

Darstellung und Kristallstruktur von Ag_3O_4

B. STANDKE UND M. JANSEN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover Callinstrasse 9,
3000 Hannover, Bundesrepublik Deutschland*

Received March 11, 1986

The novel silver oxide Ag_3O_4 has been obtained by anodic oxidation of aqueous solutions of AgF and AgClO_4 ($C_{\text{Ag}^+} = 0.2$ mole/liter, $U = 0.8$ V, $I = 100$ Am⁻², $T = -2^\circ\text{C}$) as a crystalline solid. According to simultaneous TGA/DTA, Ag_3O_4 decomposes at 63°C ($\Delta T \rightarrow 0^\circ\text{C}/\text{sec}$) into AgO and O_2 by a strong exothermic reaction. The crystal structure has been determined using diffractometer data ($P2_1/c$; $a = 357.87(3)$, $b = 920.79(5)$, $c = 567.71(3)$ pm, $\beta = 106.135(5)^\circ$; 372 unique reflections; $R = 0.041$, $R_w = 0.034$). Square planar coordination of all silver atoms by oxygen characterizes the silver(II, III)-oxide compound. The AgO_4 squares are connected via common vertices and edges forming a $3d$ network. Above 70 K, Ag_3O_4 behaves paramagnetically. © 1987 Academic Press, Inc.

1. Einleitung

Binäre Oxide mit höherwertigem Silber sind in großer Zahl beschrieben worden (1). In den meisten Fällen ist freilich die Existenz und genaue Zusammensetzung nicht sichergestellt. Ausnahmen stellen die beiden Formen von AgO dar, für die Strukturvorschläge mit Neutronenpulverdaten verfeinert wurden (2, 3). Danach handelt es sich um gemischtvalente Ag(I, III) -Oxide.

Bei der anodischen Oxidation wässriger Silbersalzlösungen entstehen gewöhnlich clathratartige Verbindungen vom Typ $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{HF}_2^-, \text{HSO}_4^-, \text{BF}_4^-$) (4). Werden jedoch Anionen eingesetzt, die wie zum Beispiel PF_6^- nicht in die Hohlräume der Ag_7O_8 -Matrix passen, so entsteht mit Ag_2O_3 ein neues binäres Silberoxid (5, 6). Systematische Untersuchungen zur anodischen Oxidation von wasserlöslichen Silbersalzen unter Variation von Tempera-

tur, Stromdichte und Konzentration der Elektrolytlösungen führten zu der Entdeckung von Ag_3O_4 , eines weiteren gemischtvalenten Silberoxides (7).

2. Experimentelles

Darstellung. Ag_3O_4 entsteht als Reinsubstanz im Gramm-Maßstab bei der Elektrolyse wässriger Silberfluorid-Lösungen als kristallines Anodenprodukt. Die Silberionen-Konzentration muß während der anodischen Oxidation im Bereich zwischen $0,1$ bis $0,35$ mole/liter liegen. Andernfalls wird entweder keine Abscheidung an der Anode beobachtet (geringere Konzentration) oder es entsteht neben Ag_3O_4 die Clathratphase $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{HF}_2$ (höhere Konzentration). Die zwischen Kathode und Anode angelegte Spannung kann zwischen $0,75$ und $1,5$ V variieren. Höhere Spannungen verursachen eine erhöhte Sauerstoffentwicklung und verhindern damit das

