

## Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$

Erich Zobetz

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien,  
A-1010 Wien, Österreich

(Eingegangen 20. Dezember 1979. Angenommen 21. Februar 1980)

*The Crystal Structure of the Isotypic Compounds  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$*

$\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  crystallizes in space group  $\text{P2}_1/\text{a}-\text{C}_{2\text{h}}^5$ ,  $a = 13.953$ ,  $b = 4.955$ ,  $c = 8.220 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.76^\circ$ ,  $Z = 4$ . X-ray intensities were collected with a two-circle diffractometer. The structure was solved by means of direct methods and *Fourier* syntheses and was refined by the least squares method to  $R = 0.034$  with 1346 observed reflexions.  ${}^\infty\{\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_4\}^{2-}$ -chains run parallel to  $y$  and are linked by potassium ions. Ag shows a distorted tetrahedral coordination with four relatively close O. K is irregularly surrounded by ten O. The isotypic compounds  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$  were refined to  $R = 0.032$  and  $0.035$ , respectively. The coordination figures are comparable with those in  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$ .

(*Keywords: Alkali silver nitrates; Crystal chemistry*)

### Einleitung

Die Verbindung  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  wurde erstmals von *Russel* und *Maskeleyne*<sup>1</sup> und wenig später von *Friedländer*<sup>2</sup> näher beschrieben. Die Autoren machten Angaben über Synthese, Chemismus, Morphologie und optisches Verhalten. Auf Grund der optischen Eigenschaften (starke negative Doppelbrechung bei kleinem Achsenwinkel) und der Ähnlichkeit der morphologischen kristallographischen Konstanten lag der Verdacht auf Isotypie mit Barytocalcit,  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ <sup>3,4</sup>, nahe. Aus diesem Grund, aber auch um neue Informationen über die Kristallchemie des Silbers in der formalen Oxidationsstufe 1+ und der Nitratgruppe zu gewinnen, erschien es lohnenswert, die Struktur<sup>5</sup> von  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  zu klären. Um die kristalchemischen Auswirkungen des Einbaus anderer Kationen unterschiedlicher Größe auf Silber zu untersuchen, wurden auch die Strukturen der mit  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  isotypen Verbindungen  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$  verfeinert.

### Synthese

Bei der Synthese von  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  wurde der von *Friedländer*<sup>2</sup> angegebenen Vorschrift gefolgt. Nach [010] nadelige Kriställchen wurden durch Verdunsten einer an  $\text{KNO}_3$  und  $\text{AgNO}_3$  äquimolaren Lösung bei Zimmertemperatur erhalten. Die Synthese von  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$  erfolgte in analoger Weise und führte zu ähnlichen Ergebnissen. Die Kristalle aller drei Verbindungen sind leicht wasserlöslich und überziehen sich nach einiger Zeit unter den normalen Laboratoriumsbedingungen mit einer silbriggrauen Kruste. Röntgenographisch erwiesen sie sich als stabil.

### Experimentelles

Gitterkonstanten und Raumgruppe wurden durch Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt. Auf Grund der systematischen Auslöschungen ( $h0l$  nur mit  $h = 2n$  und  $0k0$  nur mit  $k = 2n$ ) ergab sich für die in Anlehnung an *Russel* und *Maskelyne*<sup>1</sup> sowie *Friedländer*<sup>2</sup> gewählte Aufstellung eindeutig die Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{a}-\text{C}_{2h}^5$ . Langzeitaufnahmen ergaben keine Vervielfachung der gefundenen Zellparameter. Genaue Gitterkonstanten (siehe Tab. 1) aller drei Substanzen wurden aus mit Bleinitrat ( $a = 7,8568 \text{ \AA}$ )<sup>6</sup> standardisierten  $d_{hkl}$ -Werten eines Pulverdiffraktogrammes durch Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die für  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  gefundenen Gitterkonstanten entsprechen bei Halbierung von  $a$  gut dem morphologischen Achsenverhältnis nach<sup>1,2</sup>.

Die Messungen erfolgten an nach der  $b$ -Achse gestreckten Kristallnadeln. Die *Bragg*-Intensitäten der  $\pm h + k + l$ -Reflexe bis zu einem maximalen  $\sin \theta/\lambda$  von  $0,70 \text{ \AA}^{-1}$  für  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  und  $0,81 \text{ \AA}^{-1}$  für  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$  wurden auf einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe-Stadi 2) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) gemessen. Wegen der Orientierung der Kristalle konnten Reflexe mit den Indizes  $0k0$  nicht vermessen werden.

Die Intensitäten wurden für Absorption, sowie *Lorentz*- und *Polarisationseffekte* korrigiert und anschließend in  $F_{hkl}$  und  $\sigma(F_{hkl})$  umgerechnet. Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden als beobachtet klassifiziert. Für die Strukturbestimmung von  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  standen schließlich von 1563 symmetrieunabhängigen Reflexen 1346 als beobachtet gewertete zur Verfügung. Für  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$  lauten die entsprechenden Zahlen 2345 und 1688 beziehungsweise 2340 und 1468.

### Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Aufklärung und Verfeinerung der Struktur von  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  erfolgte mit dem Programmsystem SHELX-76<sup>8</sup>. Die Atomlagen von Silber und Kalium wurden mit Hilfe direkter Methoden bestimmt. Aus einer anschließenden dreidimensionalen *Fouriersynthese* konnten die Ortsparameter der zwei kristallographisch verschiedenen Nitratgruppen bestimmt werden. Bei der Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) wurden 7 Skalenfaktoren (1 Overall-Skalenfaktor und 6 Inter-Layer-Skalenfaktoren), 30 Ortsparameter, 60 anisotrope Temperaturparameter sowie die Konstante der isotropen Extinktion so lange variiert, bis ihre Veränderungen klein gegen die Standardabweichungen waren. Der gefundene Strukturvorschlag konvergierte

mit Einheitswichtung bei  $R = 0,034$  und mit dem Wichtungsschema  $w = k/(\sigma^2(F) + gF^2)$  bei  $R_w = 0,038$ .  $k$  und  $g$  wurden gegen Schluß der Verfeinerung freigegeben und konvergierten gegen 1,6171 beziehungsweise 0,000763. Die Parameterveränderungen im letzten Zyklus waren durchwegs kleiner als  $10^{-3}$  der Standardabweichungen. Für die Strukturverfeinerung der Ammonium- und Rubidiumverbindung wurde von den für  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  bestimmten Ortsparametern ausgegangen, wobei in der oben beschriebenen Weise vorgegangen wurde. Die für die Wichtung verwendeten Parameter  $k$  und  $g$  konvergierten für  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  gegen 1,3508 und 0,000460 und für  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$  gegen 1,6116 und 0,000213.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten von  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$ . Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen in Klammern*

Lauesymmetrie:  $2/m$

Raumgruppe:  $\text{P}2_1/a-C_{2h}^5$   $Z = 4$

	$\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$	$\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$
$a$ (Å)	13,953 (5)	14,280 (11)	14,195 (5)
$b$ (Å)	4,955 (2)	5,040 (6)	5,039 (3)
$c$ (Å)	8,220 (3)	8,228 (10)	8,304 (4)
$\beta$ (°)	97,76 (3)	97,57 (8)	96,99 (3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	563,1	587,0	589,6
$\rho_{\text{exp}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	3,219 <sup>7</sup>		
$\rho_{\text{röntg}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	3,196	2,828	3,575
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm <sup>-1</sup> )	40,3	31,9	109,7

Ein abschließender Vergleich der Strukturfaktoren ergab für die Ammoniumverbindung und Rubidiumverbindung ein konventionelles  $R$  von 0,032 beziehungsweise 0,035 und mit Wichtung einen  $R$ -Wert von 0,034 beziehungsweise 0,032.

