

## 4. Festkörperstrukturen der Silberverbindungen

Durch die Reaktion von AgCN bzw. AgSCN mit den im Kap. 2.1 (s. S. 7) aufgeführten Kationhalogeniden und -pseudohalogeniden konnten analog zu den Kupferverbindungen reine Halogenoargentate(I) ohne „Cyanid-Einbau“ und reine Cyano- bzw. Thiocyanatoargentate(I) ohne „Halogen-Einbau“ erhalten werden. Neben Verbindungen mit kettenförmigen Polyanionen wurden zweikernige isolierte Cyano- und Thiocyanatoargentate(I) sowie höher kondensierte oligomere Halogenoargentate(I) synthetisiert. Im Gegensatz zu den Cupraten(I) konnte bei den Silberverbindungen die Ausbildung von Schichtstrukturen nicht beobachtet werden. Wird anstelle eines organischen Kationhalogenids das Alkalihalogenid CsCl verwendet, gelangt man zu einer neuartiger Cyanohalogenoargentat(I)-Verbindung mit Raumnetzstruktur, in deren Hohlräumen sich u. a. ein zum ersten Mal beobachtetes isoliertes  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Anion befindet.

### 4.1 Verbindungen mit Kettenstruktur

Durch die Umsetzungen von CuCN/CuSCN mit organischen Kationhalogeniden konnten Strukturen mit gemischten  $[\text{Cu}(\text{CN})\text{X}]/[\text{Cu}(\text{SCN})\text{X}]^-$ -Ketten synthetisiert werden. Bei Umsetzungen von AgCN/AgSCN mit organischen Kationen konnte die Kristallisation von Verbindungen mit  $[\text{Ag}(\text{CN})\text{X}]/[\text{Ag}(\text{SCN})\text{X}]^-$ -Polyanionenstruktur jedoch nicht beobachtet worden. Stattdessen wurden unabhängig von der Eduktkonzentration (AgCN/AgSCN im großen Überschuß) die cyanid- und thiocyanatfreien Silber(I)verbindungen  $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ [\text{AgBr}_2]^- \}$  **11**,  $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+ [\text{Ag}_2\text{Br}_3]^- \}$  **12**,  $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+ [\text{Ag}_2\text{Cl}_3]^- \}$  **13**,  $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ [\text{Ag}_3\text{I}_4]^- \}$  **14**,  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]^+ [\text{Ag}_5\text{I}_6]^- \}$  **15** mit Kettenstruktur erhalten.

Die Bildung polymerer Anionen wie  $[\text{AgX}_2]^-$  in **11**,  $[\text{Ag}_2\text{X}_3]^-$  in **12** und **13**,  $[\text{Ag}_3\text{X}_4]^-$  in **14** und  $[\text{Ag}_4\text{X}_5]^-$  in **15** in Form von Tetraederketten scheint strukturell und energetisch besonders günstig zu sein. Eine wichtige Rolle dabei spielt die gute Löslichkeit von Cyanokomplexen des Silber(I)ions in polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril bzw. die geringere Löslichkeit von polymeren Halogenoargentaten(I) in diesen Lösungsmitteln. Diese Tatsache kann ein Hinweis darauf sein, warum aus einem Reaktionsgemisch von AgCN/AgSCN und einem organischen Kationhalogenid nur reine Halogenoargentate(I) erhalten

wurden. Versuche, durch fraktionierte Fällung die besser löslichen, gemischten Cyanohalogenoargentate(I) darzustellen, führten bisher nicht zu dem gewünschten Erfolg. Reine Halogenoargentate(I) mit  $[\text{Ag}_n\text{X}_{n+1}]^-$ -Anionenstruktur sind bereits zahlreich in der Literatur beschrieben worden.<sup>20</sup> Die Darstellung erfolgt im allgemeinen über die Reaktion von Silber(I)halogeniden  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ ) mit organischen Kationhalogeniden  $\text{RX}$  unter Verwendung von polaren Lösungsmitteln. Auf dem in der Arbeit beschriebenen Reaktionsweg (Umsetzung von  $\text{AgCN}/\text{AgSCN}$  mit  $\text{RX}$ ) konnten die kettenförmigen Halogenoargentat(I)-Verbindungen **11** und **15** mit bekannten Anionenstrukturen jedoch mit neuen Kationen dargestellt werden, die auf herkömmlichem Weg bisher nicht erhalten werden konnten.

4.1.1 Kristallstrukturen von  $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^\infty [\text{AgBr}_2]\}$  **11**,  
 $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^\infty [\text{Ag}_2\text{Br}_3]\}$  **12**,  $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^\infty [\text{Ag}_2\text{Cl}_3]\}$  **13**,  
 $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^\infty [\text{Ag}_3\text{I}_4]\}$  **14** und  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]^\infty [\text{Ag}_5\text{I}_6]\}$  **15**

<b>11</b>	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Immm (71)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 909,66(14) b = 675,61(8) c = 1497,29(11)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	920,20(19)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ] / Z	$d_c = 2,424 / 4$
$R_1^a$ ; $wR_2^b$ [%]	4,75; 13,43

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]} \right]^{1/2}$$

Die Verbindung Tetramethylammonium-(dibromo)argentat(I) **11** kristallisiert aus einem Ansatz aus Tetramethylammoniumbromid und Silbercyanid in Acetonitril. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und unter Stickstoffkühlung ( $T = 203 \text{ K}$ ) am CAD4-Diffraktometer gemessen.  $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^\infty [\text{AgBr}_2]\}$  **11** wurde in der orthorhombischen Raumgruppe Immm (71) gelöst. Die Struktur wird durch parallel

zueinander angeordnete  $[MX_2]^-$ -Ketten vom  $SiS_2$ -Typ gebildet ( $D_{2h}$ -Eigensymmetrie). Dieser stellt einen sehr häufig vertretenen Anionentyp für Halogenocuprate(I) und Halogenoargentate(I) dar (Abb. 16).

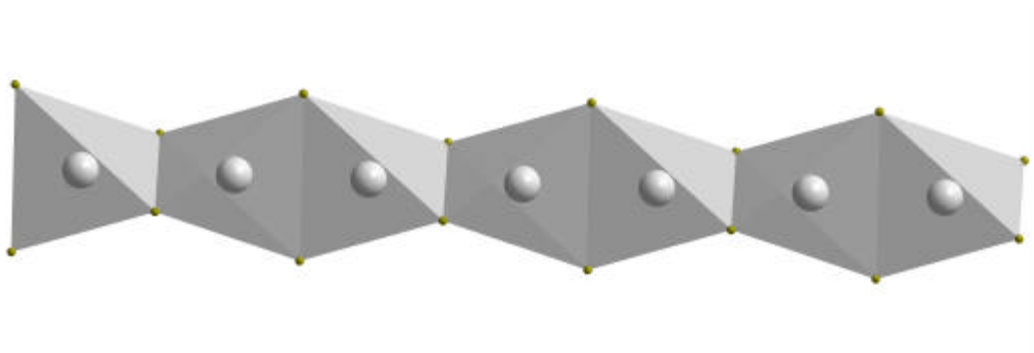
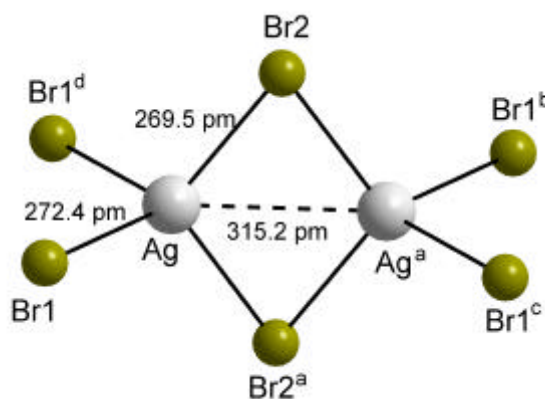


Abb. 16 Tetraederkette in Verbindung **11** mit  $[MX_2]^-$ -Anionentyp

Die  $AgBr_4$ -Tetraeder in Verbindung **11** sind wie in den isostrukturellen Verbindungen  $\{[(CH_3)_4N]^+ [AgCl_2]^- \}^\infty$ <sup>97</sup> und  $\{[(CH_3)_4N]^+ [AgI_2]^- \}^\infty$ <sup>98</sup> über Kanten zu eindimensional unendlichen Polyanionen verknüpft. Der Ag-Br-Abstand beträgt 269,53(18) pm bzw. 272,41(17) pm und liegt zwischen dem Abstand von Ag-Cl (259,9(3) pm) und Ag-I (278,1(3) pm). Der Ag- $Ag^a$ -Abstand ist mit 315,2(3) pm (Abb. 17) etwa so lang wie der Kontaktabstand der Silber(I)atome in den isostrukturellen Verbindungen.<sup>97,98</sup> Das  $[(CH_3)_4N]^+$ -Kation befindet sich in den Zwischenräumen der Anionenketten, die parallel zur  $b$ -Achse verlaufen.



(a)  $1+x, -1-y, z$ ; (b)  $x, -1-y, -z$ ; (c)  $x, -1+y, z$ ; (d)  $x, -y, z$

Abb. 17 asymmetrische Einheit der Verbindung **11**

Durch die Umsetzung von  $AgCN$  mit  $[(C_2H_5)_4N]Br$  in Acetonitril wurde die Verbindung Tetraethylammonium-(tribromo)diargentat(I) **12** erhalten, mit  $[(C_2H_5)_4N]Cl$  konnten Kristalle von Tetraethylammonium-(trichloro)diargentat(I) **13**

dargestellt werden. Beide Verbindungen wurden am CCD-Diffraktometer bei tiefen Temperaturen ( $T = 193 \text{ K}$ ) röntgenstrukturanalytisch untersucht.