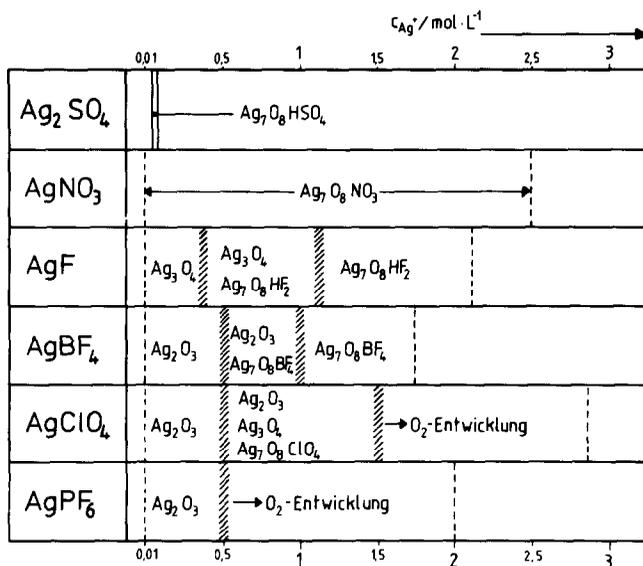


ABB. 1. Anodenprodukte in Abhängigkeit der Silberionenkonzentration (C_{Ag^+}) und der Art des Gegenanions bei einer anodischen Stromdichte von 100 A m^{-2} .

Wachstum der Kristalle an der Anode, bei niedrigeren Spannungen wird keine Produktabscheidung mehr beobachtet. Als Anodenmaterial hat sich poliertes Platinmetall bewährt (hohe Überspannung für die anodische Sauerstoffentwicklung), das zur Erhöhung der anodischen Feldliniendichte als dünner Draht ($\phi = 0,3 \text{ mm}$) ausgebildet wird. Da Ag_3O_4 wie Ag_2O_3 (5, 6) wenig oberhalb bzw. bei Raumtemperatur Sauerstoff unter Bildung von AgO abspaltet, wird die Elektrolyse bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt. Durch den Zusatz von NaF läßt sich der Gefrierpunkt des Elektrolyten auf unter 0°C absenken, wodurch zugleich die Leitfähigkeit der Lösung vergrößert wird. Wegen der Empfindlichkeit des Produktes gegen starke Mineralsäuren (Auflösung unter Sauerstoffentwicklung) wird die Elektrolyse nach ca. 2 h unterbrochen (pH-Erniedrigung während der Elektrolyse), sofern kein kontinuierlicher Austausch der Elektrolytlösung oder eine Regelung des pH-Wertes auf anderem Wege erfolgt. Neben Silber(I)-

fluorid haben wir weitere in Wasser lösliche Silber(I)-salze in verschiedenen Konzentrationen und bei unterschiedlichen Spannungen der anodischen Oxidation unterworfen. Dabei stellt sich heraus, daß für die Art des Reaktionsproduktes die angelegte Spannung unerheblich ist, sofern $1,0 \text{ V}$ (Ag_2O_3) bzw. $0,75 \text{ V}$ (Ag_3O_4 und $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$) überschritten werden; bei Elektrolysespannungen über $1,5 \text{ V}$ erwies sich die starke Sauerstoffentwicklung als nachteilig. In der Abbildung 1 sind die in Abhängigkeit von der Konzentration der Silber(I)-salzlösungen und der Art des Gegenanions erhaltenen Produkte zusammengestellt. Danach entstehen aus AgNO_3 - und Ag_2SO_4 -Lösungen stets die entsprechenden Clathratphasen, aus AgF , AgBF_4 , AgClO_4 und AgPF_6 bei niedrigen Silberionenkonzentrationen die neuen binären Oxide Ag_2O_3 bzw. Ag_3O_4 , bei hohen Ag^+ -Konzentrationen bilden sich, außer im Falle von AgPF_6 , dessen Anion offensichtlich für die Lücke im Ag_7O_8^+ -Gerüst zu groß ist, die kubischen Phasen $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$. Daß jeweils in

einem Zwischenbereich Produktgemenge erhalten werden, führen wir darauf zurück, daß bei der diskontinuierlichen Ausführung der Elektrolyse zwei wichtige Parameter, die Silberionenkonzentration und der pH-Wert, nicht konstant gehalten werden.

Für die Darstellung von Ag_3O_4 haben sich 0,2 molare Silberfluoridlösungen, deren Fluoridionen-Konzentration durch Zusatz von NaF auf 2 moles/liter erhöht worden war, als am geeignetsten erwiesen. Die verwendete Anode bestand aus einem Platin-Draht ($\phi = 0,3$ mm, $l = 120$ mm), als Kathode diente eine Platin-Schale ($\phi = 55$ mm). Die weiteren optimierten Parameter sind: $U = 0,8$ V, $I = 12$ mA, $T = -2^\circ\text{C}$ und Elektrolysezeit = 2 h.

