5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten diverse neue molekulare Komplexe als auch ein- und zweidimensionale Koordinationspolymere dargestellt werden. Als anorganische Komplexbausteine kamen $[Ni(CN)_4]^{2-}$-, $[Ag(CN)_2]^{-}$- und $[Fe(CN)_6]^{3-}$ zur Verwendung. Die größte Gruppe an neuen Verbindungen stellten jedoch diejenigen mit $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ dar. Als komplexierte Metallkationen wurden Kupfer- und vor allem Silbertriphenylphosphanverbindungen eingesetzt. Das Verhältnis Metallkation : PPh_3 wurde in weiten Bereichen variiert, jedoch stellte sich heraus, daß bis auf eine Ausnahme der relative Anteil von PPh_3 an der Molmasse der entstandenen Komplexe unabhängig von der Menge des eingesetzten PPh_3 war. Bei zwei Umsetzungen wurde 2,2′-Bipyridyl eingesetzt, welches ausschließlich als $[Ag(bpy)]^{+}$ zur Verwendung kam.

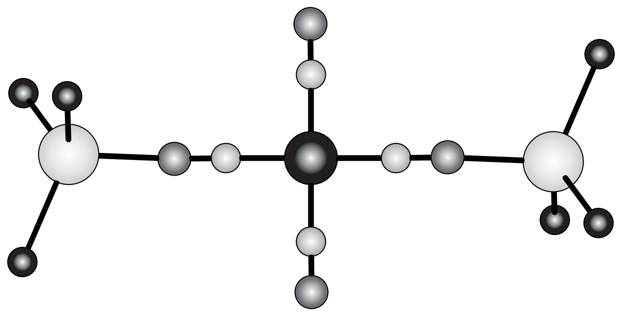
Zur Synthese der Verbindungen hat sich die Methode der diffusionsgesteuerten Grenzflächenreaktion sehr bewährt. Bei dieser wurden die Reaktanden in zwei jeweils verschiedenen Lösungsmitteln gelöst. Diese beiden Lösungen wurden anschließend vorsichtig überschichtet. Durch eine ausreichend geringe Diffusionsgeschwindigkeiten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

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

Röntgenographisch charakterisierte Verbindungen

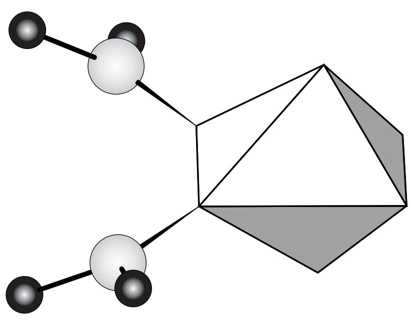
$[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$

Durch Umsetzung von $AgNO_3$, PPh_3 und $K_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$ im Verhältnis 3 : 9 : 1 in einem Wasser-Dichlormethan-Zweiphasengemisch konnte das neue, blaßgelbe Tetracyanoniccolat dargestellt werden. Auch bei Variation der molaren Verhältnisse der Edukte bis hin zu einem Verhältnis 3 : 3 : 1 war nur diese eine Verbindung zu beobachten. In der Struktur von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$, einer Molekülstruktur, 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.



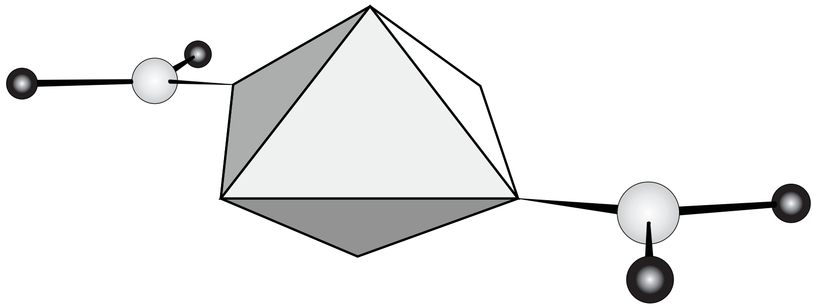
cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$

Zitronengelbes cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ wurde durch die Umsetzung von $Ag_4[Fe(CN)_6]$ mit PPh_3 im molaren Verhältnis 1 : 12 unter solvothermalen Bedingungen mit Methanol als Lösungsmittel erhalten. In der Struktur liegen liegen molekulare $[Ag(PPh_3)_2]_2$-$[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Einheiten vor. Die $[Ag(PPh_3)_2]$-Gruppen sind über Ag – N-Bindungen cisständig zueinander an das Komplexteilchen gebunden. Das Kristallwassermolekül ist durch schwache Wechselwirkungen mit den N-Atomen der nichtkoordinierenden Cyanidgruppen an die molekulare Einheit angelagert.



