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, $[ML_n]^{n+}[M(CN)_m]^{n-}$ 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 $[Ag(CN)_2]^-$- oder das $[Ni(CN)_4]^{2-}$-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 $[Cd(imH)_4][Ag(CN)_2]_2$ [55] liegt eine lineare dreikernige Anordnung eines $[Cd(imH)_4]^{2+}$-Kations und zweier $[Ag(CN)_2]^-$-Anionen vor (Abbildung 3c). Eine ähnliche Anordnung wird bei $[Cr(en)_2][Ag(CN)_2]ClO_4 \cdot 2\,H_2O$ [59] gefunden. Dort liegt ein dreikerniges $[Cr(en)_2][Ag(CN)_2]^+$-Kation vor, bestehend aus einer $[Cr(en)_2]^{3+}$-Einheit, an die zur Vervollständigung der oktaedrischen Koordination, cis-ständig je zwei $[Ag(CN)_2]^-$-Anionen angelagert sind. Ein weitere molekulare Verbindung mit einem $[Ag(CN)_2]$-Teilchen findet sich in $[N(PPh_3)_2][\{Ph_3SnCl\}\{Ag(CN)_2\}]$ (Abbildung 3e). Hier wird durch Anlagerung eines neutralen elektrophilen Ph_3SnCl-Moleküles an ein elektronenreiches $[Ag(CN)_2]^-$-Anion eine negativ geladene zweikernige $[\{Ph_3SnCl\}\{Ag(CN)_2\}]^-$-Einheit mit einer linearen (Cl–Sn–NC–Ag–CN)-Gruppierung erzeugt [57]. Eine neutrales Molekül der allgemeinen Formel $[ML_n][Ag(CN)_2]$ 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 $K[Ag(CN)_2]$ 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 $[Ni(CN)_4]^{2-}$-Anion dar. Jedoch ist die Anzahl bekannter molekularer Verbindungen mit diesem Anion sehr gering. Ein Beispiel, $[Cu(en)_2][Ni(CN)_4]$ [60] ist aus $[\{Cu(en)_2\}_2\{Ni(CN)_4\}]^{2+}$-Kationen, bestehend aus einer $[Ni(CN)_4]$-Einheit, welche trans-ständig von je zwei $[Cu(en)_2]^{2+}$-Kationen koordiniert ist und $[Ni(CN)_4]^{2-}$-Anionen aufgebaut. $(NBut_4)_2[\{Me_3Sn\}_2\{Ni(CN)_4\}]_2(OH)_2$ ist ein weiteres

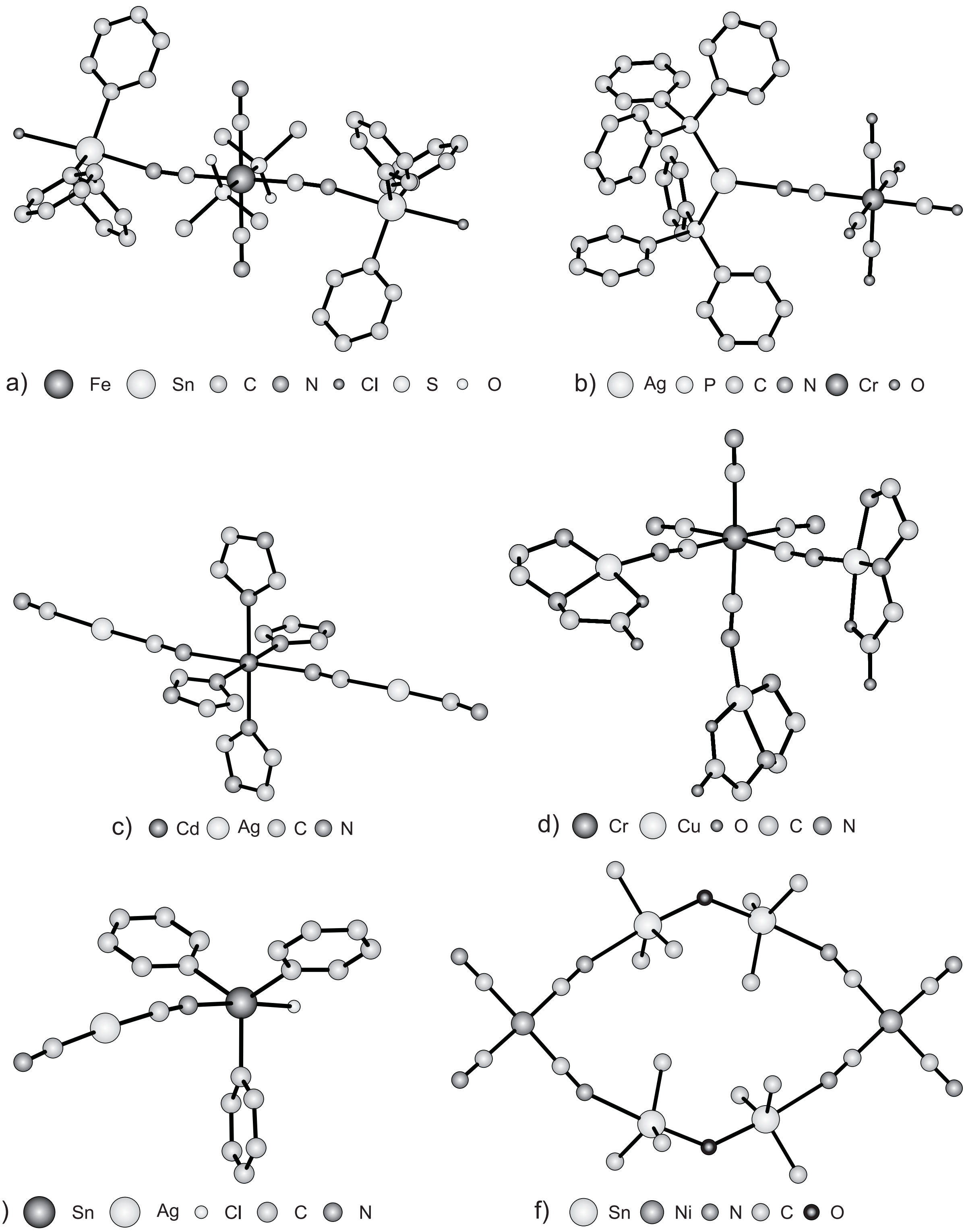

Abbildung 3: Übersicht einiger molekularer Koordinationsverbindungen verschiedener Cyanokomplexe. a) $[N(PPh_3)_2]_2[\{Ph_3SnCl\}_2\{(Fe(CN)_4(dmso)_2\}]$ [53]; b) $[Ag(PPh_3)_2][Cr(CO)_5CN]$ [54]; c) $[Cd(imH)_4][Ag(CN)_2]_2$ [55]; d) $[Cu(edma)]_3][Cr(CN)_6]$ [56];
e) $[N(PPh_3)_2][\{Ph_3SnCl\}\{Ag(CN)_2\}]$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

Beispiel für eine molekulare Verbindung mit einem $[Ni(CN)_4]$-Teilchen [58]. Sie besteht aus einem sechskernigen Anion (Abbildung 3f) und Tetrabutylammoniumkationen. Die anionische Einheit ist aus je zwei $[Me_3Sn][Ni(CN)_4]$-Einheiten, in denen die Me_3Sn-Einheiten cis-ständig das $[Ni(CN)_4]$-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. $[Fe(CN)_6]^{3-}$) 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 $[Cr(CO)_5CN]^-$-Anion in $[Ag(PPh_3)_2][Cr(CO)_5CN]$ dar [54]. Durch Einführung der CO-Liganden ist das Komplexteilchen nur noch einfach negativ geladen und bringt damit ideale Voraussetzungen für eine Weiterkoordination. Mit dem $[Ag(PPh_3)_2^+]$-Kation bildet es einen zweikernigen Komplex (Abbildung 3b), in dem eine lineare (Cr–CN–Ag)-Gruppierung vorliegt. Ein leicht modifiziertes Cyanoferrat liegt in $[N(PPh_3)_2]_2[\{Ph_3SnCl\}_2\{(Fe(CN)_4(dmso)_2\}]$ vor. Dort kommt ein $[Fe(CN)_4(dmso)_2]^{2-}$-Anion vor, welches bei einer Umsetzung von $[N(PPh_3)_2][Fe(CN)_6]$ 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 $[Ni(CN)_4]^{2-}$-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 $[Fe(CN)_6]$-Teilchen koordiniert. So liegt in $[\{Nd(bpy)_2(H_2O)_4\}\{Fe(CN)_6\}][Fe(CN)_6] \cdot 8\,H_2O$ ein aus einem $[Fe(CN)_6]^{3-}$-Anion und je zwei $[Nd(bpy)_2(H_2O)_4]^{3+}$-Kation bestehender kationischer Komplex vor. Eine trans-Konfiguration findet sich ebenfalls bei $[Cu(tae)]_2[Fe(CN)_6] \cdot 12\,H_2O$ [61]. Eine Verbindung, die einen ähnlichen Grundaufbau wie $[Cd(imH)_4][Ag(CN)_2]_2$ hat, ist $[Pt(NH_3)_4][\{Pt(NH_3)_4\}\{Fe(CN)_6\}_2] \cdot 9\,H_2O$ [62]. Hier sind an ein $[Pt(NH_3)_4]^{4+}$-Kation je zwei $[Fe(CN)_6]^{4-}$-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 $[Cu(edma)_3][Cr(CN)_6]$ [56] sind drei Liganden eines $[Cr(CN)_6]^{3-}$-Anions von drei $[Cu(edma)]^+$-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 $[\{Ni(tetren)_6\}\{Cr(CN)_6\}][ClO_4]_9$ [63] ein $[Cr(CN)_6]^{3-}$-Anion von je sechs $[Cu(tetren)]^{2+}$-Kationen trotz der zu erwartenden sterischen Behinderungen zwischen den Aminliganden des Cu umgeben, so daß ein siebenkerniger Koordinationskomplex entsteht. In den ebenfalls siebenkernigen Verbindungen $[\{Cu(tpa)\}_6\{Fe(CN)_6\}][ClO_4]_8 \cdot 3\ H_2O$ [51] und $[\{Mn(trispicMeen)\}_6\{Fe(CN)_6\}][ClO_4]_9 \cdot 3$ 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 Triphenylphoshankomplexen des Ag hinzugefügt werden.

2.2 Die Struktur von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O$

2.2.1 Darstellung von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O$

Zur Darstellung von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O$ wurde $K_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O$ mit $AgNO_3$ und PPh_3 gemäß Gleichung (1) umgesetzt.

$$\begin{gathered} K_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O\ +\ 2\ AgNO_3 + 6\ PPh_3 \longrightarrow \\ [Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O\ +\ 2\ KNO_3 \end{gathered} \qquad (1)$$

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) $K_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O$ in 20 ml H_2O vorsichtig überschichtet und verschlossen stehengelassen. Innerhalb von zwei Wochen entstanden, neben einem weißen amorphen Feststoff, blaßgelbe quaderförmige Kristalle von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O$ in der organischen Phase.

2.2.2 Strukturbestimmung von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O$

Da die Kristalle von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O$ 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 mm $\times$ 0,2 mm $\times$ 0,4 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 Verfeinerungsrechung 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 Kristallwassermolküle ließen sich nicht sicher den Differenzfouriersynthesen

Tabelle 2: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{112}H_{94}Ag_2N_4NiO_2P_6$
Gitterkonstanten	$a = 1977{,}1(4)$ pm
	$b = 2017{,}5(4)$ pm
	$c = 2484{,}9(8)$ pm
Zellvolumen	$10309{,}8(6) \cdot 10^6$ pm^3
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1{,}301$ g·cm^{-3}
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*Pbca*
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4{,}3° \leq 2\theta \leq 48{,}52°$
Zahl der gemessenen Reflexe	62399
davon systematisch ausgelöscht	2776
Auslöschung verletzende Reflexe	2
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(int)}$	8192; 4,06%
Zahl der verfeinerten Parameter	583
Verhältnis Reflexe : Parameter	14,1
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7{,}0$ cm^{-1}
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 18{,}90\%$
	$R(\vert F\vert) = 6{,}84\%$ für alle Reflexe
	$R(\vert F\vert) = 5{,}41\%$ für 6386 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6 pm^3]$	$+1{,}49$ / $-0{,}77$

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

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

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 $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$. 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 $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$. 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)°– 122,1(6)°				117,1(4)°– 124,2(4)°	

2.2.3 Diskussion der Struktur von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$

In der Struktur liegen zentrosymmetrische $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]$-Moleküle und nichtkoordinierende Wassermoleküle vor. Erstere sind aus einer quadratisch planaren $[Ni(CN)_4]$- und je zwei $[Ag(PPh_3)_3]$-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 $K_2[Ni(CN)_4]$ [8], $Cd(NH_3)_2[Ni(CN)_4]$ [65] oder $[Cd(tenH)_2[Ni(CN)_4]] \cdot 4\ C_6H_5NH_2$ [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 $[Ni(CN)_4]$-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 $[Ni(CN)_4]$-Gruppe transständig über N1 von den Silberatomen der $[Ag(PPh_3)_3]$-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 $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1) bestätigen.

Der Abstand Ag – N1 beträgt 233,9 pm, ein Wert, der sich im Vergleich zu Verbindungen wie $Ag_4(NH_3)_5[Mo(CN)_8] \cdot 1{,}5\ H_2O$ mit Ag – N-Abständen von 214,9 – 231,7 pm [41] oder $[Ag(NH_3)_2]Ag_2[Fe(CN)_6]$ 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 $[Ag(PPh_3)_3]SCN$ mit 231,9 pm [67] und $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ (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 $[Ag(PPh_3)_3]$-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 $[Ag(PPh_3)_3]$-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

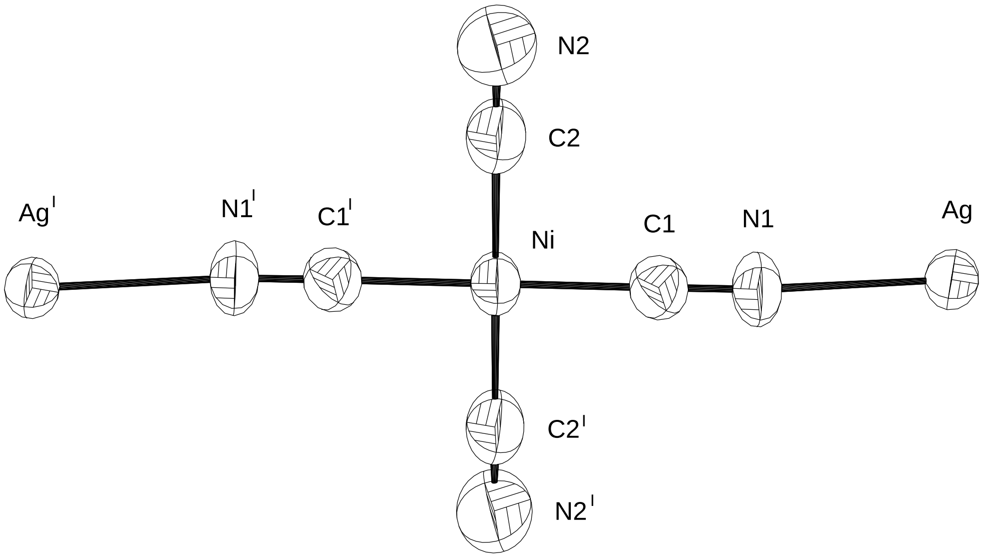

Abbildung 4: Das $[Ni(CN)_4]$-Molekülfragment in $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$. Die nächste Umgebung durch Ag-Atome ist ebenfalls dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.
Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

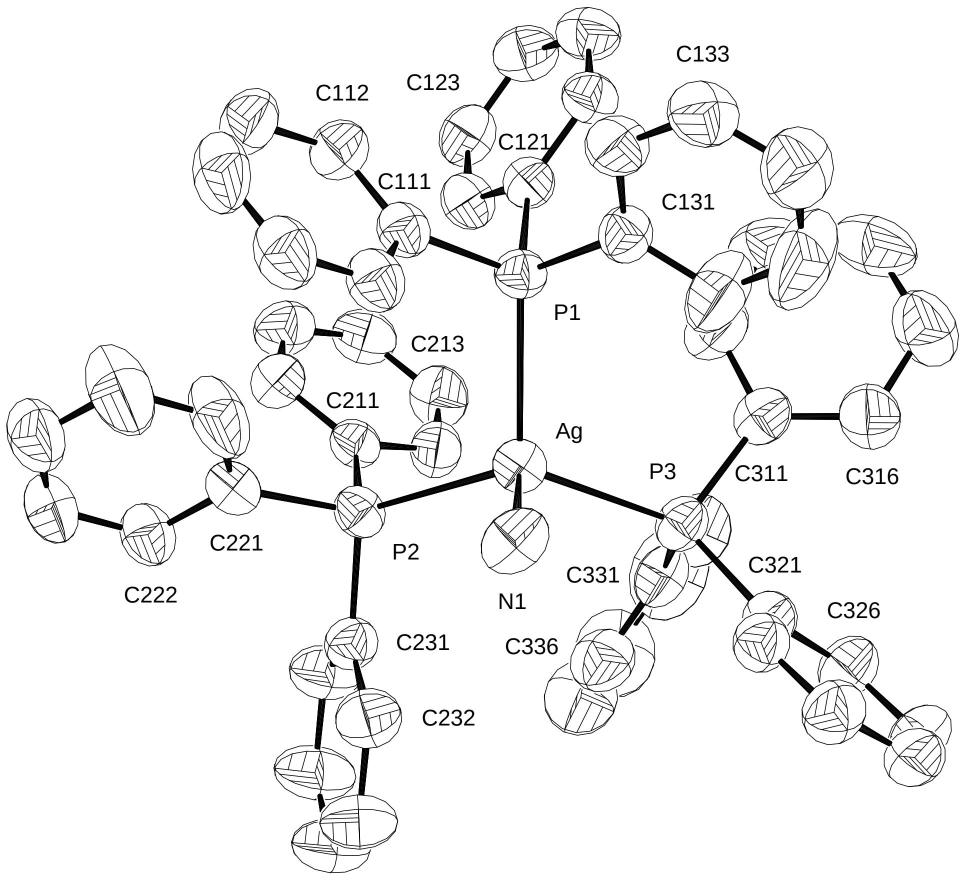

Abbildung 5: Das $[Ag(PPh_3)_3]$-Molekülfragment in $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$. Zusätzlich ist seine nächste Umgebung durch N-Atome dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

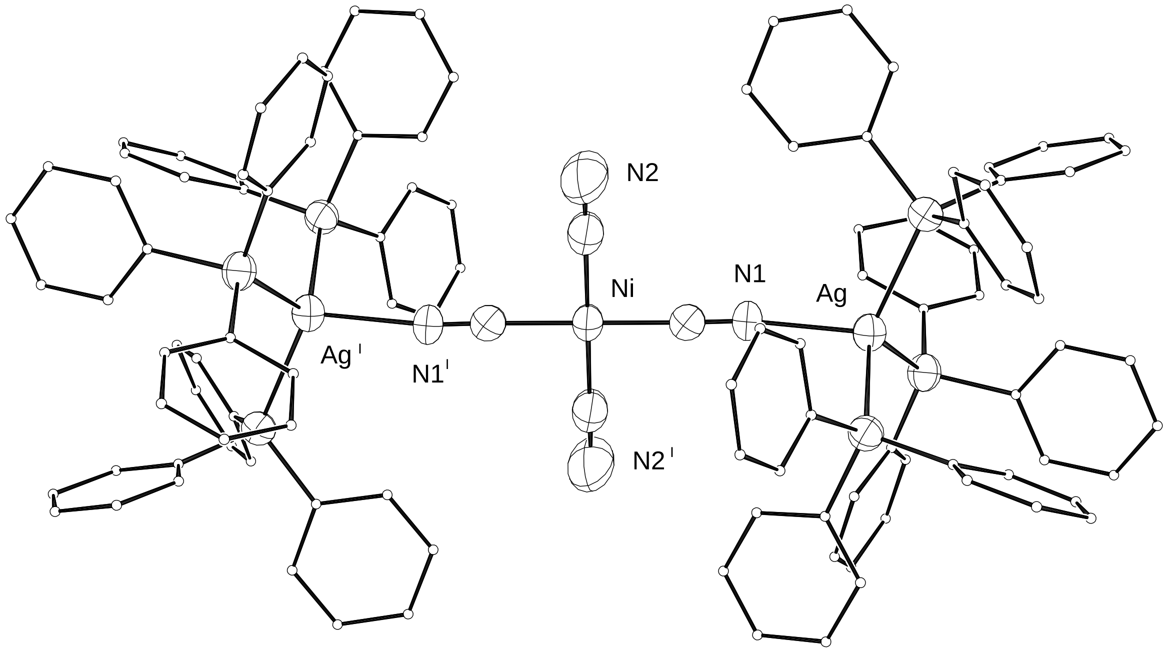

Abbildung 6: Das $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]$-Molekül. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe sind mit stark verkleinerten Radien dargestellt.

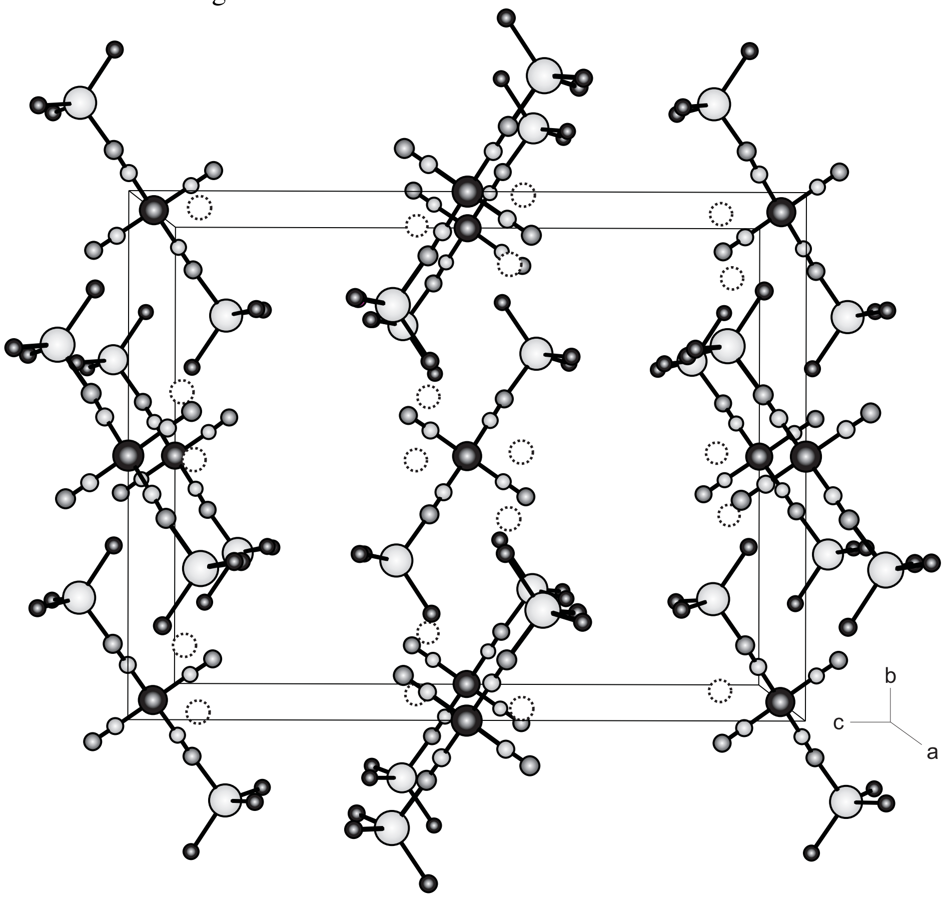

Abbildung 7: Ausschnitt aus der Struktur von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$ in einer perspektivischen Ansicht der Elementarzelle auf die $b-c$-Ebene. Die Phenylkohlenstoffatome sind nicht in die graphische Darstellung übernommen.

Typs $[Ag(PPh_3)_3]X$, wie $[Ag(PPh_3)_3]SCN \cdot CHCl_3$ (254,3 – 259,7 pm) [68] oder $[Ag(PPh_3)_3]Cl$ (252,0 – 255,6 pm) [67] gefunden wird.

Je zwei $[Ag(PPh_3)_3]$-Einheiten sind über kovalente Ag – N-Bindungen an eine $[Ni(CN)_4]$-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 $[FeNd_2(CN)_6(C_{10}H_8N_2)_4(H_2O)_8][Fe(CN)_6] \cdot 8\ H_2O$ [47], in der eine dreikernige (Nd–Fe–Nd)-Einheit, oder $[(Cu(edma))_3][Cr(CN)_6]$ [56], in der eine vierkernige (Cu_3–Cr)-Einheit vorliegt. Unter den Verbindungen mit dem $[Ni(CN)_4]$-Teilchen ist die oben beschriebene Verbindung eine der wenigen molekularen, nicht ionisch vorliegenden Koordinationsverbindungen. Die Verbindung $(NBut_4)_2[\{Me_3Sn\}_2\{Ni(CN)_4\}]_2(OH)_2$ stellt einen weiteren Vertreter dieses Typs dar [58]. Zwei- und dreidimensionale Koordinationsverbindungen mit $[Ni(CN)_4]$ als Cyanometallatbaustein sind deutlich häufiger beschrieben. Als Beispiele seien die Verbindung $[Cu(en)_2][Ni(CN)_4]$ [38] oder die große Gruppe der „Hofmann Chlatrate", welche sich von der Verbindung $[Ni(NH_3)_2][Ni(CN)_4] \cdot C_6H_6$ [69] ableiten [66] [70], angeführt.

Abbildung 7 zeigt die Anordnung der $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]$-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 $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ (Kap. 2.3) oder cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ (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 Tempraturfaktoren der beiden Sauerstoffatome von 7,5 und 13,9 $[10^4\ pm^2]$ bemerkbar.

2.3 Die Struktur von [Fe(bpy)$_3$][Fe(CN)$_5$NO] ·3 H_2O

2.3.1 Darstellung von [Fe(bpy)$_3$][Fe(CN)$_5$NO] ·3 H_2O

Bei der Darstellung von $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3) entstand die Verbindung $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO]\cdot 3\ H_2O$ als Nebenprodukt in etwa 5%-iger Ausbeute. Zu deren Synthese wurde $AgNO_3$ mit $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot\ 2H_2O$ und 2,2′-Bipyridyl in Anlehnung an Gleichung (2) unter hydrothermalen Bedingungen umgesetzt.

$$AgNO_3\ +\ 2\,Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O + 3\ \mathrm{bpy} \longrightarrow \tag{2}$$
$$[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO]\cdot 3\,H_2O + 3\,NaCN + HCN + HNO_2 + NaNO_3 + AgCN$$

Hierzu wurden 100 mg (0,64 mmol) 2,2′-Bipyridyl , 109mg (0,64 mmol) $AgNO_3$ und 95 mg (0,32 mmol) $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2\ H_2O$ in eine Glasampulle mit den Abmessungen 14 mm $\times$ 2,2 mm $\times$ 100 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°C/d abgekühlt. Während dieser Zeit kristallisierten in der Ampulle neben gelblich-roten Stäbchen von $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3) dunkelrote quaderförmige Kristalle von $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO]\cdot 3\ H_2O$ in geringer Ausbeute.

2.3.2 Strukturbestimmung von [Fe(bpy$_3$][Fe(CN)$_5$NO] ·3 H_2O

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 mm $\times$ 0,18 mm $\times$ 0,26 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 Verfeinerungsrechung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome der Bipyridylringe wurden ohne Restriktionen in bezug aus 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 $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{35}H_{30}Fe_2N_{12}O_4$	
Gitterkonstanten	$a = 1076{,}7(2)$ pm	$\alpha = 80{,}00(2)°$
	$b = 1329{,}7(2)$ pm	$\beta = 82{,}30(2)°$
	$c = 1370{,}5(2)$ pm	$\gamma = 87{,}82(2)°$
Zellvolumen	$1839{,}1(2) \cdot 10^6\,pm^3$	
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2	
Dichte (berechnet)	$1{,}427\,g \cdot cm^{-3}$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\,\bar{1}$ (Nr. 2)	
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ pm	
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor	
Meßbereich; Abtastung	$5{,}0° \leq 2\theta \leq 56{,}10°$	
Zahl der gemessenen Reflexe	16489	
davon systematisch ausgelöscht	0	
Auslöschung verletzende Reflexe	0	
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(int)}$	8081; 3,83%	
Zahl der verfeinerten Parameter	602	
Verhältnis Reflexe : Parameter	13,4	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8{,}4\,cm^{-1}$	
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 12 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}	
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 10{,}07\%$	
	$R(\lvert F \rvert) = 5{,}70\%$ für alle Reflexe	
	$R(\lvert F \rvert) = 3{,}77\%$ für 5994 Reflexe mit $F > 4\sigma F$	
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6 pm^3]$	$+0{,}36$ / $-0{,}24$	

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

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

Tabelle 6: Ausgewählte Abstände [pm] in $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\,H_2O$. 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 $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$. 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 $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$

In der Struktur von $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ liegen isolierte oktaedrische $[Fe(bpy)_3]^{3+}$-Kationen neben über Wasserstoffbrückenbindungen, ausgehend von Kristallwassermolekülen, verknüpfte $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$-Anionen vor. Das $[Fe(bpy_3]^{2+}$-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 $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 4\ H_2O$ [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° bzw. von 81,17 – 95,63°. 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 Nx1 – Fe – Nx2 alle im Bereich von 81,17 – 81,56°. 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 $[(bpyH)Fe(bpy)_3]ClO_4$ [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° (Tabelle 6) in dem Bereich, der auch für andere Verbindungen, wie $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2) oder $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (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 [10^4 pm^2], wohingegen für den Ring Nr. 3 mit 4,56 [10^4 pm^2] ein ca. 0,7 [10^4 pm^2] größerer Wert zu berechnet worden ist. Ebenso liegen die Werte für die beiden N-Atome über denen der anderen beiden Ringe.

