

## Die Kristallstruktur des $\beta$ -Tetraargentotellurnitrates, $\beta$ -[Ag<sub>4</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

VON E.SCHULTZE-RHONHOF UND G.BERGERHOFF

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, 53 Bonn 1, Meckenheimer Allee 168, Deutschland

(Eingegangen am 23. Dezember 1968)

The crystal structure of  $\beta$ -[Ag<sub>4</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> has been determined by Patterson and Fourier syntheses and least-squares refinement. Three-dimensional intensity data were obtained with an automatic single-crystal diffractometer. The structure consists of distorted tetrakaidecahedra TeAg<sub>9</sub> connected at the corners and edges and forming a three-dimensional framework. Holes in this framework are filled with nitrate ions.

### Einleitung

Im System Ag<sub>2</sub>Te–AgNO<sub>3</sub> sind fünf Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung [Ag<sub>x</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>x-2</sub> bekannt. [Ag<sub>8</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> und [Ag<sub>7</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>5</sub> sind bereits von Lieser (1960) beschrieben worden. [Ag<sub>4</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> existiert in drei Modifikationen, über deren Darstellung und Eigenschaften an anderer Stelle berichtet wurde (Schultze-Rhonhof & Bergerhoff, 1966). Das Verhältnis vier bis acht Silberatome pro Telluratom in diesen Verbindungen liess vermuten, dass es sich um Metallo-Komplexe handeln könnte, in denen das Anion Zentralatom und das Metallion Ligand ist (Bergerhoff, 1964).

### Experimentelles

Die idealen Tetraeder von  $\beta$ -[Ag<sub>4</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> erwiesen sich nach Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen als kubisch. Die endgültige Gitterkonstante konnte daher einer Pulveraufnahme (Cu-K $\alpha$ -Strahlung) entnommen werden. Die Extrapolation nach  $(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$  (Azaroff & Buerger, 1958) ergab  $a = 8,627 \pm 0,003$  Å. Aus den systematischen Auslöschungen ergibt sich die Raumgruppe  $P2_13 (T^4)$ . Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten [Ag<sub>4</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, wie sich aus der Dichte von 6,5 g.cm<sup>-3</sup> errechnet (Schultze-Rhonhof & Bergerhoff, 1966).

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde die Intensität von 545 unabhängigen Reflexen bis zu einem Winkel von  $\theta = 36^\circ$  mit monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung auf dem automatischen Zählrohrgoniometer PAILRED an einem tetraedrischen Kristall mit 0,1 mm Kantenlänge vermessen ( $\omega$ -scan,  $\omega/2 = 1,2^\circ$ , Winkelgeschwindigkeit  $\frac{1}{2}^\circ$  pro Min., Untergrund auf jeder Seite 20 (Äquator) bzw. 100 Sekunden (höhere Schichtlinien) vermessen). Alle Rechnungen erfolgten auf einer IBM 7090 mit der Programmkette BN-X-64 (Schultze-Rhonhof, 1966). Die Messdaten wurden mit Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Unter Einschluss des Absorptionsprogrammes OR-ABS (Wehe, Busing & Levy, 1962) führt BN-X-64 vollautomatisch zur Pattersonsynthese und nach Eingabe von Atomkoordinaten zur Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (Scheringer, 1963) und zur Fouriersynthese.

Bei der Berechnung der Absorption des Tetraeders wurden für  $\mu = 162,7$  cm<sup>-1</sup> die Werte nach *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), für die Strukturfaktorberechnungen die Konstanten von Forsyth & Wells (1959) benutzt.