	<b>12</b>	<b>13</b>
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (62)	Pnma (62)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 2116,44(14) b = 1216,50(8) c = 1701,91(11)	a = 2075,42(15) b = 1185,35(9) c = 1658,17(12)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	4381,8(5)	4079,3(5)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ] / Z	$d_c = 2,664 / 12$	$d_c = 3,435 / 12$
$R_1^a$ ; $wR_2^b$ [%]	2,25; 5,14	2,85; 7,69

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]} \right]^{1/2}$$

Die bereits auf anderem Reaktionsweg<sup>99</sup> erhaltenen Verbindungen **12** und **13** kristallisieren im  $[\text{M}_2\text{X}_3]^-$ -Anionentyp in Form von Tetraederdoppelketten (Abb. 18). Die Darstellung erfolgte im Gegensatz zu dem hier gewählten Syntheseweg allerdings gemäß der Methode von Bowmaker et al.<sup>100</sup> durch Umsetzung eines Silber(I)halogenids mit dem entsprechenden organischen Kationhalogenid in Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre. Die Ausbildung des  $[\text{M}_2\text{X}_3]^-$ -Anionentyps wird sehr häufig bei Halogeno-d<sup>10</sup>-metallaten mit relativ kleinen Kationen beobachtet.<sup>80,101,102</sup> Die Bildung von Verbindungen mit diesem Strukturtyp war unter den im Rahmen dieser Arbeit gewählten Reaktions- und Kristallisationsbedingungen nicht erwartet worden. Aufgrund der Messung bei tiefer Temperatur und der sehr guten Qualität des Datensatzes konnte für beide Verbindungen eine genauere Strukturaufklärung durchgeführt werden. Der R-Wert von **12** konnte von 4,70 % auf 2,25 % und von **13** von 6,20 % auf 2,85 % verbessert werden.

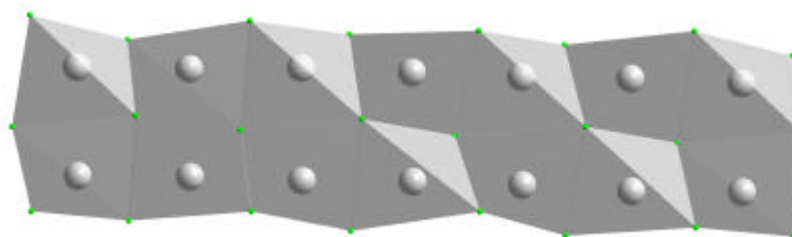


Abb. 18 Tetraederkette in Verbindung **12** und **13** mit  $[\text{M}_2\text{X}_3]^-$ -Anionentyp

Die Umsetzung von AgCN bzw. AgSCN mit  $[(C_4H_9)_4N]I$  in Aceton liefert nach Erhitzen unter Rückfluß und langsamem Abkühlen Kristalle von Tetrabutylammonium-(tetraiodo)triargentat(I) **14**. Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop bei Raumtemperatur ausgewählt und am CCD-Diffraktometer unter Kühlung im Stickstoffgegenstrom bei 133 K vermessen.

<b>14</b>	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (14)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 937,90(8) b = 1570,48(14) c = 1855,56(16) $\beta$ = 100,800(1)
Zellvolumen [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	2684,7(4)
Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ] / Z	$d_c = 2,656 / 4$
$R_1^a$ ; $wR_2^b$ [%]	3,51; 8,16

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

Die Verbindung  $\{[(C_4H_9)_4N]^+ [Ag_3I_4]^- \}_n$  **14** besteht aus eindimensional unendlichen Anionenketten, die aus kanten- und eckenverknüpften  $AgI_4$ -Tetraedern aufgebaut werden (Abb.19). **14** wurde bereits als ein Nebenprodukt bei der Darstellung von Tetrabutylammoniumacetat durch Umsetzung von Silber(I)acetat mit Tetrabutylammoniumiodid in wäßrigem Aceton 1970 von C. J. Gilmore, P. A. Tucker und P. Woodward erhalten.<sup>103</sup>

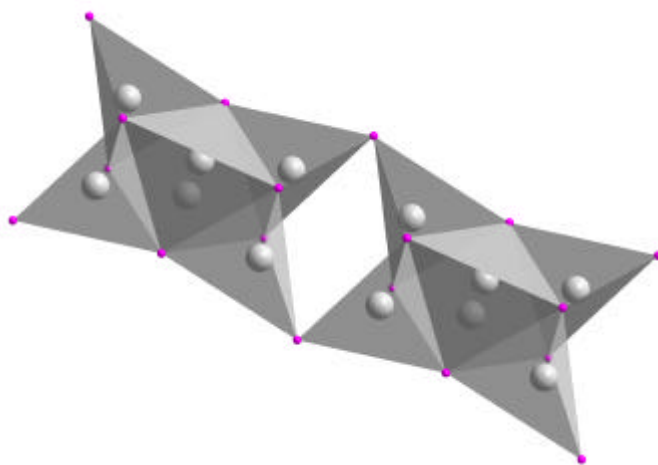


Abb. 19 Tetraederkette in Verbindung **14** mit  $[M_3X_4]^-$ -Anionentyp

Die Qualität der auf diesem Weg dargestellten Kristalle reichte jedoch nicht für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung aus. Erst durch Umkristallisieren in Acetonitril konnten Kristalle mit ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Eine einfachere Methode zur Darstellung der Verbindung **14** stellt der in dieser Arbeit beschriebene Reaktionsweg, sowohl hinsichtlich der Durchführung als auch der erhaltenen Kristallqualität dar. Die daraus resultierende hohe Qualität des Datensatzes  $R(\text{int}) = 3,76\%$  und die kleineren Standardabweichungen der Gitterkonstanten sowie der Bindungswinkel und -abstände erlaubten eine sehr viel genauere Strukturlösung. Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Der  $R$ -Wert der Struktur konnte von  $8,03\%$  <sup>103</sup> auf  $3,51\%$  verbessert werden.

*tert.*-Butylammonium-(hexaiodo)pentaargentat(I) **15** kristallisierte aus einem Reaktionsgemisch von AgCN und *tert.*-Butylammoniumiodid in Aceton. Mit Hilfe der Direkten Methoden<sup>65</sup> konnten lediglich die Schweratomlagen bestimmt und anschließend verfeinert werden. Die Bestimmung der Atomlagen des Kations war aufgrund der relativ schlechten Kristallqualität und des daraus resultierenden schlechten Datensatzes nicht möglich.

<b>15</b>	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /m (11)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 793,4(2) b = 3212,0(2) c = 1858,60(2) β = 99,66(4)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	4669,3(12)
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ] / Z	d <sub>c</sub> = 1,850 / 4
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> [%]	12,96; 39,23

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Das durch seine Topologie und Symmetrie faszinierende Anion  ${}^1_{\infty}[\text{Ag}_5\text{I}_6]^-$  (Abb. 19) konnte bereits mit anderen Kationen von Peters, Ott und von Schnering dargestellt werden.<sup>104</sup> In der außergewöhnlichen Polyanionenkette werden die Silber(I)atome von den Iodatomen tetraedrisch umgeben, wobei die Iodatome drei- bzw. fünffach von Ag-Atomen koordiniert sind.

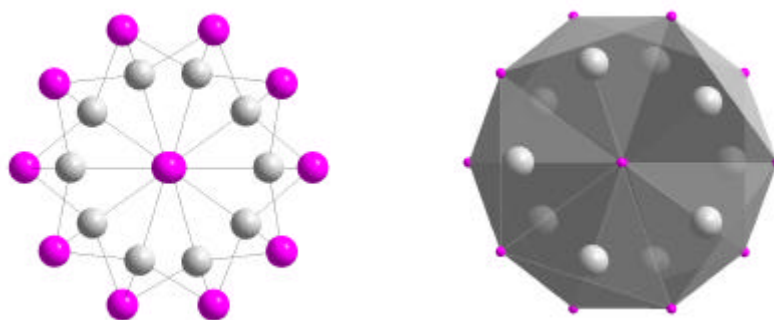


Abb.19  ${}^1_{\infty}[\text{Ag}_5\text{I}_6]^-$ -Anion der Verbindung **15**

Die kantenverknüpften Tetraeder werden über  $\mu_3$ - und  $\mu_5$ -verbrückendes Iod zu einer eindimensional unendlichen Kettenstruktur verbunden (Abb. 20). Der größte Ag-I-Abstand zu einem zentralen  $\mu_5$ -verbrückenden Iodatome beträgt 295,0(3) pm, der kürzeste Ag-I-Abstand zu einem peripheren  $\mu_3$ -verbrückenden Iodatome 279,8(3) pm. Die Silber-Iod-Bindungsabstände des  ${}^1_{\infty}[\text{Ag}_5\text{I}_6]^-$ -Anions sind in den Verbindungen mit den Kationen Diethylacetamin bzw. N-Methylpyrrolidin(2)on, die von von Schnering et al. dargestellt wurden, nur wenig verschieden. Sie betragen im Mittel 297,3 pm zu den zentralen und 284,2 pm zu den peripheren Iodatomen.<sup>104</sup>

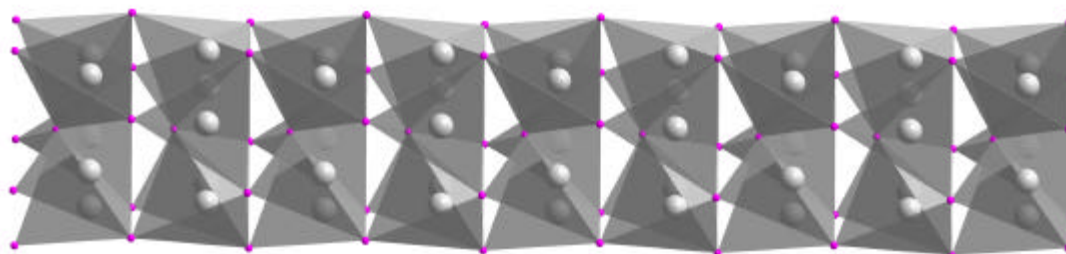


Abb. 20 Tetraederkette in Verbindung **15** mit  ${}^1_{\infty}[\text{Ag}_5\text{I}_6]^-$ -Anion

## 4.2 Verbindungen mit Raumnetzstruktur

### 4.2.1 Kristallstruktur von $\{[\text{Cs}]_5 \overset{3}{\infty}[\text{Ag}_4(\text{CN})_4\text{Cl}]_2 [\text{AgCl}_4]\}$ **16**

Die Reaktion von AgCN mit CsCl in Acetonitril liefert nach Erhitzen unter Rückfluß und langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur nach wenigen Tagen Kristalle der Verbindung Pentacäsium-bis(chloro-tetracyano-tetraargentat(I))-tetrachloroargentat(I) **16**. Die stäbchenförmigen Kristalle wurden am CCD-Diffraktometer röntgenographisch untersucht. Die Messung wurde unter Kühlung bei 203 K im Stickstoffstrom durchgeführt.