Im $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$-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° bzw. 83,5 – 95,1°. Die Winkel Fe – C(N) – N(O) der Cyanid- bzw. Nitrosylgruppe liegen mit 177,2 – 179,9° dicht an der erwarteten Linearität. Die genannten Werte sind vergleichbar mit denen von anderen Nitroprussidverbindungen, wie $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ [20]. Das $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$-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

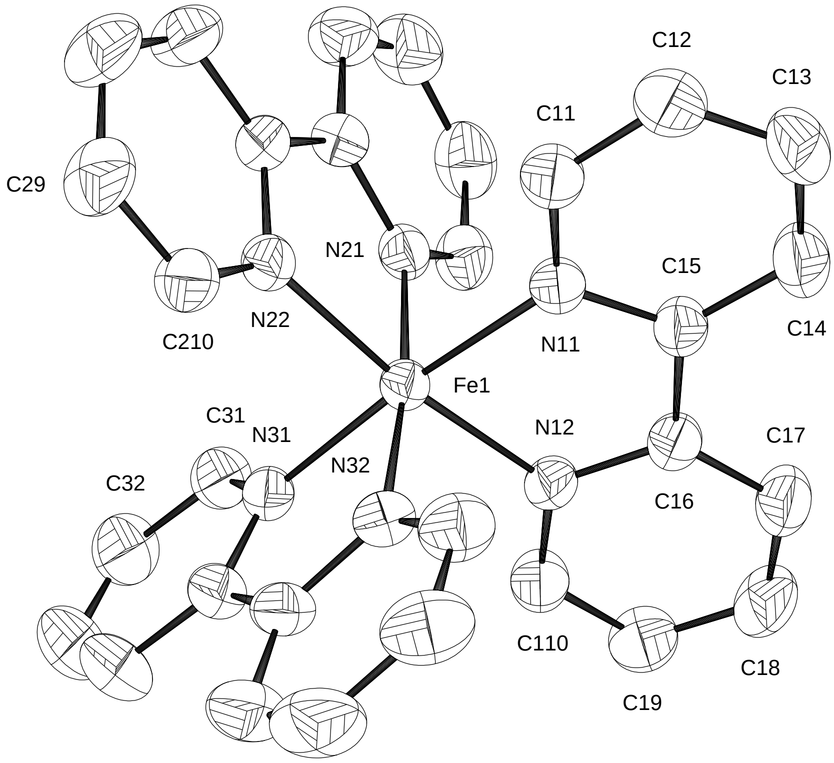

Abbildung 8: Das $[Fe(bpy)_3]^{2+}$-Kation in $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

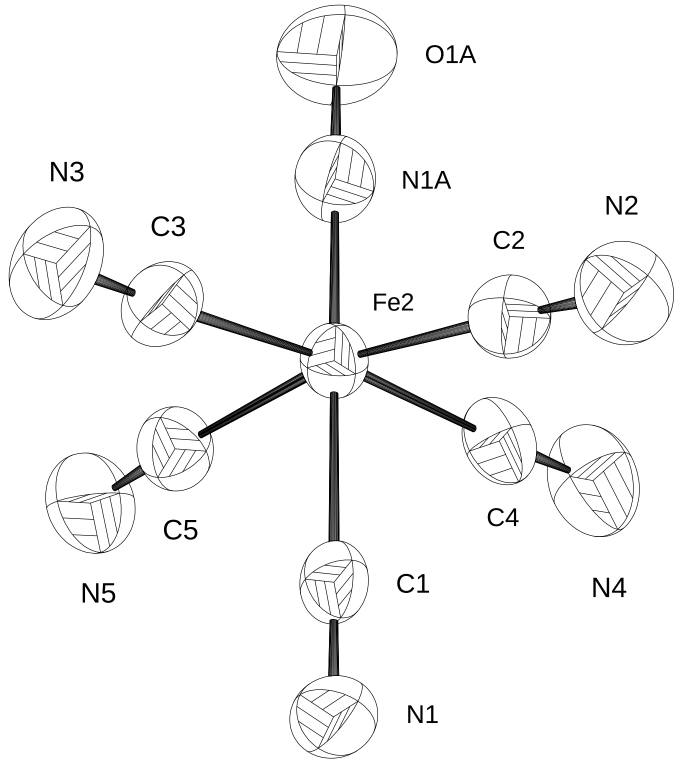

Abbildung 9: Das $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$-Anion in $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

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 $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3) oder $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (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 $[Fe(CN)_5NO]$-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 „$[Fe(CN)_5NO]_2O_4$-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-

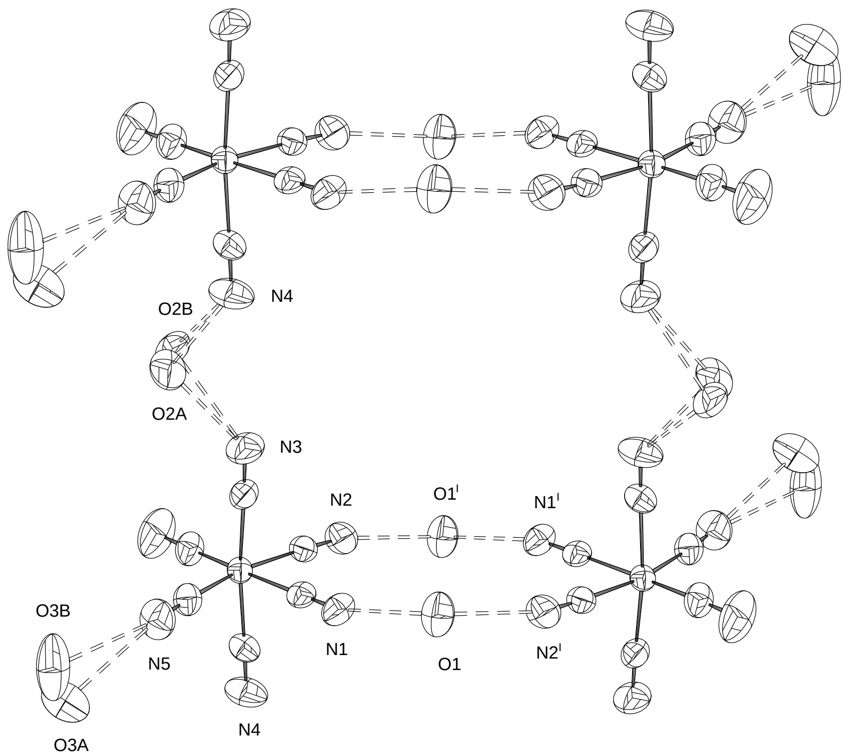

Abbildung 10: Die Verküpfung der [Fe(CN)$_5$NO]-Einheiten durch die Kristallwassermoleküle in der Struktur von [Fe(bpy)$_3$][Fe(CN)$_5$NO] · 3 H_2O . Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

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

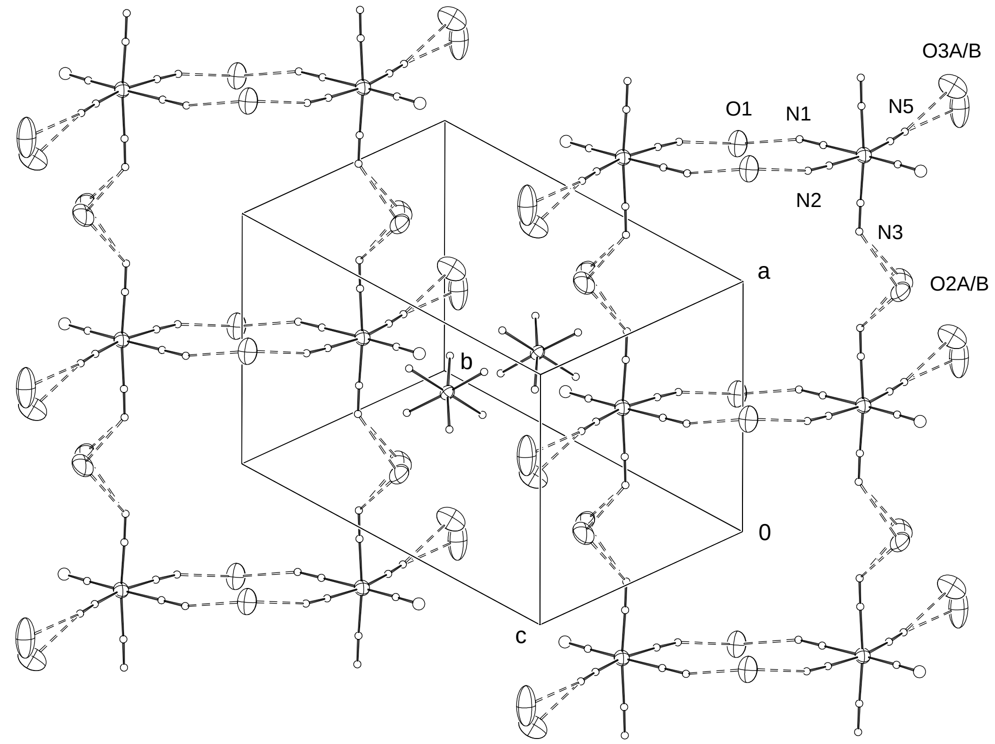

Abbildung 11: Ansicht der Elementarzelle von [Fe(bpy)$_3$][Fe(CN)$_5$NO] · 3 H_2O . Die N- und C- Atome sind mit frei gewählten Radien gezeichnet. Von den Bipyridylliganden sind nur die N-Atome gezeichnet.

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 $[Fe(bpy)_3]^{2+}$-Kationen, so daß sich eine der Abbildung 11 entsprechende Anordnung innerhalb der Elementarzelle ergibt. Die Doppelstränge verlaufen in etwa entlang $[11\bar{1}]$. Die $[Fe(bpy)_3]^{2+}$-Kationen sind in den Hohlräumen zwischen den Strängen lokalisiert.

2.3.4 Vergleich der Strukturen von $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ und $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 4\ H_2O$

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 $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ hat nur O1 einen näheren Abstand von 274 pm zu O3A/B. Alle anderen Abstände liegen jenseits von 480 pm. Desgleichen beträgt in $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ der kürzeste Abstand vom O-Atom der Nitrosylgruppe zu N-Atomen 355 pm, wohingegen der Nächste in der Verbindung $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 4\ H_2O$ bei 293,5 pm liegt. Das charakteristische Motiv in Bezug auf die Anordnung der O-Atome in der Verbindung $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 4\ H_2O$ 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 $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ (A) und $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 4\ H_2O$ (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

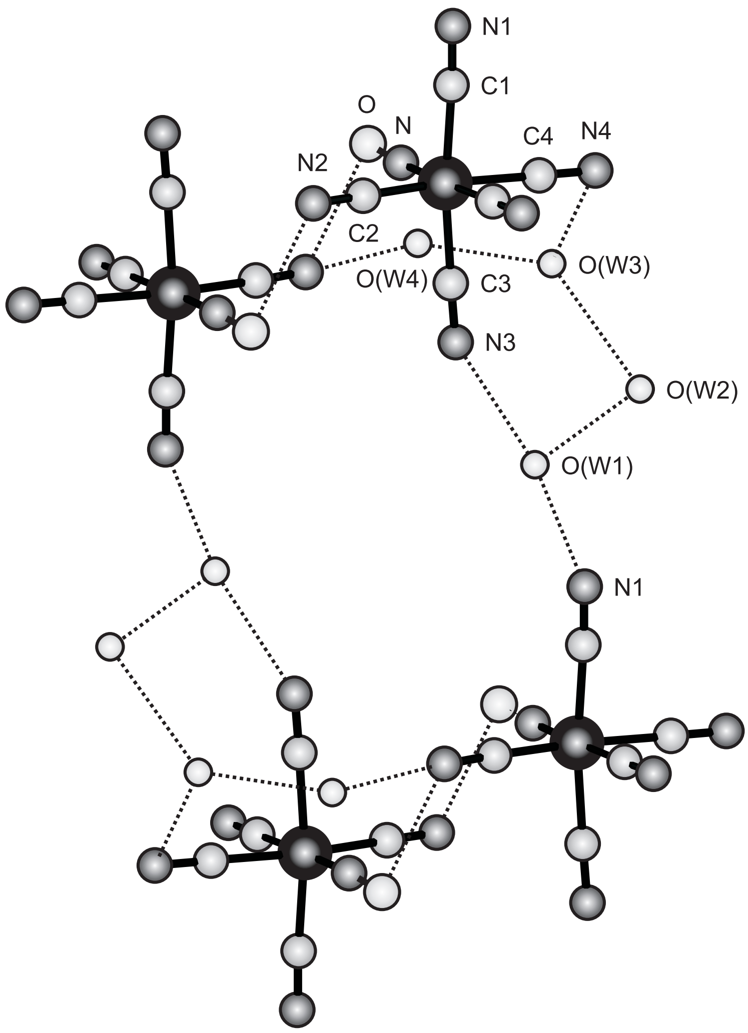

Abbildung 12: Ausschnitt aus der Struktur von $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 4\ H_2O$ [71]. Alle Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

men (OW1) – (OW4) bestehende O-Kette verbrückt über O(1W) je ein Dimerenpaar, so daß sich wie in $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ 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 $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ eine doppelte Verknüpfung der Nitroprussideineinheiten, hier aber in einer anderen Art und Weise ausgeführt ergibt.

2.4 Die Struktur von cis-$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2)] \cdot H_2O$

2.4.1 Darstellung von cis-$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$

Die Verbindung cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ konnte bei der Umsetzung von $Ag_4[Fe(CN)_6]$ mit PPh_3 dargestellt werden. Ausgangspunkt für die Durchführung dieser Reaktion war die Beobachtung, daß naßchemische Umsetzungen von $AgNO_3$, PPh_3 und $K_4[Fe(CN)_6]$ bzw. $K_3[Fe(CN)_6]$ nicht zur Synthese der gewünschten Verbindungen führten. Wurde $AgNO_3$ und PPh_3 gelöst in Dichlormethan und $K_4[Fe(CN)_6]$ oder $K_3[Fe(CN)_6]$ gelöst in H_2O unter Rühren des entstandenen Zweiphasengemisches umgesetzt, so waren mehrere Beobachtungen zu machen. War das molare Verhältnis $AgNO_3 : PPh_3$ soweit unterschritten, daß das Verhältnis kleiner als 1 : 3 war, als Folge davon ein $[Ag(PPh_3)_2]$- oder ein $[Ag(PPh_3)]$-Teilchen vorlag, so war sofort nach Zusammengeben der beiden Komponenten die Ausscheidung eines weißen Niederschlages bei Umsetzung mit $K_4[Fe(CN)_6]$ bzw. roten Niederschlages bei Umsetzung mit $K_3[Fe(CN)_6]$ 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 $AgNO_3 : PPh_3 \geq 3$ war, konnte kein Niederschlag bei der Reaktion der obigen Edukte im Zweiphasengemisch $CHCl_3 : H_2O$ festgestellt werden. Bei der Umsetzung mit $K_4[Fe(CN)_6]$ entstand aber nicht das erwartete Produkt, sondern die Verbindung $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ (Kap. 2.6) wurde synthetisiert. Bei der Umsetzung von $AgNO_3$, PPh_3 und $K_3[Fe(CN)_6]$ im molaren Verhältnis 3 : 9 : 1 wurde die Verbindung $[Ag(PPh_3)_4]_3[Fe(CN)_6]$ hergestellt, deren Kristalle bedingt durch die Reaktionsführung wahrscheinlich Lösungsmitteleinschlüsse 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 $Ag_3[Fe(CN)_6]$, $Ag_4[Fe(CN)_6]$ oder

$Ag_2[Ni(CN)_4]$ und PPh_3 (Mengenverhältnis 1 : 6 ($Ag_2[Ni(CN)_4]$) bis 1 : 12 ($Ag_4[Fe(CN)_6]$)) 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 $Ag_4[Fe(CN)_6]$ mit PPh_3 entstanden auf diese Weise dünne, grünlich gelbe, mechanisch sehr instabile Kristallnadeln, die stark sternförmig verwachsen waren. Die Umsetzung mit $Ag_3[Fe(CN)_6]$ 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 $Ag_2[Ni(CN)_4]$ 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 cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ wurde $Ag_4[Fe(CN)_6]$ mit PPh_3 unter solvothermalen Bedingungen in Anlehnung an Gleichung 3 umgesetzt

$$\begin{gathered} Ag_4[Fe(CN)_6] \cdot x\,H_2O + 6\,PPh_3 \longrightarrow \\ [Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O + 2\,AgCN + x - 1\,H_2O \end{gathered} \tag{3}$$

Hierzu wurden 100 mg (0,15 mmol) $Ag_4[Fe(CN)_6]$ und 490 mg (1,86 mmol) PPh_3 in eine Glasampulle mit den Abmessungen 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 waagerecht liegenden Röhrenofen zwei Tage bei 65°C und dann noch 9 Tage bei 75°C zur Reaktion gebracht und anschießend 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 cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$. Nach Beendigung der Reaktionszeit betrug die Ausbeute an gelben Kristallen etwa 10 %.