### Strukturbestimmung

Die Raumgruppe  $P2_13$  enthält nur eine zwölfzählige Punktlage 12(b):  $xyz$  und eine vierzählige Punktlage 4(a):  $xxx$  (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1952). Es war daher anzunehmen, dass 12 der 16 Silberatome einer Elementarzelle die Punktlage 12(b) besetzen, während die übrigen 4 Silberatome, die 4 Telluratome und die zweimal 4 Stickstoffatome als Gruppenschwerpunkte der Nitrationen jeweils in der Punktlage 4(a) sitzen. In der Pattersonsynthese sind demnach 380 Schweratom–Schweratom-Vektoren zu erwarten. Tatsächlich wurden erheblich weniger derartige Vektoren gefunden, da sich infolge spezieller Parameter eine Reihe Maxima überlagern. Da 12 Atome in Punktlage 12(b) eine Gruppe von 3 Pattersonmaxima erzeugen müssen, deren Koordinaten durch die Beziehungen

$$u_1 = \frac{1}{2}, v_1 = \frac{1}{2} \pm 2x, w_1 = \pm 2y;$$

$$u_2 = \frac{1}{2}, v_2 = \frac{1}{2} \pm 2y, w_2 = \pm 2z;$$

$$u_3 = \frac{1}{2}, v_3 = \frac{1}{2} \pm 2z, w_3 = \pm 2x$$

verbunden sind – für die Punktlage 4(b) 'entarten' die Gleichungen zu  $u = \frac{1}{2}, v = \frac{1}{2} \pm 2x, w = \pm 2x$  –, konnten aus der Synthese Parametersätze entnommen werden, von denen nach Berücksichtigung der Vektoren zwischen den Punktlagen nur ein Strukturvorschlag übrigblieb. Dieser diente als Grundlage für die anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Entscheidung, welche der zwei Punktlagen 4(a) dem Silber- bzw. Telluratom zuzuordnen war, liess sich aus der Pattersonsynthese nicht treffen. Daher wurde die koordinationschemisch wahrscheinlichste Verteilung gewählt. Die Nitratgruppen, deren Parameter aus der Pattersonsynthese überhaupt nicht entnommen werden konnten, wurden als Festgruppe (Scheringer, 1963) in das Gerüst der Schweratomstruktur

tur so eingefügt, dass sich optimale Abstandsverhältnisse ergaben, und als Ganzes verfeinert. Der N-O-Abstand wurde der Struktur des NaNO<sub>3</sub> (Tavhonen, 1947) entnommen ( $d=1,218$  Å). Die Fouriersynthese zeigte an den Stellen der Nitratgruppen Maxima, die über einen ringförmigen Bereich verschmiert waren. Zusammen mit den relativ hohen Temperaturfaktoren der

Nitratgruppe deutet dies auf eine gewisse Beweglichkeit der Gruppen um ihre dreizählige Achse hin. Es muss daher offengelassen werden, ob die in Tabelle 1 angegebenen Parameter der Sauerstofflagen, mit denen die abschliessenden Strukturfaktor- und  $R$ -Wert-Berechnungen durchgeführt wurden, reell sind. Mit den Parametern der Tabelle 1 ergibt sich  $R=11,2\%$ . Die

Tabelle 1. Atomkoordinaten im  $\beta$ -[Ag<sub>4</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Punktgruppe	x	y	z	B
Te	4(a)	0,684 ± 0,001		0,88 ± 0,04
Ag(1)	4(a)	0,977 ± 0,002		2,49 ± 0,11
Ag(2)	12(b)	0,0115 ± 0,0004	0,0865 ± 0,0004	1,79 ± 0,06
N(1)	4(a)	0,812 ± 0,009		
O(1)	12(b)	0,92 ± 0,02	0,72 ± 0,02	0,79 ± 0,02
N(2)	4(a)	0,312 ± 0,008		
O(2)	12(b)	0,31 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,21 ± 0,02

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für  $\beta$ -[Ag<sub>4</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Die Spalten geben nacheinander an:  $h, k$  und  $l, F_o$  und  $F_c$ .

h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2	0	0	72	30
4	0	0	190	227
6	0	0	128	122
8	0	0	87	76
10	0	0	136	159
12	0	0	63	36
14	0	0	11	6
2	1	0	26	25
4	1	0	178	152
6	1	0	169	269
8	1	0	28	28
10	1	0	51	51
12	1	0	29	25
14	1	0	45	43
16	1	0	57	57
18	1	0	35	34
20	1	0	35	34
22	1	0	10	10
24	1	0	10	10
26	1	0	11	11
28	1	0	11	11
30	1	0	12	12
32	1	0	13	13
34	1	0	14	14
36	1	0	14	13
38	1	0	2	2
40	1	0	2	2
42	1	0	3	3
44	1	0	4	4
46	1	0	5	5
48	1	0	6	6
50	1	0	7	7
52	1	0	8	8
54	1	0	9	9
56	1	0	10	10
58	1	0	11	11
60	1	0	12	12
62	1	0	13	13
64	1	0	14	14
66	1	0	15	15
68	1	0	16	16
70	1	0	17	17
72	1	0	18	18
74	1	0	19	19
76	1	0	20	20
78	1	0	21	21
80	1	0	22	22
82	1	0	23	23
84	1	0	24	24
86	1	0	25	25
88	1	0	26	26
90	1	0	27	27
92	1	0	28	28
94	1	0	29	29
96	1	0	30	30
98	1	0	31	31
100	1	0	32	32
102	1	0	33	33
104	1	0	34	34
106	1	0	35	35
108	1	0	36	36
110	1	0	37	37
112	1	0	38	38
114	1	0	39	39
116	1	0	40	40
118	1	0	41	41
120	1	0	42	42
122	1	0	43	43
124	1	0	44	44
126	1	0	45	45
128	1	0	46	46
130	1	0	47	47
132	1	0	48	48
134	1	0	49	49
136	1	0	50	50
138	1	0	51	51
140	1	0	52	52
142	1	0	53	53
144	1	0	54	54
146	1	0	55	55
148	1	0	56	56
150	1	0	57	57
152	1	0	58	58
154	1	0	59	59
156	1	0	60	60
158	1	0	61	61
160	1	0	62	62
162	1	0	63	63
164	1	0	64	64
166	1	0	65	65
168	1	0	66	66
170	1	0	67	67
172	1	0	68	68
174	1	0	69	69
176	1	0	70	70
178	1	0	71	71
180	1	0	72	72
182	1	0	73	73
184	1	0	74	74
186	1	0	75	75
188	1	0	76	76
190	1	0	77	77
192	1	0	78	78
194	1	0	79	79
196	1	0	80	80
198	1	0	81	81
200	1	0	82	82
202	1	0	83	83
204	1	0	84	84
206	1	0	85	85
208	1	0	86	86
210	1	0	87	87
212	1	0	88	88
214	1	0	89	89
216	1	0	90	90
218	1	0	91	91
220	1	0	92	92
222	1	0	93	93
224	1	0	94	94
226	1	0	95	95
228	1	0	96	96
230	1	0	97	97
232	1	0	98	98
234	1	0	99	99
236	1	0	100	100
238	1	0	101	101
240	1	0	102	102
242	1	0	103	103
244	1	0	104	104
246	1	0	105	105
248	1	0	106	106
250	1	0	107	107
252	1	0	108	108
254	1	0	109	109
256	1	0	110	110
258	1	0	111	111
260	1	0	112	112
262	1	0	113	113
264	1	0	114	114
266	1	0	115	115
268	1	0	116	116
270	1	0	117	117
272	1	0	118	118
274	1	0	119	119
276	1	0	120	120
278	1	0	121	121
280	1	0	122	122
282	1	0	123	123
284	1	0	124	124
286	1	0	125	125
288	1	0	126	126
290	1	0	127	127
292	1	0	128	128
294	1	0	129	129
296	1	0	130	130
298	1	0	131	131
300	1	0	132	132
302	1	0	133	133
304	1	0	134	134
306	1	0	135	135
308	1	0	136	136
310	1	0	137	137
312	1	0	138	138
314	1	0	139	139
316	1	0	140	140
318	1	0	141	141
320	1	0	142	142
322	1	0	143	143
324	1	0	144	144
326	1	0	145	145
328	1	0	146	146
330	1	0	147	147
332	1	0	148	148
334	1	0	149	149
336	1	0	150	150
338	1	0	151	151
340	1	0	152	152
342	1	0	153	153
344	1	0	154	154
346	1	0	155	155
348	1	0	156	156
350	1	0	157	157
352	1	0	158	158
354	1	0	159	159
356	1	0	160	160
358	1	0	161	161
360	1	0	162	162
362	1	0	163	163
364	1	0	164	164
366	1	0	165	165
368	1	0	166	166
370	1	0	167	167
372	1	0	168	168
374	1	0	169	169
376	1	0	170	170
378	1	0	171	171
380	1	0	172	172
382	1	0	173	173
384	1	0	174	174
386	1	0	175	175
388	1	0	176	176
390	1	0	177	177
392	1	0	178	178
394	1	0	179	179
396	1	0	180	180
398	1	0	181	181
400	1	0	182	182
402	1	0	183	183
404	1	0	184	184
406	1	0	185	185
408	1	0	186	186
410	1	0	187	187
412	1	0	188	188
414	1	0	189	189
416	1	0	190	190
418	1	0	191	191
420	1	0	192	192
422	1	0	193	193
424	1	0	194	194
426	1	0	195	195
428	1	0	196	196
430	1	0	197	197
432	1	0	198	198
434	1	0	199	199
436	1	0	200	200

beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

### Beschreibung und Diskussion der Struktur

In der Struktur ist jedes Telluratom von 9 Silberatomen umgeben, die ein verzerrtes Tetrakaidekaeder, einen Vierzehnflächner, ergeben; und zwar bilden die 6 Silberatome *A* und *B* [Fig. 1(a) und (b)] ein verzerrtes trigonales Prisma um das Telluratom; vor den Rechteckflächen des Prismas liegen 3 weitere Silberatome *C*. Das Telluratom selber befindet sich auf einer dreizähligen Achse. Die Silberatome (*C*) liegen ebenfalls auf dreizähligen Achsen, sodass jedes von ihnen drei verschiedenen Tetrakaidekaedern gemeinsam angehört und von 3 Telluratomen umgeben ist. Die Silberatome *A* und *B* gehören zur gleichen Punktlage 12(b). Ein Atom, das in einem Polyeder in Position *A* liegt, gehört jeweils auch zu einem andern Tetrakaidekaeder in Position *B*. Diese Silberatome haben gegenüber Tellur nur die Koordinationszahl zwei. Die Abstände und Winkel in der Struktur sind in Tabelle 3 zusammengestellt, zusammen mit einigen Vergleichswerten aus der Struktur des  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te (Rahlf's, 1936).

Tabelle 3. Atomabstände (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) im Polyeder des  $\beta$ -[Ag<sub>4</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Die Bezeichnungen entsprechen Fig. 1(a).

Ag( <i>A</i> )-Ag( <i>A</i> )	4,613	
Ag( <i>B</i> )-Ag( <i>B</i> )	3,212	
Ag( <i>C</i> )-Ag( <i>C</i> )	5,830	
Ag( <i>A</i> )-Ag( <i>B</i> )	3,028	
Ag( <i>A</i> )-Ag( <i>C</i> )	2,858	
Ag( <i>B</i> )-Ag( <i>C</i> )		
Te-Ag( <i>A</i> )	2,752	im $\alpha$ -Ag <sub>2</sub> Te
Te-Ag( <i>B</i> )	2,777	2,68
Te-Ag( <i>C</i> )	3,697	2,85
		3,29
Ag( <i>C</i> )-Te-Ag( <i>C</i> )	119,8	
Ag( <i>A</i> )-Te-Ag( <i>B</i> )	66,4	
Te-Ag( <i>C</i> )—Te'	95,5	
Te-Ag( <i>A</i> , <i>B</i> )-Te'	164,1	
Kleinster Ag-O-Abstand:	2,39.	
Kleinster O-O-Abstand (zwischen verschiedenen Nitratgruppen):	2,89.	
Nächst grösserer Ag-Te-Abstand:	4,92.	

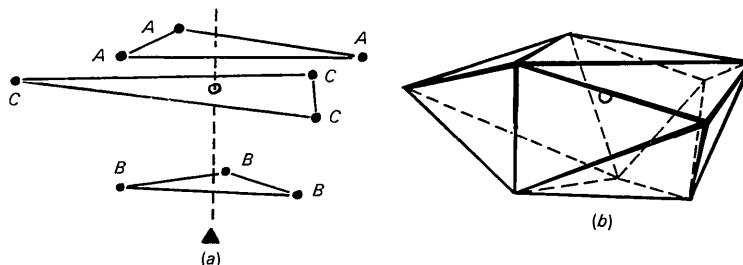


Fig. 1. Koordinationspolyeder Ag<sub>9</sub>Te; (a) gefüllte Kreise: Ag; offener Kreis: Te; (b) Polyeder als geschlossener Körper.

Die Polyeder sind, wie in Fig. 2 dargestellt, zu einem unendlichen, dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Je drei Tetrakaidekaeder treffen sich in einem gemeinsamen Silberatom *C*, je zwei haben eine gemeinsame Kante. Je fünf Koordinationspolyeder lassen sich zu einem Ring zusammenfassen. Zwei weitere, nicht gezeichnete Polyeder, die in Fig. 2 eine Brücke hinter dem oberen Ring bilden, ergänzen die gezeichneten Polyeder zu einem zweiten und dritten Ring, die gemeinsam einen Hohlraum umschliessen. Durch jeden der Hohlräume führen vier dreizählige Achsen, auf denen je eine Nitratgruppe sitzt. Einige davon sind in Fig. 2 angedeutet.

Die Struktur zeigt eine nahe Verwandtschaft zu der des [Ag<sub>3</sub>S][NO<sub>3</sub>] (Bergerhoff, 1959). Dort fehlt nur das Silberatom *C* und die Hälfte der Nitrationen. Auch die trigonalen Pyramiden im Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-I (Puff & Küster, 1962; Aurivillius, 1967; Frueh & Gray, 1968) sind zu einem ähnlichen Netzwerk mit Ringen aus je 10 Pyramiden verknüpft.

Ein früherer Versuch, die Struktur aus photometrieren Daten von integrierten Weissenbergaufnahmen aufzuklären (Schultze-Rhonhof & Bergerhoff, 1966) schlug fehl. Wie wir inzwischen nachweisen konnten, verändern sich Kristalle von  $\beta$ -[Ag<sub>4</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> bei längerer Einwirkung von Röntgenstrahlen. Ein neuer Kristall wurde 10 Wochen lang dem Röntgenstrahl (Mo-K $\alpha$ ) ausgesetzt. In dieser Zeit wurden die Intensitäten der starken Reflexe laufend verfolgt. Es zeigte sich, dass sich einige von ihnen bis zu 10% änderten, andere dagegen praktisch nicht. Wir dürfen daher wohl annehmen, dass die mit dem PAILRED aufgenommenen Daten von der hier beschriebenen Gerüststruktur herrühren (Belichtungszeit etwa 10 Tage), während die älteren Weissenbergaufnahmen (Gesamtbelichtungszeit etwa 10 Wochen) von einem Kristall stammen, der sich bereits teilweise in eine Struktur mit statistisch verteilten Silberionen umzuwandeln beginnt. Möglicherweise kommt ein solcher Aufbau mit vagabundierenden Silberionen endgültig erst der Höchsttemperaturform des [Ag<sub>4</sub>Te][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> zu, die man beim Tempern bei 100°C als rein kubisch-flächenzentriert kristallisierende Verbindung erhält (Schultze-Rhonhof & Bergerhoff, 1966).

Mit der vorliegenden Strukturaufklärung ist der Nachweis gelungen, dass sich auch unter den Ag-Te-Nitratmetallokomplexe finden, deren Kristallstruk-

turen durch dreidimensional unendlich vernetzte Komplexe – Gerüstkomplexe – charakterisiert sind. Anionen wie Schwefel und Tellur übernehmen die Rolle des Zentralions, während Silber als Ligand auftritt. Gleichzeitig finden sich Hinweise dafür, dass es bei den gleichen chemischen Zusammensetzungen Modifikationen gibt, in denen in festen Anionenteilgittern Kationen statistisch verteilt sind. Die schon lange bekannte Gruppe binärer Verbindungen mit vagabundierenden Kationen wie  $\alpha$ -AgJ (Strock, 1934; Rahlfs, 1936; Hoshino, 1957; Lieser, 1958),  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te (Rahlfs, 1936; Nowotny, 1946) und andere würden hierbei durch eine Gruppe ternärer bzw. pseudoternärer Verbindungen erweitert.

Die Arbeiten wurden in dankenswerter Weise gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemie und nicht zuletzt durch Herrn Professor Schmitz-DuMont, dessen Institutsmittel grosszügig zur Verfügung standen. Die Rechnungen wurden im Rheinisch-Westfälischen Institut für Instrumentelle Mathematik durchgeführt.

#### Literatur

- AURIVILLIUS, K. (1967). *Ark. Kemi.* **26**, 497.  
 AZAROFF, L. V. & BUERGER, M. J. (1958). *The Powder Method*, p. 235. New York: John Wiley.  
 BERGERHOFF, G. (1959). *Z. anorg. allg. Chem.* **299**, 328.  
 BERGERHOFF, G. (1964). *Angew. Chem.* **76**, 697. *Angew. Chem. Intern. Ed.* **3**, 686.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.  
 FRUEH, A. J. & GRAY, N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 156.  
 HOSHINO, S. (1957). *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 315.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1952). p. 307, 491. Birmingham: Kynoch Press.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). p. 166. Birmingham: Kynoch Press.  
 LIESER, K. H. (1958). *Fortschr. Mineral.* **36**, 96.  
 LIESER, K. H. (1960). *Z. anorg. allg. Chem.* **305**, 255.  
 NOWOTNY, H. (1946). *Metallforsch.* **1**, 164.  
 PUFF, H. & KÜSTER, J. (1962). *Naturwissenschaften*, **49**, 299.  
 RAHLFS, P. (1936). *Z. phys. Chem.* **B31**, 157.  
 SCHERINGER, C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 546.  
 SCHULTZE-RHONHOF, E. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*, Nr. 5063–5068.

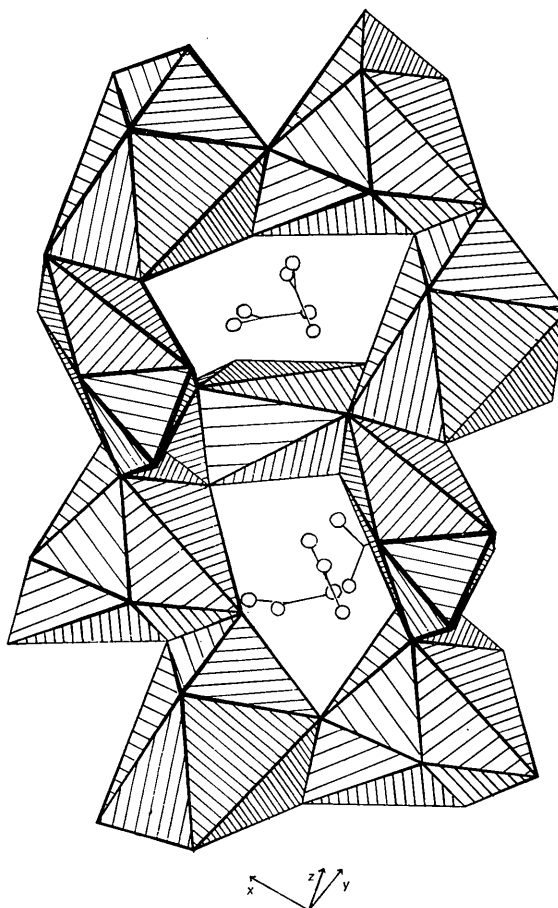


Fig. 2. Ausschnitt aus dem Gerüstkomplex des  $\beta$ -[Ag<sub>4</sub>Te] [NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. (Gezeichnet sind Ag<sub>4</sub>Te-Polyeder und einige Nitratgruppen.)

- SCHULTZE-RHONHOF, E. & BERGERHOFF, G. (1966). *Z. anorg. allg. Chem.* **347**, 240.  
 STROCK, L. W. (1934). *Z. Phys. Chem.* **B25**, 441.  
 TAVHONEN, P. E. (1947). *Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia Ann. Acad. Scient. Fenn. Sarja A.I.* **43**, 3 (nach: *Structure Reports* (1951). **11**, 361).  
 WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *OR-ABS Absorption Program*. In *World List of Crystallographic Computer Programs*, Nr. 362.