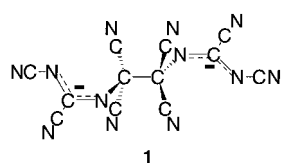


Struktur und Eigenschaften von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$, dem ersten paramagnetischen tetraedrischen Cyanometallatkomplex**

Wayne E. Buschmann, Atta M. Arif und Joel S. Miller*

Cyanid ist ein gut untersuchter Ligand mit starkem Ligandenfeld, mit dem viele homoleptische Cyanometallatkomplexe erhalten wurden.^[1] Da der Ligand klein und die Komplexe häufig sehr stabil sind, handelt es sich in vielen Fällen um koordinativ gesättigte 18-Elektronen-Komplexe. Beispiele sind die oktaedrischen Komplexe $[\text{M}(\text{CN})_6]^{z-}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), die achtfach koordinierten Komplexe $[\text{M}(\text{CN})_8]^{z-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), die diamagnetischen quadratisch-planaren d^8 -Komplexe $[\text{M}(\text{CN})_4]^{z-}$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$) sowie die tetraedrischen d^{10} -Komplexe ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}, \text{Hg}^{\text{II}}$). Die Synthese des quadratisch-planaren Low-spin- d^7 -Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($S = 1/2$)^[1b] ist ein weiterer Beleg für das starke Ligandenfeld von Cyanid, denn derartige d^7 -Komplexe sind selten. Das Interesse an Verbindungen dieser Art ist in neuerer Zeit wieder erwacht, da sowohl bei relativ hohen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur ferro- und ferrimagnetische Ordnungsphänomene nachgewiesen^[2] und Sauerstoff reversibel gebunden wurde.^[3] Vor kurzem stellten wir den d^3 -Komplex $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]$ ($\text{PPN} = [\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]^+$) her ($S = 3/2$).^[4] Hier berichten wir über dessen photochemische Zersetzung zum 13-Elektronen-Komplex $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$, der der erste einer neuen Klasse von magnetischen Cyanometallaten mit tetraedrischer Struktur ist, die koordinativ ungesättigt sind.

Lösungen der gelben $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ionen zersetzen sich bei Lichteinwirkung auf komplexe Weise zu verschiedenen Produkten. Nach einem Zehn-Elektronen-Prozeß entsteht



{(1,1,2,2-Tetracyan-1,2-ethandiy)bis[imino(cyanmethyl)]bis[cyanamid]}²⁻ **1** ($[\text{C}_{12}\text{N}_{12}]^{2-}$)^[5] und $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$.^[6] Die Kristallstruktur von $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1).^[7]

Die Mn-C- und die C-N-Abstände betragen im Mittel 2.159 bzw. 1.133 Å, und die C-Mn-C sowie die Mn-C-N-Winkel weisen mittlere Werte von 104.2 bzw. 177.05° auf. Der mittlere P-N-Abstand im Kation weist den typischen Wert von 1.583 Å auf, und der P-N-P-Winkel beträgt 136.4°. Jedes Anion ist im Kristall von acht Kationen umgeben. Die Mn^{II}-CN-Bindungen sind mit 2.16 Å ungewöhnlich lang, während die C-N-Bindungen nur unwesentlich kürzer als normalerweise sind. Die mittleren Mn-CN-Abstände (in Klammern sind die C-N-Abstände angegeben) in $\text{Na}_4[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,^[8a] $\text{K}_3[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$,^[8b] $\text{Cs}_2\text{Li}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ^[8c] und $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]$ ^[4] betragen 1.95 (1.16), 2.00 (1.14), 1.98 (1.15) bzw.

[*] Prof. J. S. Miller, W. E. Buschmann, A. M. Arif
Department of Chemistry, University of Utah
315 S. 1400 E. RM Dock, Salt Lake City, UT 84112-0850 (USA)
Fax: (+1) 801-581-8433
E-mail: jsmiller@chemistry.utah.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom US-Energieministerium (DE-FG03-93ER45504) und von der ACS-PRF (30722-ACS) gefördert.

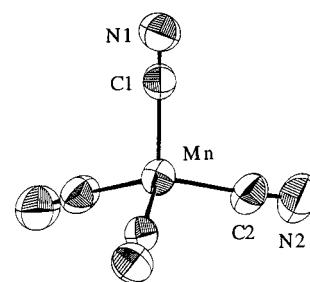


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ions mit den Atombezeichnungen. Die Atome sind als Ellipsoide für eine Wahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn-C1 2.151(6), Mn-C2 2.164(5), C1-N1 1.139(6), C2-N2 1.126(5); C1-Mn-C2 104.1(2), Mn-C1-N1 174.6(5), Mn-C2-N2 179.5(4).

1.97 (1.15) Å. Der tetraedrische Komplex $\text{K}_2[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ hat Zn-CN- und C-N-Bindungen mit den Längen 2.024 bzw. 1.157 Å.^[9] Dies deutet darauf hin, daß die Cyanidionen vorwiegend als σ -Donoren ohne wesentliche π -Rückbindungen gebunden sind. Dies geht auch aus den IR- und den Raman-Spektren hervor. Da die Mn-CN-Bindungen keinen Mehrfachbindungscharakter aufweisen, eignet sich $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ gut dazu, den kovalenten Radius der Mn^{II}-Zentren auf ähnliche Weise abzuschätzen wie die kovalenten Radien in $[\text{M}^0(\text{dien})(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$).^[10] Geht man von einer mittleren Mn-CN-Bindungslänge von 2.16 Å aus und subtrahiert den Radius von Kohlenstoff (0.77 Å),^[11] so erhält man mit 1.39 Å einen Wert, der auch bei $[\text{Mn}^0(\text{dien})(\text{CO})_3]$ -Komplexen erhalten wurde. Er erscheint plausibel, weil der Mn^{II}-CN-Abstand um 0.14 Å größer als der Zn^{II}-CN-Abstand ist. Dies ist in Einklang mit dem abgeschätzten Kovalenzradius von Mn^{II}-Zentren, der um 0.19 Å größer als der Kovalenzradius von Zn^{II}-Zentren ist.^[11]

Die elektronische Struktur ließ sich anhand der magnetischen Eigenschaften bestimmen. Das Ligandenfeld von Cyanid ist wie bei allen anderen Percyano-Übergangsmetallkomplexen stark, was für einen Low-spin-²T₂-Grundzustand ($S = 1/2$) spricht. Aber die gegenüber den O_h-Komplexen wesentlich geringere Kristallfeldaufspaltung bei den T_d-Komplexen deutet auf einen High-spin-⁶A₁-Grundzustand ($S = 5/2$) hin, was sich durch magnetische Messungen bestätigen ließ; dabei trat ein magnetisches Moment von 5.99 μ_B auf, das ausgezeichnet mit dem vorhergesagten Spin-only-Wert von 5.92 μ_B übereinstimmt.

Die Schwingungsspektren von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ enthalten starke $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Banden bei 2205 cm⁻¹ (Nujol, IR) und bei 2209 cm⁻¹ (Feststoff, Raman). Sie wurden nach Vergleich mit den bei $\text{K}_2[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ ^[13] gemachten Zuordnungen dem IR-erlaubten Übergang $\tilde{\nu}_5(F_{1u})$ und den Raman-erlaubten Übergängen $\tilde{\nu}_1(A_{1g})$ und $\tilde{\nu}_5(F_{2g})$ zugeordnet.^[12] Demzufolge sollte die CN-Gruppe ohne Beiträge von d- π^* -Rückbindungen gebunden sein. Schwache Absorptionen bei ca. 298, 266 und 241 cm⁻¹ rühren wahrscheinlich von $\tilde{\nu}_{\text{MC}^-}$ sowie $\tilde{\nu}_{\text{MCN}^-}$ -Schwingungen her (A_{1g} , E_g und F_{2g}); jedoch sind die Zuordnungen nicht ohne zusätzliche Informationen möglich. Sie liegen energetisch um ca. 50 cm⁻¹ tiefer als die drei Banden von $\text{K}_2[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ bei 348 ($\tilde{\nu}_6$), 340 ($\tilde{\nu}_2$) und 216 cm⁻¹ ($\tilde{\nu}_3$).^[12]

Die bei Raumtemperatur an Lösungen mit $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen erhaltenen ESR-Spektren weisen die für High-spin- Mn^{II} -Zentren typischen Signale auf.^[14] Bei Konzentrationen ≤ 1 mM ist die erwartete Sechsen-Linien-Hyperfeinstruktur für ^{55}Mn -Zentren ($I = 5/2$) in Lösung isotrop und bei $g = 2.003(1)$ mit einer mittleren Hyperfeinkopplungskonstante von $|A| = 71 \pm 1$ G zentriert (Abb. 2a).^[15a] Den ESR-Spektren gefro-

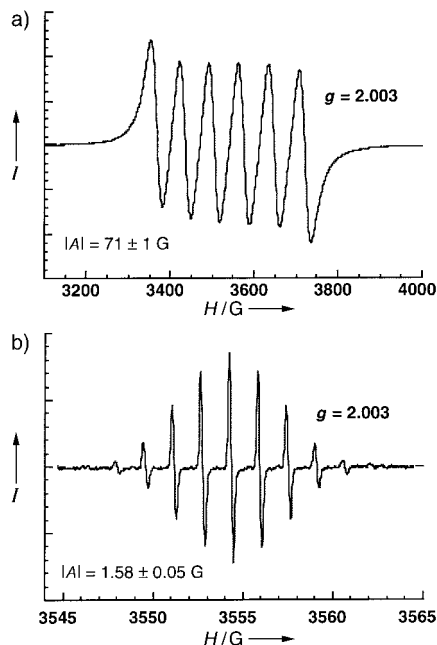


Abb. 2. ESR-Spektrum von $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ bei 300 K, 1.0 mM ($|A| = 71 \pm 1$ G) (a) sowie bei 1.5 mM ($|A| = 1.58 \pm 0.05$ G) (b) in CH_2Cl_2 bei 9.930 GHz. Das Signal kann einem Cyanocarbonradikal zugeordnet werden.

rener Lösungen ($T = 78$ K) können Hinweise auf einzelne Gitterplätze entnommen werden, d.h., sie verändern sich beim Einfrieren und weisen ein rhombisches Linienprofil auf. Der g -Wert steigt leicht auf 2.012(1) an.^[15b] Die Temperaturabhängigkeit des Linienprofils wurde bereits bei Methanol-lösungen von $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$ festgestellt.^[14c]

War die Konzentration größer als ca. 1 mM, verringerte sich die Intensität des Sechsen-Linien-Signalmusters, während ein sehr schmales und scharfes Elf-Linien-Signal bei $g = 2.003(1)$ stärker wurde. Das Verhältnis der relativen integrierten Signalflächen war 0.026:0.063:0.23:0.51:0.83:1.00:0.83:0.51:0.23:0.063:0.026 (Abb. 2b). Die abnehmende Signalintensität deutet auf Wechselwirkungen der Mn^{II} -Zentren mit nächsten Nachbarn hin, die zu einem im ESR-Spektrum nicht detektierbaren System mit ganzzahligem Spin führen. Oberhalb einer Konzentration von 1.5 mM blieb dieses neue Signal scharf und nahm an Intensität zu, während das ursprüngliche breiter wurde und in der Grundlinie unterging. Das Signal ist 16.0 G breit, und die mittlere Hyperfeinkopplungskonstante $|A|$ beträgt 1.58 ± 0.05 G; die zwischen den Einzelsignalen gemessenen Linienbreiten sind innerhalb der experimentellen Auflösung gleich. Ein Elf-Linien-Muster ist charakteristisch für ungepaarte Elektronen, die zwischen zwei Mn^{II} -Zentren delokalisiert sind. Jedoch ist die Hyperfeinaufspaltung zu klein für diese Interpretation, und die $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Schwingung

verändert sich in Lösung sogar bei ca. 10 mM nicht. Die Hyperfeinaufspaltung weist auf eine Kopplung ungepaarter Elektronen zwischen $^{55}\text{Mn}^{\text{II}}$ - und ^{14}N -Zentren hin.^[16] Weil aber keine Mn^{II} -Hyperfeinaufspaltung auftritt, ist die Identität dieser Spezies unbekannt. Höchstwahrscheinlich handelt es sich um ein Cyanocarbonradikal.

In Lösung gibt es zwischen den $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen signifikante Wechselwirkungen, wie aus der Konzentrationsabhängigkeit des ESR-Spektrums hervorgeht. Bei ESR-Spektren wässriger Lösungen, die Mn^{II} -Ionen enthalten, treten unterhalb von 10 mM keine Linienverbreiterungen auf, vermutlich wegen einer gesättigten Koordinationssphäre, die intermolekulare Wechselwirkungen verhindert. Dagegen gibt es auch bei 3.2 M noch ein einzelnes breites Signal.^[14c] Wegen der geringen Koordinationsneigung des Lösungsmittels und wegen der Fähigkeit von Cyanid, Metallionen über das C- und das N-Atom zu binden, verformt sich das $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ion vermutlich, wenn es mit einem anderen $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ion wechselwirkt. Daher könnten sich die Cyanidliganden weg-drehen, so daß nichtlineare Mn-CN-Bindungen entstehen, die die Stickstoff-Hyperfeinkopplung ermöglichen.

Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ ist für Mn^{II} -Ionen atypisch^[17] und folgt auch nicht dem Lambert-Beer-Gesetz, denn es verändert sich signifikant mit der Konzentration. Das verhindert die Zuordnung der Paritäts- und Spin-verbotenen d-d-Übergänge. Dieses Verhalten weist auch auf die intermolekularen Wechselwirkungen in Lösung hin, die aus den ESR-Spektren abgeleitet wurden.

Eingegangen am 25. August 1997 [Z10852]

Stichwörter: ESR-Spektroskopie • Magnetismus • Mangan

- [1] a) A. G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, New York, **1976**; b) S. J. Carter, B. M. Foxman, L. S. Stuhl, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2888; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4265; c) K. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1996**, 45, 283.
- [2] a) V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9213; b) T. Mallah, S. Ferlay, C. Auberger, C. Helary, F. L'Hermite, F. Ouahes, J. Vaissermann, M. Verdaguer, P. Veillet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 273, 141; c) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701; d) W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, 268, 397; e) W. R. Entley, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5165; f) W. R. Entley, C. R. Treadway, G. S. Girolami, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 273, 153.
- [3] D. Ramprasad, P. Pez, B. H. Toby, T. J. Markley, R. M. Pearlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10 694.
- [4] W. E. Buschmann, C. Vazquez, R. S. McLean, M. D. Ward, N. J. Jones, J. S. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 409.
- [5] W. E. Buschmann, A. M. Arif, J. S. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2343.
- [6] Eine wasserfreie sauerstofffreie Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ (1.546 g, 0.847 mmol) in 10 mL einer 1:1-Mischung aus MeCN und CH_2Cl_2 wurde dem Sonnenlicht ausgesetzt, bis die anfangs gelbe Lösung dunkelrot war. Sie wurde dann mit Et_2O überschichtet, so daß burgunderrote Prismen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{CN})_4]$ auskristallisierten. Die Ausbeute betrug 314 mg (30 %). IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2205 \pm 1$ cm^{-1} ; Raman: $\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2209 \pm 1$ cm^{-1} ; $T = 206^\circ\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{MnN}_6\text{P}_4$: C 73.84, H 4.82, N 6.80; gef. C 73.62, H 4.97, N 6.75. Die Thermolyse von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ lieferte auch $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{CN})_4]$. Ferner wurde $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ hergestellt, das nahezu die gleichen spektroskopischen Eigenschaften hat.

- [7] Kristallstrukturanalyse von $C_{76}H_{60}MnN_6P_4$, $M_r = 1236.20$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 23.001(6)$, $b = 12.810(3)$, $c = 23.820(8)$ Å, $\beta = 111.59(2)^\circ$, $V = 6525.94$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.258$ g cm⁻³, $\lambda = 0.71073$ Å, Kristallabmessungen $0.48 \times 0.47 \times 0.38$ mm³, $T = 20^\circ\text{C}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $R_w(F)$ [$R(F)$] = 0.0500 [0.0425], für 3011 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Die Daten wurden mit einem CAD4-Diffraktometer aufgenommen, und die Kristallstruktur wurde mit der MOLEN-Software von Enraf Nonius berechnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179178“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 2335; b) A. Tullberg, N.-G. Vannerberg, *ibid.* **1974**, 28, 551; c) B. I. Swanson, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 283.
- [9] a) R. G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 774; b) A. Sequeira, R. Chidambaram, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 910.
- [10] F. A. Cotton, D. C. Richardson, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1851.
- [11] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Harper Collins, New York, **1993**, S. 292.
- [12] Wegen eines Untergrunds mit hoher Emission ist es beim $[PPN]_2[Mn^{II}(CN)_4]$ schwierig, gut aufgelöste Raman-Spektren bei Absorptionen mit geringer Intensität zu erhalten, sogar mit einer 764.925-nm-Anregungslinie (Ti-Saphir).
- [13] L. H. Jones, B. I. Swanson, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 5401.
- [14] a) I. S. Chan, B. M. Fung, H. Lütje, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2121; b) B. B. Garrett, L. O. Morgan, *ibid.* **1966**, 44, 890; c) C. C. Hinkley, L. O. Morgan, *ibid.* **1966**, 44, 898; d) A. W. Nolle, L. O. Morgan, *ibid.* **1962**, 36, 378; e) L. Burlamacchi, E. Tiezzi, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, 4, 173.
- [15] a) Diese Resonanz ist ca. 384 G breit, und die zwischen den Einzelsignalen gemessenen Linienbreiten verändern sich bei größer werdenden Feldern folgendermaßen: 69, 70, 71, 72, 73 ± 1 G. b) Diese Resonanz ist etwa 414 G breit, und die mittlere Hyperfeinkopplungskonstante $|A|$ beträgt 71 ± 1 G. Die zwischen den Einzelsignalen gemessenen Linienbreiten verändern sich bei größer werdenden Feldern folgendermaßen: 56, 68, 73, 78, 80 ± 1 G.
- [16] a) J. R. Shock, M. T. Rogers, *J. Mag. Res.* **1975**, 18, 157; b) H. A. Kuska, M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3034; c) K. D. J. Root, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2366; d) M. B. D. Bloom, J. B. Raynor, M. C. R. Symons, *ibid.* **1972**, 3843.
- [17] B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New York, **1966**, Kap. 9.

Mn^{II}[Mn^{II}(CN)₄] – ein magnetischer dreidimensional durchdrungener Feststoff mit diamantartiger Struktur**

Jamie L. Manson, Wayne E. Buschmann und Joel S. Miller*

Die Synthese des ersten paramagnetischen Tetracyanometallats^[1] mit tetraedrisch umgebenen Metallzentren hat die Herstellung neuer magnetischer 3D-Feststoffe mit Netzwerkstrukturen ermöglicht, denn $[Mn^{II}(CN)_4]^{2-}$ ist als Synthesebaustein zur Herstellung von Strukturen verwendbar, in denen die einzelnen Baueinheiten vierfach koordiniert sind und die der diamantartigen durchdrungenen Struktur von $Zn(CN)_2$ ähneln.^[2] Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften dieser neuen Stoffklasse wird den direkten Vergleich mit den sechsfach koordinierten, magnetisch geordneten Verbindungen der Stoffklasse Preußisch Blau ermöglichen.^[3]

Beim Umsetzen von $[PPN]_2[Mn^{II}(CN)_4]$ ($PPN = [Ph_3P=N=PPh_3]^+$) mit $[Mn^{II}(NCMe)_6][B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4]$ in äquimolaren Mengen fällt unmittelbar ein Feststoff der Zusammensetzung $Mn(CN)_2$ aus, dem wir die Formel $Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_4]$ zuordneten. Im IR-Spektrum dieses roten Feststoffs ist bei 2170 cm^{-1} eine $\tilde{\nu}_{CN}$ -Bande enthalten, die verglichen mit der $\tilde{\nu}_{CN}$ -Bande von $[Mn^{II}(CN)_4]^{2-}$ um 32 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben ist. Dies deutet auf eine wegen der Koordination des N-Zentrums an ein High-spin-Mn^{II}-Zentrum verlängerte C-N-Bindung hin. Der Indizierung der Bragg-Reflexe des Röntgenpulverdiagramms zufolge kristallisiert die Verbindung in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3m$ mit $a = 6.1229(5)$ Å (Abb. 1).^[4] Dementsprechend sollte eine diamantartige durchdrungene Struktur wie im Sphalerit

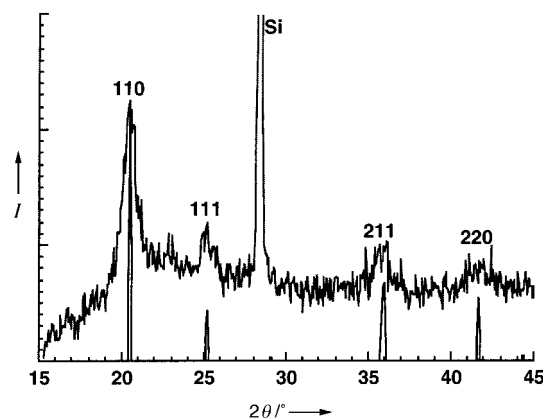


Abb. 1. Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Röntgenpulverdiagramm von $Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_4]$. Das berechnete Beugungsmuster wurde unter Verwendung der im Text beschriebenen Modellstruktur erhalten. Als interner Standard wurde Silicium verwendet. I = Intensität.

[*] Prof. J. S. Miller, J. L. Manson, W. E. Buschmann
Department of Chemistry, University of Utah
315 S. 1400 E. RM Dock, Salt Lake City, UT 84112-0850 (USA)
Fax: (+1) 801-581-8433
E-Mail: jsmiller@chemistry.utah.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom US-Energieministerium (DE-FG03-93ER45504) und von der ACS-PRF (30722-AC5) gefördert. Die Autoren danken Prof. E. Coronado (Universität Valencia), Prof. A. J. Epstein, Dr. C. M. Wynn und M. Girtu (Ohio State University) für hilfreiche Anmerkungen und Hinweise.