<b>16</b>	
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I <sub>4</sub> /amd (141)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 2241,76(16) b = 2241,76(16) c = 718,18(7)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	3612,4(5)
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ] / Z	d <sub>c</sub> = 3,781 / 4
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ; wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> [%]	3,17; 7,45

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

$\{[\text{Cs}]_5 \overset{3}{\infty}[\text{Ag}_4(\text{CN})_4\text{Cl}]_2 [\text{AgCl}_4]\}$  kristallisiert als ein dreidimensionales Netzwerk in der tetragonalen Raumgruppe I<sub>4</sub>/amd (141) und konnte bis zu einem R-Wert von 3,2 % verfeinert werden. Die Qualität des Datensatzes erlaubte die anisotrope Verfeinerung aller Atome. Neben den Atomen des CN<sup>-</sup>-Liganden sind die Cäsiumatome zum Teil fehlgeordnet. Eine Besonderheit der Verbindung **16** ist das Auftreten von zwei strukturell unterschiedlichen Anioneneinheiten nebeneinander. So wird durch die  $\overset{3}{\infty} [\text{Ag}_4(\text{CN})_4\text{Cl}]$ -Einheit ein dreidimensionales Anionennetzwerk aufgebaut, das zwei unterschiedlich große, zylindrische Hohlräumen enthält. Daneben besteht die Anionenstruktur von **16** aus isolierten  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Tetraedern, welche sich zusammen mit den Cäsiumkationen in den Hohlräumen befinden. Die beiden Hohlraumkanäle verlaufen parallel zur kristallographischen c-Achse. Der kleinere der beiden Hohlräume, mit einem



Durchmesser von etwa 845 pm (bezogen auf die Atom-Mittelpunkte), wird von fünf parallel zueinander angeordneten helicalen Ag<sub>1</sub>-(CN)<sub>1</sub>-Strängen mit vierzähliger Eigensymmetrie umschlossen (Abb. 21).

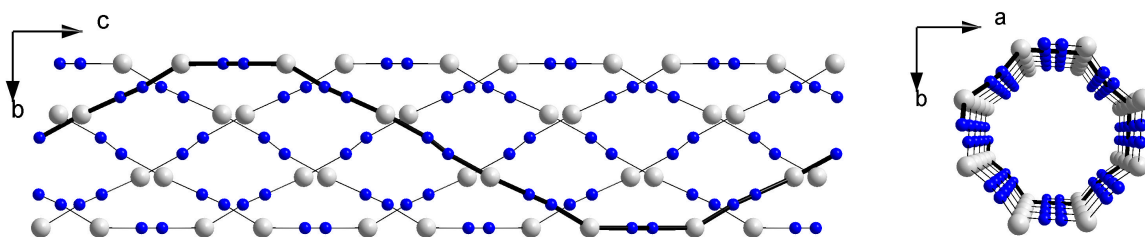


Abb. 21 Projektion des zylindrischen Hohlraums ( $d = \text{ca. } 845 \text{ pm}$ ), welcher von fünf parallel zueinander angeordneten helicalen Ag-CN-Strängen eingeschlossen wird

Die fünf Ag<sub>1</sub>-(CN)<sub>1</sub>-Stränge werden durch Cl<sub>1</sub>-Atome, welche wiederum quadratisch-planar von vier Ag<sub>1</sub>-Atomen der helicalen Stränge koordiniert sind, miteinander verknüpft (Abb. 22). Zusätzlich verbinden die Cl<sub>1</sub>-Atome die Helixstränge mit je zwei benachbarten identischen Strängen in Richtung der kristallographischen *a*- und *b*-Achse. Diese Verknüpfung der helicalen Ketten durch die Cl<sub>1</sub>-Atome führt neben der dreidimensionalen Vernetzung zur Bildung eines zweiten kanalartigen Hohlraumes zwischen je vier benachbarten Helixsträngen. Mit einem Durchmesser von ca. 1030 pm (bezogen auf die Atom-Mittelpunkte) ist dieser ebenfalls zylindrische Hohlraum etwas größer.

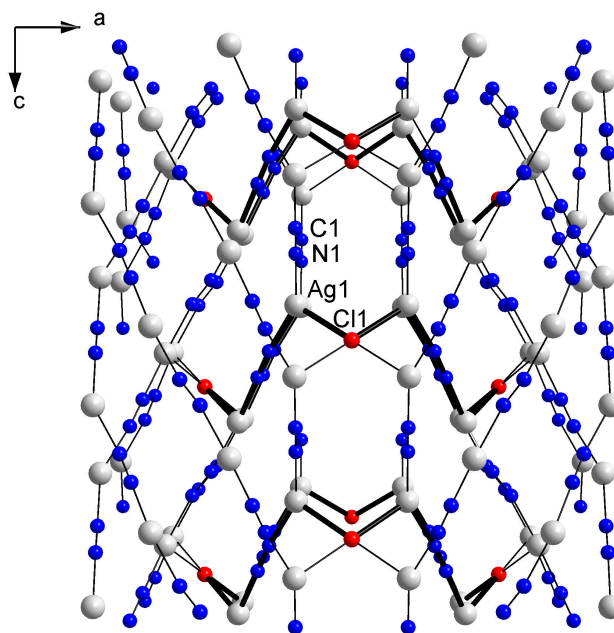


Abb. 22 Projektion der dreidimensionalen  ${}^3[\text{Ag}_4(\text{CN})_4\text{Cl}]$ -Anionenstruktur in Richtung [010] mit fett hervorgehobenenen Ag<sub>8</sub>(CN)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Ringen

Der Hohlraum wird durch die Stapelung stark gefalteter, 20-gliedriger  $\text{Ag}_8(\text{CN})_4\text{Cl}_4$ -Ringe entlang der  $c$ -Achse gebildet (fett hervorgehoben in Abb. 22). Im Innern dieses zylindrischen Kanals aus gestapelten  $\text{Ag}_8(\text{CN})_4\text{Cl}_4$ -Ringen befinden sich Cäsiumkationen zusammen mit tetraedrisch aufgebauten  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Anionen in einem Verhältnis von  $4[\text{Cs}]^+ : 1[\text{AgCl}_4]^{3-}$ , während der kleinere Kanal, gebildet durch die parallele Anordnung von fünf Ag-CN-Strängen, nur fehlgeordnete Cäsiumkationen enthält (Abb. 23).

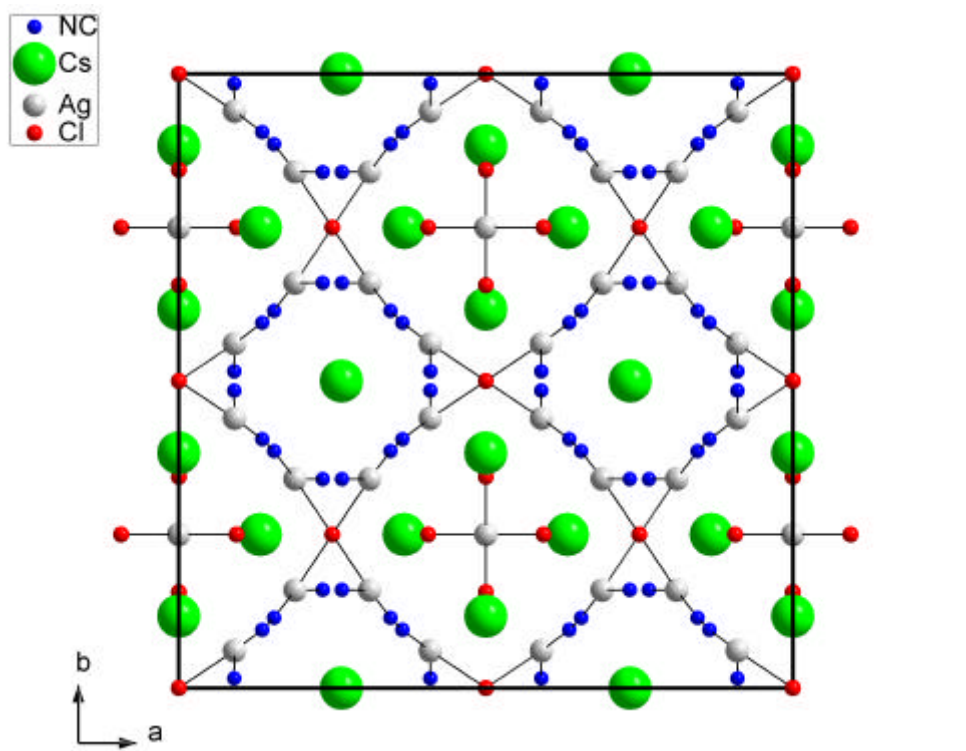


Abb. 23 Projektion der Helixstränge ( $d = \text{ca. } 845 \text{ pm}$ ), in deren Hohlräumen sich fehlgeordnete  $\text{Cs}^+$ -Kationen befinden, und der  $\text{Ag}_8(\text{CN})_4\text{Cl}_4$ -Ringsysteme ( $d = \text{ca. } 1030 \text{ pm}$ ), die  $[\text{Cs}]^+$ -Kationen und isolierte  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Anionen enthalten, entlang der kristallographischen  $c$ -Achse