Die im Verlaufe der anodischen Oxidation entstandenen Kristalle werden mit destilliertem Wasser ($T = 0^\circ\text{C}$), anschließend mit Methanol ($T = 0^\circ\text{C}$), gespült und kurz im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften. Auf diese Weise hergestelltes Ag_3O_4 ist schwarz, metallisch glänzend. Die Einkristalle zeigen tafelförmigen Habitus. Der Abbau zu AgO tritt in stark exothermer Reaktion bei 63°C ein (simultane DTA/TGA, Netzsch STA 429, Extrapolation auf eine Aufheizgeschwindigkeit von $0^\circ\text{C}/\text{sec}$). Die Einwirkung starker Mineralsäuren oder Laugen bewirkten die Zersetzung von Ag_3O_4 unter Sauerstoffentwicklung. Eine dunkelbraune, wenig beständige Lösung entsteht bei der Behandlung von Ag_3O_4 mit konzentrierter HNO_3 unter Kühlung.

Röntgenographische Untersuchungen. Drehkristallaufnahmen nach den kristallographischen Hauptachsen sind in Einklang mit einer über die Orientierungsprozedur auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer ermittelten Gitterkonstanten. Ag_3O_4 kristallisiert danach in einem monoklinen Kristallsystem. Die Gitterkonstanten wurden aus Guinierdaten (53 eindeutig indizierbare Reflexe, Tabelle I)

TABELLE I
PULVERDATEN VON Ag_3O_4^a

$h k l$	d_{obs}	I_{obs}	$h k l$	d_{obs}	I_{obs}
0 1 1	4,6886	20	1 5 0	1,62321	150
0 2 0	4,6008	100	1 5 $\bar{1}$	1,61406	40
0 2 1	3,5180	100	1 3 2	1,61261	20
1 0 0	3,4366	50	2 2 0	1,61003	50
1 1 0	3,2185	600	2 2 $\bar{2}$	1,57839	50
1 1 $\bar{1}$	3,1557	250	1 3 $\bar{3}$	1,57239	200
1 2 0	2,7543	100	0 3 3	1,56378	200
0 0 2	2,7275	400	0 6 0	1,53498	100
1 2 $\bar{1}$	2,7154	400	0 5 2	1,52595	50
0 3 1	2,6755	1000	1 5 1		
0 1 2	2,6145	50	2 1 1	1,5030	150
1 1 $\bar{1}$			1 5 $\bar{2}$	1,48301	100
1 0 $\bar{2}$	2,5039	600	1 4 2	1,46329	150
1 1 $\bar{2}$	2,4153	300	2 1 $\bar{3}$	1,45104	100
0 2 2	2,3469	50	2 2 1	1,44561	50
0 4 0	2,3041	50	1 1 3	1,43156	100
1 3 0	2,2900	100	1 0 $\bar{4}$	1,40889	100
1 3 $\bar{1}$			1 6 $\bar{1}$	1,39625	100
1 2 1	2,2645	500	2 4 0	1,37730	200
1 2 $\bar{2}$	2,1979	200	0 0 4	1,36349	50
0 4 1	2,1201	50	2 4 $\bar{2}$	1,35702	150
0 3 2	2,0385	20	0 6 2	1,33744	100
1 3 $\bar{2}$	1,9390	50	1 6 1		
1 4 0	1,9128	100	1 5 2	1,32189	50
1 4 $\bar{1}$	1,8990	50	0 2 4		
1 1 2	1,8563	50	1 6 $\bar{2}$	1,30814	50
2 1 $\bar{1}$	1,7553	200	1 5 $\bar{3}$	1,29820	20
1 2 2	1,7526	100	0 5 3	1,29359	20
0 5 1	1,7448	100	2 1 2	1,28740	50
1 4 $\bar{1}$	1,72364	10	2 2 4	1,20678	20
1 2 $\bar{3}$	1,70151	100			
0 2 3	1,69062	100			
2 0 $\bar{2}$	1,67973	40			

^a Guiniertechnik, $\text{CuK}\alpha_1$, T-Quarz als Standard, $\theta_{\text{max}} = 40^\circ$.

