppen zwei gegenüberliegende Kanten μ_2 -artig überbrücken. Bedingt durch die Anordnung der organischen PPh_3 -Gruppen entstehen in der Struktur Hohlräume, in denen sich die Lösungsmittelmoleküle anordnen.

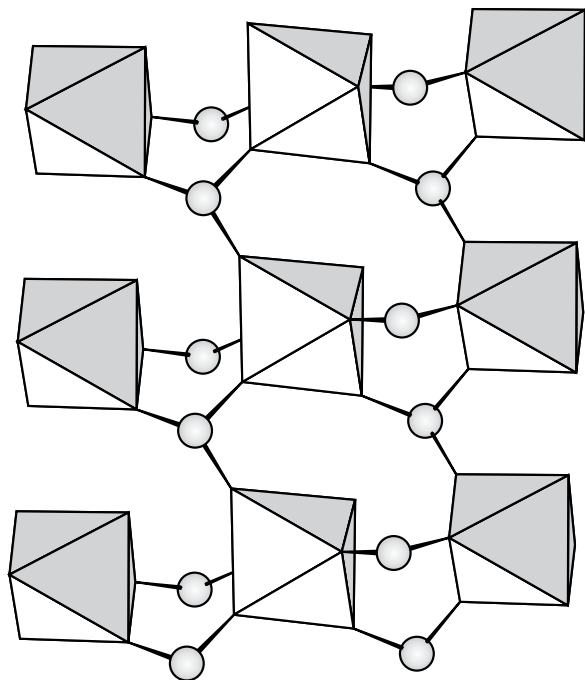


Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ein analoger Ansatz gewählt, wie er zur Synthese der Verbindung $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]_{\infty}^2$ zur Anwendung kam. Die Reaktion wurde aber naßchemisch in einem Acetonitril-Wassergemisch durchgeführt. Es konnten rötliche Kristalle erhalten werden. In der Struktur liegt eine zweidimensionale Anordnung von $[Fe(CN)_5NO]$ -Einheiten vor, die über μ_2 - und μ_3 -verbrückende Ag-Atome bzw. $Ag(bpy)$ -Moleküle verknüpft werden.





Die Verbindung $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ stellt das Hauptprodukt der Umsetzung von AgNO_3 mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 2,2'-Bipyridyl im molaren Verhältnis 2 : 1 : 2 unter hydrothermalen Bedingungen dar. Die Verbindung kristallisiert in Form gelblich-roter Kristalle. In der Struktur von liegen über μ_2 - und μ_3 -verbrückende Ag-Atome zu zweidimensional unendlichen Schichten verknüpfte $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Einheiten vor. Zusätzlich ist jedes Ag-Atom von einer $[\text{NCAg}(\text{bpy})]$ -Gruppe koordiniert. Diese Gruppe übernimmt die Rolle des organischen Liganden, ähnlich dem PPh_3 in den Triphenylphosphanverbindungen. Durch Ag–Ag-Wechselwirkungen zwischen den Ag-Atomen, die zu den $[\text{NCAg}(\text{bpy})]$ -Molekülen gehören, werden die $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.



6 Anhang

6.1 Präparative Arbeitsmethodik

6.1.1 Vakuumapparatur und Schutzgas-Handschuhkasten

Da die meisten Edukte kaum hydrolyse- oder oxidationsempfindlich waren, konnten sie ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden. In den wenigen Fällen, in denen empfindliche Substanzen gehandhabt werden mußten, stand hierzu ein Schutzgas-Handschuhkasten der Fa. BRAUN (MB 120 DG) zur Verfügung. In diesem wurde eine Argonatmosphäre ständig über Molekularsieb, einen Aktivkohlefilter und einen Kupferkatalysator umgewälzt. Hierdurch konnte eine O₂-Konzentration von < 2 ppm und eine H₂O-Konzentration von < 0,5 ppm gewährleistet werden. Das Einbringen der Geräte und Substanzen in den Handschuhkasten geschah über eine Vakuumschleuse. Zur weiten Handhabung der Substanzen stand eine kombinierte Schutzgas-Vakuumanlage zur Verfügung. Sie ermöglichte das Evakuieren bis zu einem Enddruck von 0,1 Torr. Das als Schutzgas verwendete Argon (Fa. MESSER-GRIESHEIM, 99,996%) wurde vor seiner Verwendung über Silicagel, KOH und Molekularsieb geleitet. Direkt daran anschließend wurde es über auf ca. 850°C erhitzten Titanschwamm geleitet, um es von letzten Spuren von Feuchtigkeit, Sauerstoff und Stickstoff zu befreien. Der so gereinigte Argonstrom wurde in die Anlage geleitet. An dieser befanden sich mehrere variable Anschlüsse, welche je nach Bedarf durch verschiedene Geräte, wie Exsiccatoren, Lösungsmittelgefäße, Schlenkrohre und Vorrichtungen zum Abschmelzen von Ampullen belegt werden konnten.