2.4.2 Strukturbestimmung von cis-$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$

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 mm × 0,08 mm × 0,24 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 cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{112}H_{92}Ag_2FeN_4OP_6$
Gitterkonstanten	$a = 2265{,}3(1)$ pm
	$b = 1572{,}25(7)$ pm $\quad \beta = 92{,}655(5)^\circ$
	$c = 2924{,}9(2)$ pm
Zellvolumen	$10439{,}6(1) \cdot 10^6$ pm^3
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1{,}271$ g$\cdot$cm^{-3}
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ 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	$\mu = 6{,}5$ 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) $$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\Sigma(w(F_o^2-F_c^2)^2}{\Sigma(w(F_o^2)^2}}; \quad R_1(|F|) = \frac{\Sigma||F_o|-|F_c||}{\Sigma|F_o|}$$

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

Tabelle 10: Ausgewählte Abstände [pm] in cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$. 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 cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$. 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 – $[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]\cdot H_2O$

In der Struktur von cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]\cdot H_2O$ liegen molekulare $[Ag(PPh_3)_2]_2$-$[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Einheiten vor. Diese sind aus zwei $[Ag(PPh_3)_2]$- und einer $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Einheit zusammengesetzt und über kovalente Ag – N-Bindungen verbunden. Ag bildet zwei Bindungen zu den P-Atomen der beiden PPh_3-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, der für kovalente Ag – N-Bindungen vergleichbarer Verbindungen, wie $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]\cdot$ $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN\cdot CH_3CN$ (Kap. 2.7) oder $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\ H_2O$ (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 $[Ag(PPh_3)_2]$-Einheiten an die $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-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 [10^4 pm^2] etwa 1 [10^4 pm^2] über dem Wert, der sich für P2 ergibt. Ebenso liegen die entsprechenden Werte für die Kohlenstoffatome der PPh_3-Gruppe Nr. 1 deutlich über den Werten, die für die zweite PPh_3-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 PPh_3-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 $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Molekülfragment ist Fe stark verzerrt oktaedrisch von vier Cyanidgruppen und zwei PPh_3-Liganden umgeben. Aus Abbildung 14 ist ersichtlich, daß die vier Cyanidgruppen die äquatorialen Positionen eines Oktaeders und die zwei PPh_3-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-

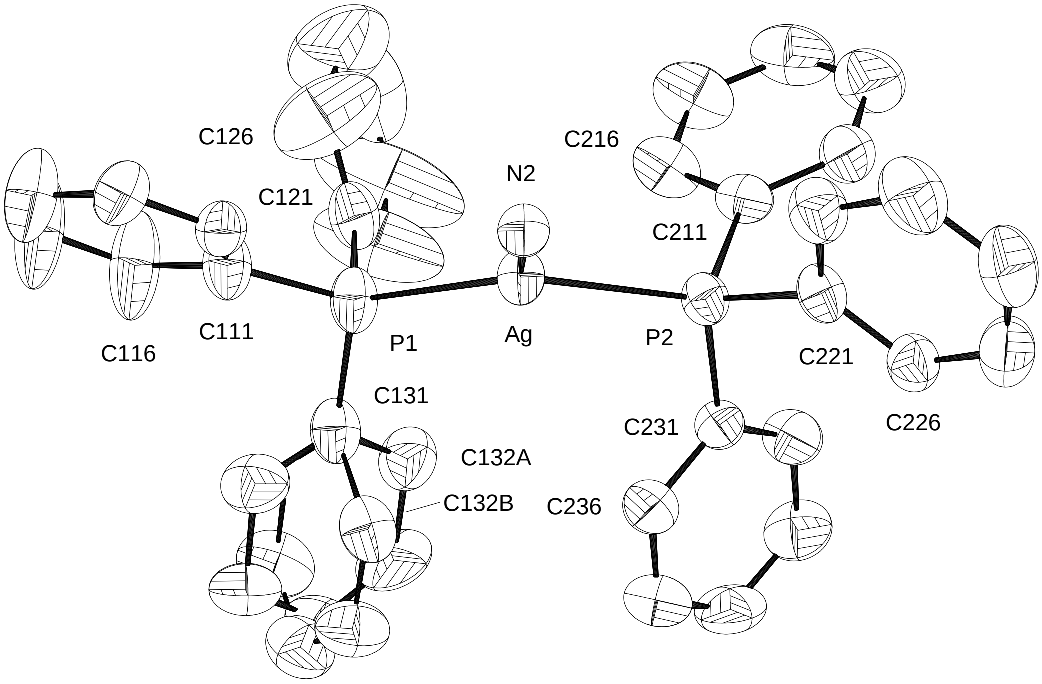

Abbildung 13: Das $[Ag(PPh_3)_2]$-Molekülfragment in cis-$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$. Zusätzlich ist seine nächste Umgebung durch N-Atome dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

gen wie $K_2[Fe(bpy)(CN)_4] \cdot 2{,}5\ H_2O$ [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° 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° unter 90°, wohingegen die Winkel zur entgegengesetzten Seite, zum Cyanidliganden CN2 und CN2^{I}, mit 89,7 und 97,4° 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 $[10^4 pm^2]$ 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° deutlich über den Werten die für andere Verbindungen gefunden werden (max. 92,5° in $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 0{,}8\ H_2O$ [76]; max. 96,6° in $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3)). Andererseits liegt der Winkel C2^{I} – Fe – C2 mit 82,3° im Vergleich zu [76] (min. 80,4°) oder $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ (min. 83,5° (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 $[FeL_6]$-Komplexes (L = NO, PPh_3, CN). Im Anbetracht der Tatsache, daß über CN2 die $[Ag(PPh_3)_2]$-Einheiten koordiniert sind, wäre im

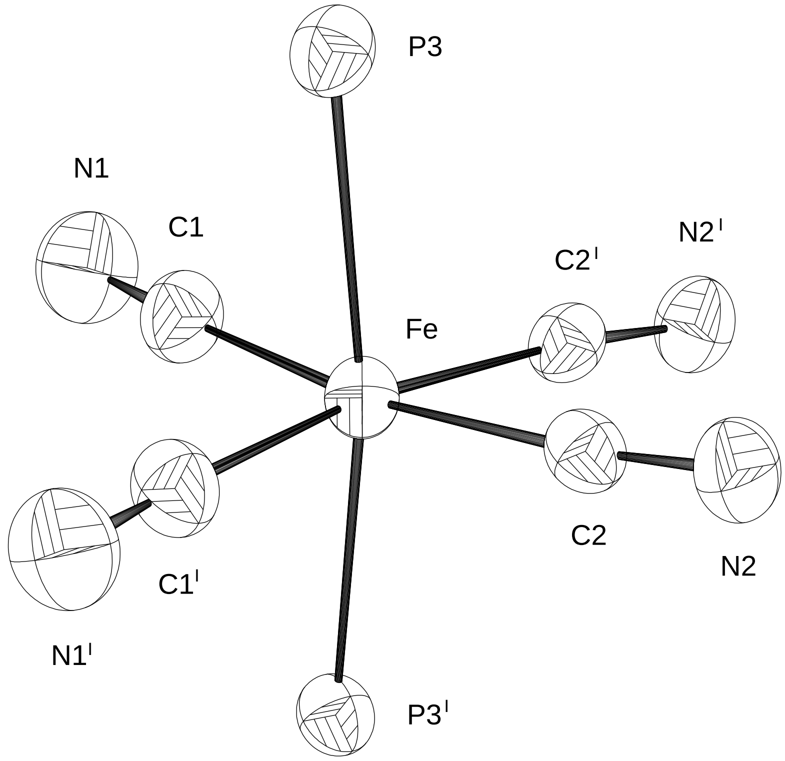

Abbildung 14: Die nächste Umgebung um Fe in cis-$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$. Die C-Atome der PPh_3-Gruppe wurden zur besseren Übersicht nicht mit in die graphische Darstellung übernommen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.
Symmetrieoperation I: $-x, y, -z + {}^{1}/_{2}$

Hinblick auf die sterische Hinderung der PPh_3-Gruppen eine genau umgekehrte Verteilung der Winkel zu erwarten. Die Fe – P-Bindungslänge liegt bei 225,9 pm und ist mit Verbindungen wie $Fe(CO)NO_2(PPh_3)$ [77] oder $[Fe(CO)_3(PPh_3)_2]PF_6$ [78] vergleichbar. Der entsprechende äquivalente Temperaturfaktor des P-Atoms ist mit 3,12 $[10^4\,pm^2]$ im Vergleich zu den anderen beiden PPh_3-Gruppen am kleinsten. In der Fe – PPh_3-Gruppierung, welche in Abbildung 15 dargestellt ist, liegen die P – 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 $[Ag(PPh_3)_2]_2[Ni(dced)_2]$ mit max. 190 pm gefunden [79]. Vergleichbare Werte finden sich unter den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen bei trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ (max. 187,8 pm, Kap. 2.5) und $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (max 185,4 pm, Kap. 3.4). Die C – 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° für die C – C – C-Winkel im erwarteten eng umgrenzten Bereich bestimmt worden sind.

Je zwei $[Ag(PPh_3)_2]$-Einheiten sind mittels kovalenter Ag – N-Bindungen über N2 cis-ständig an eine $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Einheit gebunden. Der entsprechende Ag – N-Abstand beträgt 219,4 pm,

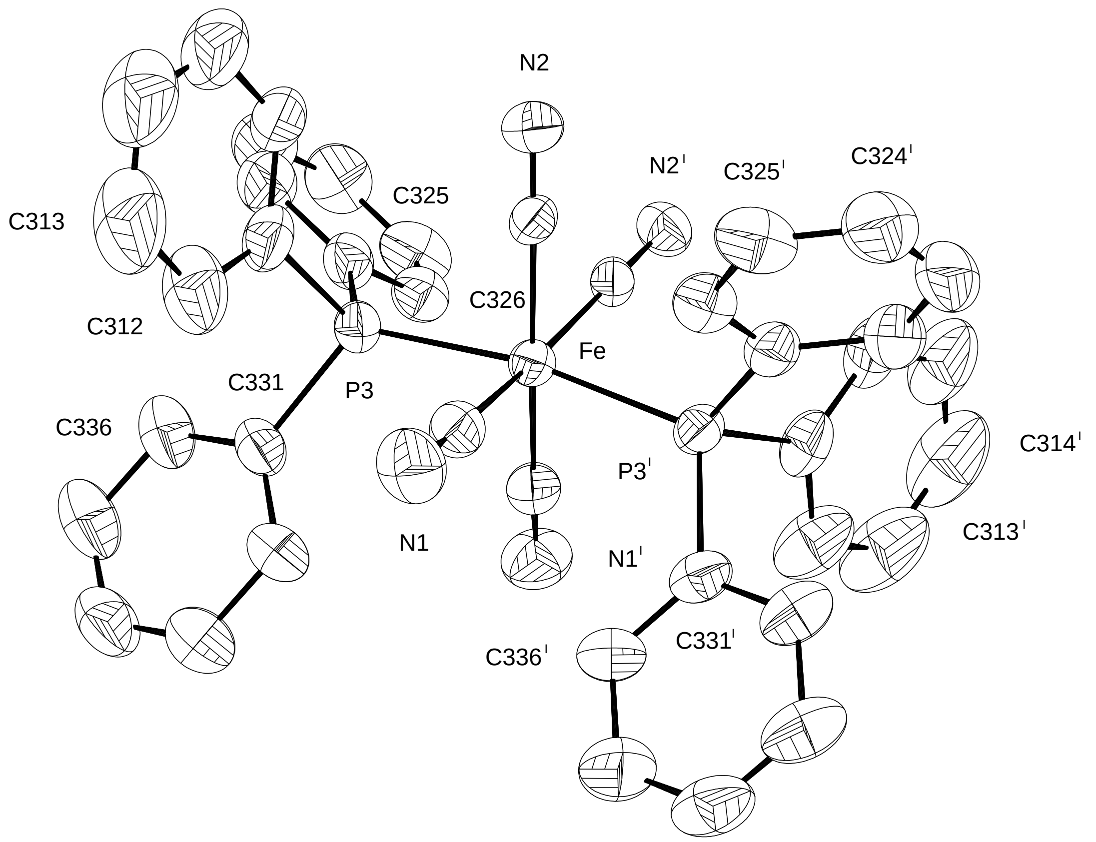

Abbildung 15: Das komplette $[Fe(CN)_5(PPh_3)_2]$-Molekül. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.
Symmetrieoperation I: $-x, y, -z + {}^1\!/\!_2$.

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 $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) die entsprechenden Abstände 227,5 und 245,8 pm. Vergleichbar kurze Abstände finden sich in der Verbindung $[Ag(PPh_3)_2][Cr(CO)_5CN]$ mit 217,1 pm [54]. Der Winkel Ag – N2 – C2 beträgt 162,4°, 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 ergebenen 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-

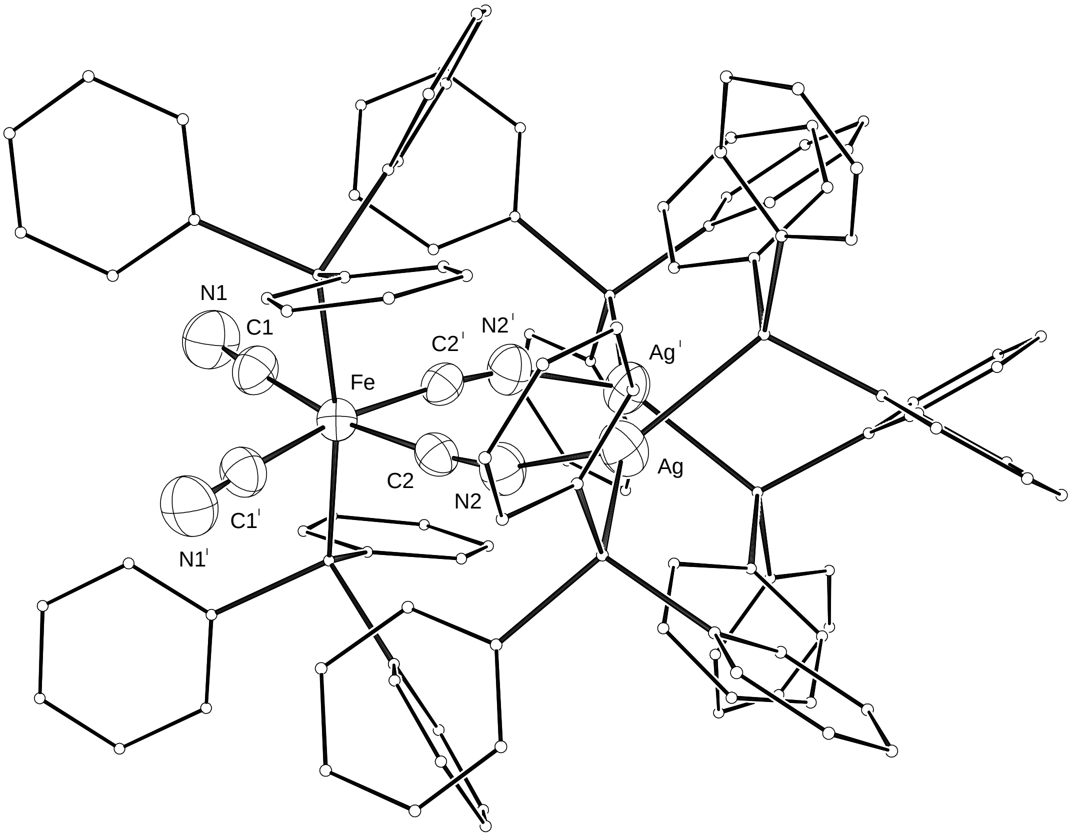

Abbildung 16: Das $[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Molekül. In der schematischen Darstellung sind die Kohlenstoffatome der Phenylringe mit frei gewählten stark verkleinerten Radien dargestellt.
Symmetrieoperation I: $-x, y, -z + 1/2$.