durch Ausgleichsrechnung ermittelt. Die systematischen Auslöschungen verweisen auf die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Datensammlung erfolgte mit dem rechnergesteuerten Diffraktometer Siemens-Stoe AED 2 bei -40°C . Bei dieser Temperatur blieb der Kristall nach Ausweis der Intensitäten dreier Referenzreflexe über die Meßzeit (Streuung $\pm 5\%$) unverändert. Die Rechnungen zur Strukturanalyse erfolgten auf

TABELLE II
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON Ag₃O₄

Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten (25°C), 53 Guinierreflexe; Standardabweichungen in Klammern	<i>a</i> = 357,87(3) pm <i>b</i> = 920,79(5) pm <i>c</i> = 567,71(3) pm β = 106,135(5)°
Volumen der Elementarzelle	179,70 × 10 ⁶ pm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
<i>D_s</i>	7,163 g/cm ³
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	147,77 cm ⁻¹
Diffraktometer	Siemens-Stoe AED-2 mit Tieftemperaturzusatz (Stoe)
Strahlung, Monochromator Korrekturen	MoK α (λ = 71,073 pm), Graphit Polarisations- u. Lorentzfaktor numerische Absorptionskorrektur
minimaler und maximaler Transmissionskoeffizient	0,2775; 0,7141
Meßbereich	12 ≤ 2 θ ≤ 60
Abtastbreite	$\omega/2\theta$ – scan; 2,4° + $\frac{\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}}{\lambda_{\text{MoK}\alpha}} \tan \theta$
maximale Meßzeit pro Reflex	3 min
gemessene Reflexe	780
symmetrieunabhängige Reflexe	391 (372 mit $F > 3\sigma(F)$)
Strukturlösung	direkte Methoden, "full matrix" least squares, anisotrope Temperaturfaktoren
variable Parameter	35
<i>F</i> (0,0,0)	346
<i>R</i>	0,0414
<i>R_w</i>	0,034; $\omega = 1/\sigma^2(F)$

einer Eclipse S 140 mit dem Programmpaket STRUCSY (8). Nähere Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung enthält Tabelle II. Die endgültigen Orts- und Temperaturparameter sind in der Tabelle III zusammengestellt.¹

3. Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion

Ag₃O₄ enthält Silber ausschließlich planar-quadratisch von Sauerstoff umgeben (Tabelle IV). Diese für zwei- und dreiwertiges Silber charakteristische Koordination ist kürzlich in einem Falle (Ag_{1,8}Mn₈O₁₆)

¹ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer† CSD 51152, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

auch für einwertiges Silber beobachtet worden (9). Der Abstand Ag⁺–O ist mit 240 pm jedoch drastisch größer als die in Ag₃O₄ gefundenen Silber-Sauerstoff-Abstände (Mittelwert: 206 pm), so daß eine Formulierung als Silber(I, III)–oxid, etwa in Analogie zu AgO, ausscheidet. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten Ag₃O₄ = AgO · Ag₂O₃. Bei der Besetzung der Punktlage 2*a* in *P*2₁/*c* mit Ag1 und 4*e* mit Ag2 (Tabelle III) böte es sich an, Ag1 die Oxidationsstufe 2⁺ und Ag2 die Oxidationsstufe 3⁺ zuzuordnen. Dies wäre jedoch nicht im Einklang mit den Ag–O–Bindungsabständen, die für Ag1 (Mittelwert: 203 pm) kürzer als für Ag2 (Mittelwert: 207 pm) gefunden werden. Nach der Strukturgeometrie bleibt nur die Annahme eines weitgehenden Ladungsausgleichs über die Silberpositionen mit einer etwas höheren effektiven Ladung auf Ag1. Damit verträglich wären die für beide Silberlagen gegenüber Ag₂O₃ vergrößerten Ag–O–Abstände.