6.1.2 Verwendete Reaktionsgefäße und Ampullen

Die meisten Umsetzungen wurden unter naßchemischen Bedingungen durchgeführt. Desweiteren wurden zusätzlich einige solvothermale Umsetzungen durchgeführt. Für die naßchemischen Ansätze kamen überwiegend Standardglasgeräte zum Einsatz. Bei den Umsetzungen, bei denen zwei verschiedene Lösungsmittel überschichtet wurden, kamen ca. 15 cm lange und 2 cm im Durchmesser messende verschließbare Glaszylinder zur Verwendung. Die solvothermalen Umsetzungen wurden, da die gewählten Temperaturen 140°C nicht überstiegen, in Ampullen aus Duran-Glas durchgeführt. Diese besaßen je nach Verwendungszweck eine Länge von 8 – 15 cm und eine Wandstärke von 1,6 – 2,2 cm. Die Ampullen wurden vor der Verwendung im Feinvakuum (0,01 Torr) bei etwa 500°C ausgeheizt.

6.1.3 Handhabung der Edukte und Lösungsmittel

Edukte, die nicht feuchtigkeitsempfindlich waren, wurden in Exsiccatoren über Silicagel oder P₄O₁₀ gelagert und ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt. Bei empfindlicheren Sub-

stanzen kam der oben beschriebene Schutzgas-Handschuhkasten zum Einsatz. Bei solvothermalen Reaktionen wurden die Edukte vor dem Einbringen der Lösungsmittel für 30 Minuten im Feinvakuum evakuiert. Hierzu und zum Einfüllen der Lösungsmittel stand eine Spezialapparatur zur Verfügung. Diese bestand aus einem Glasaufsatz, an dem über einen Schraubverschluß mit einer Gummiquetschdichtung die Ampullen angeschlossen wurden. Über einen Schliffhahn konnte die gesamte Apparatur an die Schutzgas-Vakuumanlage angeschlossen werden.

Die destillierten Lösungsmittel, welche jeweils in größerer Menge zur Verfügung standen, wurden im allgemeinen über Molekularsieb in Klarglasflaschen und im Falle lichtzersetztlicher Lösungsmittel in Braunglasflaschen aufbewahrt. Die Lösungsmittelflaschen waren jeweils mit einem Glasaufsatz mit Schliffhahn versehen, der es erlaubte, die Behälter an die Schutzgas-Vakuumanlage anzuschließen. Hierdurch und durch die Anschlußmöglichkeit der Glasaufsätze für die Ampullen war gewährleistet, daß sowohl die Lösungsmittelentnahme als auch das Einbringen der Lösungsmittel unter einem starken Argongegenstrom mit einer Spritze erfolgen konnte. Die verwendeten Spritzen wurden vor Gebrauch in einem Trockenschrank ausgeheizt und anschließend mit Argon geflutet.

6.1.4 Verwendete Ofenanlage

Für die Durchführung der Reaktionen wurden entweder horizontale Röhrenöfen von 50 cm Länge und einem Heizröhrendurchmesser von 5 cm benutzt oder es kamen senkrecht stehende Röhrenöfen von 30 cm Länge und ebenfalls 5 cm Heizröhrendurchmesser zur Verwendung. Die Temperaturregelung erfolgte bei den horizontalen Röhrenöfen mit ein Ni-Cr-Ni Thermoelement über ein Steuergerät der Fa. EUROTHERM, Typ 91e. Die anderen Röhrenöfen wurden mit einem Trommelpotentiometer geregelt, für den eine grobe Eichkurve vorlag.

6.1.5 Präparation und röntgenographische Untersuchung der Einkristalle

Die Präparation der Einkristalle geschah nach zwei verschiedenen Methoden. Bei den naßchemisch gewonnenen Produkten haben Voruntersuchungen gezeigt, daß keine Luftempfindlichkeit bestand, dafür aber die Kristalle größtenteils lösungsmittelhaltig waren und dieses außerhalb der Mutterlauge abzugeben vermochten. Daher wurden zur Präparation die Kristalle permanent unter Flüssigkeit gehandhabt. Hierzu wurden sie zuerst im Reaktionsgefäß von der Glaswand abgetrennt. Der gesamte Gefäßinhalt wurde anschließend aufgeschlämmt und in eine Petrischale überführt. Die zurückgebliebenen Kristalle wurden mit Wasser in die Petrischale gespült. Um die Kristalle von den Nebenprodukten zu trennen, wurde mehrmals die überstehende Suspension abdekantiert und mit dem entsprechenden Wasser-Lösungsmittelgemisch wieder aufgefüllt. Die Auswahl der Kristalle geschah mit Hilfe eines Stereomikroskopes mit aufsetzbarem Polarisationsfilter. Unter den Mikroskop wurden die Kristalle auf Aufwachsungen und Verzwilligungen

untersucht. Diese wurden mit einer feinen Stahlspitze möglichst vollständig entfernt. Die Kristalle wurden mit einem Glasfaden, an dessen Spitze sich eine ausreichende Menge perhalogeniertem Fettes (KEL-F90, Fa. ROTH) befand aufgenommen, in ein Markröhrchen aus Lindemannglas (0,3 oder 0,5 mm Durchmesser) eingebracht und dort korrekt plaziert. Das Markröhrchen wurde vor seiner Verwendung mittels einer Mikrospritze, welche aus einem an der Spitze geöffneten Markröhrchen und einem dem Durchmesser des Markröhrchen angepaßten beweglichen Glasfaden als Kolben bestand, teilweise mit der entsprechenden Mutterlauge gefüllt. Die Platzierung der Kristalle mußte derart geschehen, daß sich keine größeren Lösungsmitteltropfen in der Nähe der plazierten Kristalle befanden, da eine Entfernung mittels Zentrifugieren, bedingt durch die Oberflächenspannung der Lösungsmittelgemische, nicht möglich war. Nach dem Platzieren der Kristalle wurde das Markröhrchen entweder durch Abschmelzen mit einer kleinen Flamme oder durch Versiegelung mit Siegelack verschlossen.

Bei den solvothermal gewonnenen Produkten wurden die Reaktionsampullen an einer günstigen Stelle mit einem Glasschneider angeritzt. Daraufhin wurden die Ampullen entweder durch Berühren der Sollbruchstelle mit einem zum Glühen aufgeschmolzenen Duranglasstab aufgesprengt oder mittels Schlag mit einem Hammer auf die Sollbruchstelle geöffnet. Die geöffneten Ampullen wurden sofort in ein mit Argon geflutetes Schlenkrohr überführt. Das Lösungsmittel wurde im Argongegenstrom mit einer Spritze weitestgehend abgesaugt. Anschließend wurden die Lösungsmittelreste im Grobvakuum mit einer chemikalienfesten Membranpumpe und anschließenden Feinvakuum an einer Ölrotationsschieberpumpe abgesaugt. Unter Argongegenstrom wurden die an der Wand haftenden Kristalle mechanisch abgetrennt und etwas Paraffin über die Reaktionsprodukte gegeben. Das Paraffin wurde vor seiner Verwendung über Natriumdraht getrocknet und vor Gebrauch durch Evakuieren im Feinvakuum und gleichzeitigen Erwärmen von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in eine Petrischale, die ebenfalls mit Paraffin gefüllt war, überführt. Die Auswahl und Präparation der Kristalle geschah dann, wie oben bei den naßchemisch gewonnenen Verbindungen beschrieben worden ist. Bei den Verbindungen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 2.3) und $[\text{Ag}_2\{\text{Ag}(\text{bpy})\text{CN}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]_\infty^2$ (Kap. 4.3), die beide hydrothermal synthetisiert wurden, ist die obige Vorgehensweise dahingehend modifiziert worden, daß ähnlich den naßchemisch gewonnenen Verbindungen der Ampulleninhalt in ein Porzellanschiffchen überführt wurde und dort die Kristalle direkt aus der Mutterlauge heraus präpariert wurden.