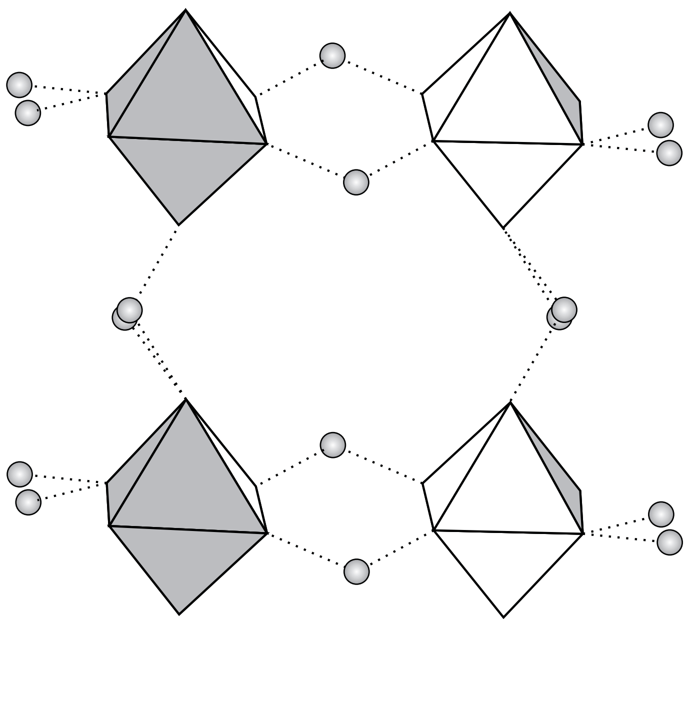
trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$

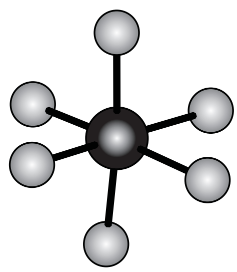
trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ wurde durch die Reaktion von $Ag_3[Fe(CN)_6]$ mit PPh_3 im molaren Verhältnis 1 : 9 unter solvothermalen Bedingungen mit Methanol als Lösungsmittel in Form orangefarbener Kristalle erhalten. In der Struktur liegen molekulare zentrosymmetrische $[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]$-Einheiten vor. Die $[Ag(PPh_3)_2]$-Gruppen sind über Ag – N-Bindungen trans-ständig zueinander an das Komplexteilchen koordiniert. Diese unterschiedliche Koordinationsweise stellt das Hauptunterscheidungsmerkmal zur cis-Verbindung dar. Das Ethanolmolekül liegt in der Struktur ohne Wechselwirkungen zum Komplexteilchen vor. Diese beiden Komplexe sind die ersten Beispiele für das neue triphenylphosphan-substituierte $[Fe(CN)_4(PPh_3)_2]^{2-}$-Anion.



$[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$

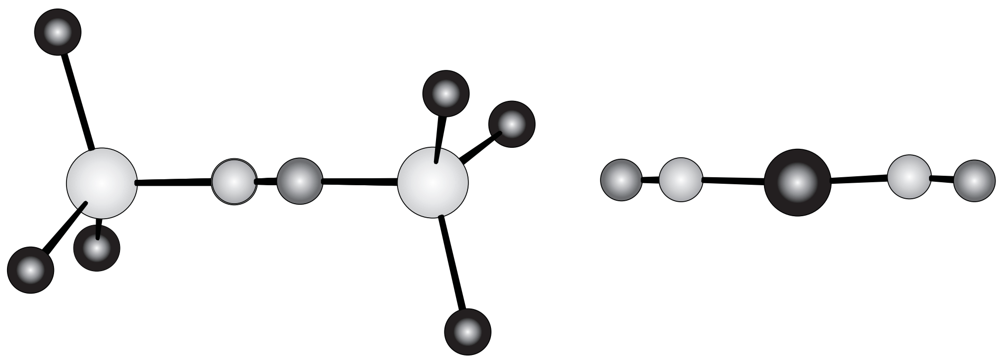
$[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ entstand als Nebenprodukt bei der hydrothermalen Umsetzung von $AgNO_3$ mit $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ und 2,2′-Bipyridyl im molaren Verhältnis 2 : 1 : 2, die zum Hauptprodukt $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ führte, in Form dunkelroter Kristalle. Sie ist aus isolierten $[Fe(dipy)_3]^{3+}$-Kationen und über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer strickleiterähnlichen Doppelkette verknüpfte $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$-Anionen aufgebaut.





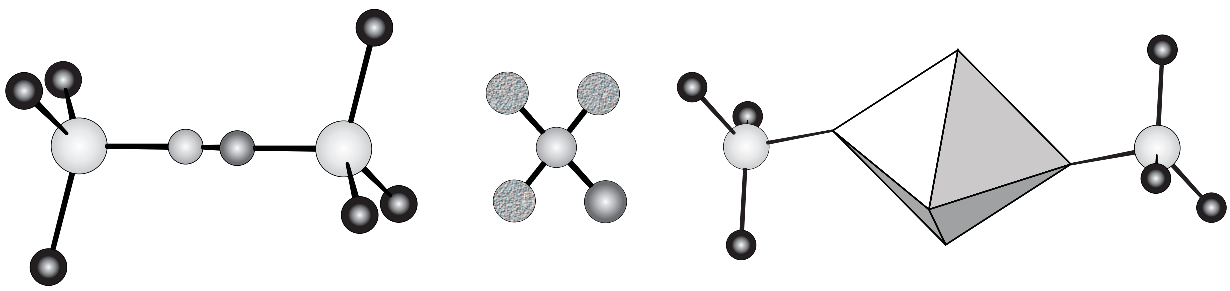
$[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$

Die Verbindung $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ wurde durch Umsetzung von $AgNO_3$, $K_4[Fe(CN)_6]$ und PPh_3 im molaren Verhältnis 4 : 12: 1 sowohl aus einem Dichlormethan-Wasser-Zweiphasengemisch als auch aus einem Acetonitril-Wassergemisch in Form farbloser stark lichtbrechender Kristalle erhalten. Diese Verbindung stellt eine strukturisomere Ag-Verbindung zu $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ dar. In Ihr liegen isolierte $[Ag(CN)_2]^-$-Anionen neben $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]^+$-Kationen vor. Das Kation ist im Gegensatz zu den meisten Vertretern dieses Typs nicht zentrosymmetrisch.