Die Silber(I)atome des  $\text{Ag}_8(\text{CN})_4\text{Cl}_4$ -Ringsystem sind verzerrt trigonal-planar von zwei Cyanidliganden und einem Chloratom koordiniert ( $\text{N-Ag-C } 151,4(3)^\circ$ ;  $\text{N-Ag-Cl } 99,86(18)^\circ$ ;  $\text{C-Ag-Cl } 98,94(18)^\circ$ ), wobei eine Cyanidgruppe die Ringmotive in Richtung der  $c$ -Achse verbindet. Der Ag-C-Abstand mit  $211,9(6) \text{ pm}$  und der Ag-N-Abstand mit  $211,3(6) \text{ pm}$  sind annähernd gleich groß. Der Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand liegt zwischen  $114,4(12) \text{ pm}$  und  $115,5(13) \text{ pm}$ . Die Chloratome sind quadratisch-planar von vier Silberatomen im Abstand von  $276,28(7) \text{ pm}$  mit Ag-Cl-Ag-Winkeln von  $85,40(3)^\circ$  bzw.  $94,60(3)^\circ$  koordiniert. Der Abstand der Chloratome

zu den Cäsiumatomen im Hohlraum des  $\text{Ag}_8(\text{CN})_4\text{Cl}_4$ -Rings beträgt 347,35(6) pm und ist deutlich kürzer als der Abstand der Silberatome der  $\text{Ag}_8(\text{CN})_4\text{Cl}_4$ -Ringe zu diesen Cäsiumatomen (429,1(1) pm). In den größeren, kanalartigen Hohlräumen befinden sich neben  $\text{Cs}^+$ -Kationen  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Anionen, die in dieser Form das erste Mal beobachtet werden konnten. Die Bildung eines hochgeladenen  $[\text{AgX}_4]^{3-}$ -Tetraeders ist, obwohl die 18-Valenzelektronenregel<sup>116</sup> befolgt wird, aus elektrostatischen Gründen eher ungünstig. Auch der hohe p-Charakter der Bindungen im  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Komplex liefert vielmehr ein Argument für die vorrangige Bildung der thermodynamisch stabileren  $[\text{AgX}_2]^-$ -Komplexe (z. B.  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  mit nur 14 Valenzelektronen).<sup>54,55</sup> Zusätzlich wird durch relativistische Effekte (energetische Absenkung der s-Orbitale) die Bildung von Komplexen mit hohem s-Charakter der Bindung bevorzugt, was das Auftreten einer tetraedrischen  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Spezies wie in  $\{[\text{Cs}]_5 \infty [\text{Ag}_4(\text{CN})_4\text{Cl}]_2 [\text{AgCl}_4]\}$  um so interessanter macht. Die Bevorzugung einer bestimmten Koordinationsgeometrie hängt andererseits auch von Einflüssen wie auftretenden „Matrix-Effekten“ ab. In der Verbindung **16** ist jedes Chloratom des  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Anions von vier Cs2-Atomen umgeben, so daß sich das Anion in einer komplexen Koordinationssphäre aus acht  $\text{Cs}^+$ -Kationen in einem Abstand von 362,6(6) bis 377,2(3) pm befindet (Abb. 24). Dabei liegen die Cäsiumkationen in einem Verhältnis von 4:1 zu den  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Anionen in den Hohlräumen ( $d = \text{ca. } 1030 \text{ pm}$ ) vor. Die  $\text{Cs}^+$ -Matrix trägt aus Sicht des Elektroneu-

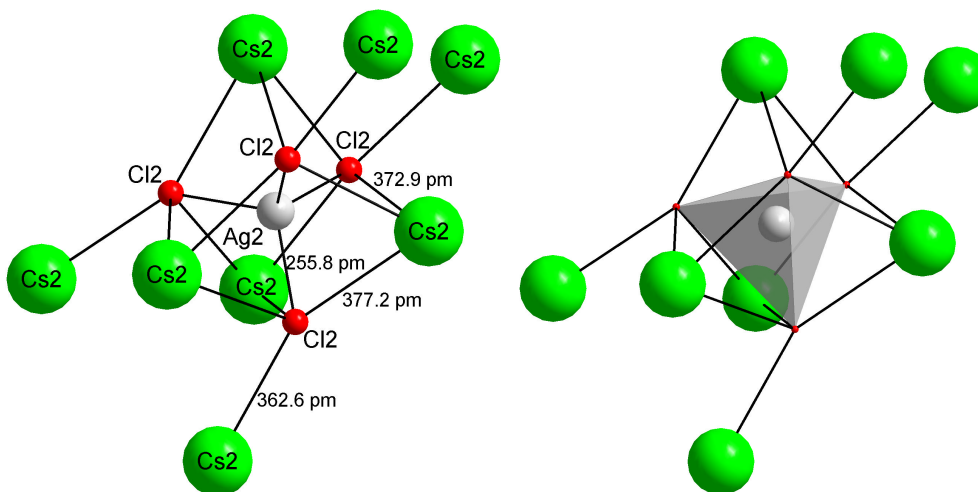


Abb. 24  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Anion in einer Matrix aus acht  $\text{Cs}^{2+}$ -Atomen in **16**

tralitätsprinzips daher zu einer Stabilisierung des  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Anions bei. Die vier Abstände  $\text{Ag}2\text{-Cl}2$  im Tetraeder betragen 255,8(2) pm. Die Winkel von 108,78(6)° bis 110,86(12)° liegen nahe am idealen Tetraederwinkel.

### 4.3 Verbindungen mit isolierten Anionen

#### 4.3.1 Kristallstrukturen von $\{[(C_2H_5)_4N]_6[Ag_6I_{11}][I]\}$ **17** und $\{[(C_2H_5)_4N]_5[Ag_6Br_{11}]\}$ **18**

	<b>17</b>	<b>18</b>
Kristallsystem	hexagonal	monoklin
Raumgruppe	$P6_3/m$ (176)	$P2_1/m$ (11)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1973,54(5) b = 1973,54(5) c = 1222,3(5)	a = 1463,18(10) b = 1202,25(8) c = 1868,56(12) $\beta$ = 96,315(2)
Zellvolumen [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	4122,7(9)	3267,1(4)
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ] / Z	$d_c = 2,341 / 2$	$d_c = 2,213 / 2$
$R_1^a$ ; $wR_2^b$ [%]	4,77; 8,47	4,99; 14,01

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

Die Reaktion von AgCN mit  $[(C_2H_5)_4N]I$  in Aceton lieferte stabile Kristalle von Hexakis(tetraethylammonium)-(undekaiodo)hexaargentat(I)-iodid **17**, welche bei Raumtemperatur am CAD4-Diffraktometer vermessen werden konnten. Die Struktur wurde in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$  (176) gelöst. Die Atomlagen der Silber- und Iodatome wurden mit Hilfe der Direkten Methoden<sup>65</sup> bestimmt. Die Kohlenstoff- und Stickstoff-Atome konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und gemeinsam mit den Silber- und Iodatomen anisotrop verfeinert werden. Die Lage der Wasserstoffatome wurden berechnet.

Im Kristall liegen isolierte Anionen  $[Ag_6I_{11}]^{5-}$  und  $[I]^-$  im Verhältnis 1:1 vor. Das  $[Ag_6I_{11}]^{5-}$ -Anion mit der Symmetrie  $D_{3h}$  besteht aus sechs trigonal-prismatisch angeordneten Silberatomen, die von elf Iodatomen so koordiniert sind, daß die sechs Ecken und fünf Flächen des Prismas besetzt werden. Die sechs  $AgI_4$ -Tetraeder sind über jeweils drei gemeinsame Kanten zu dem  $[Ag_6I_{11}]^{5-}$ -Anion kondensiert. Diese trigonal-prismatische Anordnung von sechs Metallatomen ohne Besetzung der Polyederlücke durch ein weiteres Atom ist relativ selten zu beobachten.<sup>105,106</sup>

Strukturbestimmend in Verbindung **17** ist die dichte Packung der Iodatome. Dabei bilden fünf I-Atome eine trigonale Bipyramide, wobei die Ecken der Grundfläche von drei  $\mu_4$ -verbrückten und die beiden Spitzen von zwei  $\mu_3$ -verbrückten Iodatomen besetzt werden. Über den sechs Dreiecksflächen sind die sechs  $\text{AgI}_4$ -Anionen aufgebaut, während die beiden Tetraederlücken der trigonalen  $\text{I}_5$ -Bipyramide unbesetzt bleiben (Abb. 25).

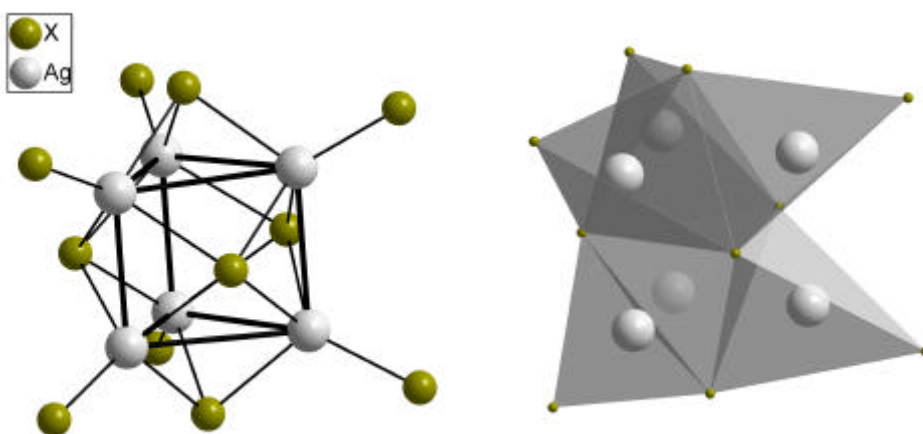


Abb. 25  $[\text{Ag}_6\text{X}_{11}]^{5-}$ -Anion in Verbindung **17** und **18**

Das nicht gebundene  $[\text{I}]^-$ -Anion und die  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ -Kationen befinden sich in den Zwischenräumen (Abb. 26). Die Metall-Metall-Abstände sind mit 321,3(13) pm und 368,3(11) pm merklich länger als in der isotypen Iodocuprat(I)verbindung  $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6 [\text{Cu}_6\text{I}_{11}] [\text{I}]\}$ .<sup>107</sup> Die Abstände Ag-I betragen 271,5(2) pm für die terminal koordinierten Iodatome, 289,4(6) pm für die  $\mu_3$ -verbrückten und 293,5(4) pm für die  $\mu_4$ -verbrückten Iodatome.

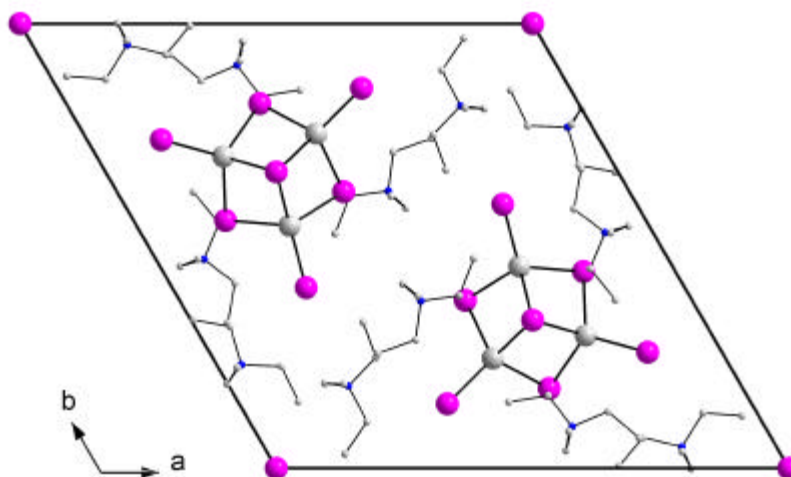


Abb. 26 Projektion der  $[\text{Ag}_6\text{I}_{11}]^{5-}$   $[\text{I}]^-$ -Anionen und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ -Kationen auf die  $ab$ -Ebene

Die Darstellung der analogen Bromoverbindung Pentakis(tetraethylammonium)-(undekabromo)hexaargentat(I) **18** gelang durch Umsetzung von AgCN mit  $[(C_2H_5)_4N]Br$  in Aceton nach dem Erhitzen des Reaktionsgemisches und anschließendem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur. Die Kristalle von **18** wurden bei tiefen Temperaturen ( $T = 203\text{ K}$ ) röntgenographisch am CCD-Diffraktometer untersucht. Mit Hilfe der Direkten Methoden<sup>65</sup> konnte die Schweratomstruktur bestimmt und anschließend durch Differenzfouriersynthese und Verfeinerung der Startkoordinaten die Struktur von  $\{[(C_2H_5)_4N]_5 [Ag_6Br_{11}]\}$  gelöst werden (Abb. 26). Mit Ausnahme der Wasserstoffatomlagen wurden alle Atome anisotrop verfeinert.

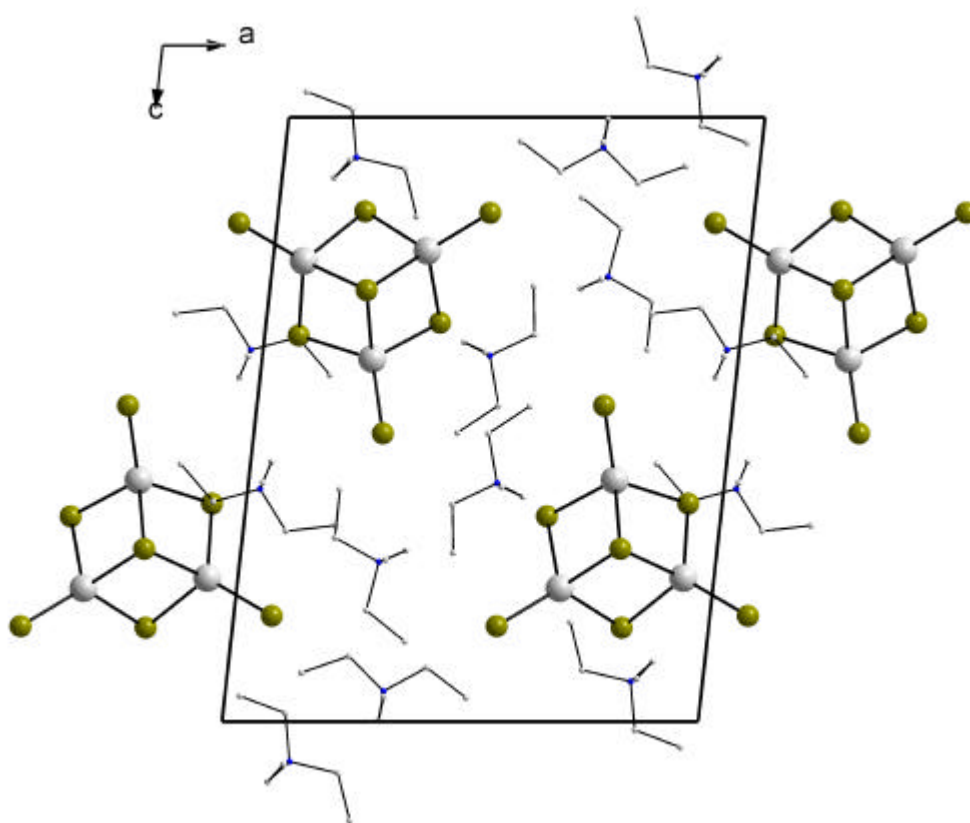


Abb. 27 Projektion der  $[Ag_6Br_{11}]^{5-}$ -Anionen und  $[(C_2H_5)_4N]^+$ -Kationen auf die  $ac$ -Ebene

Die Verbindung **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  (14). Die im Kristall vorliegenden isolierten  $[Ag_6Br_{11}]^{5-}$ -Anionen mit  $D_{3h}$ -Symmetrie sind wie die analogen Iodoargentat(I)-Anionen aufgebaut. Die Verbindungen sind jedoch nicht isostrukturell. Im Gegensatz zu  $\{[(C_2H_5)_4N]_6 [Ag_6I_{11}] [I]\}$  **17** wird in dem Bromoargentat(I) **18** kein weiteres ungebundenes Halogenatom in die Struktur eingebaut. Dadurch werden nur fünf  $[(C_2H_5)_4N]^+$ -Kationen zum Ladungsausgleich benötigt (Abb. 27). In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei

kristallographisch unabhängige Silberatome. Die Ag-Ag-Abstände von 313,31(16) pm, 318,05(15) pm und 331,31(16) pm der sechs annähernd trigonal-prismatisch angeordneten Silberatome sind etwas kürzer als das aus sechs kristallographisch identischen Silberatomen aufgebaute Prisma in der Iodverbindung **17**. Die Silber-Brom-Abstände liegen für die terminal koordinierten Bromatome zwischen 253,19(12) pm und 256,19(13) pm, für die  $\mu_3$ -verbrückten Bromatome zwischen 274,25(11) pm und 277,75(11) pm und für die  $\mu_4$ -verbrückten Bromatome zwischen 279,16(11) pm und 290,29(12) pm.

Bisher konnten Kristalle der Verbindungen **17** und **18** mit dem höherkondensierten, oligomeren  $[\text{Ag}_6\text{X}_{11}]^{5-}$ -Anion auf dem üblichen Reaktionsweg (Umsetzung von  $\text{AgX}$  mit  $\text{RX}$  in polaren Lösungsmitteln) nicht erhalten werden. Die beschriebenen Reaktionen von  $\text{AgCN}$  mit  $\text{RX}$  ( $\text{X} = \text{I}$  **17**,  $\text{X} = \text{Br}$  **18**) in Aceton stellen somit einen alternativen Syntheseweg zur Darstellung von  $[\text{Ag}_6\text{X}_{11}]^{5-}$ -Anionen mit  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie dar.

#### 4.3.2 Kristallstrukturen von $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\} [\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ **19** und $\{[\text{Cs}]_5 [\text{Ag}(\text{CN})_2]_4 [\text{I}]\}$ **20**

	<b>19</b>	<b>20</b>
Kristallsystem	monoklin	kubisch
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{n}$ (14)	$\text{I } \bar{4}3\text{d}$ (220)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 954,97(6) b = 2010,45(12) c = 1913,01(12) $\beta = 102,6960(10)$	a = 2007,96(10) b = 2007,96(10) c = 2007,96(10)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	3583,0(4)	8095,9(7)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ] / Z	$d_c = 2,371 / 4$	$d_c = 3,522 / 12$
$R_1^a$ ; $wR_2^b$ [%]	3,42; 8,14	1,52; 3,77

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR_2 = \left[ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

In den Strukturen der beiden Verbindungen **19** und **20** findet man unabhängig von der Koordinationssphäre nahezu identisch aufgebaute  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen. Die Bindungsabstände der Anionen liegen in einem Bereich wie sie auch in  $\text{K} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{36,37}$  und  $\text{Na} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{108}$  beobachtet wurden (Tab. 4).



	Na[Ag(CN) <sub>2</sub> ]	K[Ag(CN) <sub>2</sub> ]	<b>19</b>	<b>20</b>
Ag1-C1	209,0	213,0	207,0	209,2
Ag1-C2	209,0	213,0	206,0	207,7
C1-N1	115,3	115,0	109,6	110,1
C2-N2	115,3	115,0	111,5	112,6

Tab.4 Bindungsabstände im [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anion

Stäbchen- und würfelförmige Kristalle von Bis(triphenylphosphoranyliden)-ammonium-dicyanoargentat(I)-acetonitrilsolvat **19** konnten aus der Reaktion von  $[(C_6H_5)_3P)_2N]Br$  bzw.  $[(C_6H_5)_3P)_2N]SCN$  mit AgCN in Acetonitril erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (14). In der Elementarzelle befinden sich jeweils vier [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anionen,  $[(C_6H_5)_3P)_2N]^+$ -Kationen und nicht koordinierte Acetonitrilmoleküle (Abb. 28). Die annähernd linearen Dicyanoargentat(I)-Anionen (C2-Ag1-C1 172,27(9)°) sind parallel zur *b*-Achse angeordnet und durch die großen  $[(C_6H_5)_3P)_2N]^+$ -Kationen und Lösungsmittelmoleküle voneinander isoliert. Die Struktur des Kations entspricht mit einem P-N-P-Winkel von 133,56(10)° und einem P-N-Bindungsabstand von 158,70(14) pm dem durch eine Reihe von Beispielen belegten Aufbau.