Für die Berechnungen wurden die Streukurven für neutrale Atome von *Cromer* und *Mann*<sup>9</sup> verwendet, die für die reellen und imaginären Teile der anomalen Dispersion mit den  $\Delta f'$ - und  $\Delta f''$ -Werten von *Cromer* und *Lieberman*<sup>10</sup> korrigiert wurden.

Die Ortsparameter und anisotropen Temperaturparameter sind in Tab. 2 enthalten.  $F_o$ - $F_c$ -Listen und beobachtete und theoretische Pulverdiffraktogramme können auf Anfrage am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien erhalten werden.

### Diskussion der Strukturen

Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in Tab. 3 angeführt. Abb. 2 zeigt die Projektion der Struktur von  $X\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  ( $X = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ) parallel  $[010]$ .

Auffälliges Merkmal der Struktur sind die zwei kristallographisch verschiedenen Nitratgruppen, die in Schichten parallel  $(201)$  angeordnet sind. Dies war auf Grund des optischen Verhaltens zu erwarten und

Tabelle 2. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Verbindungen  $X\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  ( $X = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ). Alle Atome besetzen die allgemeine Punktlage  $4(c)$

	$\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$	$\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$
Ag:			
$x$	0,28016 (3)	0,27335 (2)	0,27778 (3)
$y$	0,41715 (7)	0,43615 (5)	0,42709 (8)
$z$	0,19947 (4)	0,20002 (3)	0,19652 (6)
$B_{\text{equ}}$	2,48	2,87	2,65
X:			
$x$	0,0626 (1)	0,0564 (2)	0,06058 (4)
$y$	0,9503 (2)	0,9637 (5)	0,95256 (10)
$z$	0,2633 (1)	0,2655 (4)	0,26605 (6)
$B_{\text{equ}}$	2,32	2,52	2,09
N (1):			
$x$	0,1006 (3)	0,1050 (2)	0,1045 (3)
$y$	0,4621 (7)	0,4799 (5)	0,4719 (8)
$z$	—0,0614 (5)	—0,0595 (3)	—0,0595 (5)
$B_{\text{equ}}$	1,84	2,07	2,09
N (2):			
$x$	0,1629 (3)	0,1679 (2)	0,1661 (3)
$y$	0,3607 (7)	0,3816 (5)	0,3691 (8)
$z$	0,5604 (5)	0,5687 (3)	0,5678 (5)
$B_{\text{equ}}$	2,08	2,41	2,14
O (1):			
$x$	0,1575 (3)	0,1560 (2)	0,1603 (3)
$y$	0,6279 (7)	0,6597 (5)	0,6420 (8)
$z$	0,0154 (4)	0,0109 (3)	0,0131 (5)
$B_{\text{equ}}$	2,64	3,07	2,78
O (2):			
$x$	0,1058 (3)	0,1177 (2)	0,1115 (3)
$y$	0,2189 (7)	0,2473 (5)	0,2368 (8)
$z$	—0,0199 (4)	—0,0140 (3)	—0,0166 (5)
$B_{\text{equ}}$	2,80	3,13	2,87
O (3):			
$x$	0,0400 (3)	0,0426 (2)	0,0447 (3)
$y$	0,5364 (7)	0,5361 (5)	0,5450 (8)
$z$	—0,1763 (4)	—0,1732 (3)	—0,1703 (5)
$B_{\text{equ}}$	2,66	3,06	2,82
O (4):			
$x$	0,1236 (3)	0,1340 (2)	0,1299 (3)
$y$	0,1345 (7)	0,1536 (5)	0,1408 (8)
$z$	0,5798 (4)	0,5850 (3)	0,5895 (5)
$B_{\text{equ}}$	2,60	2,80	2,59
O (5):			
$x$	0,2241 (3)	0,2260 (2)	0,2254 (3)
$y$	0,4469 (7)	0,4707 (5)	0,4596 (7)
$z$	0,6746 (5)	0,6822 (4)	0,6751 (5)
$B_{\text{equ}}$	2,84	3,04	2,91
O (6):			
$x$	0,1424 (4)	0,1437 (3)	0,1428 (4)
$y$	0,4811 (8)	0,5073 (7)	0,4840 (10)
$z$	0,4289 (5)	0,4421 (4)	0,4397 (6)
$B_{\text{equ}}$	3,93	4,68	4,14

$$B_{\text{equ}} = (B_{11} + B_{22} + B_{33})/3.$$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Anisotrope Temperaturparameter von  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$ . Die entsprechenden Werte für  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$  unterscheiden sich von denen für  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  nur unwesentlich und werden aus Platzgründen nicht angegeben. Sie können am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien angefordert werden.

$$A.T.F. = \exp -1/4(B_{11}a^*2h^2 + \dots + 2B_{12}a^*b^*hk + \dots)$$

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Ag:	2,86 (2)	2,39 (3)	2,20 (2)	0,11 (1)	0,08 (2)	---0,32 (1)
K:	2,71 (4)	2,41 (3)	1,83 (3)	---0,29 (3)	0,05 (3)	---0,01 (3)
N (1):	1,88 (11)	1,85 (6)	1,78 (11)	0,09 (9)	0,65 (9)	---0,03 (10)
N (2):	2,30 (12)	2,08 (6)	1,85 (12)	---0,09 (11)	0,43 (11)	---0,08 (11)
O (1):	2,87 (13)	2,64 (6)	2,42 (12)	---0,48 (11)	---0,10 (11)	---0,24 (11)
O (2):	3,24 (13)	2,76 (6)	2,40 (12)	0,32 (12)	0,98 (11)	0,29 (11)
O (3):	2,76 (13)	2,66 (6)	2,56 (13)	0,55 (11)	---0,11 (11)	0,05 (11)
O (4):	3,15 (13)	2,61 (6)	2,04 (12)	---0,72 (10)	0,26 (11)	---0,12 (11)
O (5):	2,46 (13)	2,84 (6)	3,22 (14)	---0,13 (11)	0,02 (12)	---0,64 (12)
O (6):	4,61 (17)	3,94 (9)	3,25 (17)	0,32 (16)	---0,17 (16)	1,50 (15)

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°). In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen

Die Transformationen der Koordinaten des jeweiligen Atoms bezogen auf die Werte in Tab. 2 erfolgen nach:

1	$x$	$y$	$z$	6	$1/2 - x$	$1/2 + y$	$1 - z$
2	$x$	$1 + y$	$z$	7	$1/2 - x$	$1/2 + y$	$-z$
3	$-x$	$2 - y$	$-z$	8	$1/2 - x$	$-1/2 + y$	$1 - z$
4	$-x$	$1 - y$	$1 - z$	9	$1/2 - x$	$-1/2 + y$	$-z$
5	$-x$	$1 - y$	$-z$				

Nitratgruppen:	$\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$	$\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$
N (1) <sub>1</sub> —O (1) <sub>1</sub>	= 1,252 (5)	1,255 (4)	1,269 (6)
O (2) <sub>1</sub>	= 1,252 (5)	1,236 (4)	1,237 (6)
O (3) <sub>1</sub>	= 1,236 (5)	1,237 (4)	1,231 (6)
Mittelwert	= 1,246	1,242	1,246
O (1) <sub>1</sub> —N (1) <sub>1</sub> —O (2) <sub>1</sub>	= 119,0 (3)	119,5 (3)	119,1 (4)
O (3) <sub>1</sub>	= 120,8 (3)	120,0 (3)	119,2 (4)
O (2) <sub>1</sub> —N (1) <sub>1</sub> —O (3) <sub>1</sub>	= 120,3 (3)	120,5 (3)	121,7 (4)
N (2) <sub>1</sub> —O (4) <sub>1</sub>	= 1,267 (5)	1,261 (4)	1,281 (6)
O (5) <sub>1</sub>	= 1,256 (5)	1,248 (4)	1,237 (6)
O (6) <sub>1</sub>	= 1,234 (6)	1,230 (5)	1,220 (7)



