

variieren zwischen 2.395(2) (Mn–S(3)) und 2.434(2) Å (Mn–S(1)). Im Vergleich zu den ebenfalls tetraedrisch gebauten einkernigen Thiolatkomplexen  $[\text{Mn}(\text{SPh})_4]^{2-}$  [4] und  $[\text{Mn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{2-}$  [5] wird hier eine Verkürzung des mittleren Mn–S-Abstandes um 0.025 bzw. 0.015 Å beobachtet.

Die Oxidation des Dianions 1 zum Monoanion 2 erzwingt den Übergang von der verzerrt tetraedrischen zur quadratisch-planaren Schwefelkoordination. Im Gegensatz zum identisch zusammengesetzten  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex [9] und zum analogen  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplex mit Ethandithiolat ( $\text{edt}^{2-}$ )-Liganden [5, 10], bei denen monomere  $[\text{Fe}(\text{tdt})_2]^-$  bzw.  $[\text{Mn}(\text{edt})_2]^-$ -Untereinheiten paarweise über Metall-Schwefel-Brücken zu dimeren Anionen assoziiert sind, liegen die kürzesten Metall-Metall-Abstände in 4 oberhalb 9.7 Å und schließen damit auch indirekte Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren aus.

Die Mn–S-Bindungen in 2 sind mit 2.280(1) (Mn(1)–S(1)) bis 2.283(1) Å (Mn(1)–S(2)) fast exakt gleich lang und wegen der höheren Oxidationsstufe von Mangan im Mittel ca. 0.14 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen in 1. Die zusätzliche Koordination eines neutralen Methanol-Moleküls erweitert die Ligandensphäre von Mangan und führt zur Bildung von Anionen 5, die neben 2 in Kristallen von 4 auftreten. Abbildung 1 unten gibt eine Projektion von 5 in Kristallen von 4 wieder. Das resultierende Koordinationspolyeder in 5 ist eine quadratische Pyramide, deren Spitze vom O-Atom des MeOH-Moleküls besetzt ist (Mn–O: 2.224(2) Å), während die S-Atome die Basalebene definieren. Die Aufweitung der Koordination in 5 führt im Vergleich zu 2 mit quadratisch-planarer Metallumgebung zu etwas längeren Mn–S-Abständen (Mittelwert: 2.310 Å).

Eingegangen am 14. März,  
ergänzt am 11. Dezember 1984 [Z 757]

- [1] a) Y. Sugiura, H. Kawabe, H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6581, zit. Lit.; b) Y. Sugiura, H. Kawabe, H. Tanaka, S. Fujimoto, A. Ohara, *ibid.* 103 (1981) 963, zit. Lit.
- [2] Kristallstrukturanalysen: Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $2\theta$ -Scan,  $-130^\circ\text{C}$ . 3:  $\text{P}_2/\text{c}$ ,  $a=22.378(9)$ ,  $b=12.102(4)$ ,  $c=21.888(8)$  Å;  $\beta=110.48(3)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $2\theta_{\text{max}}=48^\circ$ , 8278 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 5755 mit  $I>1.96\sigma(I)$ , 658 Variable (Block-Diagonalmatrix Least-Squares), Strukturlösung mit direkten Methoden (isostrukturell mit  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Cd}(\text{tdt})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ : L. Bustos, M. A. Khan, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 1146), Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren, aromatische H-Atome berechnet, Methyl-H-Atome sowie ein Hydroxy-H-Atom aus Differenz-Fourier-Synthesen, alle H-Koordinaten fixiert ( $B=3.5 \text{ Å}^2$ ),  $R=0.063$ ,  $R_w=0.060$ . 4:  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a=10.001(4)$ ,  $b=19.447(8)$ ,  $c=19.814(8)$  Å;  $\alpha=99.64(3)^\circ$ ,  $\beta=90.01(3)^\circ$ ,  $\gamma=104.12(3)^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$ , 12977 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 9707 mit  $I>1.96\sigma(I)$ , 1157 Variable (Block-Diagonalmatrix Least-Squares), Strukturlösung mit direkten Methoden, Verfeinerung der Mn-, S-, P- und C-Atome mit anisotropen, der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome von zwei schlecht definierten MeOH-Molekülen),  $R=0.041$ ,  $R_w=0.042$ .
- [3] E. J. Wharton, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2258.
- [4] a) D. Swenson, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1932; b) D. G. Holah, D. Coucouvanis, *ibid.* 97 (1975) 6917.
- [5] T. Costa, J. R. Dorfman, K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 4091.
- [6] UV-Spektrum von 4:  $\lambda$  [nm] (e [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]), in DMF: 900 sh (200), 570 sh (2200), 560 (2300), 400 sh (7400), 351 (16300), 327 (12600); in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 900 (215), 640 sh (385), 540 sh (985), 410 sh (11800), 370 (40800), 315 (19800).
- [7] T. S. Davis, J. P. Fackler, M. J. Weeks, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1994.
- [8] Cyclovoltammogramm von 4: a) DMF/0.1 M  $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ , b)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /0.05 M  $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV s<sup>-1</sup>, Pt-Bleche als Arbeits- und Hilfselektroden, Potentialangaben bezogen auf gesättigte Kalomelektrode.
- [9] G. Henkel, W. Tremel, U. Kuhlmann, B. Krebs, XX1. International Conference on Coordination Chemistry, Toulouse 1980, Abstract S. 351.
- [10] G. Christou, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 558.

## Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ein neues binäres Silberoxid\*\*

Von Burkhard Standke und Martin Jansen\*

In der Gruppe der Münzmetalle Kupfer, Silber, Gold ist in mehrfacher Hinsicht das Homologieprinzip durchbrochen. So dominieren in wässriger Lösung die Spezies  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Au}^{3+}$ , ohne daß beispielsweise in diesem Medium die Oxidationsstufe +2 für Silber oder Gold zu realisieren wäre. Im Grunde ähnlich sind nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand die Verhältnisse in der Festkörperchemie dieser Elemente. Hier gibt es selbst bei der Betrachtung nur eines Elementes unerklärliche Diskrepanzen: Von zwei- und dreiwertigem Silber kennt man eine ganze Reihe wohl definierter ternärer Fluoride wie  $\text{CaAgF}_4$  oder  $\text{KAgF}_4$  [1], jedoch noch keine entsprechenden Oxide [2]. Dagegen gibt es überraschend zahlreiche Hinweise auf die Existenz binärer Oxide oder Peroxide mit höherwertigem Silber [3], die allerdings ausnahmslos einer endgültigen Absicherung bedürfen. Bei Versuchen zur näheren Charakterisierung dieser Phasen, die als Bestandteil der Anoden in Zink/Silberoxid-Primärzellen auch von praktischer Bedeutung sind, haben wir durch anodische Oxidation in wässriger Lösung erstmals definiertes und einkristallines Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten.

Die Elektrolyse wurde in einer Platinschale als Kathode mit einem ca. 12 cm langen, spiralig gewundenen, 0.3 mm starken Platindraht als Anode bei 0°C durchgeführt. Um Kurzschlüsse zwischen dem sich an der Kathode abscheidenden Silber und dem an der Anode entstehenden Oxid zu vermeiden, wurde ein Uhrglas unter die Anode gestellt, das zugleich das herabfallende Produkt auffangen und vor Reduktion an der Kathode schützen sollte. Die Art des Oxidationsproduktes hängt stark vom Anion des eingesetzten Silbersalzes ab: Aus  $\text{AgNO}_3$ -Lösungen bildet sich zum Beispiel  $\text{Ag}_2\text{O}_8(\text{NO}_3)_4$  [4], während bei Anionen wie  $\text{PF}_6^-$ , die offensichtlich nicht mehr in dem  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ -Gerüst untergebracht werden können, in glatter Reaktion die neue Verbindung Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht. Geeignete Elektrolyte sind neutrale, 0.1 N wässrige Lösungen von  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgBF}_4$  oder  $\text{AgPF}_6$ . Die anodische Stromdichte sollte ca. 9 mA/cm<sup>2</sup> betragen. Sofern der pH-Wert nicht nachgeregelt wird, muß die Elektrolyse nach ca. 2 h abgebrochen werden, da sich das Produkt sonst auflöst.

Die so erhaltenen schwarzen, metallisch glänzenden Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalle (Abmessungen maximal 0.4·0.6·1.0 mm<sup>3</sup>) bestehen meist aus mehreren miteinander verwachsenen Individuen und verlieren bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck langsam Sauerstoff, lassen sich jedoch bei  $-20^\circ\text{C}$  längere Zeit unzersetzt lagern. Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird von starken Säuren schnell zersetzt. Nach der Röntgen-Strukturanalyse [5] ist Silber näherungsweise quadratisch-planar von Sauerstoff koordiniert (Abb. 1), wobei Ag um 9 pm aus der durch die vier umgebenden O-Atome definierten besten Ebene herausragt. Die  $\text{AgO}_4$ -Baugruppen werden über gemeinsame O-Atome zu einer Raumnetzstruktur verknüpft. Aus der Bruttozusammensetzung folgt zwingend, daß O1 und O2 hierbei unterschiedliche kristallchemische Funktionen ausüben: O1 mit der Koordinationszahl 3 und O2 mit 2 gegenüber Silber. Die geringfügigen Abweichungen des  $\text{AgO}_4$ -Polyeders (vgl. Abb. 1) von der idealen D<sub>4h</sub>-Punktsymmetrie sind im wesentlichen auf die unterschiedliche koordinative Beanspruchung der Sauerstoffatome zurückzuführen. Damit in Einklang ist der Ag-O2-Abstand

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. B. Standke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

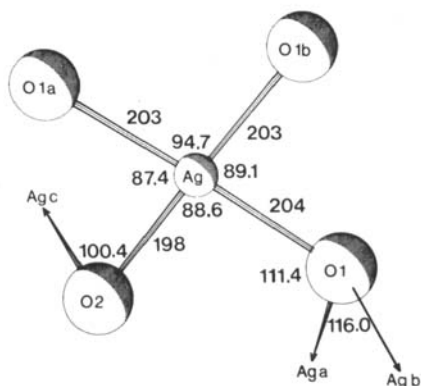


Abb. 1. Projektion der  $\text{AgO}_4$ -Baueinheit auf die durch Sauerstoff definierte beste Ebene mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]. Symmetriäquivalente Atome sind durch kleine lateinische Buchstaben gekennzeichnet. Der Winkel  $\text{Ag}-\text{O1}-\text{Agb}$  beträgt  $108.7^\circ$ . Der kürzeste  $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Abstand liegt bei 304 pm. Maximale Standardabweichungen: 3 pm (Bindungslängen) und  $0.8^\circ$  (Bindungswinkel).

mit 197.6 pm am kürzesten. Der mittlere  $\text{Ag}-\text{O}$ -Abstand liegt mit 202 pm auffällig nahe dem entsprechenden Wert im isotypen  $\text{Au}_2\text{O}_3$  (201 pm)<sup>[6]</sup>. Die Abstandsunterschiede innerhalb der  $\text{AgO}_4$ -Gruppe stimmen qualitativ mit denjenigen in  $\text{Au}_2\text{O}_3$  überein. Allerdings ist der für  $\text{Au}_2\text{O}_3$  diskutierte *trans*-Effekt in  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  nicht feststellbar.

Die Existenz von  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  kontrastiert auffällig mit dem bereits erwähnten Mangel an ternären Oxiden mit höherwertigem Silber und unterstreicht nachdrücklich unsere Auffassung, daß der Bildung solcher Oxide keine prinzipiellen, etwa in der chemischen Natur von Silber begründeten, Hindernisse entgegenstehen.

Eingegangen am 25. Juni,  
in veränderter Fassung am 20. Juli 1984 [Z 898]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:  
 $\text{Ag}_2\text{O}_3$ : 12002-97-0.

- [1] R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 501; R.-H. Odenthal, R. Hoppe, *ibid.* 57 (1970) 305.
- [2] In Einzelfällen ist es gelungen, höherwertiges Silber in oxidischen Systemen durch Komplexbildung zu stabilisieren; vgl. zum Beispiel  $\text{K}_2\text{Ag}(\text{IO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : R. Masse, A. Simon, *J. Solid State Chem.* 44 (1982) 201.
- [3] Literaturübersicht über binäre Silberoxide mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{O}_{x+1}$ : *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber B1*, Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 102.
- [4] I. Náráy-Szabo, K. Popp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 322 (1963) 286; C. H. Wong, T. H. Lu, C. N. Chen, T. I. Lee, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 3257.
- [5] Fdd2;  $a = 1287.3(8)$ ,  $b = 1047.7(8)$ ,  $c = 366.0(4)$  pm (Ausgleichsrechnung über 25 Guinier-Reflexe);  $Z = 8$ ; Vierkreisdiffraktometer Siemens AED2,  $\text{MoK}\alpha$ ; Datensammlung bei  $-25^\circ\text{C}$ : 194 unabhängige Strukturfaktoren [168 mit  $F > 3\sigma(F)$ ];  $R = 0.076$ ,  $R_w = 0.062$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51152, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1435.