schen Blick auf die $b-c$-Ebene gezeigt. Zu erkennen sind die $Ag_2Fe(CN)_4P_2$-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 N—H···O-Wasserstoffbrückenbindung koordiniert. Der Abstand N1 – O beträgt 282,9 pm, ein Wert der sich auch in $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ (Kap.2.3) für entsprechende Bindungen findet. Dieses O-Atom bildet weiter schwache intermolekulare Wechselwirkungen zu

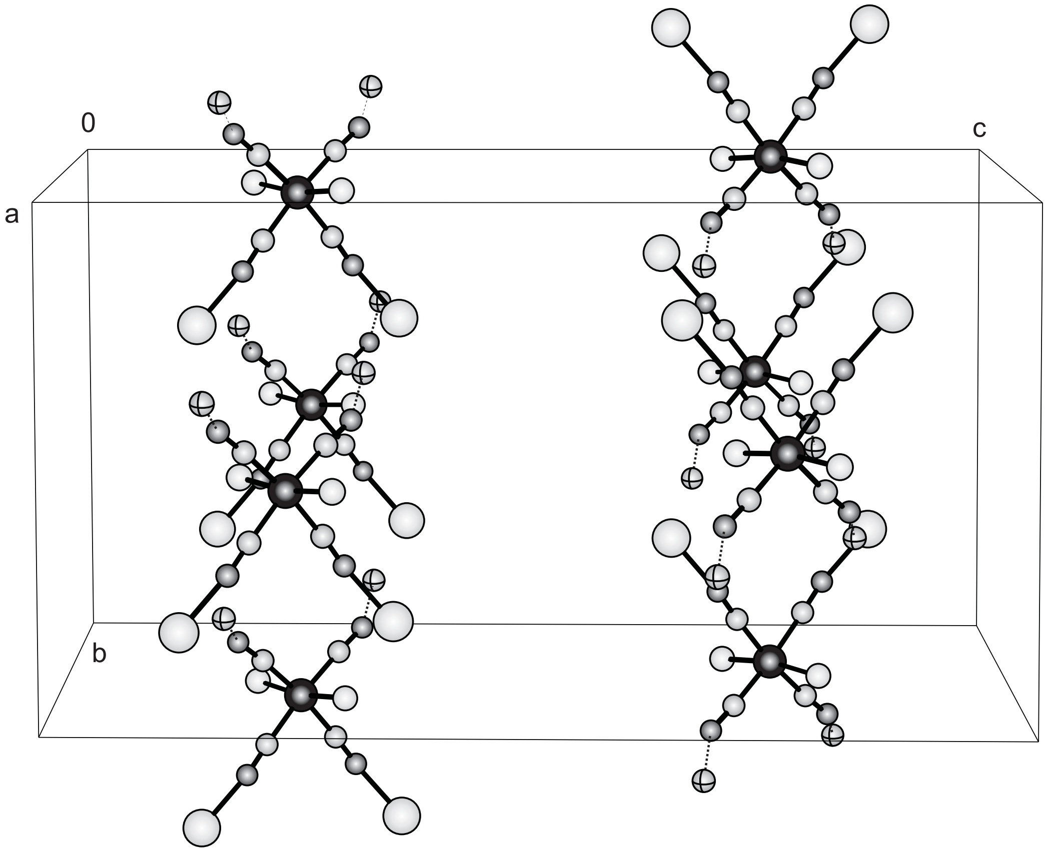

Abbildung 17: Elementarzelle von cis-$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ mit einem Blick auf die $b-c$-Ebene. Die Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen. Von den PPh_3-Gruppen sind nur die P-Atome gezeichnet.

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

2.5 Die Struktur von trans-[Ag(PPh$_3$)$_2$]$_2$[Fe(CN)$_4$(PPh$_3$)$_2$] · CH$_3$OH

2.5.1 Darstellung von trans-[Ag(PPh$_3$)$_2$]$_2$[Fe(CN)$_4$(PPh$_3$)$_2$] · CH$_3$OH

Die Verbindung trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ konnte bei der Umsetzung von $Ag_3[Fe(CN)_6]$ mit PPh_3 unter solvothermalen Bedingungen in Anlehnung an Gleichung 4 erhalten werden.

$$\begin{gathered} 2\ Ag_3[Fe(CN)_6] + 12\,PPh_3 + 2\ CH_3OH \longrightarrow \\ 2\ [Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH + 2\ AgCN + (CN)_2 \end{gathered} \tag{4}$$

Hierzu wurden 100 mg (0,19 mmol) $Ag_3[Fe(CN)_6]$ und 441 mg (1,68 mmol) PPh_3 in eine Glasampulle (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 anschießend mit einer Abkühlrate von 5°C/d auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsbedingungen waren exakt dieselben wie bei der Darstellung von cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$, 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 trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ 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 cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ (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 trans-[Ag(PPh$_3$)$_2$]$_2$[Fe(CN)$_4$(PPh$_3$]$_2$] · CH$_3$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 × 0,36 mm × 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 Phenylkohlenstoffatomes 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–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{113}H_{94}Ag_2FeN_4OP_6$	
Gitterkonstanten	$a = 1370{,}8(2)\,\text{pm}$	$\alpha = 94{,}21(2)^\circ$
	$b = 1382{,}8(2)\,\text{pm}$	$\beta = 115{,}34(2)^\circ$
	$c = 1559{,}3(2)\,\text{pm}$	$\gamma = 102{,}13(2)^\circ$
Zellvolumen	$2566{,}8(2) \cdot 10^6\,\text{pm}^3$	
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2	
Dichte (berechnet)	$1{,}262\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ pm	
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor	
Meßbereich; Abtastung	$5{,}3^\circ \leq 2\theta \leq 55{,}9^\circ$	
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	$\mu = 6{,}6\,\text{cm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}	
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 15{,}8\%$	
	$R(\|F\|) = 9{,}71\%$ für alle Reflexe	
	$R(\|F\|) = 5{,}19\%$ für 6711 Reflexe mit $F > 4\sigma F$	
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6\text{pm}^3]$	+0,63 / −0,53	

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

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

Tabelle 13: Ausgewählte Abstände [pm] in trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$. 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 trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$. 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 trans-$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$

Die Struktur von trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ baut sich aus molekularen zentrosymmetrischen $[Ag(PPh_3)_2]_2][Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Einheiten auf. Diese werden aus je einer $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Einheit und zwei über kovalente Ag – N-Bindungen gebundene $[Ag(PPh_3)_2]$-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 $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (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

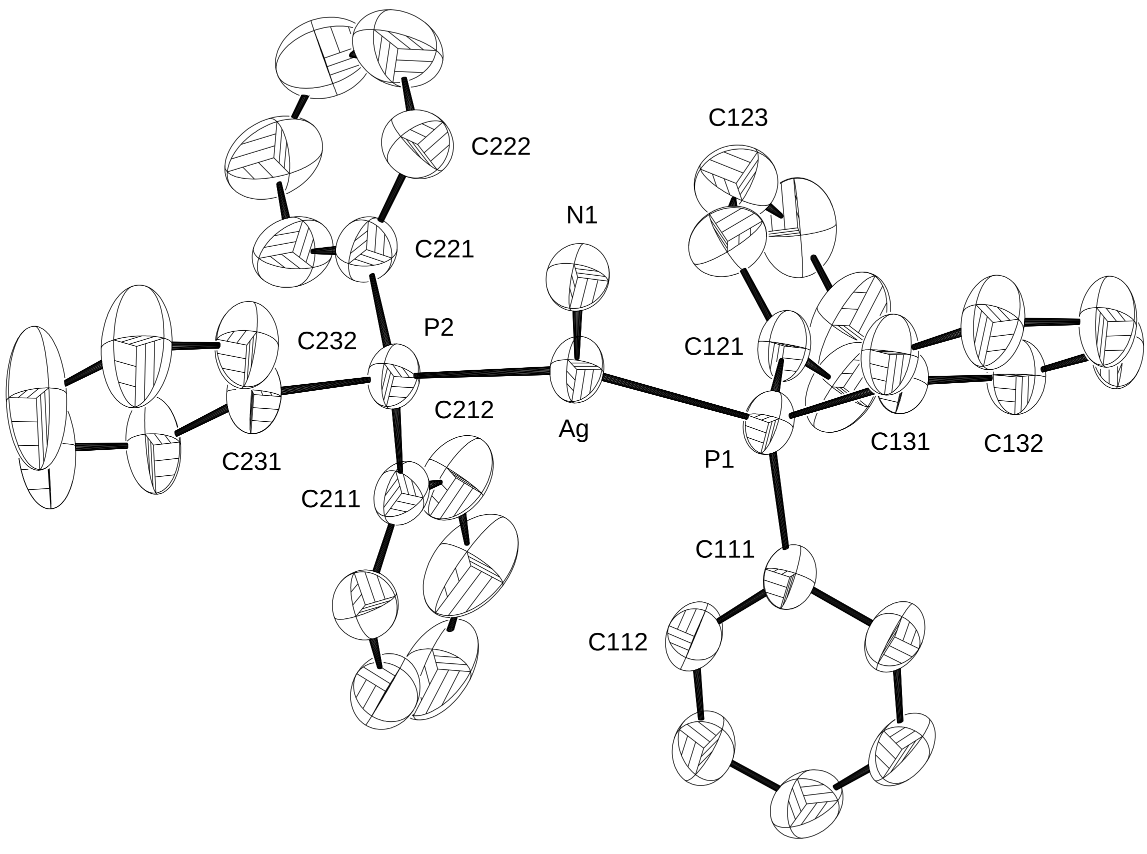

Abbildung 18: Das $[Ag(PPh_3)_2]$-Molekülfragment in trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$. Zusätzlich ist die nächste Umgebung durch N-Atomen dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

üblichen Rahmen liegen. Eine Lagefehlordnung in den Phenylringen der PPh_3-Gruppen, wie im trans-Isomer ist hier nicht festzustellen.

Im $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Molekülfragment ist Fe oktaedrisch von vier Cyanidgruppen und zwei PPh_3-Liganden umgeben. In Abbildung 19 ist zu erkennen, daß die vier Cyanidgruppen die äquatorialen Positionen des Oktaeders und die zwei PPh_3-Gruppen trans-ständig zueinander die beiden axialen Positionen besetzen. Die $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-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 $[Fe(bpy)](CN)_2]ClO_4$ (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 $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Gruppierung, welche in Abbildung 20 dargestellt ist, liegt der Fe – P-Abstand mit 225,6 pm in dem Bereich, der für ähnliche Verbindungen, wie $Fe(NO)_2CO(PPh_3)$ mit 226 pm [77] oder $[Fe(CO)_3(PPh_3)_2]PF_6 \cdot CH_2Cl$ mit 228,2 pm [78] gefunden wird. Er liegt aber deutlich unterhalb der entsprechenden Werte für $[Fe(PPh_3)_2]Cl_3$, 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-

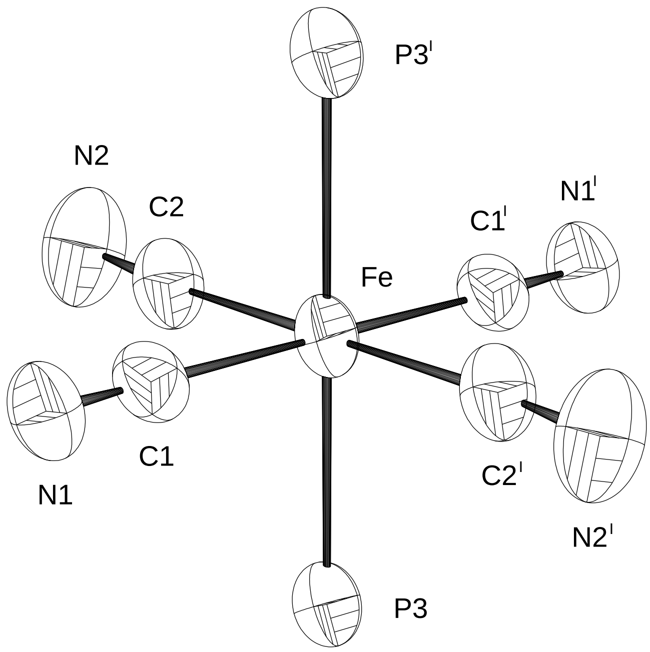

Abbildung 19: Die nächste Umgebung um Fe in trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$. Die C-Atome der PPh_3-Gruppe wurden zur besseren Übersicht nicht mit in die graphische Darstellung übernommen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %. **Symmetrieoperation I:** $-x, -y, -z$

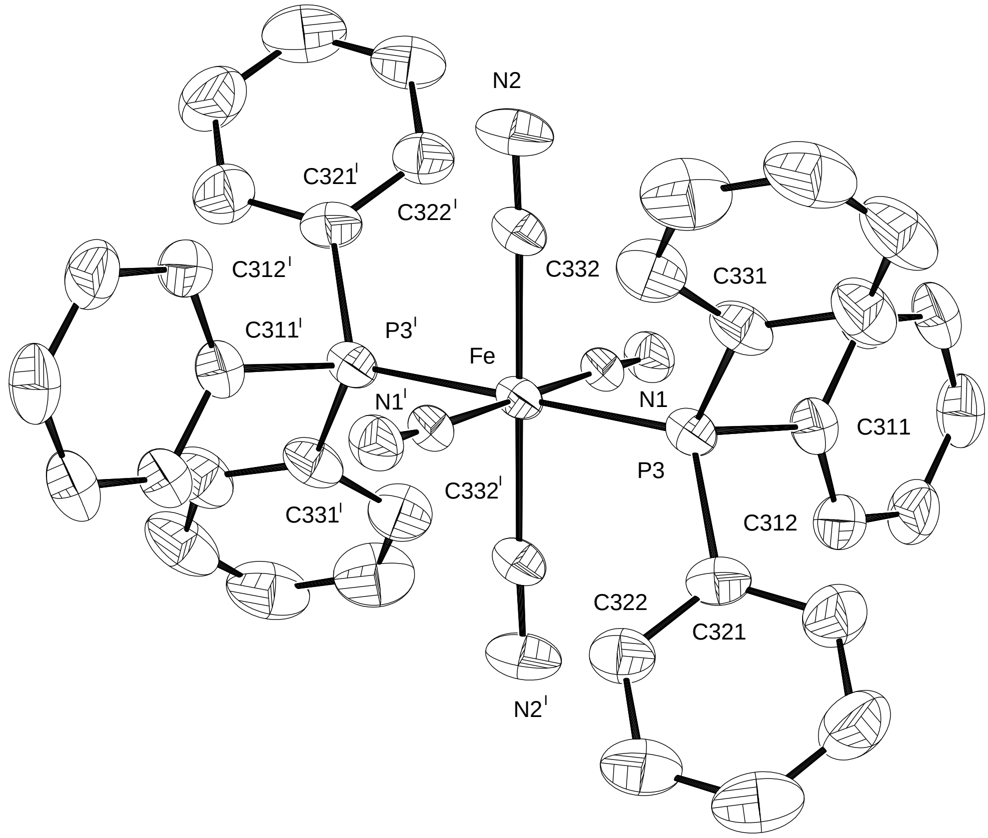

Abbildung 20: Das $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Molekül. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.
Symmetrieoperation I: −x, −y, −z.

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 $[Ag(PPh_3)_2]$-Molekülfragmentes zu beobachten ist. Dieselben Beobachtungen sind für die entsprechenden C – C – C-Winkel zu machen.