bedingt in Richtung  $[010]$  unendlich fort, wodurch  ${}^1_{\infty}\{\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_4\}^{2-}$ -Ketten entstehen. Topologisch betrachtet stellt eine solche Kette einen aus  $\text{Ag}_3(\text{NO}_3)_3$ -Ringen bestehenden eindimensionalen zwei- und vierfach verknüpften Verband dar. Jeder dieser 6er-Ringe hat mit zwei benachbarten Ringen  $\text{Ag}-\text{NO}_3-\text{Ag}$ -Kanten und mit zwei weiteren  $\text{Ag}$ -Ecken gemeinsam. Berücksichtigt man auch längere  $\text{Ag}-\text{O}$ -Bindungen, so stellt im  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$  erst der siebentlängste, im

Tabelle 4. Neigungswinkel der Least-Squares-Ebenen der Nitratgruppen mit der Ebene  $(201)$ . Winkel in ( $^\circ$ )

	$\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$	$\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$
$< \text{N}(1)\text{O}_3, (201)$	10,40	8,44	10,64
$< \text{N}(2)\text{O}_3, (201)$	29,79	25,66	27,94
$< \text{N}(1)\text{O}_3, \text{N}(2)\text{O}_3$	23,33	21,63	22,04

$\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$  sogar erst der achtlängste eine Verbindung zu einer Nitratgruppe außerhalb der Kette her (die kürzeren liegen innerhalb der Kette). Wie man in Abb. 2 erkennt, sind die  ${}^1_{\infty}\{\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_4\}^{2-}$ -Ketten durch die Kationen  $X$  ( $X = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ) miteinander verknüpft.

Die morphologische Ausbildung steht in Übereinstimmung mit den parallel  $[010]$  gefundenen Ketten. Die nach der  $b$ -Achse gestreckten Nadeln sind vornehmlich von den Pinakoiden  $\{201\}$  und  $\{100\}$  begrenzt.

Die Strukturen der Verbindungen  $X\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  ( $X = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ) sind mit Barytocalcit,  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2^4$ , nicht isotyp. Gemeinsam ist jedoch beiden Strukturen das Vorhandensein von aus  $\text{YO}_3$ -Gruppen ( $Y = \text{N}, \text{C}$ ) bestehenden Schichten. Bei Verdopplung der  $c$ -Konstante und anschließender Vertauschung von  $a$  und  $c$  im  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$  erhält man ähnliche Zelldimensionen wie in den Verbindungen von  $X\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ . Auf die geänderte Aufstellung bezogen liegen die Schichten im  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$  jedoch parallel  $(101)$ . Unterschiedlich ist auch die Lage der Kationen. Alternieren im  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$  Kationenschichten mit Schichten aus  $\text{CO}_3$ -Gruppen, so liegen in den Verbindungen von  $X\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  die Kationen eher innerhalb einer aus  $\text{NO}_3$ -Gruppen bestehenden Schicht.

#### Nitratgruppen

Die Nitratgruppen entsprechen in erster Näherung gut der idealen Symmetrie  $D_{3h}$ . Die Abstände der Atome von den Least-Squares-

Ebenen der Nitratgruppen sind kleiner als die zweifache Standardabweichung und folglich nicht stark signifikant. Dennoch erscheint es bemerkenswert, daß die Deformation in allen drei Fällen analog erhalten wurde. Die N—O-Abstände, deren Mittelwerte und die Winkel O—N—O (vgl. Tab. 3) liegen im üblichen Rahmen und bestätigen auch die Erfahrung<sup>12, 13</sup>, daß kurze N—O-Abstände mit großen O—N—O-

