

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Ag₃O₄, das erste Silber(II,III)-oxid**

Von Burkhard Standke und Martin Jansen*

In memoriam Wilhelm Klemm

Zweiwertiges Silber in quadratisch-planarer Sauerstoffumgebung war bisher unbekannt. AgO wird entsprechend der Formulierung $\text{Ag}^+\text{Ag}^{3+}\text{O}_2$ gemischtvalent beschrieben^[1], eine Auffassung, die nicht ohne Widerspruch geblieben ist. Beim Abbau des von uns erstmals hergestellten und durch Röntgen-Strukturanalyse belegten Ag_2O_3 ^[2] haben wir Hinweise auf eine weitere Phase zwischen Ag_2O_3 und AgO erhalten: Sowohl bei der Untersuchung mit thermischen (Differentialthermogravimetrie) als auch mit elektrochemischen (Entladungskurve) Methoden wies die Stufe, die den Zerfall von Silber(III)-oxid in „Silber(II)-oxid“ und Sauerstoff anzeigt, einen angedeuteten Haltepunkt auf. Ein binäres Oxid mit einer Zusammensetzung zwischen Ag_2O_3 und AgO enthält (sofern man eine peroxidische oder hyperoxidische Natur ausschließt) Silber in verschiedenen Oxidationsstufen. Sein Nachweis und die Charakterisierung seines Baus können zur Klärung der vagen und zudem meist widersprüchlichen Angaben über höhere Silberoxide ($\text{AgO}_{\geq 1}$)^[3] beitragen.

Durch anodische Oxidation von Silbersalzlösungen (z. B. AgF oder AgClO_4) mit Spannungen, die niedriger als bei der Ag_2O_3 -Herstellung waren, erhielten wir Ag_3O_4 , das erwartete gemischtvalente Oxid^[4].

Ag_3O_4 fällt in tafelförmigen, metallisch glänzenden, schwarzen Kristallen an. Nach thermischen Untersuchungen (Simultane Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie, Netzsch STA 429, Extrapolation auf eine Aufheizgeschwindigkeit von 0°C/s) tritt der Abbau zu AgO bei 63°C stark exotherm ein. Damit ist Ag_3O_4 stabiler als Ag_2O_3 . Unter dem Einfluß von Röntgen-Strahlung zersetzt sich Ag_3O_4 bereits bei Raumtemperatur, daher wurden die röntgenographischen Untersuchungen^[6] bei –50°C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen zeigten die Referenzreflexe während der Meßzeit keine Abschwächung ihrer Intensitäten.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse ist Silber in Ag_3O_4 ausschließlich quadratisch-planar von Sauerstoff umgeben (Abb. 1). Diese Koordination tritt bevorzugt bei d⁹- und d⁸-konfigurierten Übergangsmetall-Ionen auf und charakterisiert die neue Verbindung als Silber(II,III)-oxid. Eine Formulierung mit ein- und dreiwertigem Silber – etwa in Analogie zum Vorschlag für $\text{AgO}^{[1]}$ – scheidet somit aus. Bei einem Inhalt der Elementarzelle entsprechend

$\text{Ag}_2^{2+}\text{Ag}^{3+}\text{O}_8$ und einer Besetzung zweier Punktlagen in P2₁/c passender Zähligkeit (Ag1 auf 2a und Ag2 auf 4e) würde es sich anbieten, Ag1 und Ag2 die Oxidationsstufe +2 bzw. +3 zuzuordnen. Dies stünde jedoch im Widerspruch zu den Ag-O-Bindungslängen, die für Ag1 (Mittelwert: 203 pm) geringfügig, jedoch signifikant, kürzer als für Ag2 (Mittelwert: 207 pm) sind. Somit bleibt nur die Annahme eines weitgehenden Ladungsausgleichs über die

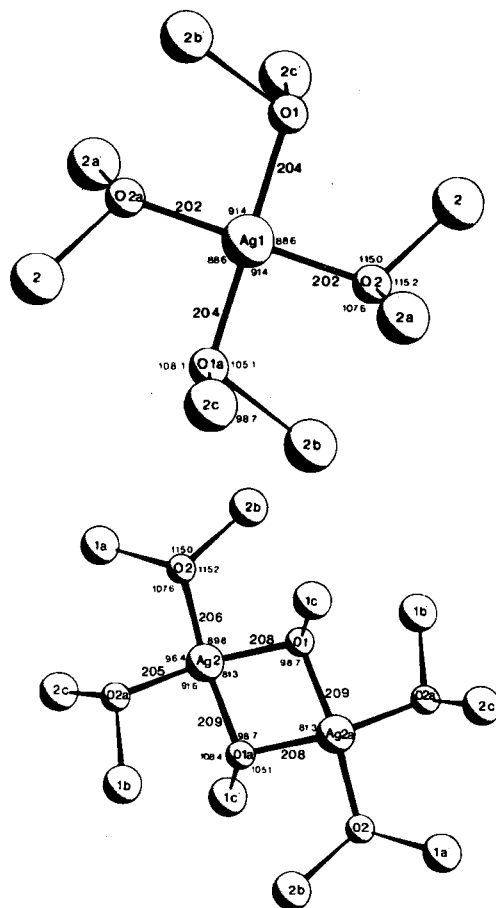


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Koordinationspolyeder um Ag1 (oben) und Ag2 (unten) mit den jeweils übernächsten Nachbarn. Abstände [pm], Winkel [°]. Die maximalen Standardabweichungen für die Bindungslängen und -winkel betragen 0,8 pm bzw. 0,4°.