Für das Koordinationspolyeder um Ag1 (Abbildung 2) ist in guter Näherung die Punktsymmetrie $\bar{4}/mmm$ erfüllt, wegen der Lagesymmetrie $\bar{1}$ liegen alle fünf Atome (AgO₄) in einer Ebene. Die Abweichungen innerhalb des Polyeders um Ag2 von der Idealgeometrie sind demgegenüber sowohl hinsichtlich der Bindungsabstände als auch der Winkel beträchtlich. Dies dürfte in der Hauptsache auf die Verknüpfung zweier "Quadrate" über eine gemeinsame Kante zu einer Baugruppe Ag₂O₆ (Punktsymmetrie $\bar{1}$, Abbildung 2) zurückzuführen sein. In unmittelbarem Zusammenhang damit sind die deutlichen Abweichungen der Bindungswinkel an Silber zwischen den beiden "terminalen" O und über der gemeinsamen Kante zu sehen. Ag2 liegt um 13 pm außerhalb der "besten" Ebene durch die vier benachbarten Sauerstoffatome. Die Koordinationspolyeder um Ag1 und Ag2 werden durch jeweils zwei Sauerstoffatome zu stark elongierten Oktaedern ergänzt. Die

TABELLE III

ATOMKOORDINATEN UND KOEFFIZIENTEN DER ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN [$\times 10^4$] VON Ag_3O_4^a

Atom	X	Y	Z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ag1	0	0	0	91(6)	78(5)	54(4)	4(3)	22(3)	-4(3)
Ag2	0,7151(2)	0,3580(1)	0,9519(1)	99(5)	82(4)	59(3)	15(2)	27(2)	4(2)
O1	0,5121(19)	0,4501(8)	0,2264(10)	152(31)	107(34)	67(25)	45(25)	18(19)	39(22)
O2	0,9634(17)	0,1881(9)	0,1756(11)	143(33)	148(37)	45(21)	12(25)	50(19)	19(20)

^a Temperaturfaktoren in der Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^*h^2 + \dots + 2U_{23}b^*c^*kl + \dots)] \text{ \AA}^2$; Standardabweichungen in Klammern.

Ag–O–Abstände betragen 275 pm (Ag1) bzw. 297 und 275 pm (Ag2).

Durch die Verknüpfung der beiden in Abbildung 2 wiedergegebenen Baueinheiten im Verhältnis 1 : 1 jeweils über gemeinsame Ecken ergibt sich die dreidimensional vernetzte Struktur des Ag_3O_4 . Das Verknüfungsprinzip ist am Beispiel der Ag_2O_6 -Gruppierung mit den unmittelbar benachbarten Polyedern schematisch in Abbildung 3 wiedergegeben. Sauerstoff verbindet dabei stets drei Silberatome. Die Verknüpfung erfolgt damit bei Vorgabe der Koordinationszahl von Silber und der Zu-

sammensetzung entsprechend der Formulierung $\text{AgO}_{4/3}$ nach der einfachsten Realisierungsmöglichkeit. Eine stereographische Darstellung der Kristallstruktur zeigt die Abbildung 4.

Die Kristallstrukturen von Ag_3O_4 und Ag_2O_3 weisen trotz der unterschiedlichen dreidimensionalen Vernetzung der konstituierenden Polyeder eine interessante Parallele auf: In beiden Strukturen beobachtet man einen Aufbau aus alternierend aufeinanderfolgenden Schichten von Silber und Sauerstoff. Abbildung 5 verdeutlicht diesen Sachverhalt; be-

