

Argentate(I)

Von AgCN-Ketten zur Fünffachhelix und zur fischernetzartigen Gerüststruktur**

Victoria Urban, Thorsten Pretsch und Hans Hartl*

Auch in einer Zeit, in der Chemiker immer tiefer in die Synthese-Trickkiste greifen müssen, um neuartige Materialien herzustellen, gelingt es bisweilen noch, durch sehr einfache Reaktionen Verbindungen mit überraschender Zusammensetzung und außergewöhnlichen Eigenschaften zu erhalten. Ein bemerkenswertes Beispiel dafür ist die hier vorgestellte Umsetzung der Caesiumhalogenide CsCl, CsBr und CsI mit Silbercyanid in Acetonitril, die bei analogen Reaktions- und Konzentrationsverhältnissen zu unterschiedlich vernetzten Cyanoargentaten(I) führt. Ausgangspunkt für diese Untersuchungen waren Versuche, durch Zusatz geeigneter Reaktanten die linearen Ketten $[\text{AgCN}]_\infty$ und $[\text{CuCN}]_\infty$ in Silber- bzw. Kupfercyanid^[1,2] unter Koordinationsaufweitung am Metall herauszulösen^[3] oder durch Vernetzung in polymere Koordinationsverbindungen mit zeolithartigen Gerüststrukturen umzuwandeln.^[4,5] Mikroporöse Feststoffe, bei denen die Starrheit und Stabilität von Netzwerken den form- und größenselektiven Einschluss von Molekülen oder Ionen zulässt, haben große Bedeutung als Wirtsgitter, Ionenaustauscher und Katalysatoren erlangt. Die Suche nach weiteren Koordinationspolymeren ist daher von großem Interesse.

Die Umsetzung von AgCN mit CsCl in Acetonitril liefert farblose, stäbchenförmige Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Cs}]_5[\text{Ag}_4(\text{CN})_4\text{Cl}]_2[\text{AgCl}_4]$ (**1**). Die Kristallstruktur dieser Verbindung (Abbildung 1)^[6] kann in drei ungewöhnliche Strukturanteile zerlegt werden:

- ein anionisches Wirtsgitter $[\text{Ag}_4(\text{CN})_4\text{Cl}]^-$ mit zwei zueinander parallelen Typen von röhrenförmigen Hohlräumen unterschiedlichen Durchmessers,
- kationische Säulen $[\text{Cs}_4\text{AgCl}_4]^+$ in den breiteren und
- Ketten von Caesiumionen in den engeren Röhren.

Im Anionengerüst sind fünf $[\text{AgCN}]_\infty$ -Stränge („Kar-dee“) unter Bildung eines röhrenförmigen Hohlraums zu einem Tau mit der Eigensymmetrie 4_1 verdreht (Abbildungen 2a und b). Als „Seele“ des Taus kann man die Caesiumionen betrachten, die diese Röhren mit einem Durchmesser von $d \approx 8.5 \text{ \AA}$ (bezogen auf die Ag^{I} -Mittelpunkte) fehlgeordnet füllen. Die vollständige Windung eines Strangs um die Caesium-Kette benötigt vier Translationsvektoren c und acht AgCN-Einheiten (Abbildung 2c). Die auf den ersten Blick sehr ungewöhnliche spiralförmige Verdrehung von fünf Ein-

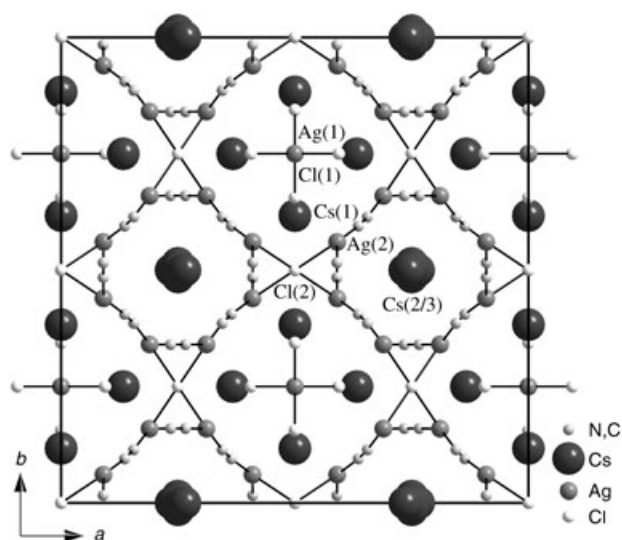


Abbildung 1. Projektion der Kristallstruktur von **1** auf die Ebene ab (ausgewählte Bindungslängen: Ag–C/N 2.113(6) und 2.120(7) Å, C≡N 1.154(14) Å).