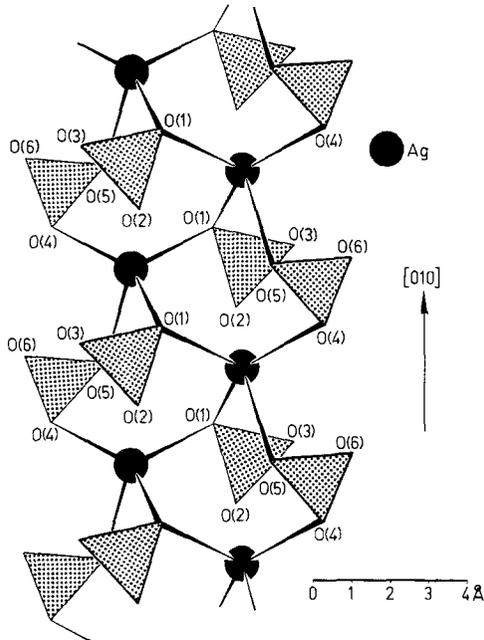


Abb. 1. Projektion einer  $\frac{1}{\infty}\{\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_4\}^{2-}$ -Kette auf die  $(201)$ -Ebene

Winkeln und vice versa korrelieren. Wegen der polarisierenden Wirkung von Ag(I) ist eine Deformation von auch relativ formstabilen komplexen Anionen zu erwarten. Dies zeigt sich z. B. in den Strukturen der Verbindung  $\text{AgCN} \cdot \text{AgNO}_3$ <sup>14</sup>,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24} \cdot \text{AgNO}_3$ <sup>15</sup>,  $\text{AgNaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>16</sup>,  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ <sup>17</sup> und  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ <sup>18</sup>. Auch in  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$  wird dem empirischen Befund entsprochen, daß kleine Ag—O-Abstände mit großen Y—O-Abständen (Y = N, C, S usw.) im komplexen Anion korrelieren.

#### Koordination der Kationen X (X = K, NH<sub>4</sub>, Rb)

Die Kationen X sind von zehn Sauerstoffen in Form eines unregelmäßigen konvexen Polyeders umgeben. Die Abstände X—O reichen

von  $2,816^{(I)*}$ ,  $2,878^{(II)*}$  und  $2,905 \text{ \AA}^{(III)*}$  bis  $3,099^{(I)}$ ,  $3,270^{(II)}$  und  $3,195 \text{ \AA}^{(III)}$ . Der Mittelwert beträgt  $2,940^{(I)}$ ,  $3,043^{(II)}$  und  $3,031 \text{ \AA}^{(III)}$ . Weitere Sauerstoffe folgen erst mit Abständen größer  $4 \text{ \AA}$ . Außer dem verhältnismäßig großen N—O(6)<sub>2</sub>-Abstand von  $3,270 \text{ \AA}$  entsprechen

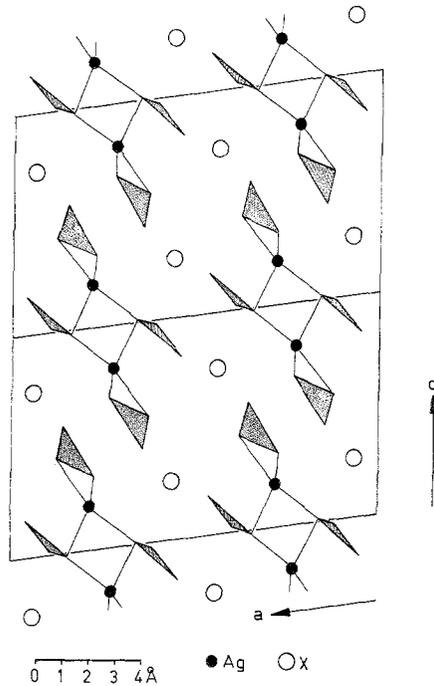


Abb. 2. Projektion der Struktur von  $X\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  ( $X = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ) parallel  $[010]$  mit besonderer Hervorhebung der  $\infty\{\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_4\}^{2-}$ -Ketten

diese Werte gut den bisherigen Erfahrungen<sup>12, 19–23</sup>. Eine abschließende dreidimensionale Differenzfouriersynthese von  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  ergab im Abstand von ungefähr  $1 \text{ \AA}$  zu Stickstoff sechs kleine Maxima mit einer Elektronendichte von  $0,5e \text{ \AA}^{-3}$ . Von diesen stellt aber keines mit unbezweifelbarer Sicherheit eine Wasserstoffposition dar. Nur zwei von ihnen bilden mit Stickstoff eine dem  $\text{NH}_4$ -Tetraeder entsprechende Konfiguration.