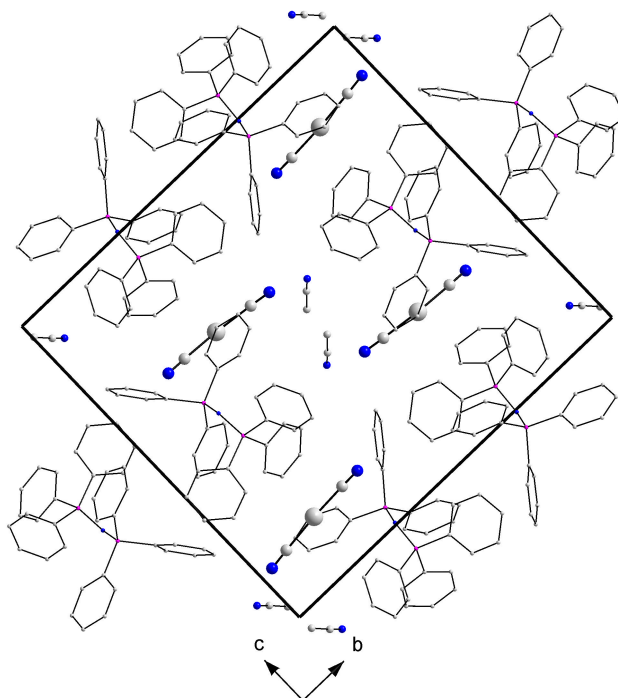


Abb. 28 Projektion der Kristallstruktur von **19** in Blickrichtung der *a*-Achse



Die Umsetzung von Cäsiumiodid mit AgCN im Verhältnis 1:1 liefert unter Verwendung des Lösungsmittels Aceton Kristalle von Pentacäsium-tetrakis(dicyanoargentat(I))-iodid **20**. Die Verbindung wurde am CCD-Diffraktometer bei 203 K röntgenographisch untersucht.  $\{[\text{Cs}]_5[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4[\text{I}]\}$  **20** kristallisiert in der azentrischen, kubisch innenzentrierten Raumgruppe  $I\bar{4}3d$  (220). Die Struktur konnte aufgrund des sehr guten Datensatzes bis zu einem R-Wert von 1,52 % verfeinert werden. Die durch Differenzfouriersynthese ermittelten Startkoordinaten der Schweratome konnten zusammen mit den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen anisotrop verfeinert werden.

In der Elementarzelle befinden sich 48  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen, 12 Iodatome und 60 Cäsiumatome. Die Stickstoffatome des nahezu linearen Anions (mit einem C2-Ag1-C1-Bindungswinkel von  $170,06(15)^\circ$ ) sind von vier Cäsiumatomen und einem Kohlenstoffatom koordiniert (Abb. 29).

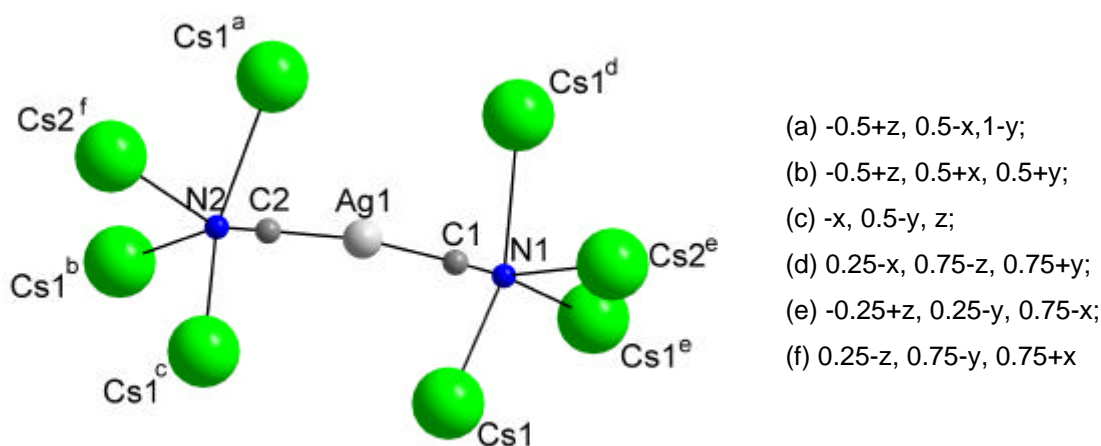


Abb. 29  $[\text{Cs}]^+$ -Koordination des  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anions in Verbindung **20**

Die Koordinationssphäre der Cyanidliganden lässt sich als verzerrt trigonalbipyramidal beschreiben. Dabei sind beide kristallographisch unabhängige  $\text{CN}^-$ -Gruppen von jeweils vier Cäsiumatomen im Abstand von 316,9(4) bis 357,5(4) pm umgeben und durch ein Ag1-Atom miteinander verbrückt. Die Silber-Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff-Stickstoff-Abstände sind in Tab. 4 zu finden.

Die zwei kristallographisch unabhängigen Cäsiumatome Cs1 und Cs2 sind unterschiedlich koordiniert. Das Cs1-Atom ist verzerrt prismatisch von sechs Stickstoffatomen umgeben, wobei eine Vierecksfläche des Prismas von einem I1-Atom überkappt wird. Die Abstände liegen zwischen 316,9(4) und 359,0(4) pm.

Die Koordinationssphäre des Cs2-Atoms ist dagegen verzerrt dodekaedrisch. Cs2 ist mit acht Stickstoffatomen in einem Abstand von 323,2(4) pm und 329,5(4) pm verbunden (Abb. 30).

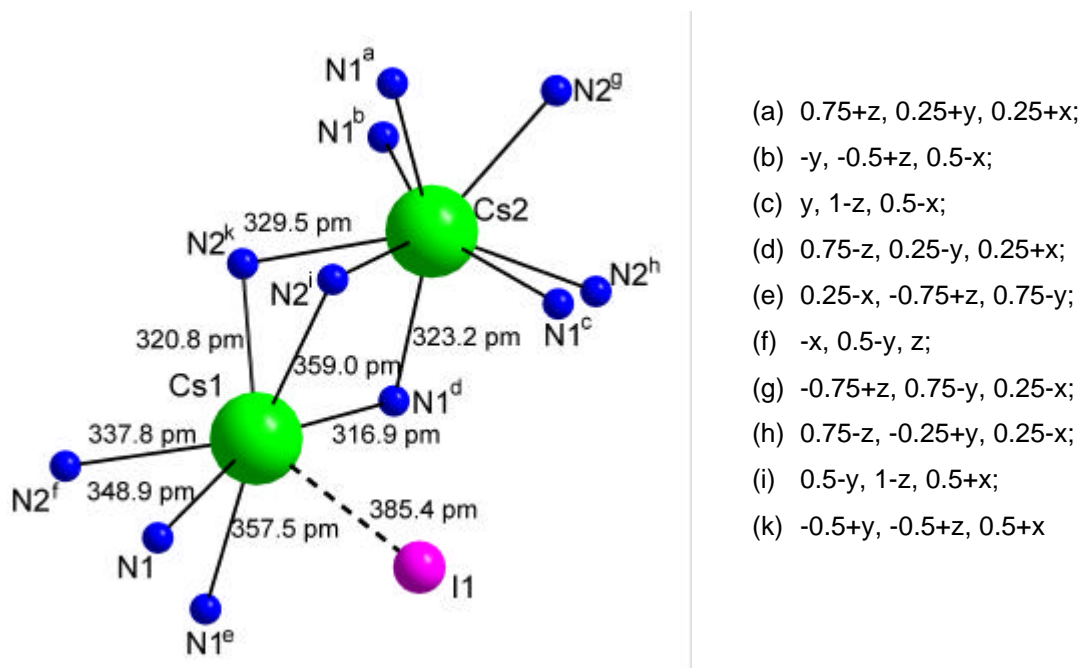


Abb. 30 Koordinationssphäre der  $[\text{Cs}]^+$ -Kationen in **20**

Topologisch kann die Anordnung der Cäsium-, Silber- und Iodatome als eine nicht vollständig besetzte, stark verzerrte, kubisch dichteste Kugelpackung beschrieben werden. Die Cyanidliganden des Anions ragen teilweise in die Tetraederlücken, die Oktaederlücken sind unbesetzt (Abb. 31).

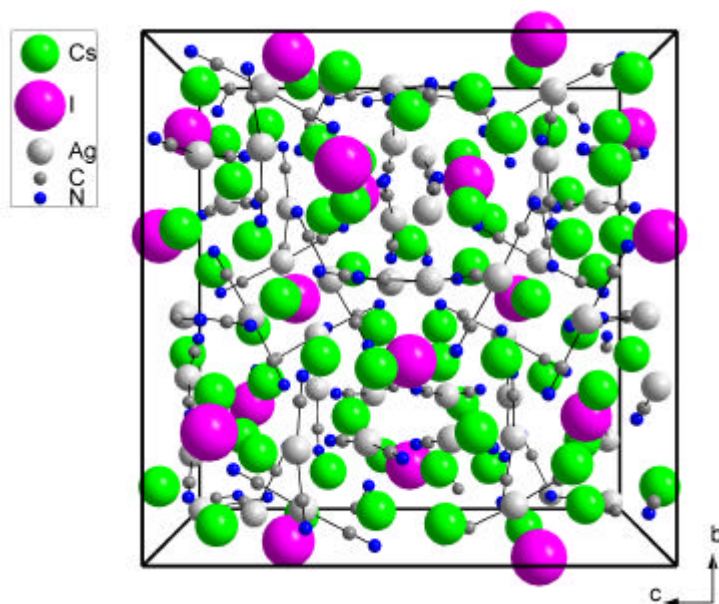


Abb. 31 Kationen und Anionen in der Elementarzelle der Verbindung **20**

4.3.3 Kristallstrukturen von  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\} [\text{Ag}(\text{SCN})_2]$  **21**  
 und  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\} [\text{Ag}(\text{Cl})\text{I}]$  **22**

Kristalle von Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-dithiocyanatoargentat(I) **21** konnten aus Umsetzung von AgSCN mit  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NCl}$  in Acetonitril erhalten werden. Kristalle der Verbindung  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\} [\text{Ag}(\text{SCN})_2]$  wurde am CCD-Diffraktometer bei tiefen Temperaturen ( $T = 203 \text{ K}$ ) gemessen und die Struktur mit Hilfe der Direkten Methoden<sup>65</sup> bzw. Differenzfouriersynthese und Verfeinerung der Startkoordinaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate<sup>68</sup> gelöst. Kristalle dieser Verbindung lassen sich weiterhin durch Reaktion von AgSCN mit  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NI}$  und AgCN mit  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}[\text{SCN}]$  in Aceton darstellen.

	<b>21</b>	<b>22</b>
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$ (14)	Pbca (61)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1054,72(7) b = 1431,25(9) c = 2236,34(14) $\beta = 93,0730(10)$	a = 1944,32(9) b = 1627,15(8) c = 2054,21(10)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	3371,1(4)	6498,9(5)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ] / Z	$d_c = 1,503 / 4$	$d_c = 1,653 / 8$
$R_1^a$ ; $wR_2^b$ [%]	3,44; 7,47	3,46; 8,89

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

In der Elementarzelle befinden sich zwei Tetrathiocyanatodiargentat(I)-Anionen  $[\text{NCS-Ag}-(\text{SCN})_2-\text{Ag-SCN}]^{2-}$  und vier  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}^+$ -Kationen. Ein analoges Tetrathiocyanatodicuprat(I)-Anion  $[\text{SCN-Cu}-(\text{SCN})_2-\text{Cu-NCS}]^{2-}$ , in dem die terminalen Liganden jedoch gemäß dem Pearson-Konzept über die N-Atome gebunden sind, konnte in  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\} [\text{Cu}(\text{SCN})_2]$  **9** beschrieben werden. Die Ag(I)-Atome des dimeren  $[\text{Ag}_2(\text{SCN})_4]^{2-}$ -Anions sind durch zwei 1,3- $\mu$ -SCN-Brücken und ein terminal über das S-Atom gebundenen Thiocyanatliganden trigonal-planar koordiniert. Eine 1,3- $\mu$ -Verbrückung wird bei Thiocyanatocupraten(I) bevorzugt, während bei Thiocyanatoargentaten(I) häufiger die Koordination über Schwefel mit 1,1- $\mu$ -Brückenfunktion beobachtet wird.<sup>109</sup> Neben

der in Verbindung **21** beobachteten 1,3- $\mu$ -SCN-Verbrückung wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits gemischte Iodothiocyanoargentate(I) mit dieser Brückenfunktion synthetisiert und strukturell untersucht.<sup>110</sup>

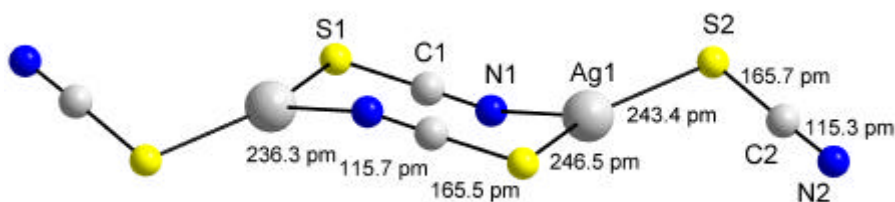


Abb. 32 Anion in der asymmetrischen Einheit der Verbindung **21**

Der  $\text{Ag}_2(\text{SCN})_2$ -Achtring in der Struktur von **21** ist nicht wie in der analogen Thiocyanatocuprat(I)struktur **9** annähernd planar sondern sesselförmig (Abb. 32). Der Winkel  $\text{Ag1-S2-C2}$  der terminalen  $\text{SCN}^-$ -Liganden beträgt  $103,37(8)^\circ$  und liegt somit im für Thiocyanatstrukturen üblichen Bereich von rund  $100^\circ$ . Der  $\text{Ag1-S1-C1}$ -Winkel der 1,3- $\mu$ -Thiocyanatliganden ist mit  $95,11(9)^\circ$  etwas kleiner. Sowohl die Bindungswinkel der verbrückenden  $\text{SCN}^-$ -Liganden von  $179,1(2)^\circ$  als auch der terminalen  $\text{SCN}^-$ -Liganden von  $177,3(2)^\circ$  sind annähernd linear. Die Abstände  $\text{Ag1-S1}$  mit  $246,50(7)$  pm und  $\text{Ag1-S2}$  mit  $243,42(6)$  pm sind etwas größer als der  $\text{Cu-S}$ -Abstand mit  $240,2(5)$  pm in **9**. Der Abstand  $\text{Ag1-N1}$  ist mit  $236,3(2)$  pm deutlich größer als der  $\text{Cu-N}$ -Abstand von  $184,3(5)$  pm für die Stickstoffatome der 1,3- $\mu$ -verbrückenden  $\text{SCN}^-$ -Liganden.

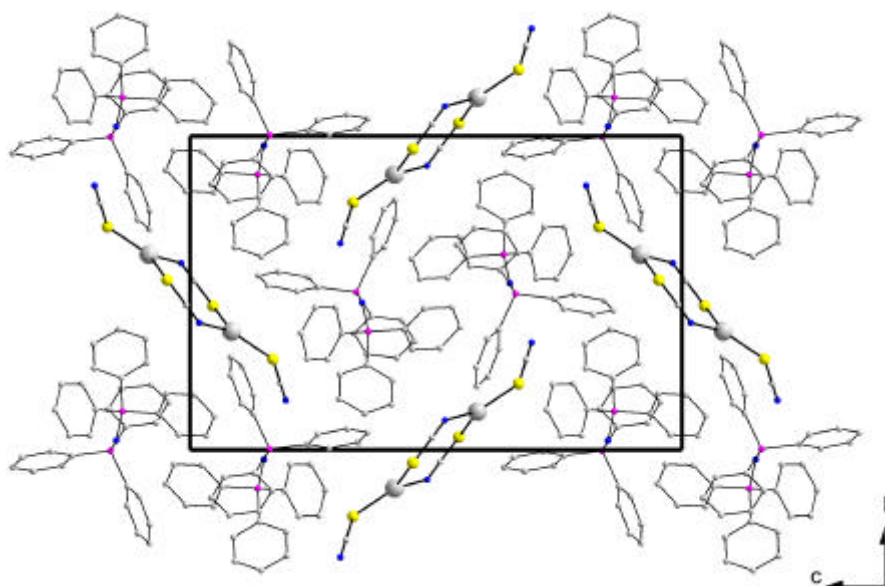


Abb. 33 Anionen und Kationen der Verbindung **21** auf die *bc*-Ebene

Durch die voluminösen  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]^+$ -Kationen werden die einzelnen Anionen voneinander isoliert (Abb. 33). Diese sind versetzt angeordnet und liegen annähernd parallel in Richtung der Raumdiagonalen der *bc*-Ebene. Die Struktur der Verbindung **21** entspricht damit den Erfahrungen, die an die Verwendung des sterisch anspruchsvollen und durch gleichmäßige Ladungsverteilung geprägten  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]^+$ -Kations geknüpft werden: Die Koordinationszahl des Ag ist drei und es werden diskrete Anionen mit niedrigem Verknüpfungsgrad gebildet.

In diesem Sinne entspricht auch Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-(chloriodo)argentat(I) **22** den Vorgaben des Kations. Die Verbindung wird durch Umsetzung von AgI mit  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{Cl}$  in Aceton erhalten. Geeignete Einkristalle von  $\{[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}][\text{Ag}(\text{Cl})\text{I}]\}$  **22** für die röntgenographischen Untersuchungen wurden am Polarisationsmikroskop ausgewählt und bei tiefen Temperaturen ( $T = 173 \text{ K}$ ) im Stickstoffgegenstrom am CCD-Diffraktometer vermessen. Das zentrosymmetrische  $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{I}_2]^{2-}$ -Dimer in der Anionenstruktur von **22** ist nicht gefaltet sondern eben und aus zwei trigonal-planar koordinierten Silberatomen, zwei  $\mu_2$ -verbrückenden Iodatomen und zwei terminal gebundenen Chloratomen aufgebaut (Abb. 34).

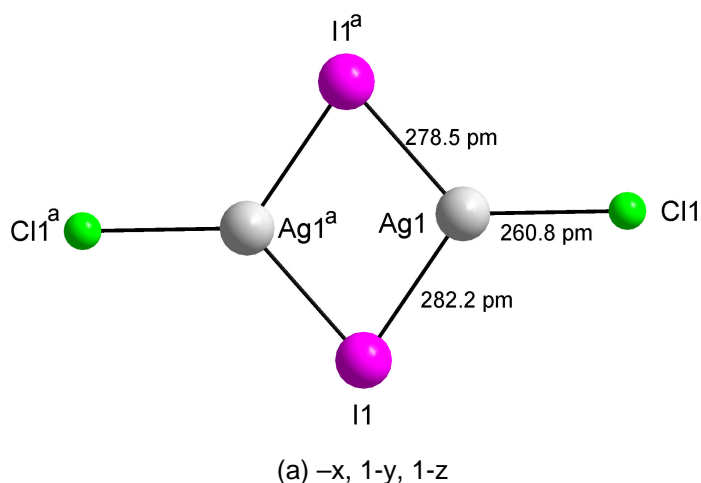


Abb. 34 isoliertes  $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{I}_2]^{2-}$ -Anion in der asymmetrischen Einheit von **22**

Die beiden  $\mu_2$ -verbrückenden Iodatome sind in einem Abstand Ag1-I1 von 278,47(5) pm und Ag1-I1<sup>a</sup> von 282,23(5) pm gebunden und etwa gleich groß wie die Silber-Iod-Abstände der verbrückenden Iodatome in dem reinen Iodoargentat(I)anion  $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$  (Tab.5).<sup>111</sup> Die zwei Silber- und zwei Iodatome des

$[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ -Anionen bilden einen  $\text{Ag}_2\text{I}_2$ -Vierring. Der Abstand des terminal gebundenen Chloratoms beträgt 260,89(17) pm und ist deutlich größer als in dem reinen Chloroargentat(I)anion  $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ .<sup>112</sup> Die Chloratome in Verbindung **22** liegen in der Ebene des  $(\text{AgI})_2$ -Rings. Der Diederwinkel  $\text{Ag1}^{\text{a}}\text{-I1-Ag1-Cl1}$  beträgt 177,93(4)°. Auf diese Weise sind die  $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ -Anionen wie die bereits bekannten dimeren Chloro- bzw. Bromoargentat(I)anionen  $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  und  $[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$  planar.<sup>113</sup> In der Elementarzelle befinden sich vier dimere  $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ -Anionen, die durch acht voluminöse  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}^+$ -Kationen voneinander isoliert werden (Abb. 35).

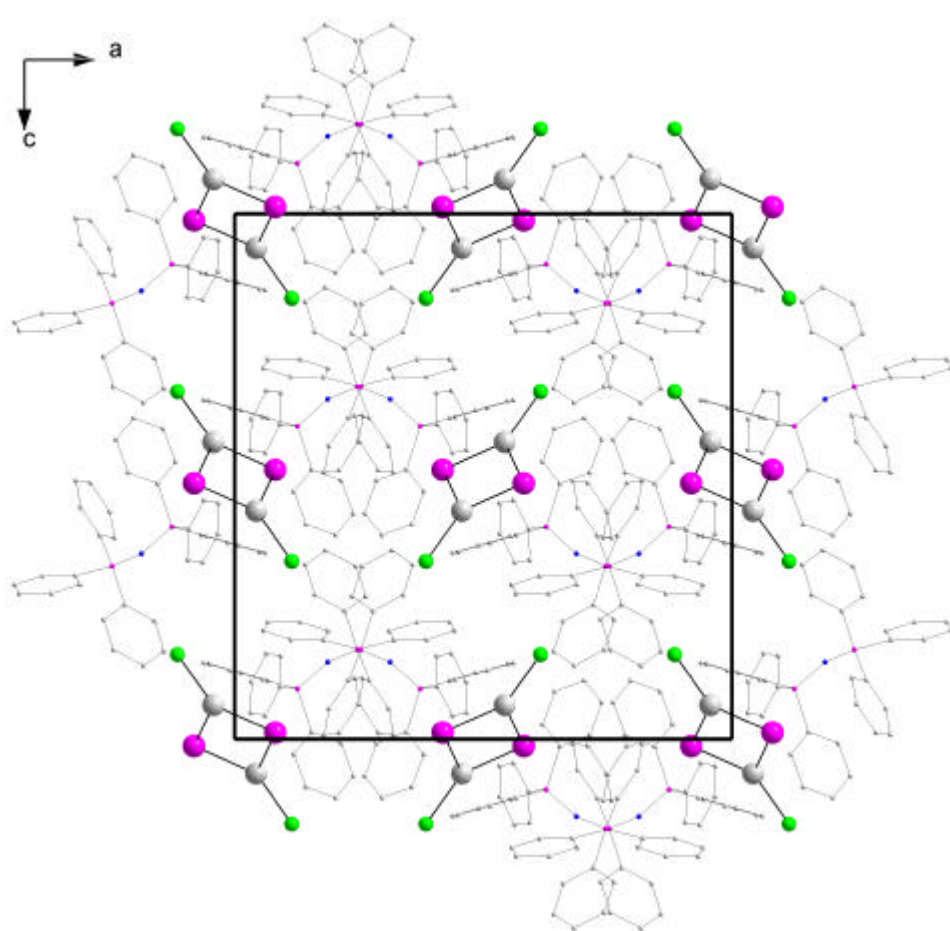


Abb. 35 Projektion der Struktur von Verbindung **22** auf die  $ac$ -Ebene

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele von Verbindungen des  $[\text{M}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Typs bekannt.<sup>20</sup> Die Anionenstruktur des Dimers kann in Verbindungen dieses Typs planar oder an den Halogenatomen gefaltet auftreten. Der Silber-Silber-Abstand variiert in den Halogenoargentaten(I) von 355 pm bis 366 pm (Tab. 5). Die Halogen-Halogen-Abstände im  $(\text{AgX})_2$ -Vierringmotiv liegen zwischen 377 pm

und 431 pm. Der Ag1-Ag1<sup>a</sup>-Abstand in der Verbindung **22** liegt mit 343,8 pm im erwarteten Bereich. Der Abstand I1-I1<sup>a</sup> ist mit 442,9 pm ca. 12 pm größer als in dem [Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion.<sup>111</sup> Der Aufbau eines dimeren Anions mit heteronuklearen Halogenatomen konnte in {[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>N} [Ag(Cl)I]} **22** erstmalig beobachtet werden. Die Besetzung der geringer verknüpften, terminalen Position durch das leichtere Chloratom entspricht den in früheren Untersuchungen gefundenen Zusammenhängen bei heteronuklearen, polymeren Halogeno-d<sup>10</sup>-metallaten.<sup>114</sup> In Tab. 5 sind die Bindungs-abstände [pm] der verglichenen Strukturen zusammengefaßt.<sup>111,112,113</sup>

	M-X <sub>t</sub>	M-X <sub>v</sub>	M-M	X <sub>v</sub> -X <sub>v</sub>
[As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	235,9	244,6 280,9	365,9	378,9
[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	235,8	244,7 279,2	365,7	376,8
[As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ]	248,1	261,4 271,1	354,9	401,3
[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ]	249,1	261,7 275,2	357,8	400,6
[K(crypt-2,2,2)] <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ]	267,2	278,9 280,1	355,7	431,3
{[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P] <sub>2</sub> N} [Ag(Cl)I]	260,9	278,5 282,2	343,8	442,9

X<sub>t</sub>: terminale Halogenatome; X<sub>v</sub>: verbrückende Halogenatome

Tab. 5 Abstände in Verbindungen des [Ag<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anionentyps

#### 4.4 Vergleichende Betrachtung der Silberverbindungen

Analog zu den Kupferverbindungen wurden AgCN bzw. AgSCN mit den im Kap. 2.1 (s. S. 7) aufgeführten Kationhalogeniden und -pseudohalogeniden umgesetzt. Die größte Schwierigkeit bestand auch in diesem Fall in der Kristallisation der entstandenen Produkte.

Gelöstes Silber(I)cyanid liegt vollständig in Form der solvatisierten Ionen  $[\text{Ag}]^+$  und  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  vor.<sup>115</sup> Aufgrund der guten Löslichkeit der Cyano-Komplexe des Silber(I)ions und der geringen Löslichkeit der Silber(I)halogenide läßt sich erklären, warum die Bildung „cyanidfreier“ Anionen wie in den kettenförmigen Verbindungen **11** bis **15** gegenüber „gemischten“ Cyanohalogenoargentaten bevorzugt wird.

- $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^1_\infty [\text{AgBr}_2]\} \mathbf{11}$
- $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^1_\infty [\text{Ag}_2\text{Br}_3]\} \mathbf{12}$
- $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^1_\infty [\text{Ag}_2\text{Cl}_3]\} \mathbf{13}$
- $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^1_\infty [\text{Ag}_3\text{I}_4]\} \mathbf{14}$
- $\{[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]^1_\infty [\text{Ag}_5\text{I}_6]\} \mathbf{15}$

Die Tendenz, eindimensional unendliche Halogenoargentate(I) in Form unterschiedlich verknüpfter Tetraederketten zu bilden, ist unter diesen Reaktionsbedingungen häufiger zu beobachten, als bei den bereits beschriebenen Kupfer(I)verbindungen. Von den zwölf Silber(I)verbindungen, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, besitzen fünf die Struktur des  $[\text{M}_n\text{X}_{n+1}]^-$ -Anionentyps.

Eine besonders interessante Struktur stellt die Verbindung **16** dar. Das aus der Verknüpfung von helicalen Ag-CN-Strängen und stark gefalteten  $[\text{Ag}_8\text{Cl}_4(\text{CN})_4]$ -Ringen aufgebaute Netzwerk bildet eine dreidimensionale Struktur mit zwei unterschiedlich großen Kanälen.

- $\{[\text{Cs}]_5^3_\infty [\text{Ag}_4(\text{CN})_4\text{Cl}]_2 [\text{AgCl}_4]\} \mathbf{16}$

In den zylindrischen Hohlräumen befinden sich sowohl statistisch verteilte  $[\text{Cs}]^+$ -Kationen sowie tetraedrische  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Anionen zusammen mit weiteren  $[\text{Cs}]^+$ -Kationen. Die Bildung eines Halogenoargentat(I)komplexes in Form eines Tetraeders mit 18 Valenzelektronen konnte bisher in der Literatur nicht gefunden werden. Nach der 18-Valenzelektronenregel<sup>116</sup> sollte bei gleichzeitigem Vorliegen



einer  $d^{10}$ -Konfiguration und einer einfachen positiven Ladung des Metallzentrums die Bildung von 14 Valenzelektronenkomplexen mit  $KZ = 2$  begünstigt sein. Dirigierende Einflüsse der umgebenden Matrix scheinen in diesem Fall jedoch von größerer Bedeutung zu sein, so daß dieser ungewöhnliche  $[AgCl_4]^{3-}$ -Komplex mit Edelgaskonfiguration gebildet wird.

Im Vergleich zu den Cu(I)- ist bei den Ag(I)-Verbindungen unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Tendenz, Strukturen mit isolierten Anionen zu bilden, ausgeprägter. Es konnten sechs Silber(I)-verbindungen mit monomeren, dimeren oder oligomeren Anionen synthetisiert werden, wobei die strukturellen Eigenschaften der Kationen (Größe, Form, Polarisierbarkeit) nur bedingt eine Rolle spielen.

- $\{[(C_2H_5)_4N]_6 [Ag_6I_{11}] [I]\}$  **17**
- $\{[(C_2H_5)_4N]_5 [Ag_6Br_{11}]\}$  **18**
- $\{[(C_6H_5)_3P]_2N [Ag(CN)_2] \cdot CH_3CN\}$  **19**
- $\{[Cs]_5 [Ag(CN)_2]_4 [I]\}$  **20**
- $\{[(C_6H_5)_3P]_2N [Ag(SCN)_2]\}$  **21**
- $\{[(C_6H_5)_3P]_2N [Ag(Cl)I]\}$  **22**

Aus der Umsetzung von AgCN mit  $[(C_2H_5)_4N]X$  ( $X = I, Br$ ) wurden Kristalle der Verbindung **17** und **18** mit oligomerer  $[Ag_6X_{11}]^{5-}$ -Anionenstruktur erhalten, die auf dem üblichen Syntheseweg bisher nicht dargestellt werden konnten. Mit dem großen Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Kation werden, wie zu erwarten, diskrete Anionenstrukturen wie in den Verbindungen **21** und **22** mit niedrigem Verknüpfungsgrad gebildet. Die Verbindungen bestehen aus dimeren Silber(I)-anionen, in denen die Ag(I)-Atome trigonal-planar koordiniert sind.

Das Cäsiumion ist in der Reihe der verwendeten Kationen mit einem Ionenradius von ca. 170 pm das kleinste. Mit diesem Kation, wie auch mit Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Kation, wird die Bildung eines monomeren  $[Ag(CN)_2]^-$ -Anions wie in **19** und **20** beobachtet. In den beiden Strukturen sind die Silber(I)-atome annähernd linear von zwei Cyanidgruppen koordiniert. Die  $[Ag(CN)_2]^-$ -Anionen in **19** sind räumlich durch die voluminösen Kationen und Lösungsmittelmoleküle isoliert, während in **20** vier Cs-Atomen eine komplexe Koordinationssphäre um die Stickstoffatome bilden.