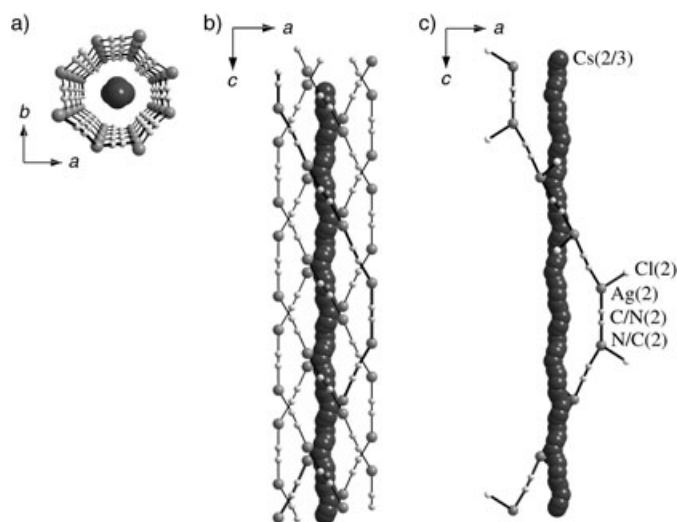


Abbildung 2. Kristallstruktur von **1**: a) AgCN-Fünffachhelix mit Caesiumionen, Blickrichtung [001], b) AgCN-Fünffachhelix mit eingelagerten Caesiumionen, Blickrichtung [010], c) einzelne AgCN-Kette, die sich um fehlgeordnete Caesiumionen windet, Blickrichtung [010].

zelsträngen zu einer Fünffachhelix mit vierzähliger Schraubenachse kommt dadurch zustande, dass benachbarte Stränge in Richtung der c -Achse translatorisch identisch übereinander liegen.

Die Stränge wiederum sind durch μ_4 -vernetzende Chloratome dreidimensional verknüpft. Dadurch erhöht sich die Ag(2)-Koordinationszahl von 2 auf 3 mit Bindungswinkeln von $151.4(3)^\circ$ (N/C–Ag–N/C) und $98.9(2)^\circ$ (N/C–Ag–Cl) sowie Ag–Cl-Bindungslängen von 2.763(1) Å zum planar von vier Ag^{I} koordinierten Chloridion Cl(2). Dabei bilden sich weitere, zylinderförmige Hohlraumkanäle (Durchmesser ca. 9.9 \AA bezogen auf die Ag^{I} -Mittelpunkte) um Säulen $[\text{Cs}_4\text{AgCl}_4]^+$ aus dicht gepackten Caesiumionen und Tetrachloroargentat(I)-Ionen $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ (Abbildung 1). Verbindungen mit

[*] V. Urban, T. Pretsch, H. Hartl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8385-43310
E-mail: hartl@chemie.fu-berlin.de

[**] Wir danken Irene Brüdgam für die Durchführung der Diffraktometer-Messungen.

$[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Ionen waren bisher nicht isoliert worden. Vielmehr entstanden immer zur Vermeidung der hohen, negativen Ladung oligomere oder polymere Verbindungen mit einem Verhältnis $\text{Ag}:\text{Cl} \leq 3$. In dem zeolithartigen Cyanoargentat(i)-Wirtsgitter sind die $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Ionen dadurch stabilisiert, dass sie zusammen mit den Caesiumionen eine heterocubanartige Anordnung Cs_4Cl_4 mit Ag^+ im Zentrum bilden (Abbildung 3).



Abbildung 3. Kationensäule $[\text{Cs}_4\text{AgCl}_4]^+$ in **1**.

Die $[\text{Cs}_4\text{AgCl}_4]^+$ -Einheiten sind um 90° gegeneinander gedreht und so übereinander gestapelt, dass zwischen ihnen unbesetzte Cs_4Cl_4 -Heterocubanane entstehen. Man kann die Anordnung $[\text{Cs}_4\text{AgCl}_4]^+$ als säulenförmigen Ausschnitt der NaCl-Struktur beschreiben, bei der jede zweite Position in den Zentren der Würfel Cs_4Cl_4 mit Ag^+ besetzt ist. Die Ag-Cl-Bindungslängen im tetraedrischen Anion $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ betragen $2.558(2) \text{ \AA}$; die Cl-Ag(1)-Cl-Bindungswinkel liegen zwischen $108.8(1)^\circ$ und $110.9(2)^\circ$. Die kürzesten Kontaktabstände der Chloratome des $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ -Anions zum Ag(2) der Röhrenwand sind $2.948(2) \text{ \AA}$. Dieser

Abstand ist deutlich größer als die entsprechenden Abstände in $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ oder $\text{Rb}_2[\text{AgCl}_3]$ ($2.587\text{--}2.602 \text{ \AA}$ [7]).

