

- SHELXT. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971.
- [9]  $\mu_3$ -Hydroxoliganden sind zwar ungewöhnlich, wurden aber auch früher schon für Aluminiumverbindungen beschrieben: A. W. Applett, A. C. Warren, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 167.
- [10] C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957.
- [11] C. C. Landry, N. Pappé, M. R. Mason, A. W. Applett, A. N. Tyler, A. N. MacInnes, A. R. Barron, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 33.
- [12] Siehe beispielsweise S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429, zit. Lit.
- [13] J. Salta, Q. Chen, Y. Chang, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 757, zit. Lit.

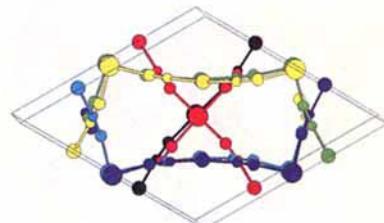
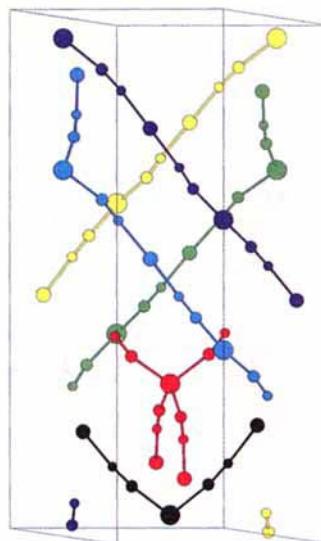


Abb. 1. Die hexagonale Elementarzelle der Struktur von  $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$  im Kristall, betrachtet senkrecht zur  $c$ -Achse, die hier vertikal verläuft (linkes Bild) und aus einem Blickwinkel, der gegenüber der  $c$ -Achse leicht verkippt ist (rechtes Bild). Die Kreise repräsentieren mit abnehmender Größe Zn, Au, N und C. Die Fragmente von sechs unabhängigen, unendlichen Netzwerken werden durch unterschiedliche Farben angezeigt.

## Sechs sich gegenseitig durchdringende Quarz-artige Netzwerke in der Struktur von $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$ \*\*

Bernard F. Hoskins, Richard Robson\* und Nicola V. Y. Scarlett

Aus tetraedrischen Zentren aufgebaute, unendlich ausgedehnte Netzwerke, die durch zweifach verbrückende Einheiten verknüpft sind, weisen häufig eine der Diamantstruktur verwandte Topologie auf. Im Falle von  $\text{SiO}_2$ , wo Silicium tetraedrisch koordiniert ist und Sauerstoff zweifach verbrückt, ist die Modifikation mit der dem Diamant verwandten Topologie, der  $\beta$ -Cristobalit, thermodynamisch weniger stabil als die Modifikation mit Quarztopologie. Von daher ist es vielleicht etwas überraschend, daß es nur wenige Substanzklassen gibt, in der die Quarztopologie vorkommt. Die entsprechenden Verbindungen haben im allgemeinen eine einatomige Brücke zwischen zwei Tetraederzentren, beispielsweise in  $\text{GaPO}_4$ <sup>[1]</sup>,  $\text{BeF}_2$ <sup>[2]</sup> und in „stuffed derivatives“ wie dem Eukryptit,  $\text{LiAlSiO}_4$ <sup>[3]</sup>. Wir stellen hier eine Verbindung vor, bei der durch mehratomige Verbindungsstücke verknüpfte Tetraederzentren in einer Quarz-artigen Topologie kristallisieren<sup>[4]</sup>. Cyano-verbrückte unendliche Netzwerke, insbesondere jene von Cadmium(II), haben eine bemerkenswerte und stetig sich erweiternde Vielfalt von Strukturtypen<sup>[5]</sup>. Wir<sup>[6]</sup> und andere<sup>[7]</sup> versuchen, diese strukturelle Vielfalt durch den Einsatz von  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{M} = \text{Au, Ag}$  und möglicherweise  $\text{Cu}$ ) als „verlängerte“, nahezu lineare, zweibindige Verbindungsstücke anstelle von  $\text{CN}^-$  weiter auszubauen.