## Nonacarbonyl-bis( $\mu_3$ -fluormethylidin)triseisen: Bildung eines Biscarbin-Clusters aus Carbonyleisen und Tribromfluormethan

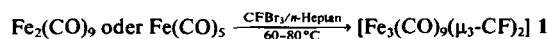
Von Dieter Lentz\*, Irene Brüdgam und Hans Hartl

Bismethylidinkomplexe vor allem von Cobalt und Rhodium sind während der letzten Jahre intensiv untersucht

[\*] Dr. D. Lentz, I. Brüdgam, Prof. Dr. H. Hartl  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33

worden<sup>[1]</sup>, nicht zuletzt wegen ihrer Bedeutung bei der Acetylen-spaltung, Acetylenmetathese und dem Fischer-Tropsch-Prozeß.  $[(\mu_3\text{-CF})\text{Co}(\text{CO})_3]_3$ , seine Derivate<sup>[2]</sup> und die daraus durch Metallaustausch erhaltenen Hetero-Cluster<sup>[3]</sup> waren bisher die einzigen Fluormethylidinkomplexe. Nach der 18-Elektronenregel oder den Wade-Regeln<sup>[4]</sup> kann im analogen Fe-Cluster ein weiterer CF-Ligand gebunden werden, was zu einem trigonal-bipyramidalen Eisen-Kohlenstoff-Cluster führen sollte. Im Gegensatz zu zahlreichen Verbindungen mit  $\text{Co}_3(\text{CR})_2$ -System war  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-COCH}_3)]$  bisher die einzige Verbindung mit einer  $\text{Fe}_3(\text{CR})_2$ -Einheit<sup>[5]</sup>.

Bei der Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  oder  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit  $\text{CFBr}_3$  entsteht 1 (Ausbeute 2–3%) als Hauptprodukt der in Hexan löslichen Stoffe.



Die in Spuren vorhandenen, in Hexan löslichen Nebenprodukte lassen sich leicht durch präparative Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Merck 0.5 mm, Hexan) abtrennen. 1 erwies sich aufgrund seiner spektroskopischen Daten<sup>[6]</sup> als Bis(fluormethylidin)komplex. Das Vorliegen des isomeren Difluoracetylenkomplexes konnte insbesondere durch die extreme Tieffeldverschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz des Carbinkohlenstoffatoms ( $\delta = 365.8$ ,  $^1J_{\text{CF}} = 452$  Hz) ausgeschlossen werden. Die sehr große  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante weist auf einen starken s-Anteil in der CF-Bindung hin. Die Fluorresonanz der CF-Gruppe liegt mit  $\delta = 69.5$  in einem für CF-Verbindungen unüblichen Bereich und zeigt besonders deutlich den Einfluß des Metallgerüsts auf die CF-Bindung.

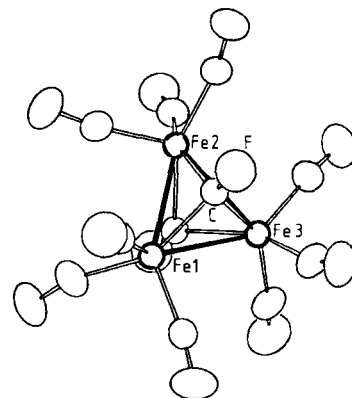


Abb. 1. Molekülstruktur von 1. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe-Fe 253.6–254.4(2), Fe-CF 189.4–194.9(4), C-F 135.4(4), Fe-C (in der  $\text{Fe}_3$ -Ebene) 178–179(2), Fe-C (oberhalb und unterhalb der  $\text{Fe}_3$ -Ebene) 182.5–187.9(4), Fe...C 295–301(2), C-O 104–116(2), Fe-CF-Fe 82.6–84.0(2), C-Fe-C 93.0–99.7(3), Fe-C-O 165.0–174.0(10).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> bilden die beiden CF-Liganden und die drei Eisenatome eine trigonale Bipyramide mit den CF-Liganden in den axialen Positionen (Abb. 1). Drei der Carbonylliganden befinden sich in der  $\text{Fe}_3$ -Ebene, je drei weitere oberhalb und unterhalb der Ebene, die eine Spiegelebene des Moleküls bildet. Die Symmetrie des Moleküls ist angenähert  $3/m$  ( $\text{C}_{3h}$ ). Die neun CO-Liganden sind endständig; Carbonylbrücken liegen nicht vor. Jedes Eisenatom ist verzerrt quadratisch-pyramidal von drei CO- und zwei CF-Liganden koordiniert. Weitere CO-Liganden, die wegen ihrer großen  $\text{Fe}\cdots\text{C}$ -Abstände nicht mehr als gebunden betrachtet werden, ergänzen diese Anordnungen zu verzerrten Oktaedern (Abb. 1). Die drei  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CF})_2$ -Oktaeder sind über gemeinsame