Je zwei $[Ag(PPh_3)_2]$-Einheiten sind über kovalente Ag – N-Bindungen, jeweils über N1 transständig an eine $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-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 $[Ag(PPh_3)_2][Cr(CO)_5CN]$ wo ein Wert von 217,1 pm bestimmt worden ist [54]. Der Winkel Ag – N1 – C1 weicht mit 164,4° merklich von der linearen Koordination ab. Ähnliche Abweichungen finden sich in den Verbindungen $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$ mit 167,1° (Kap. 2.2) und $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ mit 159,2° (Kap. 2.7). Abweichungen in dieser Größenordnung scheinen für Verbindungen, in denen $Ag(PPh_3)_n$-Einheiten (n = 2, 3) trans-ständig 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).

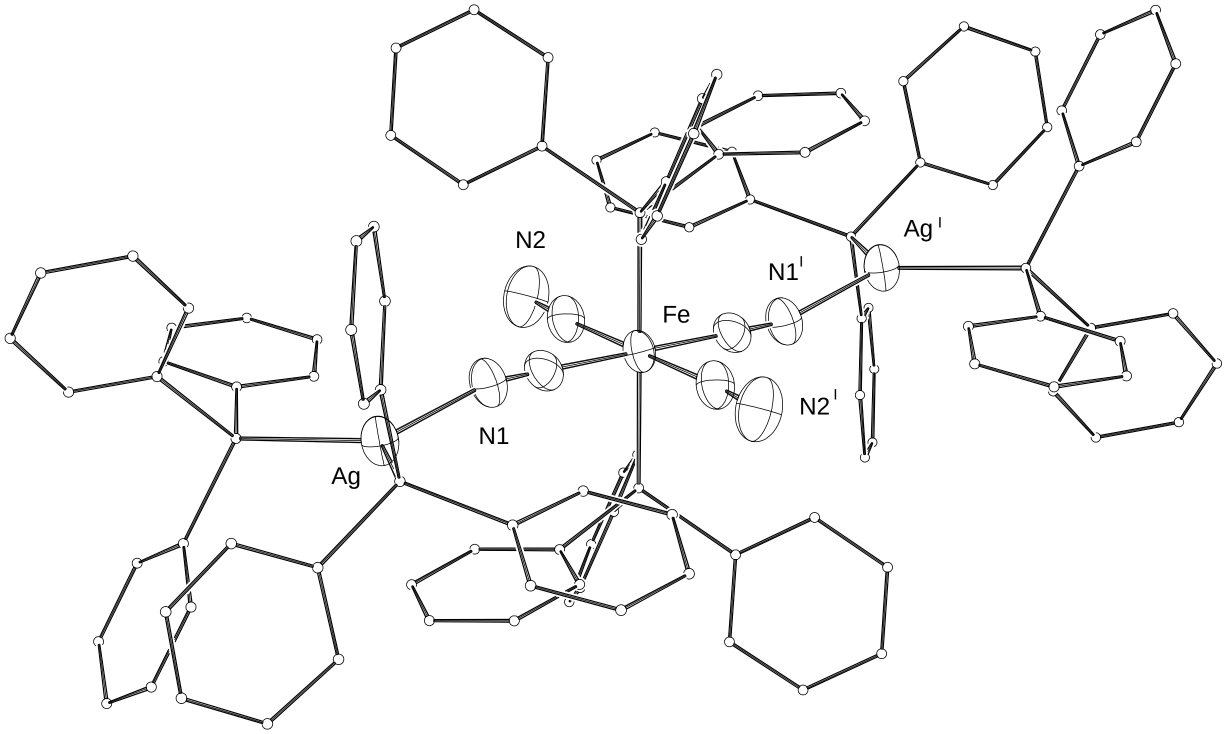

Abbildung 21: Das $[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Molekül. In der schematischen Darstellung sind die Atome der PPh_3-Gruppen mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung einbezogen. **Symmetrieoperation I:** $-x, -y, -z$.

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 $[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$

Zum Vergleich der beiden Isomeren sind in Tabelle 15 einige ausgewählte Abstände und Winkel der beiden Verbindungen aufgeführt. In der $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-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 cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ und trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$.

	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°

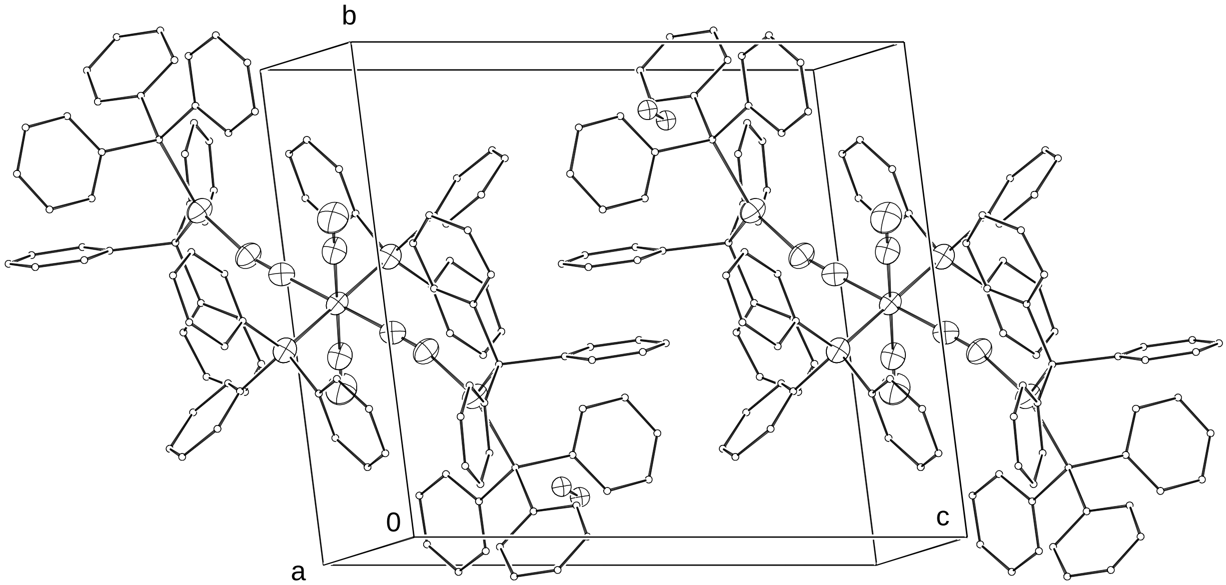

Abbildung 22: Ansicht der Elementarzelle von trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$. Die Atome der PPh_3-Gruppen wurden mit frei gewählten stark verkleinerten Radien dargestellt. Von den beiden fehlgeordneten C-Atomen des Lösungsmittelmoleküls wurde nur eine Atomlage in die graphische 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 $Ag_4[Fe(CN)_6]$, 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 $Ag_3[Fe(CN)_6] \cdot 3\ NH_3 \cdot x\ H_2O$ beschrieben wurden [81]. Auch einige der wenigen strukturell charakterisierten Silbercyanometallate wie $Ag_4(NH_3)_3[Mo(CN)_8] \cdot 1,5\ H_2O$ 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 $[Ag(PPh_3)_2]$-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 strukturchemisch nicht in Erscheinung.

2.6 Die Struktur von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$

2.6.1 Darstellung von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$

Die Verbindung konnte durch Umsetzung von $K_4[Fe(CN)_6]$ 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 $K_4[Fe(CN)_6]$ 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 $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$, $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ und $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$, so variiert die Farbe dieser drei Verbindungen von tiefbraun über mittelbraun bis zu fast farblos mit einer ganz schwachen Brauntönung bei $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$. Je höher das prozentuale Verhältnis an PPh_3 an der Gesamtsummenformel des Produktes ist, desto schwächer ist die Verbindung gefärbt. Im Fall von $K_4[Fe(CN)_6]$ 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 $[Ag(PPh_3)_n]_4[Fe(CN)_6]$, wurde die Verbindung $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ hergestellt. Demzufolge müssen in der Reaktionslösung freie Cyanidionen vorgelegen haben. Diese können aus der Dissoziation des $K_4[Fe(CN)_6]$ gemäß Gleichung (5) stammen

$$K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow Fe(CN)_2 + 4KCN \qquad (5)$$

Die Darstellung von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ aus $K_4[Fe(CN)_6]$, $AgNO_3$ und PPh_3 läßt sich gemäß Gleichung (6) deuten:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 3\ AgNO_3 + 6\ PPh_3 \longrightarrow \qquad (6)$$
$$[(Ag(PPh_3)_3(CN)(Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2] + Fe(CN)_2 + 3KNO_3 + KCN$$

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) $K_4[Fe(CN)_6]$ 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 wässerigen 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 mm × 0,20 mm × 0,28 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:
$a = 1473{,}2$ pm $b = 1631{,}1$ pm $c = 2045{,}9$ pm
$\alpha = 90{,}69°$ $\beta = 97{,}20°$ $\delta = 96{,}19°$ $V = 4846{,}8$ pm^3
Nach der Messung mußte von folgenden Gitterkonstanten ausgegangen werden:
$a = 1421{,}1$ pm $b = 1234{,}4$ pm $c = 1234{,}4$ pm
$\alpha = 66{,}73°$ $\beta = 62{,}28°$ $\delta = 87{,}39°$ $V = 2358{,}5$ 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 Schweratomes 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 $[Ag(PPh_3)_3]$-Fragment zu verfeinern. Trotz der unvollständigen Strukturlösung war es auszuschließen, daß in der Struktur ein $[Fe(CN)_6]$-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 $0{,}16\,\mathrm{mm} \times 0{,}12\,\mathrm{mm} \times 1{,}76\,\mathrm{mm}$. 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 $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{111}H_{90}Ag_3N_3P_6$	
Gitterkonstanten	a = 1472,98(8) pm	α = 90,538(8)°
	b = 1627,5(2) pm	β = 95,727(7)°
	c = 2016,4(2) pm	γ = 97,420(7)°
Zellvolumen	$4768{,}0(2) \cdot 10^6\,pm^3$	
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2	
Dichte (berechnet)	$1{,}376\,g\cdot cm^{-3}$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\,\bar{1}$ (Nr. 2)	
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; λ = 71,073 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	$\mu = 7{,}6\,cm^{-1}$	
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 $[e/10^6pm^3]$	+0,90 / −2,24	

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

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

Tabelle 17: Ausgewählte Abstände [pm] in $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$. 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 $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$. 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

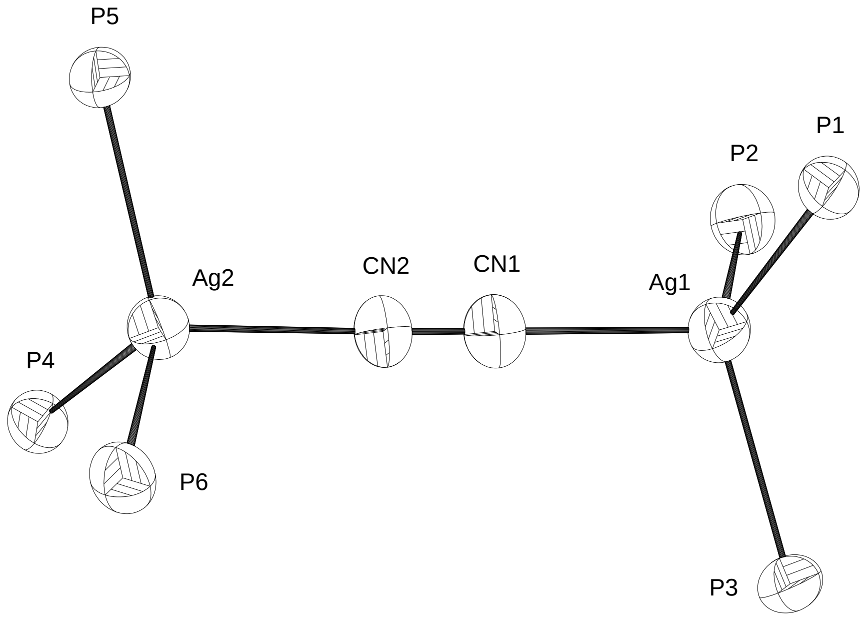

Abbildung 23: Die zentrale (AgCNAg)-Einheit in $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$. Von den PPh_3-Gruppen ist jeweils nur das P-Atom dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

sind, ist die Bevorzugung einer Lage mit einer stärkeren N-Besetzung nicht zu begründen. In der Verbindung $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]\cdot[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN\cdot CH_3CN$ (Kap. 2.7), in der eine isostrukturelle, dort aber bedingt durch ein Inversionszentrum im Zentrum des Kations zentrosymmetrische $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]$-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 – $\underset{\sim}{CN}$ – 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 $[Ag_2CN]P_6$-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 $[Ag(PPh_3)_3]$-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 $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]^+$-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 $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]\cdot[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN\cdot CH_3CN$, in der ebenfalls ein $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]$-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 $[M(PPh_3)_y]X$ (M = Ag, Cu; y = 1,2; X = beliebiges in dieser Arbeit verwendetes Komplexteilchen) im Bereich von 111 – 118°. Bei wenigen Ausnahmen, wie z.B. der Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) erreichen die Winkel Werte von $< 110°$ oder $> 119°$. Die entsprechenden Abstände

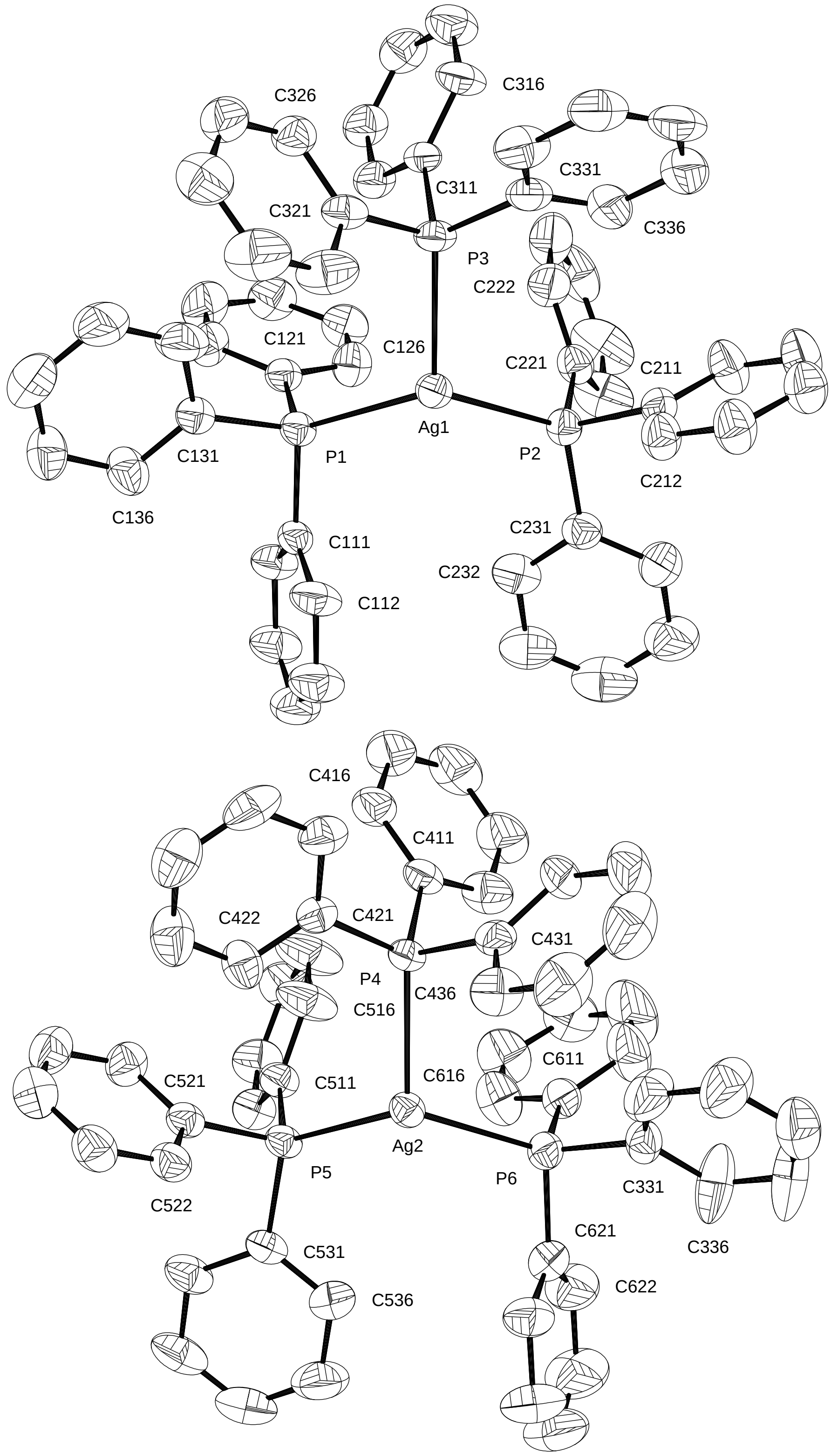

Abbildung 24: Die beiden $[Ag(PPh_3)_3]$-Fragmente im $[(PPh_3)_3AgCNAg(PPh_3)_3]^+$-Kation. Zur besseren Übersicht wurden die beiden $[Ag(PPh_3)_3]$-Einheiten getrennt dargestellt. Die zentrale (Ag_2CN)-Gruppe wird in Abbildung 26 wiedergegeben und ist hier nicht in die graphische Darstellung einbezogen. 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 PPh_3-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 Kristalles 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 $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$, $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$, oder trans – $[Cd(NH_3)_2][\{Ag(CN)_2\}]_{2}]_n$, 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.