Silberpositionen mit einer geringfügig höheren effektiven positiven Ladung von Ag1. Damit in Einklang stehen die gegenüber denen von Ag_2O_3 durchweg vergrößerten Ag-O-Abstände. Die Abweichungen der AgO_4 -Polyeder von der Idealgeometrie liegen für Ag1 (Lagesymmetrie $\bar{1}$) in der Größenordnung des experimentellen Fehlers, im Falle von Ag2 sind sie besonders hinsichtlich der Winkel stärker (vgl. Abb. 1). Ag2 liegt um 13 pm außerhalb der „besten Ebene“ durch die vier benachbarten O-Atome. Die AgO_4 -Einheiten werden über gemeinsame Ecken und Kanten zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur verknüpft, wobei entsprechend der einfachsten formalen Realisierungsmöglichkeit ($\text{AgO}_{4/3}$) Sauerstoff stets drei Silber-Ionen miteinander verbindet. Kantenverknüpfung liegt jeweils zwischen zwei Polyedern um Ag2 vor; diese Baueinheit (Punktsymmetrie $\bar{1}$) ist in Abbildung 1 unten wiedergegeben. Nähere Aufschlüsse über die Bindungssituation, vor

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

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

allem über eine bei tiefen Temperaturen eventuell vorliegende Lokalisierung der Ladungen, erhoffen wir von Messungen der magnetischen Suszeptibilität.

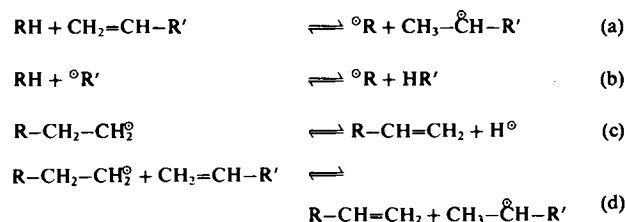
Eingegangen am 8. Mai 1985 [Z 1297]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] J. A. McMillan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 13 (1960) 28.
[2] B. Standke, M. Jansen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 118.
[3] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber B1*. Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 102.
[4] Die Elektrolyse wurde in einer Platinschale (als Kathode) mit einem ca. 12 cm langen, spiralig gewundenen, 0,3 mm starken Platindraht als Anode durchgeführt. Als Elektrolyt wurde bevorzugt AgF eingesetzt. Bei vorgegebenem Elektrolyten hängt die Art des gebildeten Oxidationsproduktes deutlich von der Silberionenkonzentration ab: In einem Konzentrationsbereich von 0,45–1,2 mol/L entsteht neben Ag₃O₄ das Clathrat Ag₃O₄HF₂. [5] Reines Ag₃O₄HF₂ wird oberhalb einer Konzentration von 1,3 mol/L gebildet, reines Ag₃O₄ dagegen erst, wenn die Konzentration unterhalb 0,35 mol/L liegt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurde die wäßrige Silbersalzlösung jeweils mit Natriumfluorid gesättigt. Die optimierten Bedingungen für die Synthese von reinem Ag₃O₄ sind: c_{Ag}⁺ = 0,2 mol/L, c_F⁻ = 2 mol/L, U = 0,8 V, I = 12 mA, T = 0°C, Anode wie oben angegeben. Die an der Anode gewachsenen Kristalle werden mit destilliertem Wasser (0°C) und Methanol (0°C) gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet.
[5] A. C. Gossard, D. K. Hindermann, M. B. Robin, N. A. Kuebler, T. H. Geballe, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7121.
[6] P₂₁/c: a = 358,2(4), b = 921,1(9), c = 568,6(5) pm; β = 106,1(8)°; Z = 2; Vierkreisdiffraktometer AED2, Siemens; MoKα; Datensammlung bei -50°C; 391 unabhängige Strukturparameter, davon 372 mit F > 3σ(F); R = 0,041, R_w = 0,034.