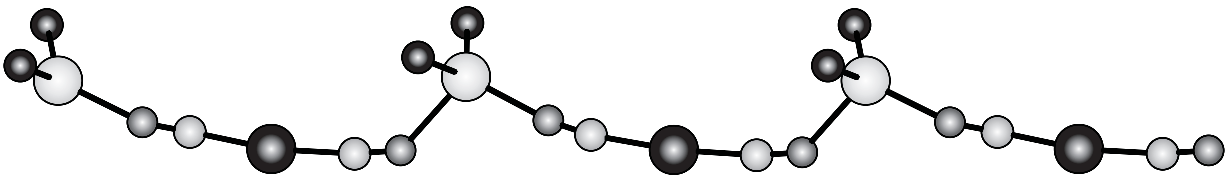
$[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$

$[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ konnte durch die Umsetzung von $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O$ mit $AgNO_3$ und PPh_3 im molaren Verhältnis 1 : 2 : 6, in einem Acetonitril-Wassergemisch, als braune Kristalle erhalten werden. In der Struktur liegt ein zentrosymmetrisches $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO]$-Molekül neben einem ebenfalls zentrosymmetrischen $[(Ag(PPh_3)_3(CN)(Ag(PPh_3)_3]^+$-Kation und einem Cyanidanion vor. Die molekulare Baueinheit ist aus einer $[Fe(CN)_5NO]$-Gruppe zusammengesetzt, die jeweils trans-ständig von zwei $[Ag(PPh_3)_3]$-Molekülfragmenten koordiniert wird. Das $[(Ag(PPh_3)_3(CN)(Ag(PPh_3)_3]^+$-Kation ähnelt dem von $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$, wobei aber hier eine zentrosymmetrische Gruppierung vorliegt



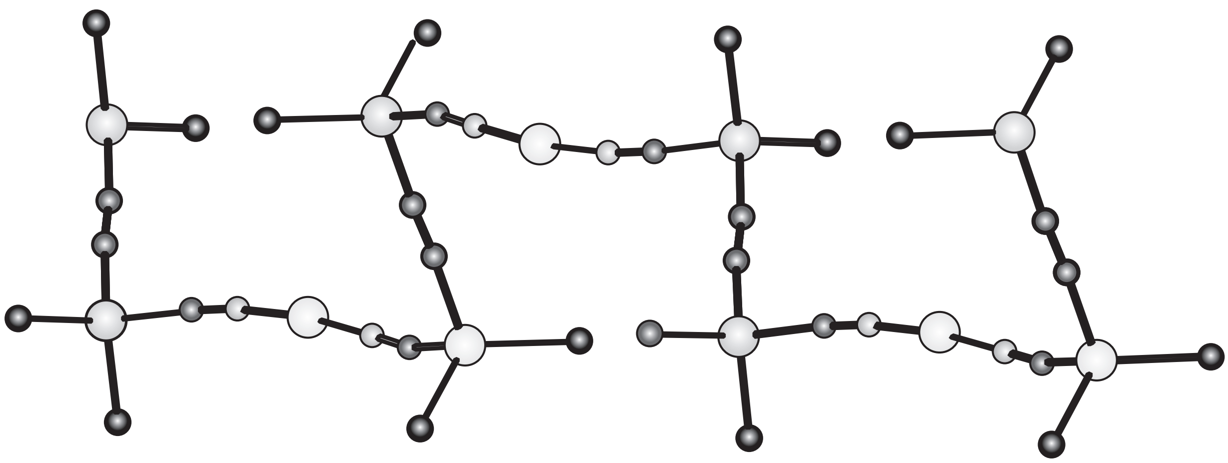
$[\{\mathbf{Ag(PPh_3)}\}_2\{\mathbf{Ag(CN)_2}\}]^1_\infty$

$[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ wurde durch Umsetzung von $K[Ag(CN)_2]$ mit $AgNO_3$ und PPh_3 im molaren Verhältnis 1 : 1 : 3 in einem Acetonitril-Wassergemisch in Form farbloser Kristalle erhalten. In der Struktur liegen eindimensional-unendliche $[Ag(PPh_3)_2Ag(CN)_2]$-Ketten vor. Diese entstehen durch die Verknüpfung der beiden Cyanoliganden des $[Ag(CN)_2]$-Teilchens über μ_2-verbrückende ($[Ag(PPh_3)_2]$-Gruppen. Die Ketten sind an den ($[Ag(PPh_3)_2]$-Molekülen stark abgewinkelt, so daß die Kette eine wellenförmige Gestalt hat.



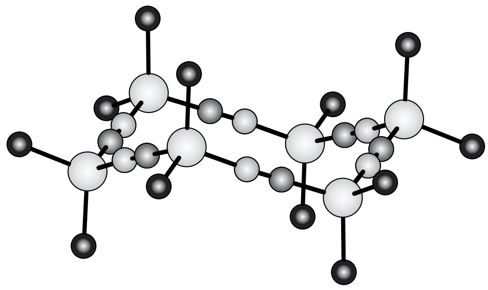
$[\{\mathbf{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2}\}\{\mathbf{Ag(CN)_2}\}]^1_\infty$

$[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ konnte durch Reaktion von $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ mit $K[Ag(CN)_2]$ im molaren Verhältnis 1 : 1 in einem THF-Acetonitril-Wassergemisch in Form blaßgrüner Kristalle dargestellt werden. Das Ziel der Reaktion, eine zu $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ analoge Kupferverbindung darzustellen, konnte nicht erreicht werden. In der Struktur liegen $[(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2][Ag(CN)_2]$-Stränge vor. Diese sind aus $[Ag(CN)_2]$-Teilchen aufgebaut, die von zentrosymmetrischen $[(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2]$-Molekülen über die Cyanidliganden μ_2-verbrückend verknüpft sind.