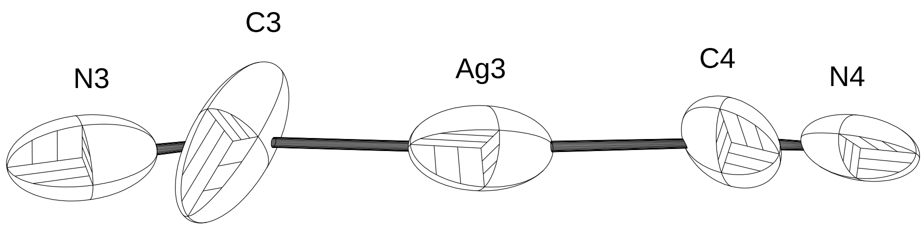

Abbildung 25: Das $[Ag(CN)_2]^-$-Anion. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20 %.

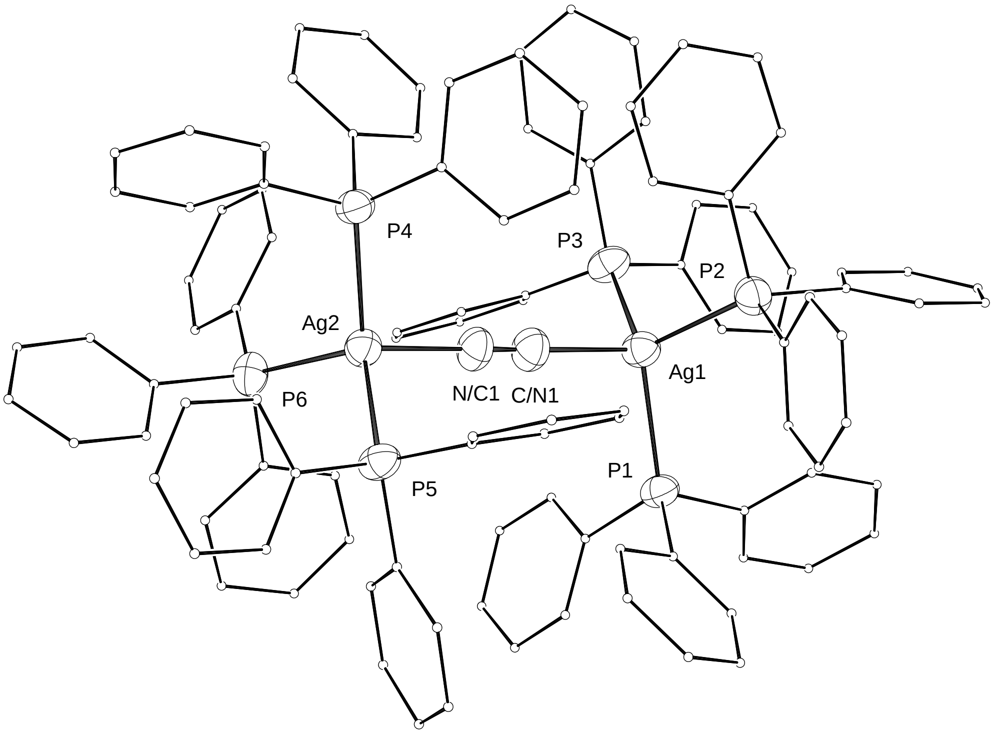

Abbildung 26: Das $[(PPh_3)_3AgCNAg(PPh_3)_3]^+$-Kation. Zur besseren Übersicht wurden die C-Atome der PPh_3-Gruppen mit stark verkleinerten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

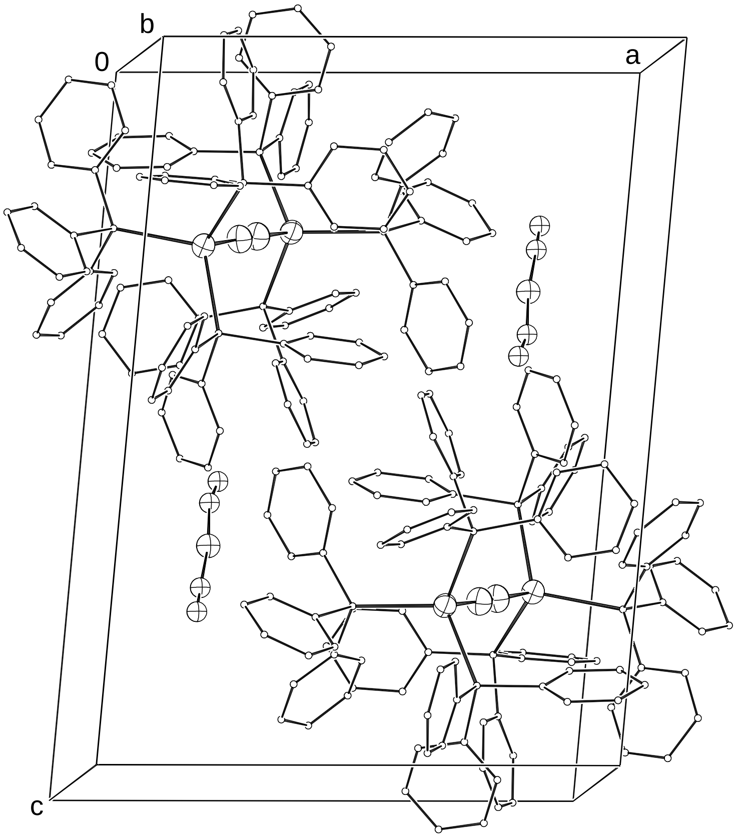

Abbildung 27: Die Elementarzelle von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$. Alle Atome sind mit frei gewählten Radien dargestellt.

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 der Abständen und Winkeln der jeweiligen Anionen zeichnet sich deutlich die unzureichende Strukturverfeinerung der solvatfreien 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 $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$

2.7.1 Darstellung von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$

Zur Synthese von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ wurde $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ mit $AgNO_3$ und PPh_3 in Anlehnung an Gleichung 7 umgesetzt.

$$\begin{gathered} 4\ AgNO_3 + 12\ PPh_3 + 2\ Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O + CH_3CN \longrightarrow \\ [Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(Ag(PPh_3)_3(CN)(Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN \\ +Fe(CN)_2 + 4\ NaNO_3 + HCN + HNO_2 + H_2O \end{gathered} \tag{7}$$

Hierzu wurde in einem verschließbaren Glaszylinder auf eine Lösung von 30 mg (0,1 mmol) $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ 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 wässerigen und der acetonitrilhaltigen Phase schwach braune, quaderförmige, stark lichtbrechende Kristalle von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ zu beobachten. Die Ausbeute war gering, sie betrug etwa 10 %.

2.7.2 Strukturbestimmung von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$

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 mm $\times$ 0,08 mm $\times$ 0,72 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 $[Fe(CN)_5NO]$-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 $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{225}H_{183}Ag_4FeN_8OP_{12}$	
Gitterkonstanten	a = 1382,9(2) pm	$\alpha = 76{,}58(2)^\circ$
	b = 1419,2(2) pm	$\beta = 88{,}81(1)^\circ$
	c = 2722,3(2) pm	$\gamma = 86{,}31(2)^\circ$
Zellvolumen	$5185{,}9(2) \cdot 10^6\,pm^3$	
Zahl der Formeleinheiten	Z = 1	
Dichte (berechnet)	$1{,}272\,g\cdot cm^{-3}$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ 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	$\mu = 5{,}9\,cm^{-1}$	
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 9 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}	
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 17{,}23\%$	
	$R(\lvert F\rvert) = 6{,}84\%$ für alle Reflexe	
	$R(\lvert F\rvert) = 4{,}81\%$ für 10955 Reflexe mit $F > 4\sigma F$	
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6 pm^3]$	+1,34 / −0,61	

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

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

Tabelle 21: In $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]$ $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ 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^{I}	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 $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]$-Teil

b) Für $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN$-Teil

Tabelle 22: In $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ bestimmte Winkel [°]. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.
Symmetrieoperation I: −x, −y, −z.

$[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]$-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)		

$[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN$-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 $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$

In der Struktur von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ liegen $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]$-Moleküle, $[(Ag(PPh_3)_3(CN)(Ag(PPh_3)_3]$-Kationen und Cyanidionen vor. Das neutrale $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]$-Molekül ist aus einer $[Fe(CN)_5NO]$-Einheit aufgebaut, die über jeweils trans-ständig zueinander stehende Cyanidliganden von zwei $[Ag(PPh_3)_3]$-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 $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\,H_2O$ (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 $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\,CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1) oder $[Ag(tpdp)_2(py)_2]ClO_4$ [88]. Die übrigen Abstände und Winkel innerhalb der Phenylringe liegen, wie aus den Tabellen 21 und 22 zu entnehmen ist, im Rahmen, der für

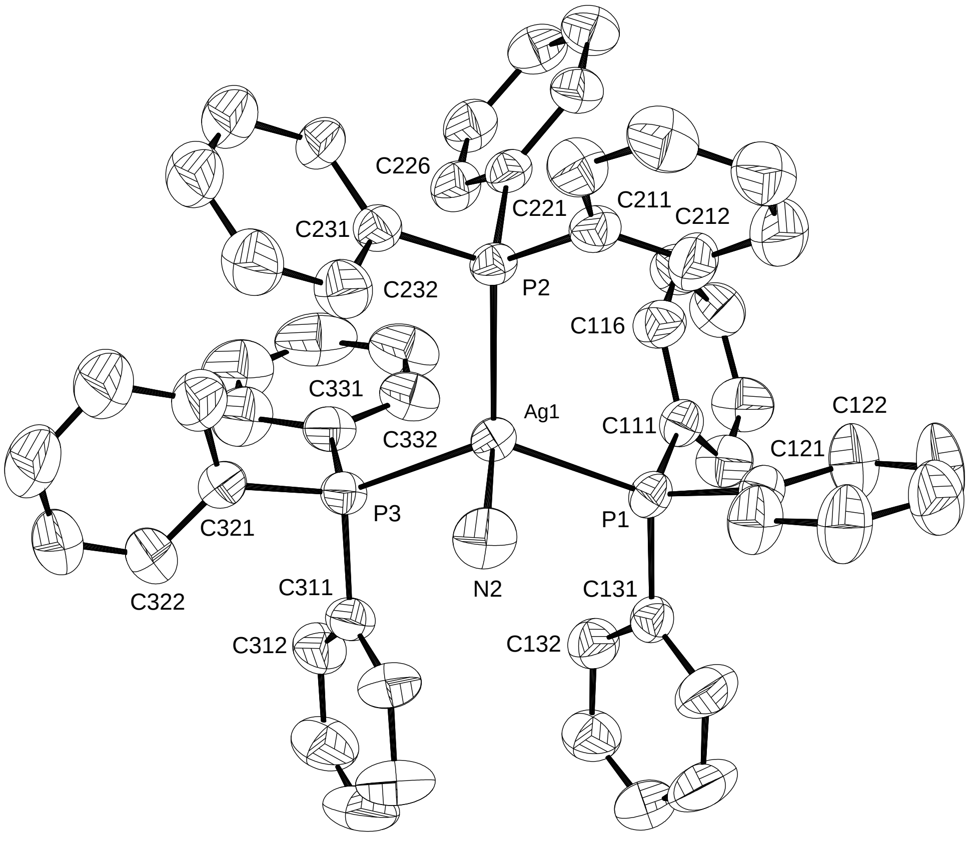

Abbildung 28: Das $[Ag(PPh_3)_3]$-Molekülfragment mit Ag1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome in $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(Ag(PPh_3)_3(CN)(Ag(PPh_3)_3]CN$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

vergleichbare Verbindungen gefunden wird [67] [68].

Im $[Fe(CN)_5NO]$-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 $[Fe(CN)_5NO]$-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 $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen eine deutlich verzerrt oktaedrische Koordination

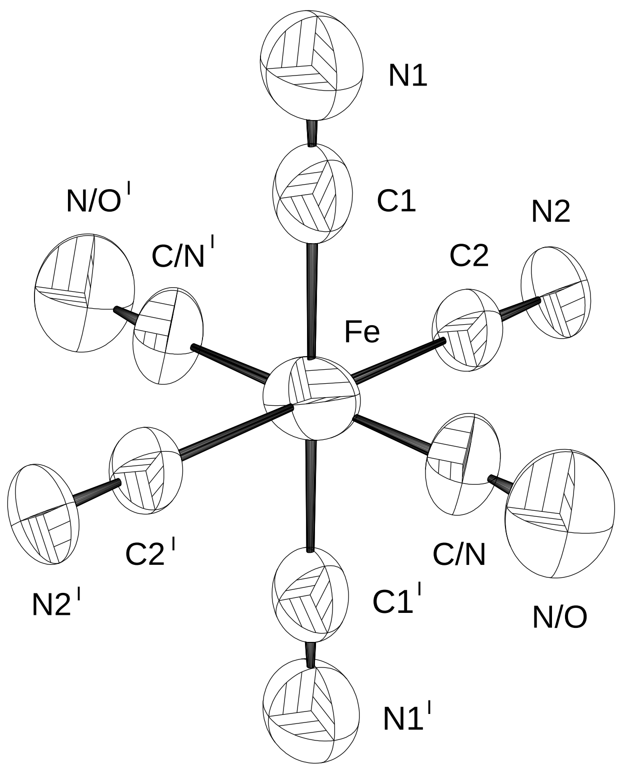

Abbildung 29: Das $[Fe(CN)_5NO]$-Molekülfragment. Die Positionen von C/N und N/O entstehen durch eine Fehlordnung des Cyano- und dem dazu trans-ständigen Nitrosylliganden, bedingt durch das Inversionszentrum auf der Atomlage des Eisens. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit 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° 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 $[Fe(CN)_5NO]$-Molekülfragment als fast ideales Oktaeder vor.

