

# Stark antiferromagnetische eindimensionale Wechselwirkungen von Silber(II)-Ionen in AgSO<sub>4</sub>

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. Ag<sup>2+</sup> bildet stabile Komplexe mit einigen Stickstoff-Donor-Liganden, wie Pyridin<sup>[2]</sup> oder Pyrazin.<sup>[3]</sup> Andere Beispiele von Ag<sup>II</sup>-Verbindungen sind das binäre Fluorid AgF<sub>2</sub> und seine komplexen Salze, z. B. Cs<sub>2</sub>AgF<sub>4</sub>,<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 Ag<sup>3+</sup> und Ag<sup>4+</sup> in KAgF<sub>4</sub><sup>[6]</sup> bzw. Cs<sub>2</sub>AgF<sub>6</sub>.<sup>[7]</sup> Nur wenig ist über Oxide mit Ag in einer Oxidationsstufe höher als +1 bekannt. Das binäre AgO ist keine Ag<sup>II</sup>-Verbindung, sondern gemischvalentes Ag<sup>I</sup>Ag<sup>III</sup>O<sub>2</sub>.<sup>[8]</sup> Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist gemäß der Formel Ag<sup>II</sup>Ag<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[9]</sup> ebenfalls ein gemischvalentes Oxid, während Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur Ag<sup>3+</sup> enthält.<sup>[10]</sup>

Nun berichteten Malinowski et al.<sup>[11]</sup> über die Synthese von schwarzem AgSO<sub>4</sub>, das durch eine Methathesereaktion von Ag(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in wasserfreiem HF bei -80 °C oder durch Reaktion von AgF<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei -35 °C erhalten wurde. Nach thermoanalytischen Studien ist es metastabil und zersetzt sich oberhalb von 120 °C unter Entwicklung von O<sub>2</sub>. Die trikline Kristallstruktur von AgSO<sub>4</sub> enthält rechteckige, planare AgO<sub>4</sub>-Einheiten, die über SO<sub>4</sub>-Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (Abbildung 1). Die Ag-O-Abstände innerhalb der AgO<sub>4</sub>-Einheiten liegen im Bereich von 2.09–2.20 Å,<sup>[12]</sup> wie man es für ein vierfach von O-Atomen koordiniertes Ag<sup>2+</sup> erwartet,<sup>[9]</sup> und somit ist AgSO<sub>4</sub> in der Tat ein komplexes Ag<sup>II</sup>-Oxid. Die Ag(1)O<sub>4</sub>- und Ag(2)O<sub>4</sub>-Einheiten sind längs einer zweizähligen 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 Ag<sup>2+</sup> (4d<sup>9</sup>,  $S = \frac{1}{2}$ ) unterscheidet sich offensichtlich beträchtlich von der seiner 3d- und 5d-Homologen Cu<sup>2+</sup> (3d<sup>9</sup>,  $S = \frac{1}{2}$ ) und Au<sup>2+</sup> (5d<sup>9</sup>,  $S = \frac{1}{2}$ ), was beim Vergleich der Sulfate ausgesprochen deutlich wird. Die Ag<sup>2+</sup>-Ionen in AgSO<sub>4</sub> weisen eine rechteckige Koordination von O-Atomen auf, wogegen für die kleineren Cu<sup>2+</sup>-Ionen in CuSO<sub>4</sub> eine verzerrt-oktaedrische Koordination gefunden wird.<sup>[13]</sup> Offensichtlich ist der Jahn-Teller-Effekt bei Ag<sup>2+</sup> deutlich ausgeprägter als bei Cu<sup>2+</sup>. In der Struktur von AuSO<sub>4</sub><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.

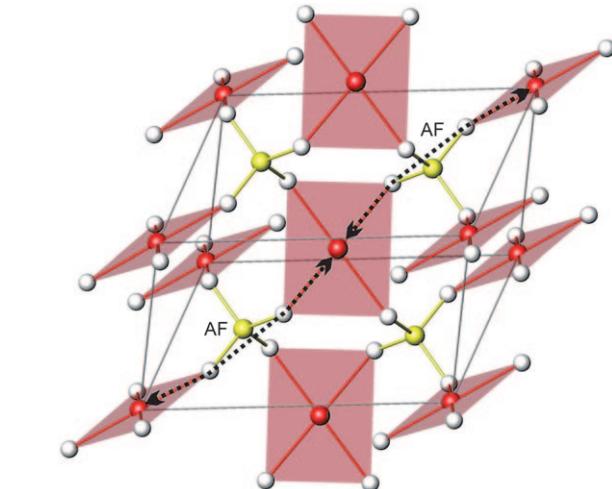


Abbildung 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von AgSO<sub>4</sub>. Ag-, S- und O-Atome sind als rote, gelbe bzw. graue Kreise wiedergegeben. Die Koordinationssphären um Ag und S sind graphisch hervorgehoben. Der Pfad für die eindimensionalen antiferromagnetischen Wechselwirkungen (AF) in AgSO<sub>4</sub> längs einer bestimmten Diagonalen der triklinen Elementarzelle ist durch gestrichelte Linien ange deutet.

AgSO<sub>4</sub> ist auch wegen seiner physikalischen Eigenschaften interessant. Anhand von IR-Spektren lässt sich AgSO<sub>4</sub> 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 CuSO<sub>4</sub> in vergleichbarer Weise berechnete Bandlücke von 2.3 eV etwa zehnmal größer.<sup>[11]</sup> Messungen der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität zeigen, dass die Ag<sup>2+</sup>-Ionen (4d<sup>9</sup>, S = 1/2) in AgSO<sub>4</sub> Ketten bilden, in denen die Ag<sup>2+</sup>-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 Cu<sup>2+</sup><sup>[16]</sup> und für das zweidimensionale quadratische antiferromagnetische Heisenberg-Gitter in [Ag(pyz)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)]<sup>[17]</sup> gefunden wurde. Wasserfreies CuSO<sub>4</sub> 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 AgSO<sub>4</sub> kann eigentlich nur durch die Kopplung zweier benachbarter Ag<sup>2+</sup>-Zentren über O-O-Kanten der SO<sub>4</sub>-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° liegen, eine notwendige Voraussetzung für antiferromagnetische Wechselwirkungen. Längs aller anderen Ketten von über SO<sub>4</sub>-Tetraedern verknüpften AgO<sub>4</sub>-Einheiten, z.B. längs der anderen Diagonalen der Elementarzelle, gibt es Ag-O-O-Winkel, die näher an 90° als an 180° 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 μ<sub>B</sub>) in AgSO<sub>4</sub> ist deutlich kleiner als das berechnete Moment für die Cu-Atome in CuSO<sub>4</sub> (0.80 μ<sub>B</sub>), sehr wahrscheinlich wegen der Tatsache, dass sich die Spindichte in AgSO<sub>4</sub> viel stärker als bei CuSO<sub>4</sub> auf die O-Atome verteilt.

Das neue Ag<sup>II</sup>-Sulfat AgSO<sub>4</sub> hat nicht nur eine ungewöhnliche Struktur mit rechteckig-planaren [AgO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>-Einheiten, sondern zeigt auch einen charakteristischen eindimensionalen Antiferromagnetismus. Der Superaustausch der Ag<sup>2+</sup>-Ionen in der Titelverbindung ist außergewöhnlich stark. Wie von den Autoren vorgeschlagen, wäre es interessant, Systeme von partiell chemisch dotiertem AgSO<sub>4</sub> oder die Möglichkeit einer druckinduzierten Metallisierung von Ag-

SO<sub>4</sub> 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. Vil-lesuzanne, *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. Engl.* **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.