Aus wässrigen Lösungen, die Zinknitrat und Kaliumdicyanoaurat enthalten, scheiden sich Kristalle der Zusammensetzung  $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$  ab, deren Struktur wir mit Einkristallröntgenbeugung bestimmt haben. Die hexagonale Elementarzelle ist in Abbildung 1 gezeigt. Alle Zink-Atome sind ebenso wie alle Gold-Atome äquivalent. Es gibt zwei Arten von Cyano-Gruppen, die in etwas verschiedenen Umgebungen auftreten. Die Zink-Atome befinden sich in einer angenähert tetraedrischen Umgebung von vier Stickstoff-Atomen ( $\text{N-Zn-N}$ :  $106.3^\circ$ ,

$107.3^\circ$ ,  $109.6^\circ$  und  $112.1^\circ$ ) von  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen, die als nahezu lineare Zn-Zn-Verbindungen agieren ( $\text{N-C-Au}$ :  $166^\circ$  und  $172^\circ$ ,  $\text{N-C-N}$ :  $178^\circ$  und  $173^\circ$ ,  $\text{C-Au-C}$ :  $174.6^\circ$ ). Das so erzeugte dreidimensionale Netz hat die Quarztopologie, wobei jedes tetraedrisch umgebene Si-Atom durch ein Zn-Atom und jede Si-O-Si-Verbindung durch Zn-NC-Au-CN-Zn ersetzt wird ( $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ :  $10.041 \text{ \AA}$ ). Als Folge dieser Verlängerung der Verbindungen besteht genügend Raum für sechs identische, aber unabhängige Netze, die einander gegenseitig durchdringen. Fragmente dieser sechs unabhängigen Netzwerke sind in der Elementarzelle in Abbildung 1 zu sehen.

Ein einzelnes ausgedehntes Netz ist in Abbildung 2 dargestellt, in der das Quarz-artige Verknüpfungsmuster deutlich

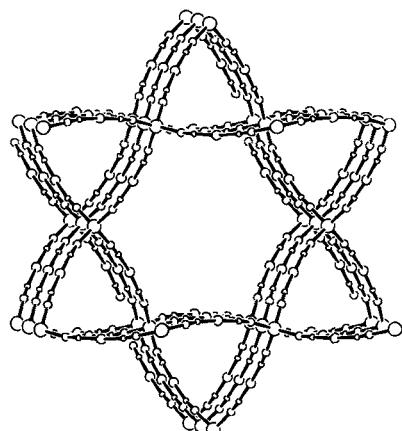


Abb. 2. Ansicht eines einzelnen Quarz-artigen Netzes in der Struktur von  $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$  (die sechs unabhängigen solche Netze enthält) aus einem Blickwinkel, der gegenüber der  $c$ -Achse leicht verkippt ist.

wird. Die sechs unabhängigen Netze bestehen aus drei Paaren. Die zu einem bestimmten Paar gehörigen Netze stehen über eine Translation von ungefähr  $c/4$  oder  $5.20 \text{ \AA}$  entlang der sechszähligen  $c$ -Achse miteinander in Beziehung. In Abbildung 1 lassen sich die Paare anhand der Farbkombinationen gelb/grün, rot/schwarz und dunkelblau/hellblau leicht erkennen. Abbildung 3 zeigt, wie sich die drei Paare gegenseitig durchdringen (Farbkombinationen wie in Abbildung 2).

[\*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Hoskins, N. V. Y. Scarlett  
School of Chemistry, University of Melbourne  
Parkville, 3052 Victoria (Australien)  
Telefax: Int. + 3/347-5180

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert.