\* Hier und auch in weiterer Folge kennzeichnen die in Klammern hochgestellten Zeichen I, II und III Werte für  $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$ .

### Koordination von Silber

Silber hat acht Sauerstoffe mit Abständen zwischen 2,366<sup>(I)</sup>, 2,338<sup>(II)</sup>, 2,338<sup>(III)</sup> und 2,991<sup>(I)</sup>, 2,915<sup>(II)</sup> und 2,962 Å<sup>(III)</sup> als nächste Nachbarn, wobei die vier am weitesten entfernten Nachbarn O(2)<sub>1</sub>, O(2)<sub>7</sub>, O(5)<sub>6</sub> und O(6)<sub>1</sub>, mit Abständen die zum Teil bei weitem größer als die Ionenradiensumme<sup>24</sup> von 2,45 Å sind, wahrscheinlich nur mehr eine schwache Interaktion mit Ag haben. Weitere Sauerstoffe treten erst mit Ag—O-Abständen größer als 3,17<sup>(I)</sup>, 3,34<sup>(II)</sup> und 3,20 Å<sup>(III)</sup> auf. In keiner der drei Verbindungen existieren Ag—Ag-Abstände kleiner als 4 Å.

Die vier nächsten Sauerstoffe O(1)<sub>1</sub>, O(1)<sub>9</sub>, O(4)<sub>6</sub> und O(5)<sub>8</sub> umgeben Ag in Form eines stark verzerrten Tetraeders (vgl. Tab. 3). Vergleichbare Koordinationsverhältnisse findet man zum Beispiel auch in Ag<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·H<sub>2</sub>O<sup>25</sup>, AgPO<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>26</sup>, Ag<sub>2</sub>TeO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>27</sup> und Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub><sup>28</sup>.

Nach der Definition des Koordinationspolyeders von *Frank* und *Kasper*<sup>29, 30</sup> haben alle acht Sauerstoffe Anteil am Koordinationspolyeder des Silbers, jedoch haben die vier deutlich weiter entfernten Sauerstoffe nur einen flächenmäßig geringen Anteil an der entsprechenden *Dirichlet*-Domäne.

Ein Vergleich der entsprechenden Abstände und Winkel der drei Verbindungen zeigt, daß das Größerwerden des Kations *X* keinen nennenswerten Einfluß auf die Koordinationsverhältnisse des Ag zur Folge hat. Dies führt auch dazu, daß die in ihrer Form und Dimension durch die Bindungsverhältnisse des Ag bestimmten  $\frac{1}{\infty}\{\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_4\}^{2-}$ -Ketten in allen drei Verbindungen sehr ähnlich sind, während hingegen die Abstände zwischen benachbarten Ketten von der Größe der Kationen *X* abhängig sind.

### Dank

Herrn Prof. Dr. *J. Zemann* möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse und die Durchsicht des Manuskripts danken. Frau Dr. *H. Effenberger* und Herrn Doz. Dr. *F. Pertlik* bin ich sehr für ihre Hilfe bei der Bedienung der Röntgenapparaturen verbunden. Es wurden Rechenprogramme von *R. Fischer* sowie die Programmsysteme „SHELX-76“ (adaptiert von Dr. *R. Fischer*) und „X-Ray“ (modifiziert von Dr. *H. Völlenkne*) verwendet. Rechenmöglichkeiten wurden vom „Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien“ zur Verfügung gestellt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *W. J. Russel* und *N. S. Maskelyne*, Proc. Royal Soc. London **26**, 357 (1877).
- <sup>2</sup> *P. Friedländer*, Z. Krist. **3**, 215 (1879).
- <sup>3</sup> *K.-F. Alm*, Arkiv Min. **2**, 399 (1960).
- <sup>4</sup> *B. Dickens* und *J. S. Bowen*, J. Res. Nat. Bureau Stand. **75 A**, 197 (1971).