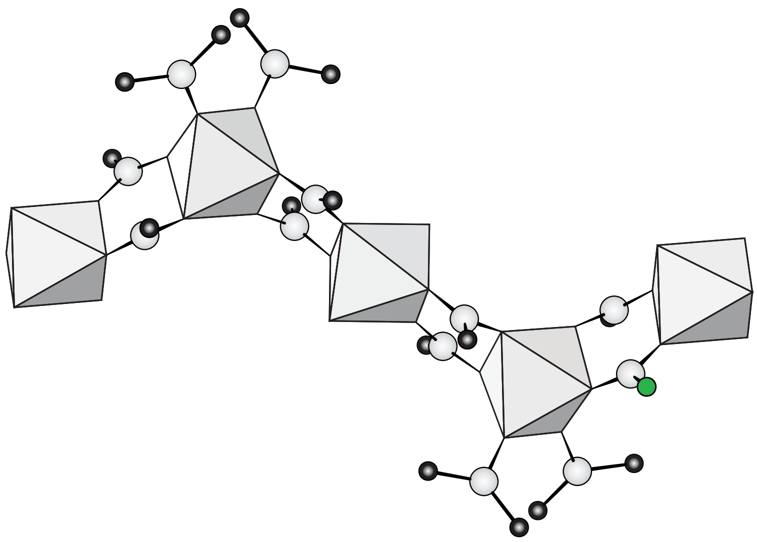
$[Cu(PPh_3)_2CN]_6$

$[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ entstand als Nebenprodukt bei der Umsetzung, die zu der Synthese von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ führte, in Form farbloser Kristalle. Die Struktur ist aus $[Cu(PPh_3)_2CN]$-Einheiten aufgebaut, die über das N-Atom der Cyanidgruppe zu einem ringförmigen Hexamer verbunden sind, der in der Aufsicht die Form eines nahezu regelmäßigen Sechseckes hat. Seitlich betrachtet ist dieser Ring gefaltet, die Faltung und die Anordnung der organischen PPh_3-Liganden zeigt starke Parallelen zur Struktur des Cyclohexans. Diese Verbindung erweitert die Strukturchemie der Münzmetalltriphenylphosphancyanide um den ersten Typ eines cyclischen Vertreters.



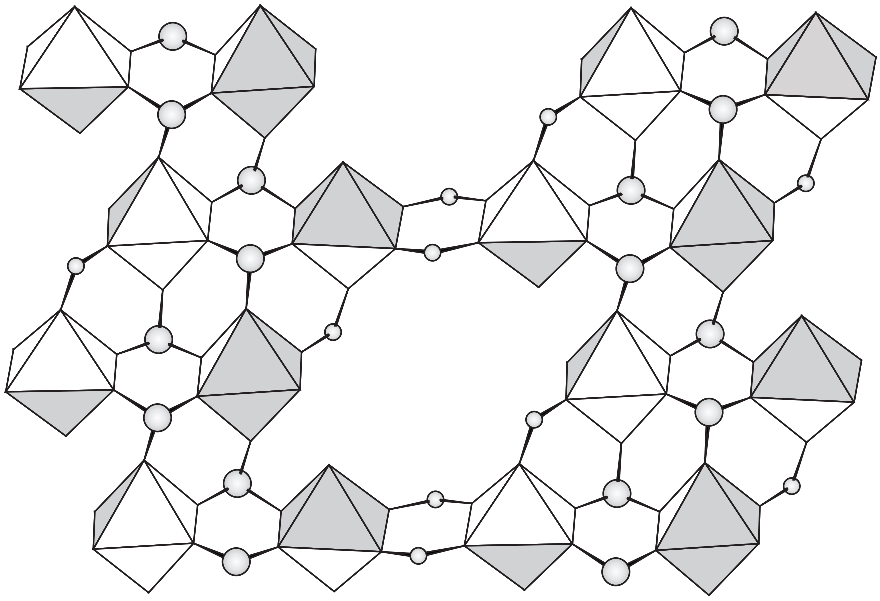
$([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$

$([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ wurde durch Umsetzung von $AgNO_3$, PPh_3 und $K_3[Fe(CN)_6]$ im molaren Verhältnis 2 : 4 : 1 in einem Acetonitril-Wassergemisch in Form dunkelroter Kristalle dargestellt. Ähnlich wie bei der Synthese von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\,H_2O$ war trotz Variation des Verhältnisses der Edukte immer nur diese Verbindung zu erhalten. In ihrer Struktur liegen über $[Ag(PPh_3)]$-Einheiten zu einer Kette verknüpfte $[Fe(CN)_6]$-Gruppen vor. Diese Kette wird zusätzlich an einer der beiden kristallographisch unabhängigen $[Fe(CN)_6]$-Gruppen von terminalen $[Ag(PPh_3)_2]$-Einheiten koordiniert. Bedingt durch die abwechselnde cis- und trans-Verknüpfung der Komplexeinheiten hat die Kette eine ausgeprägte Wellenform. Das Lösungsmittelmolekül ist über eine schwache Wechselwirkung an eines der drei Ag-Atome assoziiert.