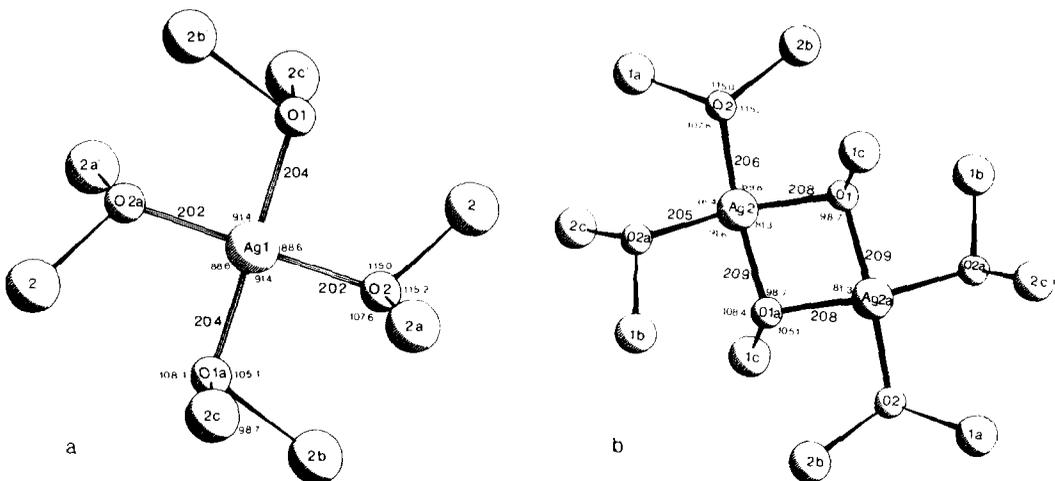


ABB. 2. Perspektivische Darstellung der Koordinationspolyeder um Ag1 (a) und Ag2 (b) mit den jeweils übernächsten Nachbarn. Kleinere Kugeln repräsentieren Ag, Abstände in [pm] und Winkel [°].

TABELLE IV
 BINDUNGSABSTÄNDE (PM) UND
 BINDUNGSWINKEL ($^\circ$) IN Ag_3O_4 ^a

Ag1-O1	(2x)	204,3(6)
Ag1-O2	(2x)	202,2(8)
Ag2-O1		207,7(7)
Ag2-O1a		208,7(7)
Ag2-O2		205,7(7)
Ag2-O2a		205,3(7)
kürzeste Ag-Ag-Abstände		
Ag2 -Ag2a		316,0(2)
Ag1 -Ag2		327,1(2)
O1 -Ag1-O2	(2x)	88,6(4)
O2 -Ag1-O1a	(2x)	91,4(4)
O2 -Ag2-O1		89,8(4)
O1 -Ag2-O1a		81,3(4)
O1a -Ag2-O2a		91,6(4)
O21 -Ag2-O2		96,4(4)
Ag1c-O1 -Ag2a		108,4(2)
Ag1c-O1 -Ag2		105,1(2)
Ag2 -O1 -Ag2a		98,7(2)
Ag2 -O2 -Ag2b		115,2(2)
Ag2 -O2 -Ag1a		107,6(2)
Ag1 -O2 -Ag2		115,0(2)

^a Standardabweichungen in Klammern

merkenswerterweise sind weder die Sauerstoffschichten noch die Silberschichten zweidimensional dicht gepackt.

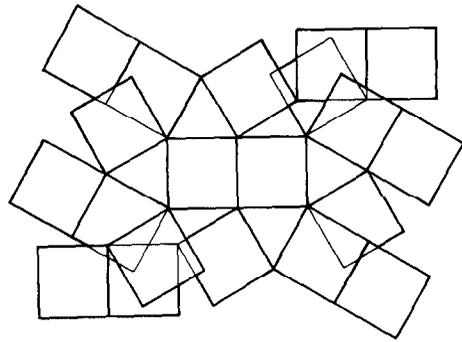


ABB. 3. Schematische Darstellung des Verknüpfungsprinzips am Beispiel der Ag_2O_6 -Einheit mit den unmittelbar benachbarten Polyedern.

4. Zusammenfassung

Durch anodische Oxidation von wässrigen Silber(I)-fluoridlösungen ist es gelungen, ein neues binäres Silberoxid, Ag_3O_4 , in kristalliner Form zu synthetisieren. Nach der Strukturanalyse ist Ag_3O_4 das erste Silberoxid, das zweiwertiges Silber enthält. Nach Messungen der magnetischen Suszeptibilität ist Ag_3O_4 oberhalb 70 K paramagnetisch. Eine Auswertung nach Curie-Weiß ergibt ein magnetisches Moment von 2,08 B.M. pro Ag^{2+} -Teilchen (10).

