

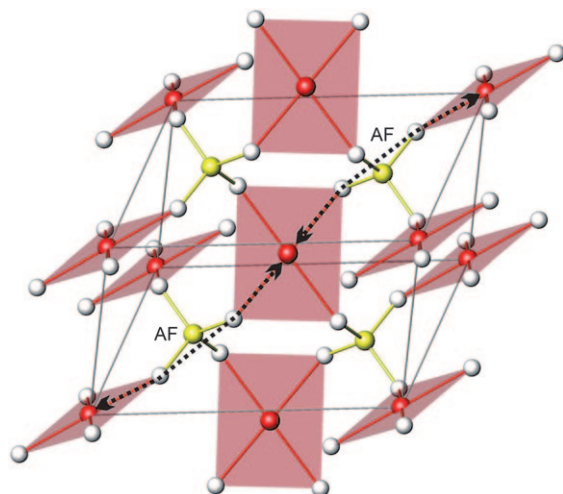
# Stark antiferromagnetische eindimensionale Wechselwirkungen von Silber(II)-Ionen in $\text{AgSO}_4$

Jürgen Köhler\*

Festkörperstrukturen · Magnetische Eigenschaften · Oxide · Silber · Sulfat

Die Suche nach neuen Verbindungen, die Elemente in ungewöhnlichen Oxidationsstufen enthalten, ist stets lohnend, da diese Verbindungen oft neuartige und unkonventionelle chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, wie es z. B. für die supraleitenden Kupfer(II,III)-oxide beobachtet wurde.<sup>[1]</sup> Die vorherrschende Oxidationsstufe in der Chemie des Ag ist +1, und es wurden bislang nur wenige Verbindungen mit Ag in höheren Oxidationsstufen synthetisiert. Für die anderen Münzmetalle gilt dies nicht, denn Cu, das leichtere Homologe von Ag, kann leicht die Oxidationsstufe +2 annehmen, während man das schwerere Homologe Au vorwiegend in der Oxidationsstufe +3 findet.  $\text{Ag}^{2+}$  bildet stabile Komplexe mit einigen Stickstoff-Donor-Liganden, wie Pyridin<sup>[2]</sup> oder Pyrazin.<sup>[3]</sup> Andere Beispiele von  $\text{Ag}^{\text{II}}$ -Verbindungen sind das binäre Fluorid  $\text{AgF}_2$  und seine komplexen Salze, z. B.  $\text{Cs}_2\text{AgF}_4$ ,<sup>[4]</sup> das kürzlich großes Interesse hervorgerufen hat, da es bei tiefen Temperaturen ferromagnetische Ordnung zeigt.<sup>[5]</sup> In manchen Fluoriden liegt Ag sogar in höheren Oxidationsstufen vor, beispielsweise als  $\text{Ag}^{3+}$  und  $\text{Ag}^{4+}$  in  $\text{KAgF}_4$ <sup>[6]</sup> bzw.  $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$ .<sup>[7]</sup> Nur wenig ist über Oxide mit Ag in einer Oxidationsstufe höher als +1 bekannt. Das binäre  $\text{AgO}$  ist keine  $\text{Ag}^{\text{II}}$ -Verbindung, sondern gemischtvalentes  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ .<sup>[8]</sup>  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  ist gemäß der Formel  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ <sup>[9]</sup> ebenfalls ein gemischtvalentes Oxid, während  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  nur  $\text{Ag}^{3+}$  enthält.<sup>[10]</sup>

Nun berichteten Malinowski et al.<sup>[11]</sup> über die Synthese von schwarzem  $\text{AgSO}_4$ , das durch eine Methathesereaktion von  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$  in wasserfreiem HF bei  $-80^\circ\text{C}$  oder durch Reaktion von  $\text{AgF}_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $-35^\circ\text{C}$  erhalten wurde. Nach thermoanalytischen Studien ist es metastabil und zersetzt sich oberhalb von  $120^\circ\text{C}$  unter Entwicklung von  $\text{O}_2$ . Die trikline Kristallstruktur von  $\text{AgSO}_4$  enthält rechteckige, planare  $\text{AgO}_4$ -Einheiten, die über  $\text{SO}_4$ -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (Abbildung 1). Die Ag-O-Abstände innerhalb der  $\text{AgO}_4$ -Einheiten liegen im Bereich von 2.09–2.20 Å,<sup>[12]</sup> wie man es für ein vierfach von O-Atomen koordiniertes  $\text{Ag}^{2+}$  erwartet,<sup>[9]</sup> und somit ist  $\text{AgSO}_4$  in der Tat ein komplexes  $\text{Ag}^{\text{II}}$ -Oxid. Die  $\text{Ag}(1)\text{O}_4$ - und  $\text{Ag}(2)\text{O}_4$ -Einheiten sind längs einer zweizähli-



**Abbildung 1.** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{AgSO}_4$ . Ag-, S- und O-Atome sind als rote, gelbe bzw. graue Kreise wiedergegeben. Die Koordinationssphären um Ag und S sind graphisch hervorgehoben. Der Pfad für die eindimensionalen antiferromagnetischen Wechselwirkungen (AF) in  $\text{AgSO}_4$  längs einer bestimmten Diagonalen der triklinen Elementarzelle ist durch gestrichelte Linien angedeutet.

gen Achse signifikant elongiert, mit O-O-Abständen von 2.62 und 2.70 Å für die kurzen Kanten sowie 3.30 und 3.34 Å für die langen Kanten. Die Strukturchemie des 4d-Ions  $\text{Ag}^{2+}$  ( $4d^9$ ,  $S = 1/2$ ) unterscheidet sich offensichtlich beträchtlich von der seiner 3d- und 5d-Homologen  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ,  $S = 1/2$ ) und  $\text{Au}^{2+}$  ( $5d^9$ ,  $S = 1/2$ ), was beim Vergleich der Sulfate ausgesprochen deutlich wird. Die  $\text{Ag}^{2+}$ -Ionen in  $\text{AgSO}_4$  weisen eine rechteckige Koordination von O-Atomen auf, wogegen für die kleineren  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in  $\text{CuSO}_4$  eine verzerrt-oktaedrische Koordination gefunden wird.<sup>[13]</sup> Offensichtlich ist der Jahn-Teller-Effekt bei  $\text{Ag}^{2+}$  deutlich ausgeprägter als bei  $\text{Cu}^{2+}$ . In der Struktur von  $\text{AuSO}_4$ <sup>[14]</sup> findet man diamagnetische Au-Au-Hanteln mit kleinen Au-Au-Abständen von 249 pm, was die zunehmende Tendenz zur Bildung von Metall-Metall-Bindungen innerhalb einer Gruppe von Übergangsmetallen widerspiegelt.

$\text{AgSO}_4$  ist auch wegen seiner physikalischen Eigenschaften interessant. Anhand von IR-Spektren lässt sich  $\text{AgSO}_4$  eine Bandlücke von 0.18 eV zuordnen, und spinpolarisierte Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen ergeben für eine

[\*] Prof. Dr. J. Köhler  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße-1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1652  
E-Mail: j.koehler@fkf.mpg.de

Sorte von Spins den fast gleichen Wert. Dagegen ist die für  $\text{CuSO}_4$  in vergleichbarer Weise berechnete Bandlücke von 2.3 eV etwa zehnmal größer.<sup>[11]</sup> Messungen der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität zeigen, dass die  $\text{Ag}^{2+}$ -Ionen ( $4d^9$ ,  $S = 1/2$ ) in  $\text{AgSO}_4$  Ketten bilden, in denen die  $\text{Ag}^{2+}$ -Zentren stark antiferromagnetisch (AFM) gekoppelt sind. Eine Auswertung der Daten mit dem Bonner-Fisher-Modell<sup>[15]</sup> ergibt für den magnetischen Superaustausch einen sehr hohen  $J$ -Wert von 217 K, ähnlich dem, der für verschiedene eindimensionale Verbindungen mit  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[16]</sup> und für das zweidimensionale quadratische antiferromagnetische Heisenberg-Gitter in  $[\text{Ag}(\text{pyz})_2(\text{S}_2\text{O}_8)]$ <sup>[17]</sup> gefunden wurde. Wasserfreies  $\text{CuSO}_4$  ordnet ebenfalls antiferromagnetisch, allerdings bei vergleichsweise niedrigen 36 K, wobei in diesem Fall die Ordnung nicht niedrigdimensional ist.<sup>[5]</sup> Der magnetische Austauschpfad in  $\text{AgSO}_4$  kann eigentlich nur durch die Kopplung zweier benachbarter  $\text{Ag}^{2+}$ -Zentren über O-O-Kanten der  $\text{SO}_4$ -Einheiten längs einer der Diagonalen der triklinen Elementarzelle erfolgen (siehe Abbildung 1), da die Winkel in der entsprechenden Ag-O-O-Ag-O-O...-Kette alle nahe  $180^\circ$  liegen, eine notwendige Voraussetzung für antiferromagnetische Wechselwirkungen. Längs aller anderen Ketten von über  $\text{SO}_4$ -Tetraedern verknüpften  $\text{AgO}_4$ -Einheiten, z.B. längs der anderen Diagonalen der Elementarzelle, gibt es Ag-O-O-Winkel, die näher an  $90^\circ$  als an  $180^\circ$  liegen. Der magnetische Austauschpfad wurde durch spinpolarisierte DFT-Rechnungen unter Einsatz der GGA + U-Methode bestätigt. Das berechnete magnetische Moment für die Ag-Atome (ca.  $0.4 \mu_B$ ) in  $\text{AgSO}_4$  ist deutlich kleiner als das berechnete Moment für die Cu-Atome in  $\text{CuSO}_4$  ( $0.80 \mu_B$ ), sehr wahrscheinlich wegen der Tatsache, dass sich die Spindichte in  $\text{AgSO}_4$  viel stärker als bei  $\text{CuSO}_4$  auf die O-Atome verteilt.

Das neue  $\text{Ag}^{\text{II}}$ -Sulfat  $\text{AgSO}_4$  hat nicht nur eine ungewöhnliche Struktur mit rechteckig-planaren  $[\text{AgO}_4]^{6-}$ -Einheiten, sondern zeigt auch einen charakteristischen eindimensionalen Antiferromagnetismus. Der Superaustausch der  $\text{Ag}^{2+}$ -Ionen in der Titelverbindung ist außergewöhnlich stark. Wie von den Autoren vorgeschlagen, wäre es interessant, Systeme von partiell chemisch dotiertem  $\text{AgSO}_4$  oder die Möglichkeit einer druckinduzierten Metallisierung von Ag-

$\text{SO}_4$  zu untersuchen, besonders im Hinblick auf die Entdeckung von neuen supraleitenden Materialien.

Eingegangen am 26. Januar 2010

Online veröffentlicht am 12. März 2010

- [1] a) H.-K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1472; b) M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough, J. T. Markert, *Nature* **1991**, *351*, 549; c) M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, *Nature* **1992**, *356*, 775.
- [2] a) H. M. Gijsman, H. J. Gerritsen, J. van der Handel, *Physica* **1954**, *20*, 15; b) H. G. Hecht, J. P. Frazier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 613; c) T. Halpern, S. M. McKoskey, J. McMillan, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 3526.
- [3] R. W. Matthews, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1433.
- [4] R. H. Odenthal, D. Paus, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *407*, 144.
- [5] a) S. E. McLain, D. A. Tennant, J. F. C. Turner, T. Barnes, M. R. Dolgos, T. Proffen, B. C. Sales, R. I. Bewley, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 561; b) D. Dai, M.-H. Whangbo, J. Köhler, C. Hoch, A. Villesuzanne, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3281.
- [6] R. Hoppe, R. Homann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 193.
- [7] P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmüller, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1977**, 284.
- [8] a) R. N. Hammer, J. Kleinberg, *Inorg. Synth.* **1953**, *4*, 12; b) V. Scatturin, P. Bellon, A. J. Salkind, *Ric. Sci.* **1960**, *30*, 1034.
- [9] B. Standke, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 77.
- [10] B. Standke, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 118.
- [11] P. J. Malinowski, M. Derzsi, Z. Mazej, Z. Jagličić, B. Gawel, W. Lasocha, W. Grochala, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1683.
- [12] Die übernächsten O-Atome weisen relativ große Abstände von 2.93 Å zu Ag-Atomen auf und sollten daher nicht mehr als Liganden gezählt werden.
- [13] M. Wildner, G. Giester, *Mineral. Petrol.* **1988**, *39*, 201.
- [14] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2112.
- [15] J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev. A* **1964**, *135*, 640.
- [16] J. Tong, C. Lee, M.-H. Whangbo, R. K. Kremer, A. Simon, J. Köhler, *Solid State Sciences*, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.02.028.
- [17] J. L. Manson, K. H. Stone, H. I. Southerland, T. Lancaster, A. J. Steele, S. J. Blundell, F. L. Pratt, P. J. Baker, R. D. McDonald, P. Sengupta, J. Singleton, P. A. Goddard, C. Lee, M.-H. Whangbo, M. M. Warter, C. H. Mielke, P. W. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4590.