$[\{\mathbf{Ag(PPh_3)}\}_2\{\mathbf{Fe(CN)_5NO}\}]^2_\infty \cdot \mathbf{3\,CH_3CN \cdot H_2O}$

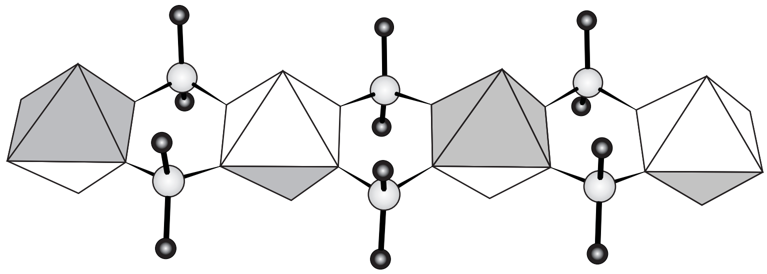
Durch Umsetzung von $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O$, $AgNO_3$ und PPh_3 in einem Acetonitril-Wassergemisch im molaren Verhältnis von 1 : 2 : 2 konnte $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$ in Form tiefbrauner Kristalle dargestellt werden. In der Struktur sind $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten über alle fünf Cyanidliganden von $[Ag(PPh_3)]$-Molekülen μ_2- und μ_3-verbrückend zu einer zweidimensional-unendlichen Schichtstruktur verknüpft [2]. Die organischen PPh_3-Liganden flankieren diese Schicht nach beiden Seiten. Innerhalb der Schichten befinden sich in regelmäßigen Abständen Hohlräume, in denen sich das Kristallwassermolekül befindet.



[2]In den graphischen Darstellungen der Verbindungen in denen ein $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen vorliegt, sind die Polyederdarstellungen derart ausgeführt, daß die Flächen des Polyeders, welche die Nitrosylgruppe einschließen mit einer dunkelgrauen Füllung dargestellt sind.

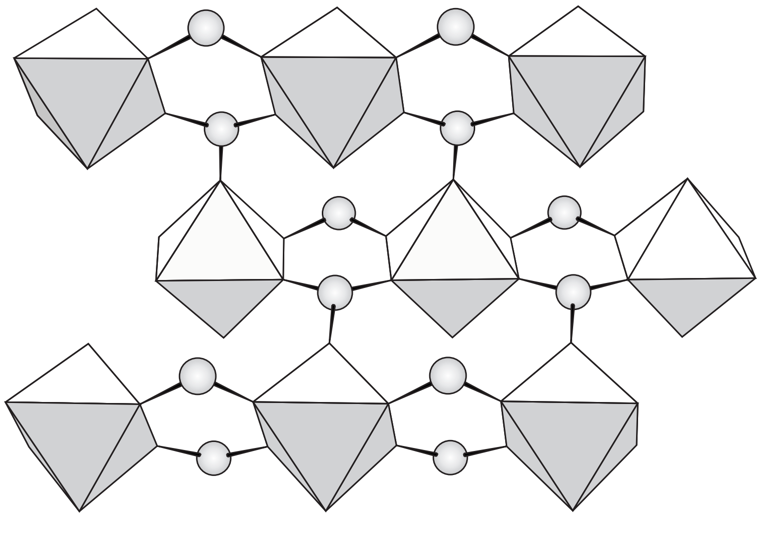
$[\{\mathbf{M(PPh_3)_2}\}_2\{\mathbf{Fe(CN)_5NO}\}]^1_\infty \cdot$ 4 $\mathbf{CH_3CN}$ (M = Ag, Cu)

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



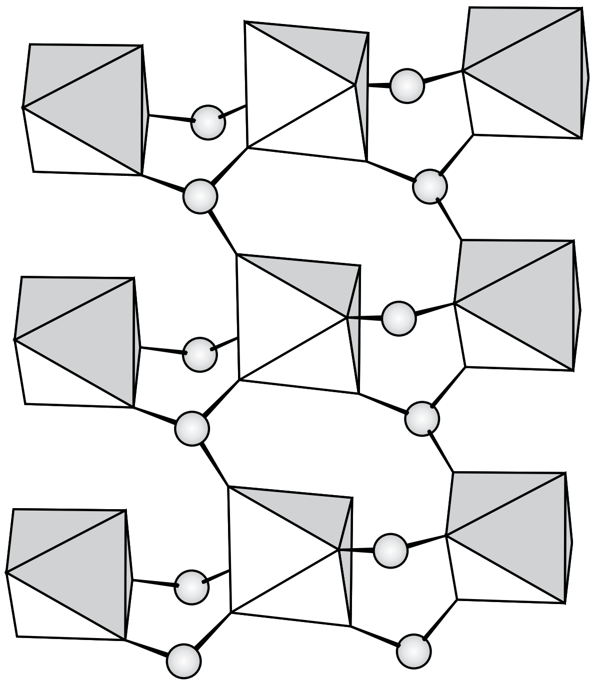
$[\mathbf{Ag}\{\mathbf{Ag(bpy)}\}\{\mathbf{Fe(CN)_5NO}\}]^2_\infty \cdot \mathbf{CH_3CN}$

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



$[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$

Die Verbindung $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ stellt das Hauptprodukt der Umsetzung von $AgNO_3$ mit $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ und 2,2′-Bipyridyl im molaren Verhältnis 2 : 1 : 2 unter hydrothermalen Bedingungen dar. Die Verbindung kristallisiert in Form gelblich-roter Kristalle. In der Struktur von liegen über μ_2- und μ_3-verbrückende Ag-Atome zu zweidimensional unendlichen Schichten verknüpfte $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten vor. Zusätzlich ist jedes Ag-Atom von einer [NCAg(bpy)]-Gruppe koordiniert. Diese Gruppe übernimmt die Rolle des organischen Liganden, ähnlich dem PPh_3 in den Triphenylphosphanverbindungen. Durch Ag – Ag-Wechselwirkungen zwischen den Ag-Atomen, die zu den [NCAg(bpy)]-Molekülen gehören, werden die $Ag_2[Fe(CN)_5NO]$-Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.