Bei der Reaktion von AgCN mit CsBr entsteht mit $[\text{Cs}]_{6\infty}[\text{Ag}_{11}(\text{CN})_{16}][\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) [6] eine Verbindung, bei der Caesiumionen, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen und Acetonitril-Moleküle in ein zweidimensionales Cyanoargentat(i)-Netzwerk $[\text{Ag}_{11}(\text{CN})_{16}]^{5-}$ eingelagert sind. Auch hier bauen gewellte $[\text{AgCN}]$ -Stränge das polymere Gerüst auf. Sie sind fischernetzartig zu Schichten mit großen $(\text{AgCN})_{16}$ -Maschen verknüpft, in denen die Ag^+ -Atome abwechselnd leicht verzerrt linear und tetraedrisch durch zwei bzw. vier Cyanoliganden koordiniert sind. Die Hälfte der vierfach koordinierten Ag^+ -Atome ist an der spiroförmigen Vernetzung der $[\text{AgCN}]$ -Ketten beteiligt, die andere Hälfte bindet endständige $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Einheiten, die fadenförmig aus dem Netz herausragen (Abbildung 4). Die stark verdrehten 48-atomigen Maschen sind so groß, dass sich drei der Netze ohne Querverbindung gegenseitig durchdringen (Abbildung 5a) und Schichtpakete bilden, deren Oberflächen von den endständigen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Gruppen bedeckt sind (Abbildung 5b). Die anionischen Schichtpakete werden durch einen Teil der Caesiumionen zusammengehalten, die restlichen Cs^+ -Ionen, die isolierten $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen und die fehlgeordneten Acetonitril-Moleküle füllen die Hohlräume des Cyanoargentat(i)-Gerüsts.

Die Umsetzung von CsI mit AgCN lieferte kein polymeres Cyanoargentat(i)-Gerüst, sondern es entstand das kubisch kristallisierende Doppelsalz $\text{Cs}_5[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\text{I}$ (**3**) [6] mit Cs^+ , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ - und I^- -Ionen (Abbildung 6). Der Aufbau der auf den ersten Blick regellos zusammengefügt wirkenden Kristallstruktur mit je einem kristallographisch unabhängigen Ag^+ - und I^- - sowie je zwei Cs^+ - und CN^- -Ionen kann durch Aufteilung in Koordinationspolyeder um eines der beiden Caesiumionen ($\text{Cs}(2)$) und um das Iodidion beschrieben

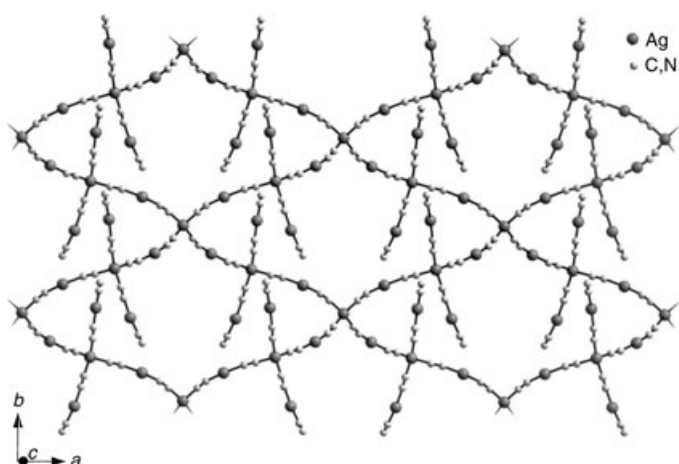


Abbildung 4. Fischernetzmuster aus $(\text{AgCN})_{16}$ -Maschen mit terminal gebundenen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Einheiten als Teilstruktur von **2**.

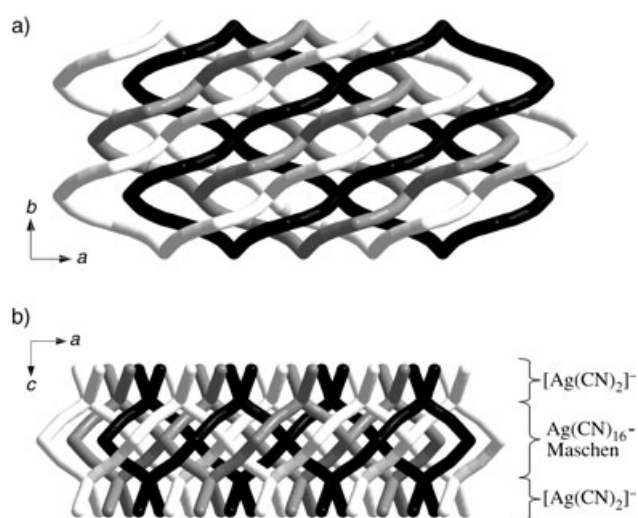


Abbildung 5. Drahtmodell-Darstellung dreier einander durchdringender Cyanoargentat(i)-Netzwerke in **2**: a) Blickrichtung $[001]$, ohne $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Einheiten, b) Blickrichtung $[010]$, mit $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Einheiten.

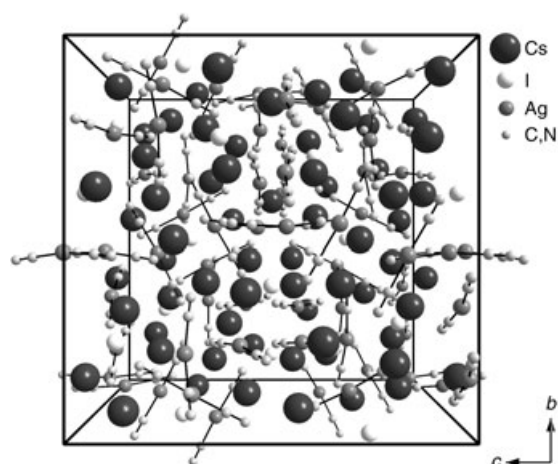


Abbildung 6. Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von **3** in Blickrichtung $[100]$ (Bindungslängen in $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$: Ag-C $2.085(4)$ und $2.096(4) \text{ \AA}$, C≡N $1.104(5)$ und $1.118(5) \text{ \AA}$).

werden. Beide Ionen besetzen Lagen der Symmetrie $\bar{4} = S_4$. Das Iodidion ist quadratisch-planar von vier Caesiumionen im Abstand 3.849(1) Å und verzerrt tetraedisch von vier Silberatomen der $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen im Abstand 3.679(1) Å umgeben (Abbildungen 7a und c). Diese ungewöhnliche

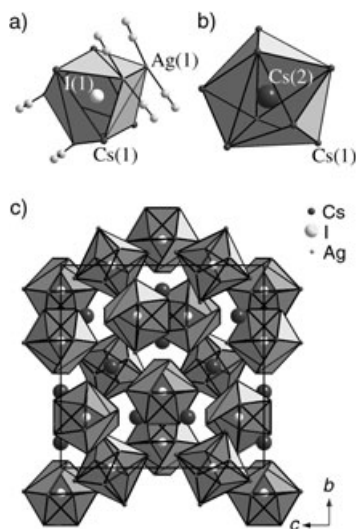


Abbildung 7. Koordinationspolyeder um I^- und $\text{Cs}(2)$ in **3**: a) Umgehung der Iodidionen, b) Caesium-Dreiecksdodekaeder um $\text{Cs}(2)$, c) Packung der $[\text{I}\{[(\text{Ag}(\text{CN})_2)_4\text{Cs}_4]\}^-]$ -Ionen um $\text{Cs}(2)$.

Anordnung der Cs- bzw. Ag-Atome ähnelt der Anordnung der Stickstoff- und Schwefelatome in S_4N_4 .^[8] Die $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen sind vom Iodid abgewandt leicht gewinkelt ($\text{C-Ag-C} = 170.0(2)^\circ$). Die Polyeder $[\text{I}\{[(\text{Ag}(\text{CN})_2)_4\text{Cs}_4]\}^-]$ wiederum sind so um das noch unberücksichtigte Caesiumion ($\text{Cs}(1)$) gruppiert, dass dieses dreiecksdodekaedrisch von acht Cs-Atomen im Abstand von 4.670(1) und 4.721(1) Å (Van-der-Waals-Radius von Cs: 2.44 Å^[9]) kontaktiert wird (Abbildung 7b).

Poröse Festkörper werden in der Regel mithilfe organischer Template erzeugt. Doch auch die größeren Alkalimetallionen oder salzartige Ionen-Agglomerate können zur Bildung hybridartiger Netzwerke aus kovalenten und ionischen Teilgittern beitragen.^[10,11] Durch die Umsetzung von Silbercyanid mit CsCl, CsBr oder CsI in äquimolaren Mengen in Acetonitril konnte ein zeolithartiges Gerüst aus vernetzten, seilartig gedrehten Fünffachhelices (**1**), ein in der Art eines Fischernetzes verknotetes Schichtpolymer (**2**) bzw. ganz einfach ein Doppelsalz (**3**) erhalten werden. Die Ausbeuten an **1**, das auch aus Aceton isoliert werden konnte, waren bei einem deutlichen Überschuss an AgCN höher.

Für den Einfluss des eingesetzten Halogenids auf die Produktbildung sind folgende Erklärungen denkbar: Bei der Umsetzung von AgCN mit CsCl könnte die aus Ionen aufgebaute Teilstruktur $[\text{Cs}_4\text{AgCl}_4]^+$ durch einen „Salztemplat“-Effekt^[11] die Entstehung des kovalent aufgebauten Chloro(cyano)argentat(i)-Netzwerks $[\text{Ag}_4(\text{CN})_4\text{Cl}]^-$ bewirken. Derartige Templat-Effekte unter Einschluss von salzartigen Teilgittern in kovalent aufgebauten Netzwerken waren bisher nur in Salzschnmelzen beobachtet worden.^[10] In nicht-wässrigen Lösungsmitteln mittlerer Polarität sollte die Ten-

denz zur Bildung salzartiger Ionen-Cluster von CsCl über CsBr zu CsI abnehmen, was durch die Bildung von **1**, **2** bzw. **3** belegt wird. Zusätzlich ist die Vernetzung der Cyanoargentat(i)-Teilgitter durch Ag-Br-Ag- oder Ag-I-Ag-Brücken gegenüber der Bildung von Bromo- bzw. Iodoargentaten(i), die als Nebenprodukte anfallen, benachteiligt.

Experimentelles

1: 1.5 g (11.2 mmol) AgCN und 0.66 g (3.9 mmol) CsCl wurden 21 h in Acetonitril (200 mL) unter Rückfluss und Rühren erhitzt. Um ungelöste Rückstände abzutrennen, wurde die langsam auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung filtriert. Innerhalb von zwei Wochen bei 4 °C bildeten sich 0.5 g farblose, stäbchenförmige Kristalle von **1**, die außerhalb der Mutterlauge mäßig stabil sind. Zersetzungsbereich: 161–163 °C. C,N,Cl-Analyse für $\text{C}_8\text{N}_8\text{Ag}_5\text{Cl}_6\text{Cs}_5$: ber.: C 4.67, N 5.45, Cl 10.34; gef.: C 5.37, N 5.92, Cl 9.40. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2922$ (m), 2853 (m), 2362 (w), 2336 (w), 2263 (w), 2137 (s), 1595 (w), 1510 (w), 1384 (m), 1266 (w), 1040 (m), 908 (w), 668 (w), 553 (m), 538 (m), 474 (m), 426 (m), 307 (w), 286 (w), 262 (w), 232 (w), 206 (m), 198 (m), 154 (m), 147 (m), 115 (s), 74 cm^{-1} (m).

2: 0.2 g (1.5 mmol) AgCN und 0.32 g (1.5 mmol) CsBr wurden 24 h in Acetonitril (40 mL) unter Rückfluss und Rühren erhitzt. Die auf 10 mL eingeeingte Lösung wurde nach dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Innerhalb von zwei Wochen bei 4 °C bildeten sich ca. 0.01 g luftstabile, farblose, sechseckige Kristalle von **2**. Zersetzungsbereich: 192–194 °C. C,N-Analyse für $\text{C}_{18}\text{N}_{18}\text{Ag}_{12}\text{Cs}_6$: ber.: C 8.44, N 9.85; gef.: C 8.18, N 9.45. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2921$ (m), 2852 (m), 2362 (w), 2336 (w), 2139 (s), 2120 (s), 1703 (w), 1650 (w), 1462 (w), 1384 (m), 1246 (w), 1164 (w), 1025 (w), 668 (w), 583 (w), 551 (m), 471 (s), 433 (m), 391 (s), 291 (m), 265 (m), 244 (m), 124 cm^{-1} (vs).

3: 1.5 g (11.2 mmol) AgCN und 2.9 g (11.2 mmol) CsI wurden 24 h in Acetonitril (200 mL) unter Rückfluss und Rühren erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde filtriert. Innerhalb von 24 h bei 4 °C bildeten sich 0.2 g farblose, würfelförmige Kristalle von **3**. Zersetzungsbereich: 296–298 °C. C,N-Analyse für $\text{C}_8\text{N}_8\text{Ag}_4\text{Cs}_3\text{I}$: ber.: C 6.71, N 7.83; gef.: C 6.76, N 7.96. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2923$ (w), 2853 (w), 2362 (w), 2127 (s), 1626 (w), 1384 (w), 1032 (w), 668 (w), 569 (w), 551 (w), 473 (m), 379 (s), 306 (w), 297 (m), 279 (m), 243 (w), 206 (w), 121 (vs), 75 cm^{-1} (m).

Eingegangen am 2. Dezember 2004

Online veröffentlicht am 13. April 2005

Stichwörter: Cyanide · Gerüststrukturen · Koordinationschemie · Silber · Tetrachloroargentat(i)

- [1] G. A. Bowmaker, B. J. Kennedy, J. C. Reid, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3968–3974.
- [2] S. J. Hibble, S. G. Eversfield, A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 638–640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 628–630.
- [3] G. A. Bowmaker, H. Hartl, V. Urban, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4548–4554.
- [4] T. Pretsch, I. Brüdgam, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 942–944.
- [5] T. Pretsch, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1581–1588.
- [6] Kristallstrukturdaten: Die Daten von **1–3** wurden bei 173 K mit einem Bruker-SMART-CCD-Flächendetektorsystem gesammelt; MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), empirische Absorptionskorrektur (SADABS), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung (alle Nichtwasserstoffatome anisotrop) nach dem Volle-Matrix-LSQ-Verfahren gegen F^2 (SHELX-97). Die Zu-

ordnung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome in den 1,2- μ_2 -verbrückenden Cyanoliganden war nicht möglich; die entsprechenden Positionen wurden jeweils zur Hälfte mit C und N besetzt. Die terminalen Cyanoliganden sind über das Kohlenstoffatom an Silber gebunden. Die Abbildungen wurden mit dem Programm Diamond erstellt. **1**: $M = 2056.24 \text{ g mol}^{-1}$, tetragonal, $I4_1/amd$ (Nr. 141), $a = 22.418(2)$, $c = 7.182(1) \text{ \AA}$, $V = 3612.4(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 3.781 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu = 10.193 \text{ mm}^{-1}$, Zahl der gemessenen Reflexe 17222, Zahl der unabhängigen Reflexe 1102 [$R_{\text{int}} = 0.0676$], R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0318$, $wR2 = 0.0745$, R -Indices (alle Daten): $R1 = 0.0498$, $wR2 = 0.0803$. **2**: $M = 2642.33 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, $Fddd$ (Nr. 70), $a = 9.581(5)$, $b = 15.608(5)$, $c = 66.050(20) \text{ \AA}$, $V = 9877(7) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 3.546 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 8$, $\mu = 9.043 \text{ mm}^{-1}$, Zahl der gemessenen Reflexe 20965, Zahl der unabhängigen Reflexe 2864 [$R_{\text{int}} = 0.0728$], R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0636$, $wR2 = 0.1890$, R -Indices (alle Daten): $R1 = 0.0977$, $wR2 = 0.2098$. **3**: $M = 1431.07 \text{ g mol}^{-1}$, kubisch, $I\bar{4}3d$ (Nr. 220), $a = 20.059(1) \text{ \AA}$, $V = 8071.4(6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 3.533 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 12$, $\mu = 10.692 \text{ mm}^{-1}$, Zahl der gemessenen Reflexe 47513, Zahl der unabhängigen Reflexe 2064 [$R_{\text{int}} = 0.0217$], Flack-Parameter: 0.01(2), R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0144$, $wR2 = 0.0343$, R -Indices (alle Daten): $R1 = 0.0150$, $wR2 = 0.0345$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-414601 (**1**) und CSD-414602 (**3**) angefordert werden. CCDC-257094 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu **2**. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [7] C. Hasselgren, S. Jagner, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, 55, 1208–1210.
- [8] B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 891–897.
- [9] A. Shih, *Phys. Rev.* **1974**, 9, 1507–1514.
- [10] Q. Huang, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 655–657.
- [11] Q. Huang, S.-J. Hwu, X. Mo, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1754–1756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1690–1693.