- <sup>5</sup> *E. Zobetz*, Österr. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl., Anzeiger **2**, 41 (1979).
- <sup>6</sup> *E. Swanson*, *N. T. Gilfrich* und *G. M. Ugrinic*, Nat. Bureau of Stand. Circular 539, Vol. V, 36 (1955).
- <sup>7</sup> *J. W. Retgers*, Z. Phys. Chem. **4**, 593 (1889).
- <sup>8</sup> *G. M. Sheldrick*, Programmsystem SHELX-76, Univ. of Cambridge, England.
- <sup>9</sup> *D. T. Cromer* und *J. B. Mann*, Acta Cryst. **A 24**, 321 (1968).
- <sup>10</sup> *D. T. Cromer* und *D. Liberman*, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- <sup>11</sup> *W. L. Bragg*, Proc. Royal Soc. London **A 105**, 370 (1924).
- <sup>12</sup> *W. H. Baur*, Handbook of Geochemistry Vol. II, Nitrogen, Crystal Chemistry. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1972.
- <sup>13</sup> *A. Leclaire*, J. Solid State Chem. **28**, 235 (1979).
- <sup>14</sup> *D. Britton* und *J. D. Dunitz*, Acta Cryst. **19**, 815 (1965).
- <sup>15</sup> *M. B. Hossain* und *D. v. d. Helm*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6607 (1968).
- <sup>16</sup> *L. Ninistö* und *L. O. Larsson*, Acta Cryst. **B 29**, 623 (1973).
- <sup>17</sup> *L. O. Larsson*, Acta Chem. Scand. **23**, 2261 (1969).
- <sup>18</sup> *R. Masse*, *J. C. Guitel* und *A. Durif*, Acta Cryst. **B 35**, 1428 (1979).
- <sup>19</sup> *G. C. Pimentel* und *A. L. McClellan*, The Hydrogen Bond. San Francisco-London: W. H. Freeman. 1960.
- <sup>20</sup> International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III. Birmingham: The Kynoch Press. 1969.
- <sup>21</sup> *G. Cocco*, *L. Fanfani* und *P. F. Zanazzi*, Handbook of Geochemistry Vol. II, Potassium, Crystal Chemistry. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1970.
- <sup>22</sup> *G. Cocco*, *L. Fanfani* und *P. F. Zanazzi*, Handbook of Geochemistry Vol. II, Rubidium, Crystal Chemistry. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1970.
- <sup>23</sup> *W. H. Baur*, Acta Cryst. **B 28**, 1456 (1972).
- <sup>24</sup> *J. Zemann*, Kristallechemie. (Sammlung Götschen, Bd. 1220/1221 a.) Berlin: W. de Gruyter & Co. 1966.
- <sup>25</sup> *M. Bagieu-Beucher*, *A. Durif* und *J. C. Guitel*, Acta Cryst. **B 31**, 2264 (1975).
- <sup>26</sup> *J. P. Hazel* und *R. L. Collin*, Acta Cryst. **B 28**, 2951 (1972).
- <sup>27</sup> *R. Fischer*, Mh. Chem. **100**, 1809 (1969).
- <sup>28</sup> *M. L. Hackert* und *R. A. Jacobson*, J. Solid State Chem. **3**, 364 (1971).
- <sup>29</sup> *F. C. Frank* und *J. S. Kasper*, Acta Cryst. **11**, 184 (1958).
- <sup>30</sup> *F. C. Frank* und *J. S. Kasper*, Acta Cryst. **12**, 483 (1959).