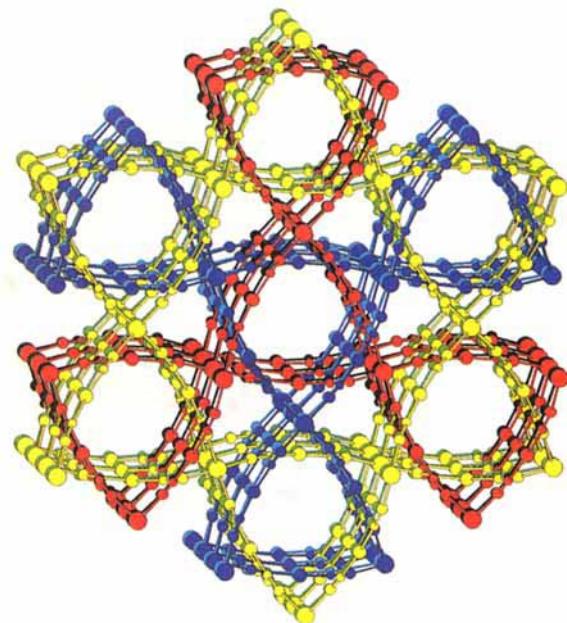


Abb. 3. Struktur von  $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$  im Kristall. Der größere Ausschnitt zeigt die sechs unabhängigen, einander durchdringenden Quarz-artigen Netze.

Wie der Prototyp Quarz ist auch  $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$  enantiomorph. Alle sechs Netze haben dieselbe Händigkeit. Im untersuchten Kristall war die absolute Konfiguration der dreizähligen Helices innerhalb eines jeden Netzes die einer rechtshändigen Schraube.

Die nächste Annäherung zwischen den Netzen ist ein  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakt von 3.11 Å. Solche Kontakte sind in Abbildung 1 zwischen dem gelben und dem dunkelblauen und zwischen dem grünen und dem hellblauen Gerüst zu sehen. Auch in Abbildung 3 sind diese und andere entsprechende  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte zu erkennen. Die Verbiegung der  $\text{Zn-NC-Au-CN-Zn}$ -Verbindungsstücke, wie sie in den Abbildungen 1 b und 3 zu erkennen ist, deutet auf anziehende  $\text{Au-Au}$ -Wechselwirkungen hin. Schmidbaur hat überzeugende Nachweise für die Existenz von solchen bindenden  $\text{Au}^{\text{l}} \cdots \text{Au}^{\text{l}}$ -Wechselwirkungen erbracht, die in ihrer Stärke Wasserstoffbrückenbindungen entsprechen und die wie diese „konformationsbestimmend“ sein können<sup>[8a]</sup>. Homoatomare  $\text{d}^{10}-\text{d}^{10}$ -Wechselwirkungen im allgemeinen wurden in einem Übersichtsartikel von Jansen<sup>[8b]</sup> behandelt.

Der hier behandelte Basisstrukturtyp erscheint für eine umfangreiche Variation der Zusammensetzung geeignet, und es bleibt abzuwarten, wieviele verwandte, von  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  abgeleitete Festkörper mit dieser Topologie hergestellt werden können. Durch den Einbau chiraler Gastmoleküle passender Größe und Gestalt könnte es möglich sein, Festkörper mit weniger als sechs unabhängigen Quarz-artigen Netzen zu erzeugen.

#### Experimentelles

Zu einer Lösung von  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  (8.6 mg, 0.029 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL) wurde eine Lösung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (25.0 mg, 0.087 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL) gegeben. Sofort bildete sich eine kleine Menge eines sehr feinen, wolkigen Niederschlags, der sich beim Stehenlassen absetzte. Innerhalb von 24 h wuchsen große, farblose, luftstabile Kristalle von  $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$ , von denen viele die Gestalt brillanter hexagonaler Bipyramiden aufwiesen.

Kristalldaten:  $\text{ZnAu}_2(\text{CN})_4$ ,  $M = 563.4$ , hexagonal, Raumgruppe  $P6_222$  (Nr. 181),  $a = 8.4520(10)$ ,  $c = 20.622(11)$  Å,  $V = 1275.8(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ , ungefähre Kristallabmessungen:  $0.21 \times 0.21 \times 0.29$  mm,  $\rho_{\text{ber.}} = 4.400$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1440$ , 2959 gemessene, 757 unabhängige Reflexe,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ . Die Intensitätsdaten wurden bei 293(2) K mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Kristallmonochromator) auf einem ENRAF-NONIUS-CAD-4MachS-Diffraktometer mit der  $\omega-2\theta$ -Scan-Methode gemessen; Korrekturen für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte ( $\mu(\text{MoK}\alpha) = 37.146$  mm<sup>-1</sup>, minimale/maximale Transmission: 0.0221 bzw. 0.0463).