Zur Überprüfung der Kristallqualität und zur orientierenden Bestimmung der Gitterkonstanten wurden jeweils Weissenbergaufnahmen angefertigt. Von ausgewählten Verbindungen wurden zur Bestimmung der Gitterkonstanten und zur Bestimmung des Kristallsystems Bürger-Präzessionsaufnahmen und Weissenberg-Äquiinklinationsaufnahmen angefertigt. Hierzu standen Kameras der Firmen STOE bzw. HUBER zur Verfügung.

6.2 Verwendete Lösungsmittel

Acetonitril:

Käufliches Acetonitril (Fa. FLUKA, purum 99%) wurde mehrmals über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht und abdestilliert. Anschließend wurde es über K_2CO_3 unter Rückfluß erhitzt und fraktioniert destilliert.

Chloroform:

Käufliches Chloroform wurde mehrere Stunden über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht und abdestilliert. Das so gereinigte Chloroform wurde über Molekularsieb aufbewahrt.

Dichlormethan:

Käufliches Dichlormethan (Fa. RIEDEL DE HAEN, 98 %) wurde mehrere Stunden über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht und abdestilliert. Das so gereinigte Dichlormethan wurde über Molekularsieb aufbewahrt.

Ethanol:

Käufliches Ethanol wurde zusammen mit Natrium und Phthalsäurediethylester mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. Das so gereinigte Ethanol wurde über Molekularsieb aufbewahrt.

Methanol:

Käufliches Methanol wurde mehrere Stunden über Magnesiumspäne unter Rückfluß gekocht und anschließend abdestilliert. Das so gereinigte Methanol wurde über Molekularsieb aufbewahrt.

Tetrahydrofuran:

Käufliches Tetrahydrofuran (Fa. FLUKA, 99 %) wurde, nachdem es auf Peroxide getestet worden war, mehrere Stunden über KOH gekocht und abdestilliert. Das Destillat wurde anschließend über einer K/Na-Legierung solange unter Rückfluß gekocht, bis sich die Lösung durch zugesetztes Benzophenon blaviolett färbte. Das so gereinigte Tetrahydrofuran wurde unter Argon in eine dunkle Vorratsflasche destilliert.

6.3 Verwendete Ausgangsverbindungen

$AgNO_3$:

Käufliches $AgNO_3$ (Fa. DEGUSSA, 99,5 %) wurde ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Zum Schutz vor Lichteinstrahlung wurde es in einem abgedunkelten Gefäß aufbewahrt.

$CuCl_2 \cdot 2 H_2O$:

Käufliches $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$, (Fa. MERCK, p.a. 99,5%) wurde ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

2,2-Bipyridyl:

Käufliches 2,2-Bipyridyl (Fa. FLUKA) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

KCN:

Käufliches KCN (Fa. MERCK, 99,5%) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt

K₃[Fe(CN)₆]:

Käufliches K₃[Fe(CN)₆] (Fa. RIEDEL DE HAEN, 99,5 %) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

K₄[Fe(CN)₆]:

Käufliches K₄[Fe(CN)₆] (Fa. MERCK, 99,5%) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

K₂[Ni(CN)₄]·2 H₂O:

Käufliches K₂[Ni(CN)₄]·2 H₂O (Fa. RIEDEL DE HAEN, 96%) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Na₂[Fe(CN)₅NO]·2 H₂O:

Käufliches Na₂[Fe(CN)₅NO]·2 H₂O (Fa. MERCK, p.a., 99%) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

PPh₃:

Käufliches PPh₃ (Fa. HERAEUS, 99%) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Ag₃[Fe(CN)₆]:

Ag₃[Fe(CN)₆] wurde durch Umsetzung von AgNO₃ mit K₃[Fe(CN)₆] hergestellt [52]. Hierzu wurde zu einer ammoniakalkalischen Lösung von K₃[Fe(CN)₆] unter Rühren ein leichter Überschuß an AgNO₃ hinzugegeben. Der entstandene braune Niederschlag wurde noch zehn Minuten gerührt, anschließend abgesaugt und über P₄O₁₀ getrocknet.

Ag₄[Fe(CN)₆]:

Ag₄[Fe(CN)₆] wurde durch Umsetzung von AgNO₃ mit K₄[Fe(CN)₆] hergestellt [52]. Hierzu wurde zu einer salpetersauren Lösung von K₄[Fe(CN)₆] unter Rühren ein leichter Überschuß an AgNO₃ hinzugegeben. Der entstandene weiße Niederschlag wurde noch zehn Minuten gerührt, anschließend abgesaugt und über P₄O₁₀ getrocknet.

[Cu(PPh₃)₃]Cl:

[Cu(PPh₃)₃]Cl wurde durch Umsetzung von CuCl₂·2 H₂O mit PPh₃ hergestellt [168]. Zu einer methanolischen Lösung von PPh₃ wurde unter Rühren eine Lösung von CuCl₂·2 H₂O in Methanol gegeben und eine Stunde lang gerührt. Anschließend wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das entstandene Produkt wurde ohne weitere Nachbehandlung verwendet.

K[Ag(CN)₂]:

K[Ag(CN)₂] wurde durch Umsetzung von AgNO₃ mit KCN hergestellt [169]. Hierzu wurde zuerst AgCN aus einer wässrigen Lösung von AgNO₃ durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge an KCN ausgefällt. Dieses wurde abgesaugt, gründlich gewaschen und sofort in einer

konzentrierten wässrigen Lösung der stöchiometrischen Menge KCN unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde filtriert und langsam eingedunstet. Das aus der konzentrierten Lösung auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt, über P_4O_{10} getrocknet und so ohne weitere Nachbehandlung verwendet.

6.4 Verwendete Rechner und Rechenprogramme

Verwendete Rechner

Für die Aufklärung der Kristallstrukturen wurden Unix-Workstations vom Typ IBM RS 6000/520 und IBM RS 6000/220, bzw. IBM-kompatible Personal Computer benutzt. Zur Anfertigung der graphischen Darstellung der Kristallstrukturen und zur Niederschrift der Arbeit wurden IBM-kompatible Personal Computer verwendet.

Verwendete Betriebssysteme

AIX 3.2	Betriebssystem für IBM RS 6000-Systeme
LINUX	Multitasking Betriebssystem für IBM-kompatible Rechner
WINDOWS NT 4.0	Betriebssystem für IBM-kompatible Rechner

Verwendete Rechenprogramme

IPDS-Software 1.08/2.56	Steuersoftware für das Image Plate Diffraction System der Firma STOE Darmstadt (1993-1996)
SHELXS 97	A Program for Crystal Structure Determination, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen (1997)
SHELXL 97	A Program for Crystal Structure Refinement, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen (1997)
SHELXS 86	A Program for Crystal Structure Determination, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen (1986)
SHELXL 93	A Program for Crystal Structure Refinement, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen (1993)
Habitus II	Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung für die numerische Absorptionskorrektur und zur numerischen Absorptionskorrektur, W. Herrendorf, Universität Gießen (1996)
YORT	ORTEP III, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, M.N. Burnett, C.K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, Oak Ridge, Tennessee, USA, modifiziert und erweitert durch A. Dülmer Universität Gießen 1997

S93TAB07	Programm zum Auslesen von Ortskoordinaten, Abständen, Temperaturfaktorkoeffizienten und Winkeln aus einem SHELXL-List-File, M. Reitz, Universität Gießen 1996.
EXTRACT	Programm zum Auslesen von Ortskoordinaten und Temperaturfaktorkoeffizienten und zur Erstellung eines Ortep-Eingabefiles aus einem SHELXL-List-File, T. Marschall, Universität Gießen 1996.
DIAMOND 1.1	Diamond – ein visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn (1996).
COREL DRAW 8.0	Programm zur Verarbeitung und Konvertierung von Graphiken unter WINDOWS, ©1998 Corel-Corporation
ISIS/DRAW 1.01	Programm zum Zeichnen von organischen Molekülen unter WINDOWS, ©1991, 1992 Molecular Design Limited
XFIG	Facility for Interactive Generation of Figures under <i>X11</i> , Suojj Suthavibul, University of Texas at Austin, (1985)
L^AT_EX2e	L ^A T _E X2e, a document preparation system implemented as a macro package for Donald E. Knuth's T _E X typesetting program, Leslie Lamport et al. (1994)