Die Schichtstruktur des hydratisierten Tetramethylammoniummangan(II)-hexacyanochromats(III), $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

The Layer Structure of the Hydrated Tetramethylammoniummanganese(II)-hexacyanochromate(III), $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

M. Witzel und D. Babel*

Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und Chemische Bindung) und Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Herrn Professor Dr. Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **40b**, 1344–1350 (1985); eingegangen am 21. Mai 1985

Crystal Structure, Cyano-Bridged Layer, Hexacyanochromate(III), Diaquomanganese(II)

The crystal structure of the orthorhombic compound $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been determined ($a = 1496.5$, $b = 783.8$, $c = 1727.0$ pm, space group Pnma , $Z = 4$, $R_g = 0.06$ for 2018 independent reflections). The structure consists of puckered layers formed by $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ octahedra (average $\text{Cr}-\text{C} = 207.5$ pm, $\text{C}-\text{N} = 114.4$ pm), which are two-dimensionally linked via cyano bridges $\text{Cr}-\text{CN}-\text{Mn}$ to *trans*-dihydrated $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ cations ($\text{Mn}-\text{O} = 219.3$ pm, $\text{Mn}-\text{N} = 224.4$ pm). Between the layers, which are separated by disordered tetramethylammonium ions and additional water molecules, a hydrogen bridge $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ is formed by two of the four terminal ligands. The structure found is intermediate between the framework arrangement of $\text{CsMnCr}(\text{CN})_6$ and the chain structure of $\text{NMe}_4\text{MnM}(\text{CN})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Some further relations are discussed.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die Kristallstruktur der oktahydratisierten Cyanokomplexe $\text{NMe}_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}, \text{Fe}$) [1]. Diese Verbindungen sind wie $\text{CsMnCr}(\text{CN})_6$ [2] wegen ihrer ferrimagnetischen Eigenschaften interessant [3]. Im Gegensatz zu der kubischen Caesiumverbindung, in der die Übergangsmetallionen dreidimensional über Cyanobrücken verknüpft sind, bestehen solch fortlaufende Brücken in den genannten Tetramethylammoniumverbindungen nur noch eindimensional, so daß diese eine Kettenstruktur besitzen. Eine entsprechend als Zwischenglied zwischen Raumnetz- und Kettenstruktur zu erwartende Schichtstruktur haben wir in Fortführung unserer Untersuchungen an Hexacyanokomplexen mit großen Gegenionen jetzt bei der tetrahydratisierten Tetramethylammoniumverbindung $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufgefunden [4, 5]. Ihre Kristallstrukturbestimmung wird hier mitgeteilt.

Experimentelle Angaben

Nach Literaturvorschrift [6] hergestelltes $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ wurde in N_2 -gesättigtem Wasser gelöst und mit überschüssiger MnCl_2 -Lösung zu der Verbindung $\text{Mn}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ umgesetzt, von der auch die dem Berliner Blau verwandte Kristallstruktur bekannt ist [7]. Der hellgrüne Niederschlag wurde unter Luftausschluß gewaschen und in einer äquimolaren Lösung von Tetramethylammoniumchlorid (Merck, p.a.) aufgeschlämmt. Nach längerem Stehen bildeten sich im N_2 -Kolben klar durchsichtige dünne Kristallplättchen von blaßgrüngelber Farbe und sechs- oder rechteckigem, z.T. quadratischem Habitus, die größten mit Kantenlängen von etwa 0,5 mm.

Außerhalb der Mutterlauge verwitterten die Kristalle rasch unter teilweiser Dehydratisierung. Während die Kristallstrukturanalyse die Zusammensetzung eines Tetrahydrats $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ergab, zeigte die vorgenommene CHN-Analyse schon ein wasserärmeres Produkt an, dessen Zusammensetzung besser zu einem Trihydrat paßt:

Gef.	C 30,2	H 4,8	N 25,4,
Ber.	C 30,70	H 4,64	N 25,06.

Die erste Strukturbestimmung wurde an einem sehr dünnen Kristallplättchen ($0,2 \times 0,1 \times 0,01$ mm³) durchgeführt [4, 5]. Wegen der nur mit $R \approx 0,1$ und noch relativ großen Standardabweichungen abschlie-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Babel.

ßenden Verfeinerung wiederholten wir zur genaueren Bestimmung die Messung jetzt an einem größeren Kristall ($0,42 \times 0,18 \times 0,08 \text{ mm}^3$), der sich durch Spaltung eines dickeren Exemplars erhalten ließ. Zum Schutz vor Verwitterung wurden die Kristalle vor der röntgenographischen Untersuchung noch feucht in dünnwandige Glaskapillaren eingeschmolzen.

Aus Präzessionsaufnahmen ergaben sich die Lauesymmetrie mmm und die systematischen Auslöschungen $0kl: k + l \neq 2n$ und $hk0: h \neq 2n$, die auf die orthorhombischen Raumgruppen $Pnma$ (Nr. 62) oder $Pna2_1$ (Nr. 33) [8] verweisen. Die in Tab. I angegebenen Gitterkonstanten entstammen der späteren Verfeinerung auf der Basis von 24 Reflexen, deren Beugungswinkel ($\theta > 13^\circ$) auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) unter Verwendung graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung vermessen worden waren. Tab. I enthält auch die Bedingungen der Sammlung und Auswertung der Intensitätsdaten. Wie das Ergebnis bestätigte, konnte von den beiden genannten Raumgruppen die zentrosymmetrische $Pnma$ beibehalten werden.

Die kristallographischen Rechnungen wurden auf den Rechenanlagen Telefunken TR 440 bzw. Sperry 1100/62 des Rechenzentrums der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Dazu wurden vor allem die im Programmsystem STRUX [9] verfügbaren Programme CADLP [10], SHELX [11], MULTAN [12] und ORTEP [13] verwendet. Die Strukturverfei-

nerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix basierte auf den Formfaktoren der neutralen Atome [14], unter Berücksichtigung anomaler Dispersion [15]. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden, jedoch wurde ein Extinktionsparameter mit verfeinert.

Strukturbestimmung

Bei Betrachtung der Zelldimensionen von $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fällt auf, daß das Achsenverhältnis a/b nahe bei 2 liegt und der geometrische Mittelwert $\sqrt{ab} = 1083,0 \text{ pm}$ praktisch genau der kubischen Gitterkonstanten von $\text{CsMnCr}(\text{CN})_6$ entspricht ($a_k = 1083,6 \text{ pm}$) [2]. Aus einer Patterson-Synthese konnten denn auch spezielle Lagen ($4c$) für die Schweratome ermittelt werden, die in den Höhen $z \approx 1/4$ und $3/4$ der Elementarzelle von $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ein ungefähr quadratisches Netz bilden und mit der Vorstellung einer zweidimensional zu $\text{CsMnCr}(\text{CN})_6$ analogen Anordnung der Übergangsmetallkationen vereinbar waren.

In einer Differenz-Fourier-Synthese zeichnen sich sodann in allgemeiner Position (8d) auch die Cyanogruppen ab (C1/N1 und C2/N2), die als Brücken zwischen den metallischen Zentren fungieren. Durch Interpretation der kürzeren Abstände als $\text{Cr}-\text{C}$, der längeren als $\text{Mn}-\text{N}$, konnte hier bereits eine Unterscheidung zwischen einerseits C und N und andererseits zwischen den nahezu isoelektronischen Kationen vorgenommen werden. Die Ergän-

Tab. I. Gitterkonstanten von $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und die Aufnahme- und Auswertungsbedingungen für den untersuchten Einkristall.

Gitterkonstanten (pm): a	1496,5(5)
b	783,8(1)
c	1727,0(3)
Zellvolum ($\text{cm}^3 \times 10^{24}$)	2025,7
Röntgendichte (g cm^{-3}) für $Z = 4$	1,342
systematische Auslöschungen	$0kl: k + l \neq 2n, hk0: h \neq 2n$
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)
linearer Absorptionskoeffizient μ (cm^{-1})	11,19
scan-Winkel im ω -Meßmodus	$(0,80 + 0,35 \text{ tg}\theta)^\circ$
Meßzeit pro Reflex (mit Untergrund)	max. 20(30) s
Meßbereich (MoK_α -Strahlung)	$1 \leq \theta \leq 28^\circ$
h, k, l -Bereich je von 0 bis	19, 10, 22
Gesamtzahl der je bei $\psi = 0$ und 5° gemessenen Reflexe	2607×2
R -Wert der Mittelung	0,0258
symmetrieunabhängige Reflexe	2607
für die Verfeinerung verwendet: $F_o > 3\sigma(F_o)$	2018
verfeinerter Extinktionskoeffizient ϵ in F_c (korr.) = $F_c (1 - \epsilon F_c^2 / \sin\theta)$	$0,273 \cdot 10^{-6}$
verfeinertes k der Gewichtung $w = k/\sigma^2(F_o)$	3,817
$R = \Sigma D / \Sigma F_o $ ($D = F_o - F_c $)	0,0638
$R_w = \Sigma \sqrt{w} D / \Sigma \sqrt{w} F_o $	0,0540
$R_g = (\Sigma w D^2 / \Sigma w F_o^2)^{1/2}$	0,0597

zung der äquatorial kompletten Kationenkoordination zu den anzunehmenden Oktaedern wurde, weil weder weitere Differenz-Fourier-Synthesen noch direkte Methoden gleich zum Erfolg führten, mittels Modell vorgegeben. Für die in *c*-Richtung zwar ungefähr übereinanderliegenden, aber mit etwa $c/2 \approx 860$ pm weit separierten Kationen kam eine Verbrückung nicht mehr in Frage, so daß hier terminale Liganden – CN für die Chrom- und H₂O für die Manganatome – über und unter den bereits vollständigen Schichten in $z \approx \pm 1/4$ anzunehmen waren. In sukzessiven Verfeinerungsschritten bestätigte sich diese Annahme, wobei den zur Oktaederkoordination ergänzenden Liganden C3/N3 und C4/N4 bzw. O1 und O2, wie schon ihren Zentralionen, jeweils spezielle Positionen (4c) zukamen.

Vom nunmehr erreichten Zuverlässigkeitsniveau ($R \approx 0,15$) aus erneut durchgeführte Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Lagen der noch fehlenden Atome: Einmal die für die Tetramethylammoniumgruppe und zum anderen die von insgesamt zwei zusätzlichen Wassermolekülen in der asymmetrischen Einheit, die sich aber auf drei Positionen verteilen (8d, jeweils nur zu 30–40% besetzt). Ebenfalls Fehlordnung wurde für die Tetramethylammoniumgruppe festgestellt, von der sich nur das zentrale Stickstoffatom N5 auf der Spiegelebene befindet. Die zugehörigen Kohlenstoffatome C51–C54 lassen sich, wie auch aus der Konturierung der Elektronendichte in F_o-Fourier-Analysen

hervorging, auf mindestens zwei spiegelbildliche Tetraederorientierungen verteilen. Ähnlich ergaben sich für die Ligandenatome N4 und O2 sowohl aus den Fourier-Konturen, als auch aus den extrem großen Werten für ihre anisotropen Temperaturfaktorkomponenten U_{22} Hinweise auf eine Auslenkung von der Spiegelebene. Daher wurden die genannten Atome jeweils unter Halbbesetzung der allgemeinen Position (8d), aber mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Dabei wurde für die NMe₄-Gruppe N–C = 148 pm und Tetraedersymmetrie vorgegeben. Außerdem wurden die Wasserstoffatome der Methylgruppen im Abstand von C–H = 100 pm und gestaffelter Konformation mit berücksichtigt. Die unter diesen Vorgaben resultierende Differenz-Fourier-Synthese ließ nun sogar sinnvolle Wasserstoffpositionen für alle Wassermoleküle erkennen, die deshalb ebenfalls – bei festgehaltenem Abstand O–H = 90 pm – mit verfeinert wurden. Von diesen Wasserstoffatomen sind in Tab. II allerdings aus Platzgründen nur diejenigen der beiden Aquoliganden (O1 und O2) mit aufgeführt.

Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine signifikante Restelektronendichte mehr; die stärksten verbleibenden Maxima lagen in Cr–C-Bindungen. Weder die aus Tab. I ersichtlichen Zuverlässigkeitsfaktoren, noch die Standardabweichungen insbesondere der fehlgeordneten Atome, konnten beim Übergang zu der alternativen azentrischen Raumgruppe Pna2₁ verbessert werden. Die in

Tab. II. Atomparameter für NMe₄MnCr(CN)₆·4H₂O, Raumgruppe Pnma. Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$ und sind in Einheiten von 10^{-24} m² angegeben. In Klammern sind jeweils die Standardabweichungen aufgeführt, bezogen auf die letzte(n) Dezimalstelle(n).

Atom/Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn 4c	0,1454(1)	1/4	0,7326(1)	148(4)	163(4)	353(5)	0	– 36(4)	0
Cr 4c	0,1043(1)	1/4	0,2766(1)	146(4)	157(4)	283(5)	0	12(4)	0
C1 8d	0,0086(3)	0,4397(6)	0,2850(3)	198(20)	250(22)	441(25)	12(19)	2(17)	20(18)
N1 8d	–0,0430(3)	0,5470(6)	0,2878(3)	269(21)	289(22)	726(30)	2(20)	– 32(19)	79(18)
C2 8d	0,2013(3)	0,0598(6)	0,2651(3)	205(20)	251(21)	408(23)	–20(19)	53(18)	– 5(18)
N2 8d	0,2531(3)	–0,0456(6)	0,2583(2)	280(21)	272(21)	586(25)	–38(19)	82(17)	70(18)
C3 4c	0,1157(4)	1/4	0,3960(4)	286(33)	239(29)	447(37)	0	– 16(28)	0
N3 4c	0,1164(5)	1/4	0,4620(4)	709(50)	600(46)	412(36)	0	–137(34)	0
C4 4c	0,0839(5)	1/4	0,1586(4)	386(44)	801(63)	290(35)	0	– 54(29)	0
N4 8d/2	0,0677(6)	0,2888(17)	0,0953(5)	889(33)					
O1 4c	0,1910(4)	1/4	0,6136(3)	398(29)	657(37)	372(26)	0	9(21)	0
H11 4c	0,2507(5)	1/4	0,6071(28)	1000(fix)					
H12 4c	0,1571(25)	1/4	0,5705(15)	1000(fix)					
O2 8d/2	0,1034(5)	0,2856(12)	0,8548(4)	566(22)	Atom/Lage <i>x</i> <i>y</i> <i>z</i> <i>U</i>				
H21 8d/2	0,1006(31)	0,3854(25)	0,8804(21)	1000(fix)	N5 4c	0,3200(8)	1/4	0,0013(6)	592(19)
H22 4c	0,0464(6)	1/4	0,8506(28)	1000(fix)	C51 8d/2	0,3828(7)	0,2839(21)	–0,0631(5)	1244(63)
O3 8d (30%)	0,3728(10)	0,2961(26)	0,6003(9)	956(58)	C52 8d/2	0,2549(6)	0,1178(12)	–0,0227(6)	773(40)
O4 8d (40%)	0,0087(9)	0,4296(20)	0,9502(7)	909(40)	C53 8d/2	0,3703(9)	0,1892(14)	0,0697(6)	1753(106)
O5 8d (30%)	0,3659(10)	0,3413(23)	0,3861(9)	868(50)	C54 8d/2	0,2717(8)	0,4088(11)	0,0212(9)	1413(87)

Abb. 1. [001]-Projektion der unteren Oktaederschicht ($z \approx 1/4$) von vier $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Elementarzellen. Die Maschen der oberen – dazu zentrosymmetrischen – Schicht ($z \approx 3/4$) sind so verschoben, daß die Mn- und Cr-Atome wechselseitig fast senkrecht übereinanderliegen ($\Delta x = x_{\text{Mn}} - x_{\text{Cr}} = 0,04$, vgl. Abb. 2). Die zwischen den Schichten in den Höhen $z \approx 0$ und $1/2$ befindlichen Tetramethylammoniumgruppen sind jeweils nur in einer ihrer spiegelbildlichen Fehlordenorientierungen wiedergegeben. Die fehlgeordneten Ligandenatome N4 und O2 wurden vereinfachend in der Idealposition auf den Spiegelebenen ($y = \pm 1/4$) eingezeichnet.

methyllummoniumionen anzunehmen. Diese befinden sich an den entsprechenden Stellen in $z \approx 0$ und $1/2$ zwischen den Schichten, wobei nicht das Zentralatom N5, sondern vielmehr eine angenähert in c -Richtung orientierte Tetraederkante der NMe_4^+ -Gruppe ungefähr in der Mitte zwischen den Maschen sitzt.