Die Struktur wurde mit einer Kombination aus Patterson-, direkten und Differenzsynthesemethoden gelöst (SHELX-76 [9] und SHELXS-86 [10]). Es wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate, basierend auf  $F^2$  (SHELXL-93 [11]), verfeinert, und alle Atome erhielten anisotrope thermische Parameter. Im Falle der Raumgruppe  $P6_222$  (Nr. 180) waren  $R_1 = 0.0551$  und  $wR_2 = 0.0858$ . Der Absolute-Struktur- oder Flack-Parameter zeigte an, daß die wahre Raumgruppe  $P6_222$  (Nr. 181) war. Dies wurde durch die Verfeinerung in dieser Raumgruppe bestätigt, die die folgenden Werte ergab:  $R_1 = 0.0459$  und  $wR_2 = 0.0616$  (für alle Daten).  $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$  und  $wR_2 = [\sum |w(F_0^2 - F_c^2)|^2 / \sum |w(F_0^2)|^2]^{0.5}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58823 angefordert werden.

Eingegangen am 2. Januar 1995 [Z 7601]

**Stichworte:** Cyanokomplexe · Festkörperstrukturen · Goldverbindungen · Zinkverbindungen

- [1] O. Baumgartner, A. Preisinger, P. W. Kremp, H. Mang, *Z. Kristallogr.* **1984**, 168, 83.
- [2] A. F. Wright, A. N. Fitch, A. C. Wright, *J. Solid State Chem.* **1988**, 73, 298.
- [3] H. G. F. Winkler, *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 27.
- [4] Wir sind einem der Gutachter zu Dank verpflichtet. Er wies uns darauf hin, daß die hier beschriebene Struktur der von  $\text{CoAu}_2(\text{CN})_4$  entspricht (S. C. Abrahams, L. E. Zyontz, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5485). Diese Autoren wiesen aber weder auf die dem Quarz verwandte Topologie noch auf das Vorhandensein sechs unabhängiger Netze hin.
- [5] T. Kitazawa, T. Kikuyama, M. Takahashi, M. Takeda, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2933, zit. Lit.
- [6] B. F. Hoskins, R. Robson, N. V. Y. Scarlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2025.
- [7] T. Soma, H. Yuge, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1665.
- [8] a) H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 417; b) M. Jansen, *ibid.* **1987**, 99, 1136 bzw. **1987**, 26, 1098.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, Großbritannien, **1976**.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-86, A Program for Crystal Structure Determination, in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELX-93, A Program for Crystal Structure Determination, Göttingen, **1993**.

#### Hyperbolische Elektronenpaar-Struktur in $\text{RhBi}_4$

Yuri Grin, Ulrich Wedig und Hans Georg von Schnering\*

Bei der Untersuchung der Elektronenstruktur einiger Zinnverbindungen mit niederwertigem Zinn, z.B.  $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnP}_3$  und  $\text{SrSnP}$ , konnte Wagner<sup>[1]</sup> zeigen, daß auch in  $\text{SrSnP}$  eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung freier Elektronenpaare vorherrscht. Dadurch werden in dieser Struktur mit formal  $\text{Sn}^{\text{l}}$  die  $\text{Sn-Sn}$ -Bindungen erheblich geschwächt, verglichen mit den  $\text{Ga-Ga}$ -Bindungen im isostrukturellen  $\text{CaGaN}$ . Verbindungen mit  $\text{PdGa}_5$ <sup>[2, 3]</sup>,  $\text{PtPb}_4$ <sup>[2]</sup>,  $\text{PdSn}_3$ <sup>[2]</sup> und  $\text{RhBi}_4$  erwiesen sich jetzt als geeignete Strukturen, um diesem Phänomen auch in klassischen intermetallischen Phasen nachzugehen. Die hier vorgestellte Elektronenstruktur von  $\text{RhBi}_4$  ist wegen ihrer außerordentlichen Topologie besonders bemerkenswert.

Die Kristallstruktur von  $\text{RhBi}_4$  ist schon seit längerem bekannt<sup>[4]</sup>. Sie wird durch je ein kristallographisch unabhängiges Rh-Atom und Bi-Atom aufgebaut und wurde einfach als Packung tetragonaler Antiprismen beschrieben<sup>[5]</sup>. Das Besondere

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. Yu. Grin, Dr. U. Wedig  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. + 0711/689-1562