6 Anhang

6.1 Präparative Arbeitsmethodik

6.1.1 Vakuumapparatur und Schutzgas-Handschuhkasten

Da die meisten Edukte kaum hydrolyse- oder oxidationsempfindlich waren, konnten sie ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden. In den wenigen Fällen, in denen empfindliche Substanzen gehandhabt werden mußten, stand hierzu ein Schutzgas-Handschuhkasten der Fa. BRAUN (MB 120 DG) zur Verfügung. In diesem wurde eine Argonatmosphäre ständig über Molekularsieb, einen Aktivkohlefilter und einen Kupferkatalysator umgewälzt. Hierdurch konnte eine O_2-Konzentration von < 2 ppm und eine H_2O-Konzentration von $< 0{,}5$ ppm gewährleistet werden. Das Einbringen der Geräte und Substanzen in den Handschuhkasten geschah über eine Vakuumschleuse. Zur weiten Handhabung der Substanzen stand eine kombinierte Schutzgas-Vakuumanlage zur Verfügung. Sie ermöglichte das Evakuieren bis zu einem Enddruck von 0,1 Torr. Das als Schutzgas verwendete Argon (Fa. MESSER-GRIESHEIM, 99,996%) wurde vor seiner Verwendung über Silicagel, KOH und Molekularsieb geleitet. Direkt daran anschließend wurde es über auf ca. 850°C erhitzten Titanschwamm geleitet, um es von letzten Spuren von Feuchtigkeit, Sauerstoff und Stickstoff zu befreien. Der so gereinigte Argonstrom wurde in die Anlage geleitet. An dieser befanden sich mehrere variable Anschlüsse, welche je nach Bedarf durch verschiedene Geräte, wie Exsiccatoren, Lösungsmittelgefäße, Schlenkrohre und Vorrichtungen zum Abschmelzen von Ampullen belegt werden konnten.

6.1.2 Verwendete Reaktionsgefäße und Ampullen

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

6.1.3 Handhabung der Edukte und Lösungsmittel

Edukte, die nicht feuchtigkeitsempfindlich waren, wurden in Exsiccatoren über Silicagel oder P_4O_{10} gelagert und ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt. Bei empfindlicheren Substanzen kam der oben beschriebene Schutzgas-Handschuhkasten zum Einsatz. Bei solvothermalen Reaktionen wurden die Edukte vor dem Einbringen der Lösungsmittel für 30 Minuten im Feinvakuum evakuiert. Hierzu und zum Einfüllen der Lösungsmittel stand eine Spezialapparatur zur Verfügung. Diese bestand aus einem Glasaufsatz, an dem über einen Schraubverschluß mit einer Gummiquetschdichtung die Ampullen angeschlossen wurden. Über einen Schliffhahn konnte die gesamte Apparatur an die Schutzgas-Vakuumanlage angeschlossen werden.

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

6.1.4 Verwendetete Ofenanlage

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

6.1.5 Präparation und röntgenographische Untersuchung der Einkristalle

Die Präparation der Einkristalle geschah nach zwei verschieden Methoden. Bei den naßchemisch gewonnenen Produkten haben Voruntersuchungen gezeigt, daß keine Luftempfindlichkeit bestand, dafür aber die Kristalle größtenteils lösungsmittelhaltig waren und dieses außerhalb der Mutterlauge abzugeben vermochten. Daher wurden zur Präparation die Kristalle permanent unter Flüssigkeit gehandhabt. Hierzu wurden sie zuerst im Reaktionsgefäß von der Glaswand abgetrennt. Der gesamte Gefäßinhalt wurde anschließend aufgeschlämmt und in eine Petrischale überführt. Die zurückgebliebenen Kristalle wurden mit Wasser in die Petrischale gespült. Um die Kristalle von den Nebenprodukten zu trennen, wurde mehrmals die überstehende Suspension abdekantiert und mit dem entsprechenden Wasser-Lösungsmittelgemisch wieder aufgefüllt. Die Auswahl der Kristalle geschah mit Hilfe eines Stereomikroskopes mit aufsetzbarem Polarisationsfilter. Unter den Mikroskop wurden die Kristalle auf Aufwachsungen und Verzwilligungen untersucht. Diese wurden mit einer feinen Stahlspitze möglichst vollständig entfernt. Die Kristalle wurden mit einem Glasfaden, an dessen Spitze sich eine ausreichende Menge perhalogeniertem Fettes (KEL-F90, Fa. ROTH) befand aufgenommen, in ein Markröhrchen aus Lindemannglas (0,3 oder 0,5 mm Durchmesser) eingebracht und dort korrekt plaziert. Das Markröhrchen wurde vor seiner Verwendung mittels einer Mikrospritze, welche aus einem an der Spitze geöffneten Markröhrchen und einem dem Durchmesser des Markröhrchen angepaßten beweglichen Glasfaden als Kolben bestand, teilweise mit der entsprechenden Mutterlauge gefüllt. Die Platzierung der Kristalle mußte derart geschehen, daß sich keine größeren Lösungsmitteltropfen in der Nähe der plazierten Kristalle befanden, da eine Entfernung mittels Zentrifugieren, bedingt durch die Oberflächenspannung der Lösungsmittelgemische, nicht möglich war. Nach dem Plazieren der Kristalle wurde das Markröhrchen entweder durch Abschmelzen mit einer kleinen Flamme oder durch Versiegelung mit Siegellack verschlossen.

Bei den solvothermal gewonnenen Produkten wurden die Reaktionsampullen an einer günstigen Stelle mit einem Glasschneider angeritzt. Daraufhin wurden die Ampullen entweder durch Berühren der Sollbruchstelle mit einem zum Glühen aufgeschmolzenen Duranglasstab aufgesprengt oder mittels Schlag mit einem Hammer auf die Sollbruchstelle geöffnet. Die geöffneten Ampullen wurden sofort in ein mit Argon geflutetes Schlenkrohr überführt. Das Lösungsmittel wurde im Argongegenstrom mit einer Spritze weitestgehend abgesaugt. Anschließend wurden die Lösungsmittelreste im Grobvakuum mit einer chemikalienfesten Membranpumpe und anschließenden Feinvakuum an einer Ölrotationsschieberpumpe abgesaugt. Unter Argongegenstrom wurden die an der Wand haftenden Kristalle mechanisch abgetrennt und etwas Paraffin über die Reaktionsprodukte gegeben. Das Paraffin wurde vor seiner Verwendung über Natriumdraht getrocknet und vor Gebrauch durch Evakuieren im Feinvakuum und gleichzeitigen Erwärmen von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in eine Petrischale, die ebenfalls mit Paraffin gefüllt war, überführt. Die Auswahl und Präparation der Kristalle geschah dann, wie oben bei den naßchemisch gewonnenen Verbindungen beschrieben worden ist. Bei den Verbindungen $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\,H_2O$ (Kap. 2.3) und $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3), die beide hydrothermal synthetisiert wurden, ist die obige Vorgehensweise dahingehend modifiziert worden, daß ähnlich den naßchemisch gewonnenen Verbindungen der Ampulleninhalt in ein Porzellanschiffchen überführt wurde und dort die Kristalle direkt aus der Mutterlauge heraus präpariert wurden.

Zur Überprüfung der Kristallqualität und zur orientierenden Bestimmung der Gitterkonstanten wurden jeweils Weissenbergaufnahmen angefertigt. Von ausgewählten Verbindungen wurden zur Bestimmung der Gitterkonstanten und zur Bestimmung des Kristallsystems Bürger-Präzessionsaufnahmen und Weissenberg-Äquiinklinationsaufnahmen angefertigt. Hierzu standen Kameras der Firmen STOE bzw. HUBER zur Verfügung.

6.2 Verwendete Lösungsmittel

Acetonitril:
Käufliches Acetonitril (Fa. FLUKA, purum 99%) wurde mehrmals über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht und abdestilliert. Anschließend wurde es über K_2CO_3 unter Rückfluß erhitzt und fraktioniert destilliert.

Chloroform:
Käufliches Chloroform wurde mehrere Stunden über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht und abdestilliert. Das so gereinigte Chloroform wurde über Molekularsieb aufbewahrt.

Dichlormethan:
Käufliches Dichlormethan (Fa. RIEDEL DE HAEN, 98 %) wurde mehrere Stunden über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht und abdestilliert. Das so gereinigte Dichlormethan wurde über Molekularsieb aufbewahrt.

Ethanol:
Käufliches Ethanol wurde zusammen mit Natrium und Phthalsäurediethylester mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. Das so gereinigte Ethanol wurde über Molekularsieb aufbewahrt.

Methanol:
Käufliches Methanol wurde mehrere Stunden über Magnesiumspäne unter Rückfluß gekocht und anschließend abdestilliert. Das so gereinigte Methanol wurde über Molekularsieb aufbewahrt.

Tetrahydrofuran:
Käufliches Tetrahydrofuran (Fa. FLUKA, 99 %) wurde, nachdem es auf Peroxide getestet worden war, mehrere Stunden über KOH gekocht und abdestilliert. Das Destillat wurde anschließend über einer K/Na-Legierung solange unter Rückfluß gekocht, bis sich die Lösung durch zugesetztes Benzophenon blauviolett färbte. Das so gereinigte Tetrahydrofuran wurde unter Argon in eine dunkle Vorratsflasche destilliert.

6.3 Verwendete Ausgangsverbindungen

$AgNO_3$:
Käufliches $AgNO_3$ (Fa. DEGUSSA, 99.5 %) wurde ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Zum Schutz vor Lichteinstrahlung wurde es in einem abgedunkelten Gefäß aufbewahrt.

$CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$:
Käufliches $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, (Fa. MERCK, p.a. 99,5%) wurde ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

2,2-Bipyridyl:
Käufliches 2,2-Bipyridyl (Fa. FLUKA) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

KCN:
Käufliches KCN (Fa. MERCK, 99,5%) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt

$K_3[Fe(CN)_6]$:
Käufliches $K_3[Fe(CN)_6]$ (Fa. RIEDEL DE HAEN, 99,5 %) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

$K_4[Fe(CN)_6]$:
Käufliches $K_4[Fe(CN)_6]$ (Fa. MERCK, 99,5%) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

$K_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\,H_2O$:
Käufliches $K_2[Ni(CN)_4]\cdot 2\,H_2O$ (Fa. RIEDEL DE HAEN, 96%) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

$Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2\,H_2O$:
Käufliches $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2\,H_2O$ (Fa. MERCK, p.a., 99%) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

PPh_3:
Käufliches PPh_3 (Fa. HERAEUS, 99%) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

$Ag_3[Fe(CN)_6]$:
$Ag_3[Fe(CN)_6]$ wurde durch Umsetzung von $AgNO_3$ mit $K_3[Fe(CN)_6]$ hergestellt [52]. Hierzu wurde zu einer ammoniakalkalischen Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ unter Rühren ein leichter Überschuß an $AgNO_3$ hinzugegeben. Der entstandene braune Niederschlag wurde noch zehn Minuten gerührt, anschließend abgesaugt und über P_4O_{10} getrocknet.

$Ag_4[Fe(CN)_6]$:
$Ag_4[Fe(CN)_6]$ wurde durch Umsetzung von $AgNO_3$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$ hergestellt [52]. Hierzu wurde zu einer salpetersauren Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$ unter Rühren ein leichter Überschuß an $AgNO_3$ hinzugegeben. Der entstandene weiße Niederschlag wurde noch zehn Minuten gerührt, anschließend abgesaugt und über P_4O_{10} getrocknet.

$[Cu(PPh_3)_3]Cl$:
$[Cu(PPh_3)_3]Cl$ wurde durch Umsetzung von $CuCl_2\cdot 2\,H_2O$ mit PPh_3 hergestellt [168]. Zu einer methanolischen Lösung von PPh_3 wurde unter Rühren eine Lösung von $CuCl_2\cdot 2\,H_2O$ in Methanol gegeben und eine Stunde lang gerührt. Anschließend wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das entstandene Produkt wurde ohne weitere Nachbehandlung verwendet.

$K[Ag(CN)_2]$:
$K[Ag(CN)_2]$ wurde durch Umsetzung von $AgNO_3$ mit KCN hergestellt [169]. Hierzu wurde zuerst AgCN aus einer wässerigen Lösung von $AgNO_3$ durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge an KCN ausgefällt. Dieses wurde abgesaugt, gründlich gewaschen und sofort in einer

konzentrierten wässerigen Lösung der stöchiometrischen Menge KCN unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde filtriert und langsam eingedunstet. Das aus der konzentrierten Lösung auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt, über P_4O_{10} getrocknet und so ohne weitere Nachbehandlung verwendet.

6.4 Verwendete Rechner und Rechenprogramme

Verwendete Rechner

Für die Aufklärung der Kristallstrukturen wurden Unix-Workstations vom Typ IBM RS 6000/520 und IBM RS 6000/220, bzw. IBM-kompatible Personal Computer benutzt. Zur Anfertigung der graphischen Darstellung der Kristallstrukturen und zur Niederschrift der Arbeit wurden IBM-kompatible Personal Computer verwendet.

Verwendete Betriebssysteme

AIX 3.2	Betriebssystem für IBM RS 6000-Systeme
LINUX	Multitasking Betriebssystem für IBM-kompatible Rechner
WINDOWS NT 4.0	Betriebssystem für IBM-kompatible Rechner

Verwendete Rechenprogramme

IPDS-Software 1.08/2.56	Steuersoftware für das Image Plate Diffraction System der Firma STOE Darmstadt (1993-1996)
SHELXS 97	A Program for Crystal Structure Determination, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen (1997)
SHELXL 97	A Program for Crystal Structure Refinement, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen (1997)
SHELXS 86	A Program for Crystal Structure Determination, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen (1986)
SHELXL 93	A Program for Crystal Structure Refinement, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen (1993)
Habitus II	Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung für die numerische Absorptionskorrektur und zur numerischen Absorptionskorrektur, W. Herrendorf, Universität Gießen (1996)
YORT	ORTEP III, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, M.N. Burnett, C.K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, Oak Ridge, Tennessee, USA, modifiziert und erweitert durch A. Dülmer Universität Gießen 1997

S93TAB07	Programm zum Auslesen von Ortskoordinaten, Abständen, Temperaturfaktorkoeffizienten und Winkeln aus einem SHELXL-List-File, M. Reitz, Universität Gießen 1996.
EXTRACT	Programm zum Auslesen von Ortskoordinaten und Temperaturfaktorkoeffizienten und zur Erstellung eines Ortep-Eingabefiles aus einem SHELXL-List-File, T. Marschall, Universität Gießen 1996.
DIAMOND 1.1	Diamond – ein visuelles Informationssytem für Kristallstrukturen, Bonn (1996).
COREL DRAW 8.0	Programm zur Verarbeitung und Konvertierung von Graphiken unter WINDOWS, ©1998 Corel-Corporation
ISIS/DRAW 1.01	Programm zum Zeichnen von organischen Molekülen unter WINDOWS, ©1991, 1992 Molecular Design Limited
XFIG	Facility for Interactive Generation of Figures under *X11*, Suoij Sutanthavibul, University of Texas at Austin, (1985)
LaTeX2e	LaTeX2e, a document preparation system implemented as a macro package for Donald E. Knuth's TeX typesetting program, Leslie Lamport et al. (1994)