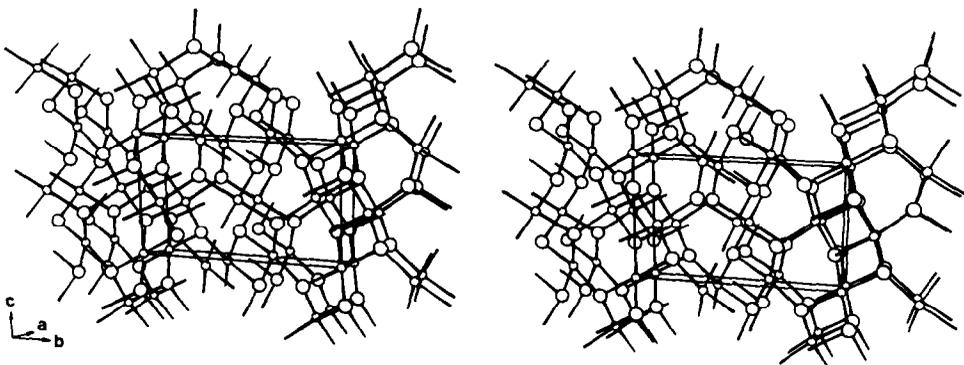


ABB. 4. Stereographische Darstellung der Kristallstruktur von Ag_3O_4 .

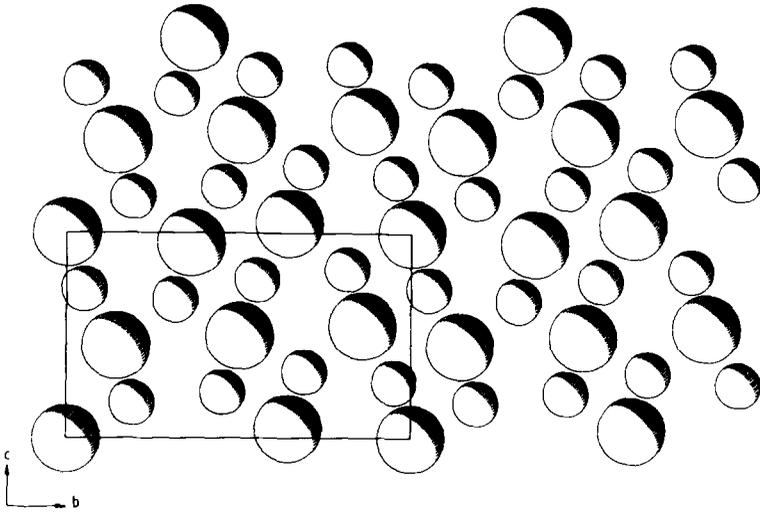


ABB. 5. Silber- (große Kreise) und Sauerstoffschichten (kleine Kreise) in Ag_3O_4 ; Stapelabfolge in $[001]$; Projektion auf (100) .

Anerkennung

Wir danken dem Fonds der Chemie für die Unterstützung auch dieser Arbeit.

Literaturzitate

1. Literaturübersicht über binäre Silberoxide mit der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{O}_{>1}$: "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie," Silber B1, S. 102, Verlag Chemie, Weinheim (1971).
2. V. SCATTURIN, P. BELLON, UND A. J. SALKIND, *Ric. Sci.* **30**, 1034 (1960); *J. Electrochem. Soc.* **108**, 819 (1961).
3. K. YVON, A. BEZINGE, P. TISSOT, UND P. FISCHER, *J. Solid State Chem.* **65**, 225 (1986).
4. I. NARAY-SZABO UND K. POPP, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **322**, 286 (1963); C. H. WONG, T. H. LU, C. N. CHEN, UND T. I. LEE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3257 (1972).
5. B. STANDKE UND M. JANSEN, *Angew. Chem.* **97**, 114 (1985); *Int. Ed.* **24**, 118 (1985).
6. B. STANDKE UND M. JANSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **535**, 39 (1986).
7. B. STANDKE UND M. JANSEN, *Angew. Chem.* **98**, 78 (1986); *Int. Ed.* **25**, 77 (1986).
8. STRUCSY: Structure Determination Programsystem, September 1984, Fa. Stoe, Darmstadt.
9. F. M. CHANG UND M. JANSEN, *Angew. Chem. Int. Ed.* **23**, 906 (1984).
10. U. KRAFCZYK, P. GÜTLICH, B. STANDKE, UND M. JANSEN, unveröffentlicht.