Die in Abb. 1 gezeigten Oktaederschichten sind nicht nur wegen der Kippung der in Abb. 2 in einer Seitenansicht wiedergegebenen Oktaeder aufgeraut, sondern auch weil sich die Zentralatome Mn (± 30 pm) und Cr (± 46 pm) abseits der mittleren Höhen $z = 1/4$ und $3/4$ befinden, in denen die Maschen der Schichten außerdem um 62 pm in a -Richtung gegeneinander versetzt sind. Davon abgesehen liegen längs $[001]$ jedoch stets Mn- und Cr-Atome ungefähr übereinander, wobei sich wegen der genannten Aufrauung der Schichten unterschiedliche Abstände $\text{Mn}-\text{Cr} = c/2 \pm 75,8$ pm = 789,9 und

Abb. 3. Stereodarstellung der gewellten Oktaederschichten in der Struktur von NMe₄MnCr(CN)₆ · 4H₂O.

Cr–C1	2×	207,0(4)	Mn–N1	2×	223,7(4)
–C2	2×	209,1(4)	–N2	2×	225,1(4)
–C3		206,8(7)	–O1		216,7(5)
–C4		206,0(7)	–O2		221,9(6)
Mittel:			Mn–N		224,4
Cr–C		207,5	–O		219,3
C1–N1	2×	114,3(5)	Cr–C1–N1	2×	177,9(4)
C2–N2	2×	113,9(6)	–C2–N2	2×	178,8(4)
C3–N3		114,0(8)	–C3–N3		175,8(6)
C4–N4		116,1(10)	–C4–N4		164,3(6)
C–N Mittel		114,4			
C1–Cr–C1		91,9(3)	N1–Mn–N1		90,7(2)
C2–Cr–C2		91,0(2)	N2–Mn–N2		90,7(2)
C1–Cr–C2	2×	88,6(2)	N1–Mn–N2		89,3(2)
C3–Cr–C1	2×	89,3(2)	O1–Mn–N1	2×	93,8(2)
–C2	2×	92,2(2)	–N2	2×	88,5(2)
C4–Cr–C1	2×	88,1(2)	O2–Mn–N1		82,3/92,6(4)
–C2	2×	90,5(2)	–N2		85,1/95,4(4)
C1–Cr–C2	2×	178,5(2)	N1–Mn–N2	2×	177,7(3)
C3–Cr–C4		176,2(3)	O1–Mn–O2		172,6(3)
Cr–N1–Mn	2×	167,5(3)	Cr–N2–Mn	2×	174,3(3)

Tab. III. Interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in den Oktaedern der NMe₄MnCr(CN)₆ · 4H₂O-Struktur.

	O4	O1	O2	O3
O3		275,5		
O4	281,5		244,9/275,0	244,7/283,2
O5	282,3		300,9	323,3
N3		284,6	331,7	347,7
N4	260,7/287,7		344,1	
N1		334,2		
O1			316,3	
O2				319,2/336,8
N2				
		C53	C54	C52

Tab. IV. Übersicht über die kürzesten Kontaktabstände der Wassermoleküle (O–O bzw. O–N < 301 pm) und der Tetramethylammoniumgruppe (*kursiv*: C–O bzw. C–N < 350 pm, N5–O/N < 500 pm) in der partiell fehlgeordneten Struktur von NMe₄MnCr(CN)₆ · 4H₂O.

Hexacyanokomplexen gewonnen und schon an anderer Stelle erörtert haben [1, 18, 19].

Das in Abständen und Winkeln relativ wenig verzerrte $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ -Oktaeder zeigt mit einem Mittelwert von $\text{Cr}-\text{C} = 207,5$ pm beste Übereinstimmung mit neueren Ergebnissen von $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ (207,1 pm bei 4,2 K) [20], $\text{Cs}_2\text{KCr}(\text{CN})_6$ (207,2 pm) [21] und einem Hexacyanochromat(III)-Cr(III)harnstoffkomplex (207,8 pm) [22]. Von etwas älteren Bestimmungen an verwandten Hexacyanochromaten sind meist um 1–3 pm kürzere Werte berichtet worden [7, 16, 23]. Der von uns beobachtete Mittelwert $\text{C}-\text{N} = 114,4$ pm liegt im Rahmen der für die genannten Verbindungen mitgeteilten Abstände und stimmt ebenfalls mit den Resultaten von anderen Hexacyanokomplexen gut überein [1, 18, 19].

Größere Diskrepanzen zeigen sich beim Vergleich der mittleren Abstände $\text{Mn}-\text{O} = 219,3$ und $\text{Mn}-\text{N} = 224,4$ pm im *trans*- MnO_2N_4 -Oktaeder mit der inversen *trans*- MnN_2O_4 -Anordnung in den Kettenstrukturen der Verbindungen $\text{NMe}_4\text{MnM}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn, Fe}$; $\text{Mn}-\text{O} = 218,5/218,8$ pm, $\text{Mn}-\text{N} = 218,2/220,2$ pm) [1]. Auch für die analoge MnO_2N_4 -Zusammensetzung in der Berliner-Blau-artigen Struktur von $\text{Mn}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, die dort in der kubischen Raumgruppe $\text{Fm}3\text{m}$ allerdings nur statistisch erfüllt ist, werden deutlich von den unseren abweichende Werte mitgeteilt ($\text{Mn}-\text{O} = 236$,

$\text{Mn}-\text{N} = 220$ pm) [7]. Es muß offen bleiben, ob die von uns beobachteten vergrößerten $\text{Mn}-\text{N}$ -Abstände mit einer Streckung wegen der zweidimensionalen Verbrückung [24] in der Schichtstruktur von $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und/oder mit der z. T. nicht unbeträchtlichen Winkelung der Brücken ($\text{Cr}-\text{N}-\text{Mn} = 167/174^\circ$) zu tun haben. Stärker gewinkelte Cyanobrücken sind allerdings z. B. von dem zweikernigen Komplex $(\text{NH}_3)_5\text{CoNCCo}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\sim 160^\circ$) [25] und von $\text{Mn}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\sim 163 \cdots 170^\circ$) [26] bekannt und haben eher einen verkürzenden Einfluß auf die $\text{M}-\text{N}$ -Bindung.

Wie die schon eingangs erwähnten Cyanide $\text{NMe}_4\text{MnM}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit Kettenstruktur [1, 3] und $\text{CsMnCr}(\text{CN})_6$ mit Raumnetzstruktur [2] ist auch deren strukturelles Zwischenglied, die vorstehend beschriebene Schichtverbindung $\text{NMe}_4\text{MnCr}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bei tiefen Temperaturen ferrimagnetisch [4]. Über die damit verbundenen Untersuchungen werden wir gesondert berichten.

Für präparative Arbeiten danken wir Frau H. Henkel herzlich und Herrn G. Baum für seine Hilfe bei der Aufnahme und Auswertung der Einkristalldaten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] H. Henkel und D. Babel, Z. Naturforsch. **39b**, 880 (1984).
- [2] W.-D. Griebler und D. Babel, Z. Naturforsch. **37b**, 832 (1982).
- [3] W. Kurtz und D. Babel, Solid State Commun. **48**, 277 (1983).
- [4] M. Witzel, Dissertation, Marburg 1985.
- [5] M. Witzel und D. Babel, Acta Crystallogr. **A40**, C216 (1984).
- [6] A. M. Qureshi, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2281 (1969).
- [7] H. U. Güdel, H. Stucki und A. Ludi, Inorg. Chim. Acta **7**, 121 (1973).
- [8] Th. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Dordrecht/Boston 1983.
- [9] R. E. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1980.
- [10] U. Müller, R. E. Schmidt und W. Massa, CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- [12] P. Main, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures, York 1980.
- [13] C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL 1965.
- [14] D. T. Cromer und J. D. Mann, Acta Crystallogr. **A24**, 321 (1968).
- [15] D. T. Cromer und D. Libermann, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- [16] R. R. Ryan und B. I. Swanson, Inorg. Chem. **13**, 1681 (1974).
- [17] W.-D. Griebler und D. Babel, Liebigs Ann. Chem. 1549 (1980).
- [18] D. Babel, Z. Naturforsch. **37b**, 1534 (1982).
- [19] M. Witzel und D. Babel, Z. Naturforsch. **39b**, 201 (1984).
- [20] B. N. Figgis, P. A. Reynolds und G. A. Williams, Acta Crystallogr. **B37**, 504 (1981).
- [21] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, P. A. Reynolds und A. H. White, Acta Crystallogr. **C39**, 1587 (1983).
- [22] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, J. M. Patrick und A. H. White, Aust. J. Chem. **37**, 265 (1984).
- [23] H. U. Güdel, Acta Chem. Scand. **26**, 2169 (1972).
- [24] D. Babel, F. Wall und G. Heger, Z. Naturforsch. **29b**, 139 (1974).
- [25] B.-C. Wang, W. P. Schaefer und R. E. Marsh, Inorg. Chem. **10**, 1492 (1971).
- [26] M. Rüegg, A. Ludi und K. Rieder, Inorg. Chem. **10**, 1773 (1971).