Je zwei $[Ag(PPh_3)_3]$-Einheiten sind jeweils über N2 an ein $[Fe(CN)_5NO]$-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 $[10^4\,pm^2]$ für die N-Atome. Die äquivalenten

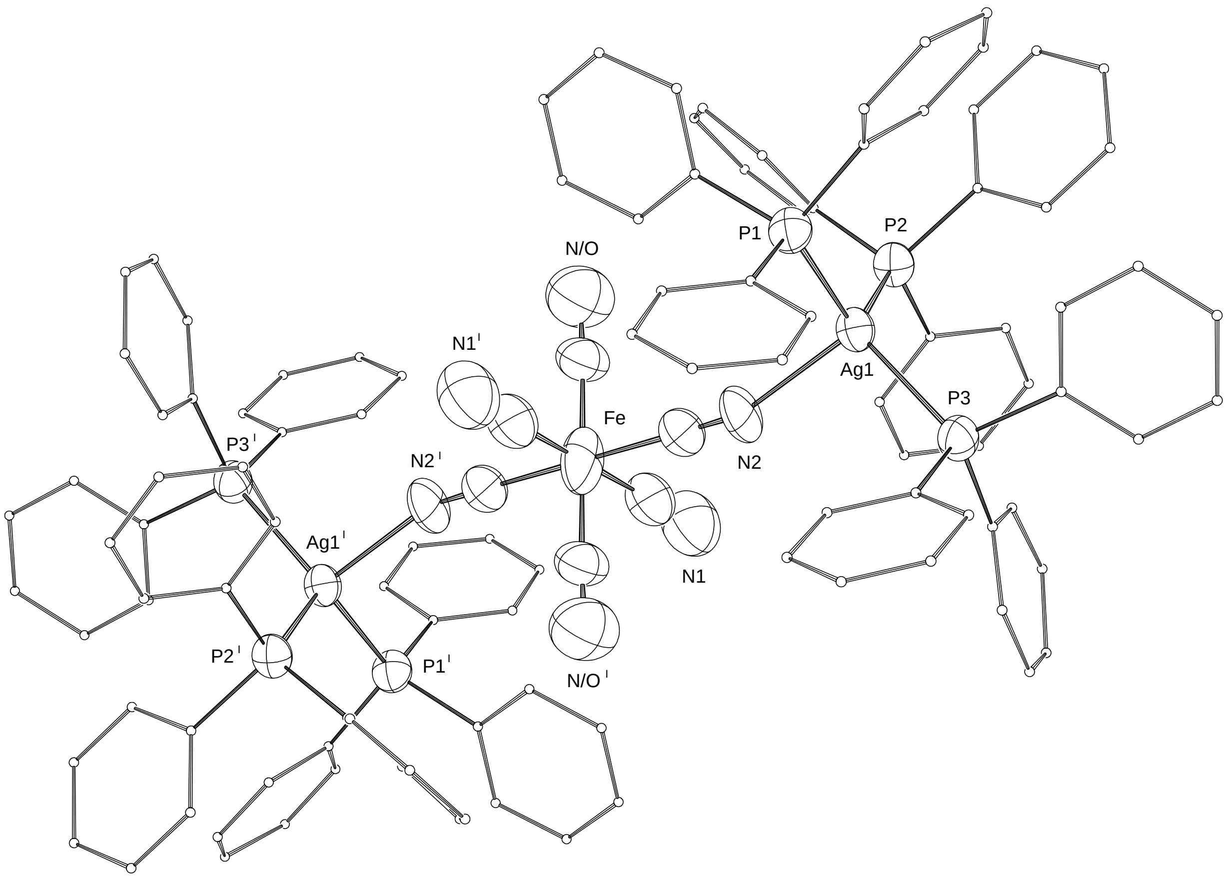

Abbildung 30: Darstellung des $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]$-Moleküls. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.
Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$

Temperaturfaktoren aller Atome des $[Fe(CN)_5NO]$-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 $[Fe(CN)_5NO]$-Molekül sondern mit 159,2° deutlich abgewinkelt. In vergleichbaren Verbindungen in denen ähnliche Trans-Verknüpfungen zu beobachten sind, wie $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\,H_2O$ (Kap. 2.2) oder trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ (Kap. 2.5) sind die entsprechenden Winkel mit 167,1 und 164,4° zwar deutlich weniger abgewinkelt, aber immer noch weit entfernt von linearer Koordination.

Das zweite Molekül dieser Struktur ist ein ionisches $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN$, welches aus einem $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]^+$-Kation und einem Cyanidion als Gegenion aufgebaut ist. Das Kation ist isostrukturell zu dem von WHITE et al. [1] dargestellten Kation in $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2] \cdot LM$ mit $LM = CH_3CN$, C_5H_5N. Der Unterschied zum isostrukturellen Kation in der Verbindung $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ (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 $[Cu(CN)(py)_2]_n$ mit 115,9 pm [83] oder $[Cu(NEt_3)CN]_n$ 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 $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ (Kap. 2.6). Der Winkel Ag2 – NC – NC^{I} ist mit 176,0° nur marginal kleiner, als die entsprechenden Winkel in $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ (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 $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]$-Teil liegen (Abbildung 31). Die Winkel zeigen die typische Separierung, wobei die Grenze weniger klar gezogen ist, als im anderen $[Ag(PPh_3)_3]$-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-

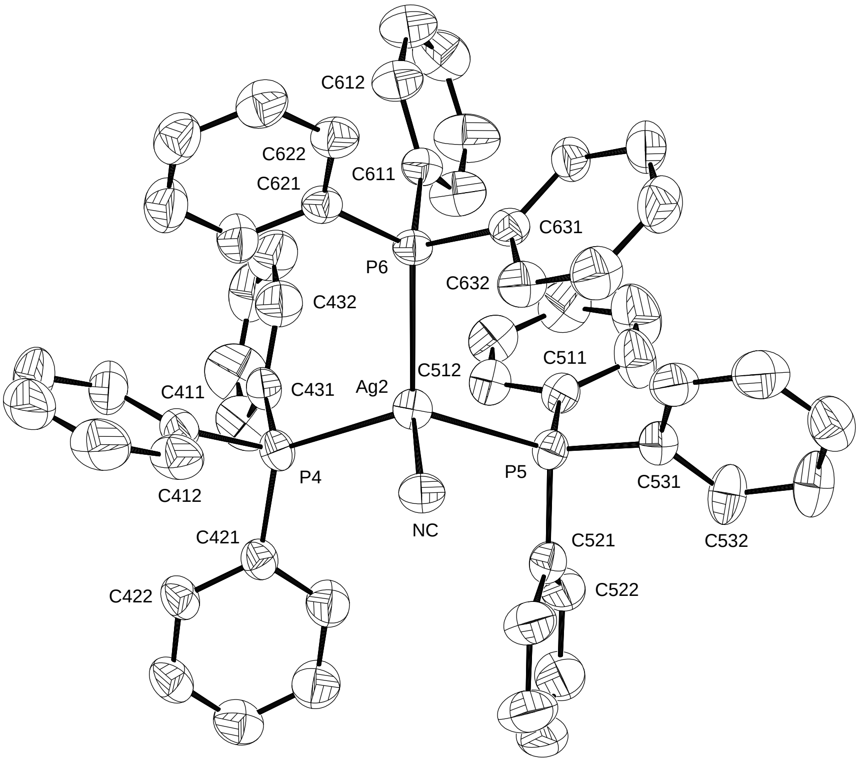

Abbildung 31: Das $[Ag(PPh_3)_3]$-Teilmolekül mit Ag2 als Zentralatom und seine nächste Umgebung von N-Atomen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

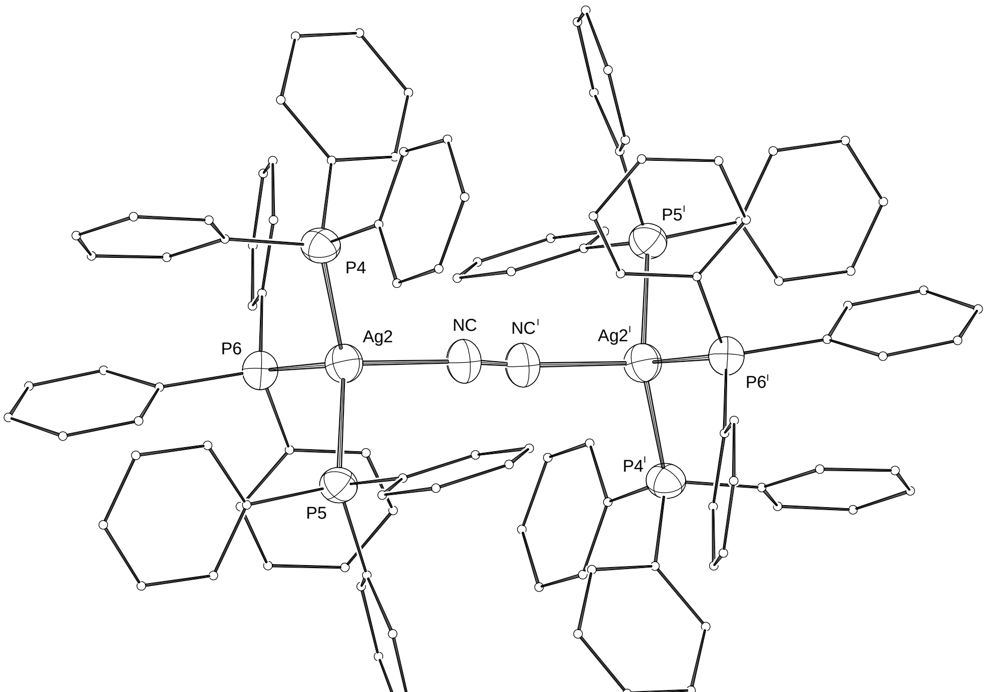

Abbildung 32: Das $[(Ag(PPh_3)_3(CN)(Ag(PPh_3)_3]^+$-Kation mit Ag2 als Zentralatom. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe wurden mit stark verkleinerten Radien dargestellt.
Symmetrieoperation I: $-x, -y, -z$.

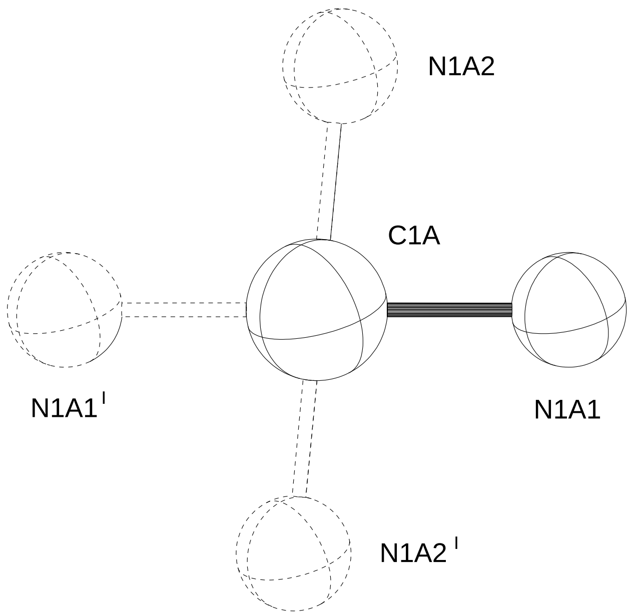

Abbildung 33: Graphische Darstellung des Cyanidions in der Struktur von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$. Aufgrund der schlechten röntgenographischen Bestimmung wurden die Atome des Ions mit frei gewählten Radien dargestellt. Das N-Atom ist fehlgeordnet, 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 Aufsplittung 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 $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten die Ecken der Elementarzelle. Die Cyanidionen und die $[(Ag(PPh_3)_3(CN)(Ag(PPh_3)_3]^+$-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 $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2) beobachtet werden. Innerhalb der Elementarzelle ist das Lösungsmittelmolekül frei angeordnet. Die nächsten Abstände liegen bei 348 pm zu Phenylkohlenstoffatomen.

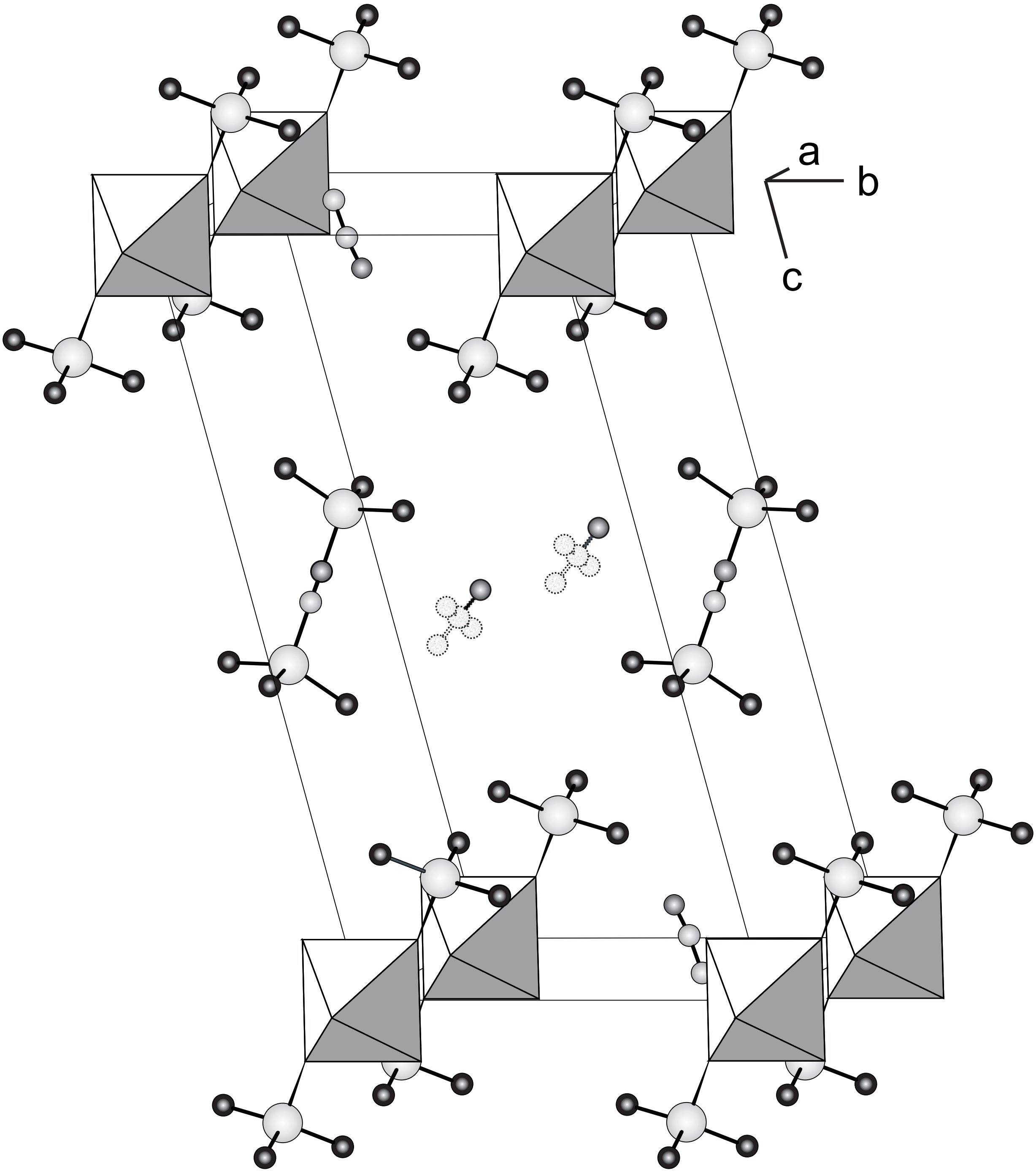

Abbildung 34: Die Elementarzelle von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$. Die $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Zusätzlich ist das Solvatmolekül dargestellt. Alle Atome sind mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe wurden nicht gezeichnet.