Metathese von Alkylradikalen und Alkenen – eine neuartige Elementarreaktion von Alkylradikalen

Von Jürgen O. Metzger*

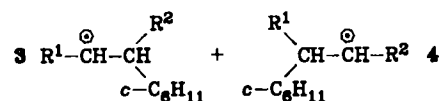
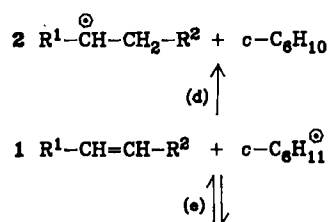
In der Reihe der bekannten Elementarreaktionen (a)–(c) von Alkylradikalen, bei denen ein Wasserstoffatom übertragen wird, besteht eine bemerkenswerte Lücke: die thermochemisch mögliche Übertragung (d) eines β-ständigen Wasserstoffatoms eines Alkylradikals auf ein Alken unter Bildung eines neuen Alkylradikals und eines neuen Alkens.



Eine gezielte Suche nach der häufig postulierten^[1] Reaktion (d) erschien durchaus aussichtsreich, da entsprechende Reaktionen in sauerstoffanalogen Systemen bekannt sind^[2]. Reaktion (d) konnte nun erstmals experimentell nachgewiesen werden.

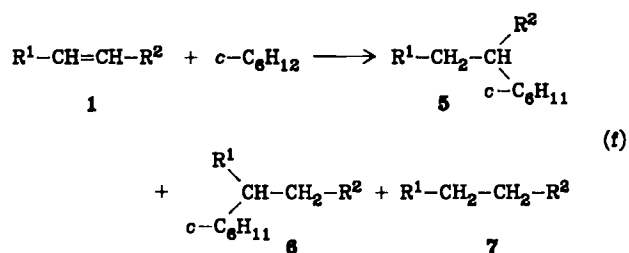
Eine Beobachtung von (d) sollte als Konkurrenzreaktion zur Addition (e) eines Alkylradikals an die CC-Doppelbindung eines Alkens möglich sein.

Als Beispiel wurde die Addition von Cyclohexan an Fumarsäuredimethylester **1a** und Zimtsäuremethylester **1b** untersucht. Diese als Radikalkettenreaktion verlaufende Addition (f) kann oberhalb 250°C unter weitgehender



a, R¹ = R² = COOMe; b, R¹ = Ph; R² = COOMe

thermodynamischer Kontrolle bezüglich der Addition (e) durchgeführt werden^[3].



Aus **1a** und **1b** wurde neben den Additionsprodukten **5** (via **3**) und **6** (via **4**) auch das Dihydroprodukt **7** gebildet, in einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich Alken **1b**. Dies läßt sich zwanglos durch die exotherme Reaktion (d) und anschließende Stabilisierung des Radikals **2** unter H-Abstraktion (b) vom Lösungsmittel Cyclohexan erklären. Das komplementäre Produkt Cyclohexen wurde als Dibromaddukt im Reaktionsgemisch (**7a**: Cyclohexen ca. 1:2:1) nachgewiesen.

Die experimentellen Befunde (Tabelle 1) sind gut verständlich. Die Metathese (d) hat als „closed shell“-Reaktion eine höhere Aktivierungsenergie als die „open shell“-Reaktion (b). Dementsprechend steigt der Anteil an Dihydroprodukt **7** relativ zu den Anteilen der Additionsprodukte **5** und **6** mit steigender Temperatur an (Versuche 1–5). Die Reaktionsgeschwindigkeit von (d) ist im Gegensatz zu (b) unabhängig von der Konzentration des H-Donors. Deshalb steigt der Anteil an **7** mit sinkender Konzentration an Cyclohexan relativ an; **7** kann sogar zum Hauptprodukt werden (Versuche 5–9). Zusatz von Radikalbildnern wie 2,3-Diphenylbutan^[4] beschleunigt die Bildung beider Konkurrenzprodukte gleichermaßen (Versuch 4). Aktivkohle als Radikalfänger inhibiert die Bildung beider Produkte (Versuch 1). Die kinetische Kettenlänge läßt sich aus dem Anteil des Kettenabbruch-Produkts Cyclohexylcyclohexan (ca. 1 Mol-% bezogen auf umgesetztes Edukt **1a**) zu etwa 100 abschätzen.

Alternative Erklärungen für die Bildung des Dihydroprodukts **7** wie die häufig postulierte pericyclische H-Übertragung^[5] oder die Symproportionierung von Alken und Alkan zu zwei Alkylradikalen (a)^[3,6] sind aufgrund der experimentell bewiesenen Radikalkettenreaktion eindeutig auszuschließen. Eine denkbare β-Spaltung des Cyclohexylradikals (c) und Addition des H-Atoms an das Alken **1** wäre eine Reaktion 0. Ordnung bezüglich **1** und ist deshalb ebenfalls auszuschließen.

Der eindeutige experimentelle Nachweis der Metathese von Alkylradikal und Alken (d) und der hierzu notwendigen Reaktionsbedingungen zeigt, daß die häufig postu-

[*] Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg