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 $CoCl_3 \cdot 4\ NH_3$ 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 Krebsschere fassen. Daher nennt man solche Komplexe auch Chelatkomplexe. Es existieren aber auch Komplexe mit deutlich größerer Zähnigkeit. 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 meisten kleine Ionen oder Moleküle, haben freie Elektronenpaare oder sind negativ geladen. Ein typisches Beispiel ist das Flouridion 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 Zentralatomes 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 Zentralatomes wird in $NaCu(CN)_2$ mit einer polymeren $[Cu(CN)_2^-]_\infty$-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

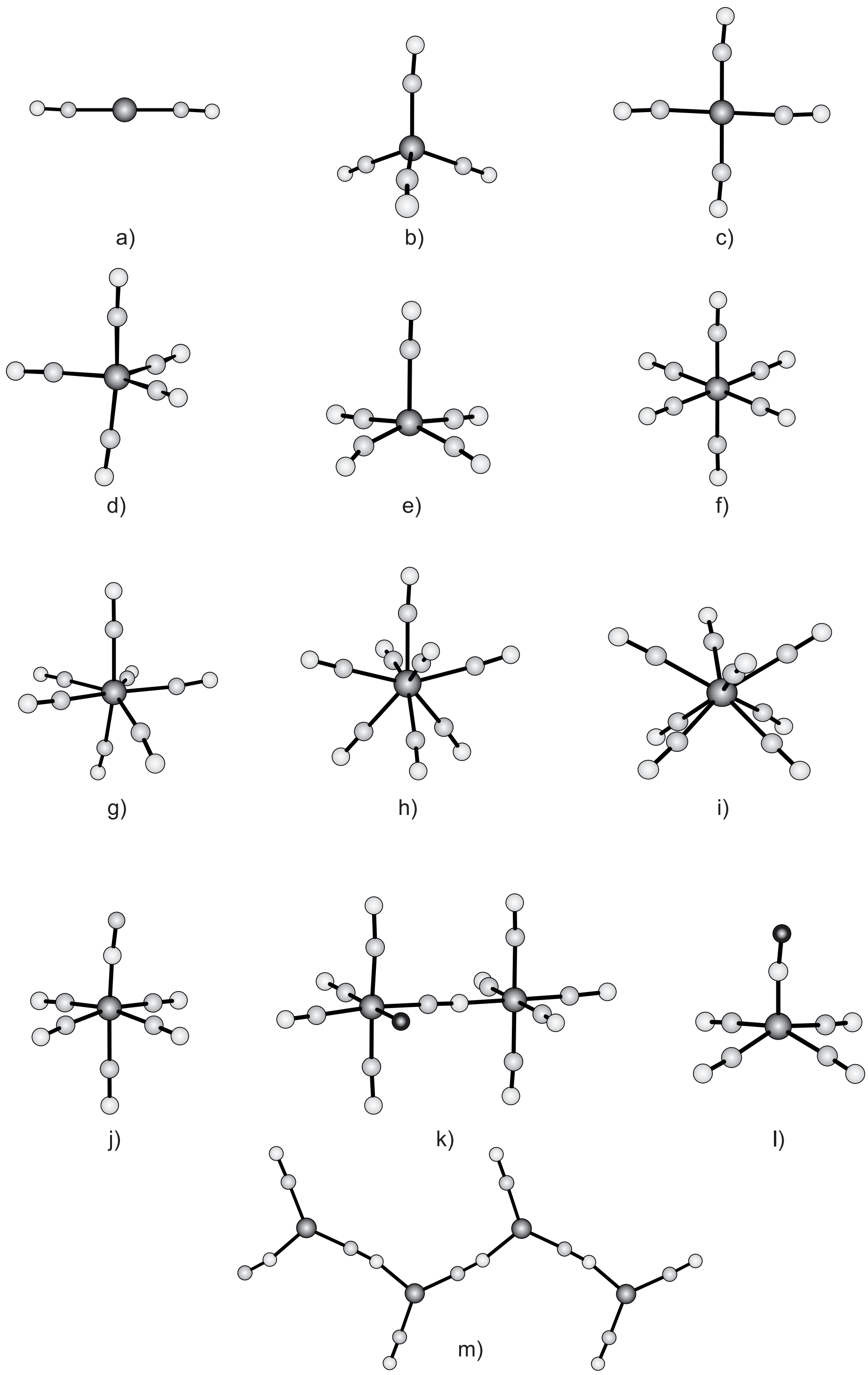

Abbildung 1: Übersicht von einigen Koordinationspolyedern, die in Cyanokomplexen gefunden werden. a) Linear ($[Ag(CN)_2]^-$) [11]; b) tetraedrisch ($[Cu(CN)_4]^{3-}$) [12]; c) quadratisch-planar ($[Ni(CN)_4]^{2-}$) [8]; d) trignoal-bipyramidal ($[Ni(CN)_5^{3-}$) [13]; e) quadratisch-pyramidal ($[Ni(CN)_5]^{3-}$) [14] [15]; f) oktaedrisch ($[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$) [16]; g) pentagonal-bipyramidal ($[Mo(CN)_7]^{5-}$) [17]; h) dodekaedrisch ($[Mo(CN)_8]^{4-}$) [18]; i) quadratisch-antiprismatisch ($[Mo(CN)_8]^{4-}$) [19]; j) oktaedrisch ($[Fe(CN)_5NO]^{2-}$) [20]; k) „doppeloktaedrisch“ ($[Fe_2(CN)_8NH_3]^{4-}$) [21]; l) quadratisch-pyramidal ($[Fe(CN)_4NO]^-$) [22]; m) trigonal-planar ($[Cu(CN)_2]^-$) [23].

pentagonal-bipyramidalen Umgebung der Cyanidliganden um das Molybdän realisiert wird. Die weitaus häufigste Koordinationsgeometrie ist die oktaedrische, einige der vielen Beispiele sind $K_3[Fe(CN)_6] \cdot 2\,H_2O$ [16] oder $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O$ [20]. Die höchste Koordinationszahl bei Cyanokomplexen wird unter anderem in den beiden Verbindungen $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$ [18] und $Tl_4[Mo(CN)_8]$ [19] gefunden. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich in der jeweiligen Anordung 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 $(PPh_4)_4[Fe_2(CN)_9(NH_3)] \cdot 6\,H_2O$ [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 $[Zn(en)_3][Ni(CN)_4]$ [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 $Bi[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$ 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 Komplexteilchen wurden diverse Cyanokomplexe ausgewählt, da Vorversuche ergeben hatten, daß andere Komplexverbindungen, wie Thiocyanatokomplexe ($K_3[Cr(SCN)_6]$, $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$) oder Oxalatokomplexe ($K_3[Cr(C_2O_4)_3]$) sich unter den Reaktionsbedingungen zersetzten und die gewünschten Verbindungen mit diesen Edukten nicht darzustellen waren. Als Gegenionen [1] 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

[1] Der Begriff Gegenion ist in diesem Zusammenhang nicht ganz richtig, da die Komplexteilchen 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.

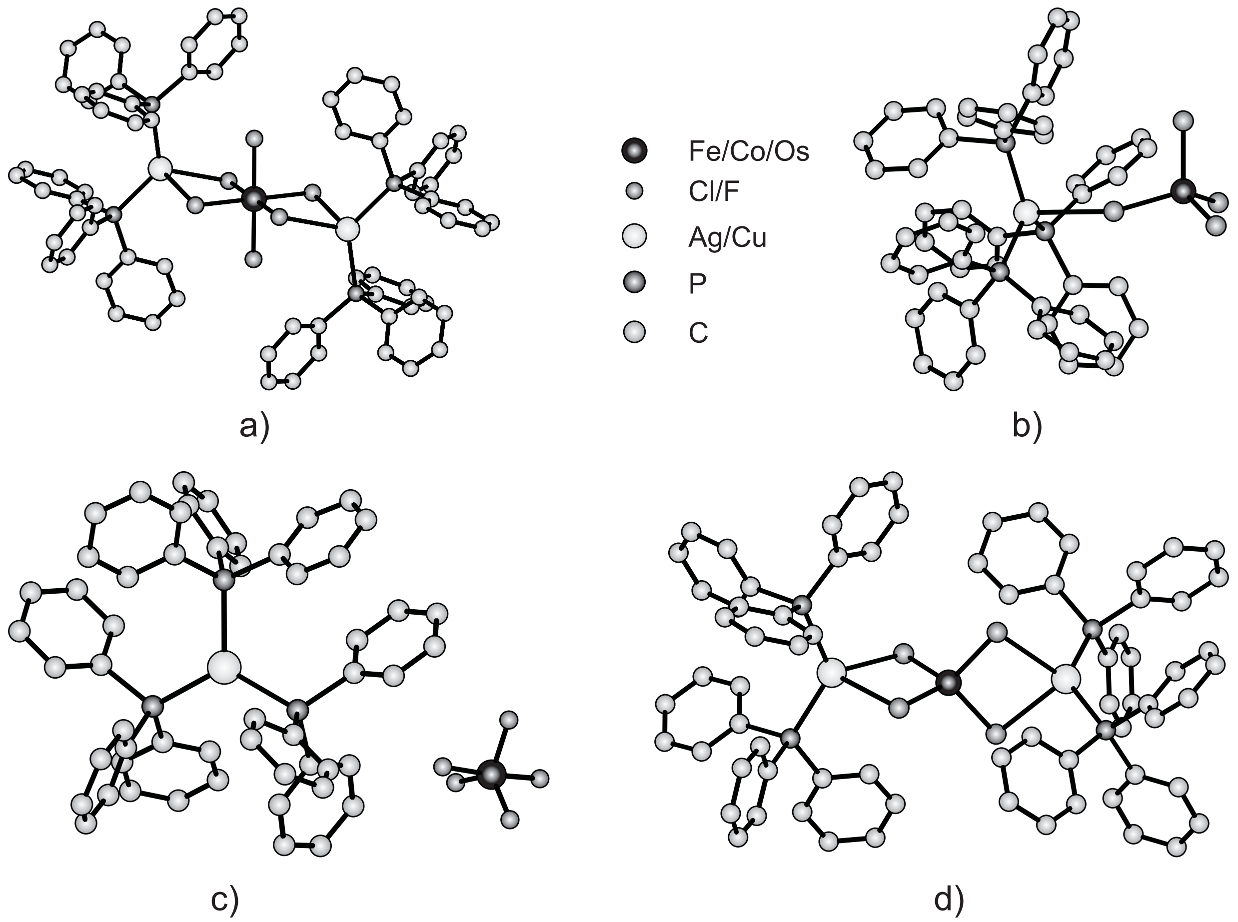

Abbildung 2: Graphische Darstellung einiger Münzmetalltriphenylphosphan-substituierter Halogenokomplexe; a) $[Ag(PPh_3)_2][OsCl_6]$ [27]; b) $[Cu(PPh_3)][FeCl_4]$ [28]; c) $[Au(PPh_3)_3][SiF_5]\cdot CH_2Cl_2$ [29]; d) $[Ag(PPh_3)_2][CoCl_4]\cdot Et_2O$ [30].

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 Komplexteilchen 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 $[Ag(PPh_3)]^+$, $[Ag(PPh_3)_2]^+$, $[Ag(PPh_3)_3]^+$ noch erhöht, wurde zusätzlich ein sterisch weniger anspruchsvoller

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

Es sind bisher nur wenige mit Triphenylphosphankomlexen 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 $[Au(PPh_3)_3][SiF_5] \cdot CH_2Cl_2$ (Abbildung 2c) eine rein ionische Verbindung vor [29]. In $[Cu(PPh_3)][FeCl_4]$ (Abbildung 2b) koordiniert eine $[Cu(PPh_3)]$-Gruppe ein Chloratom des Komplexes [28]. In den beiden Verbindungen $[Ag(PPh_3)_2][OsCl_6]$ [27] und $[Ag(PPh_3)_2][CoCl_4] \cdot Et_2O$ [30] koordiniert eine $[Ag(PPh_3)_2]$-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 $K_4[Fe(CN)_6]$ 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 Würfelecken und der Hohlräume. Beispiele hierfür sind Verbindungen des Typs $CsA^{II}[B^{III}(CN)_6]$ (A = Ni, Mn, Cr; B = Cr, Fe) [35] [36] [37] oder $A^{II}_3[B^{III}(CN)_6]_2$ (A = Mn, Co, Ni, Cu; B = 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 Netzwerkstrukturen 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 $[Cu(en)][Ni(CN)_4]$ [38], $[Ni(en)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2\,H_2O$ [39], oder NH_3 wie in $Ag_3(NH_3)_5[Fe(CN)_6]$ [40] bzw. $Ag_4(NH_3)_5[Mo(CN)_8] \cdot 1{,}5\,H_2O$ [41].

2. Kationen des Typs R_3M^+ (M = Sn, Pb):
Es werden Methyl, Ethyl, höhere Alkyle und Phenylverbindungen verwendet, Einige Beipiele sind $[\{(n\text{-}C_4H_9)_3Sn\}_3[Fe(CN)_6]^3_\infty$ [42] oder $[(Me_3Sn)_4[Mo(CN)_8]$ [43].

3. Komplexe $ML(H_2O)^+]$ mit L = Schiffsche-Basen-Liganden:
Hierbei werden vor allem Liganden des salen-Typs (salen = Bis(salicyliden)etylendiamin) eingesetzt. Einige Bespiele hierfür sind $K[Mn(3\text{-}MeOsalen)]_2[Fe(CN)_6] \cdot 2\,DMF$ [44] oder $[(NEt_4)\{Fe(salen)\}_2\{Fe(CN)_6\}]_n$ [45].

4. Komplexe mit anderen Liganden:
Hierzu zählen Liganden, wie der Acatatligand in $K_3[Co(CN)_6] \cdot 2\,Rh_2(O_2CMe)_4$ [46] oder andere Liganden, wie 2,2′-Bipyridyl in $[FeNd_2(CN)_6(bpy)_4(H_2O)_8][Fe(CN)_6] \cdot 8\,H_2O$ [47] oder $Cu(bpy)_2Ag_2(CN)_4 \cdot H_2O$ [48].

Um den Versuch einer Vorrausage zu machen, ob bei einem vorgegebenen Cyanokomplex eine Verbindung mit $[M(PPh_3)_n]$ (M = Ag, 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	$[Ag(CN)_2]^-$	$[Cu(CN)_2]^-$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$
Ladung	-1	-1	-3
max. Koordinationsstellen	1	1	4
Komplex	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$[Fe(CN)_6]^{n-\ a)b)c)}$	$[Ni(CN)_5]^{3-\ d)}$
Ladung	-2	$-4^{a)}$, $-3^{b)}$, $-2^{c)}$	-3
max. Koordinationsstellen	4	$6^{a)b)}$, $5^{c)}$	5
Komplex	$[Ni(CN)_5]^{3-\ e)}$	$[Mo(CN)_7]^{5-}$	$[Mo(CN)_8]^{4-\ f)}$
Ladung	-3	-5	-4
max. Koordinationsstellen	5	7	8

a) $[Fe(CN)_6]^{4-}$, *b)* $[Fe(CN)_6]^{3-}$, *c)* $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ *d)* quadratisch-pyramidiale Koordination,
e) trigonal-bipyramidiale 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 $[Fe(CN)_5NO^{2-}]$ 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 $[M'L][M(CN)_x]$ betrachtet werden. Bei den $[M(PPh_3)_n]$-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 $[M(PPh_3)]$-Teilchen mit $M = Ag$, Cu in einer Verbindung immer verbrückend sein. Ein $[Au(PPh_3)]$-Teilchen könnte im Gegensatz hierzu auch terminal gebunden vorkommen.

Im Folgenden sollen hierzu einige Beispiele erläutert werden. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ hat einen quadratisch-planaren Aufbau und ist zweifach negativ geladen. Zur Ladungskompensation werden demnach zwei $[M(PPh_3)_n]$-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 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ betrachtet. Jeweils drei $[M(PPh_3)_n]$-Teilchen müssen so angeordnet werden, daß die PPh_3-Liganden sich möglichst wenig stören. Wenn zwei $[M(PPh_3)_n]$-Gruppen jeweils trans-ständige Positionen einnehmen, muß der Dritte dann eine dazu cis-ständigen Positionen besetzen. Besonders bei der siebenfachen Koordination des $[Mo(CN)_7]^{5-}$ ist es sehr unwahrscheinlich, daß fünf $[M(PPh_3)_n]^+$-Kationen an den Koordinationspolyeder koordinieren können. Gute Voraussetzungen für eine Koordination sollte hingegen bei $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ bestehen. Zwei negativen Ladungen stehen fünf Cyanidgruppen gegenüber. Die $[M(PPh_3)_n]$-Teilchen können transständig zueinander in maximaler Entfernung an den Komplex gebunden werden. Vergleichbar ist diese Art der Koordination mit der in $[Ag(PPh_3)_2][OsCl_6]$ [27], wo in einem Komplex mit sechs Chloroliganden und zwei negativen Ladungen, die $[Ag(PPh_3)_2]$-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 $[(Me_3Sn)_4[Mo(CN)_8]$ das Oktacyanomolybdatanion über alle Cyanidliganden mit den $[M(PPh_3)_n]^+$ strukturell ähnlichen $[(Me_3Sn)]^+$-Gruppen koordiniert [43]. Weiterhin sind mit $[Fe\{(CN)Cu(tpa)\}_6][ClO_4]_8 \cdot 3\ H_2O$ [51] und $[Cr\{(CN)Ni(tetren)\}_6][ClO_4]_9$ [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 – $M(PPh_3)_n$ 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 $K_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$ in Wasser weißes unlösliches $Ag_2[Ni(CN)_4]$. Die ebenfalls schwerlöslichen Silbersalze der beiden Hexacyanoferrate werden in der Literatur sogar als Fällungssubstanz zur gravimetrischen Bestimmung von $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 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 $[Ag(PPh_3)_n]NO_3$ oder $[Cu(PPh_3)_n]Cl$ in Dichlormethan, THF oder Acetonitril, auch in großer Verdünnung, unter Rühren mit einer wässerigen Lösung der Komplexverbindung umgesetzt wurden, entstanden sofort schwerlösliche Niederschläge, die sich beim Versuch der Umkristallisation zersetzten. Nur wenn $[Ag(PPh_3)_3]NO_3$ und $K_3[Fe(CN)_6]$ 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 $[Ag(PPh_3)_4]_3[Fe(CN)_6]$, 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 Triphenylphoshanverbindungen 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.