

Kristallstruktur von Monosilber(I)amidosulfat, AgSO_3NH_2

Ferdinand Belaj^{a, b, *}, Christoph Kratky^a,
Edgar Nachbaur^c und Alois Popitsch^c

^a Institut für Physikalische Chemie,
Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

^b Derzeitige Adresse: Institut für Mineralogie und Kristallographie,
Universität Wien, A-1010 Wien, Österreich

^c Institut für Anorganische Chemie,
Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 24. Februar 1986. Angenommen 1. März 1986)

Crystal Structure of Monosilver(I) Amidosulfate, AgSO_3NH_2

A crystal structure analysis of the colourless AgSO_3NH_2 was carried out at room temperature: $M = 203.95$, orthorhombic, $Pcab$, $a = 7.809(2) \text{ \AA}$, $b = 8.067(2) \text{ \AA}$, $c = 11.682(3) \text{ \AA}$, $V = 735.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_x = 3.681 \text{ Mgm}^{-3}$, $F(000) = 760$, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ (graphite monochromator), $\mu = 5.77 \text{ mm}^{-1}$, $R = 4.36\%$ (509 reflections, 56 parameters). The ionic structure shows approximate trigonal bipyramidal coordination around the Ag^+ -ions.

(Keywords: *Crystal structure; Monosilver(I) amidosulfate*)

Einleitung

Im Zuge einer Untersuchung der Korrelation der Kristallstruktur mit der Färbigkeit von Ag(I) -Verbindungen [1, 2] erwiesen sich die Silbersulfamide und -amidosulfate als besonders geeignete Verbindungen. Nachdem in den letzten Jahren die Kristallstrukturen des Di-, Tri- und Tetrasilbersulfamids [3] bestimmt wurden, wird nun die Reihe der Silberamidosulfate mit der Strukturbestimmung des farblosen AgSO_3NH_2 eröffnet.

Die Verbindung ist seit 1876 bekannt [4], Zellkonstanten und Raumgruppe wurden zu $a = 8.10 \text{ \AA}$, $b = 11.68 \text{ \AA}$, $c = 7.82 \text{ \AA}$, $Pcab$ bestimmt [5], aus Pulverdiagrammen wurde eine Isotypie mit $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$ festgestellt [6], strukturelle Aussagen wurden aber bisher — sieht man

von der Bestimmung der Positionen der Ag- und S-Atome aus zweidimensionalen, photographischen Daten ab [7] — nur anhand von IR-Spektren gemacht [8, 9].

Experimenteller Teil

Von einem farblosen, annähernd sphärischen Kristall ($0.12 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$), dargestellt aus $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ und AgNO_3 in wäßriger Lösung [10], wurde die Struktur bei Raumtemperatur wie folgt bestimmt: Modifiziertes Stoe 4-Kreis Diffraktometer; Bestimmung der Zellkonstanten durch „least-squares“-Anpassung an die Diffraktometerwinkel von 21 Reflexen; Datensammlung für alle Reflexe eines Oktanten mit $2\theta \leq 50^\circ$ ($\sin \theta/\lambda \leq 0.59 \text{ \AA}^{-1}$, $-9 \leq h \leq 0$, $0 \leq k \leq 9$, $-13 \leq l \leq 0$); „background—integrated peak—background“-Methode; ω -Scan; Scanbreite 2.5° wegen leichter Reflexaufspaltung; Raumgruppe Pcab aus systematischen Extinktionen; 821 gemessene, 649 symmetrieunabhängige, 519 signifikante Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(F_o)$; LP-Korrektur, keine Absorptionskorrektur; Bestimmung der Positionen der Ag-Atome in einer Patterson-Synthese, die der restlichen Atome durch Differenz-Fouriersynthesen; Ausschluß von 10 Reflexen von den letzten Verfeinerungszyklen wegen vermutetem Extinktionseinfluß. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus (Protonen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor, die übrigen Atome anisotrop, max. Änderung/ESD 0.013) zeigte eine Differenz-Fouriersynthese im Abstand $< 1 \text{ \AA}$ von den Ag- und S-Atomen Maxima bis zu 1.48 e\AA^{-3} bzw. nicht in unmittelbarer Nähe zu diesen Atomen gelegene Maxima bis zu 0.66 e\AA^{-3} . R-Faktor von 4.36% bei 509 Observablen und 56 Parametern; verwendete Computerprogramme in Lit. [11].

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten und Librationstensorskomponenten ($\times 10^4$, U-Werte in \AA^2) der anisotrop verfeinerten Atome. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$, der gemeinsame isotope Temperaturfaktor der beiden Protonen $T = \exp(-8\pi^2 U_{11} \sin^2 \theta/\lambda^2)$*

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag	1151(1)	2461(1)	1079(1)	457(6)	283(4)	265(5)	-5(5)	13(5)	5(4)
S	3798(3)	1314(3)	3388(2)	213(14)	177(11)	201(12)	4(11)	7(11)	7(11)
O1	3649(11)	1738(10)	2181(6)	394(50)	374(43)	215(40)	45(36)	-44(36)	-69(42)
O2	2293(11)	473(9)	3808(7)	341(48)	260(40)	334(48)	48(38)	62(38)	-54(35)
O3	428(10)	-509(9)	1363(7)	321(48)	220(38)	323(50)	-5(34)	20(35)	-50(33)
N	1139(12)	3075(10)	-855(7)	340(58)	211(42)	187(46)	-5(35)	18(39)	53(42)
H1	220(181)	3574(171)	-1111(122)	835(429)					
H2	1804(183)	3941(163)	-1224(122)	835(429)					

Ergebnisse und Diskussion

Die Atomparameter — die Positionen der Ag- und S-Atome [7] wurden bestätigt — sind in Tab. 1 zusammengefaßt, Abb. 1 zeigt ein stereoskopisches Packungsbild und Abb. 2 eine schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel.

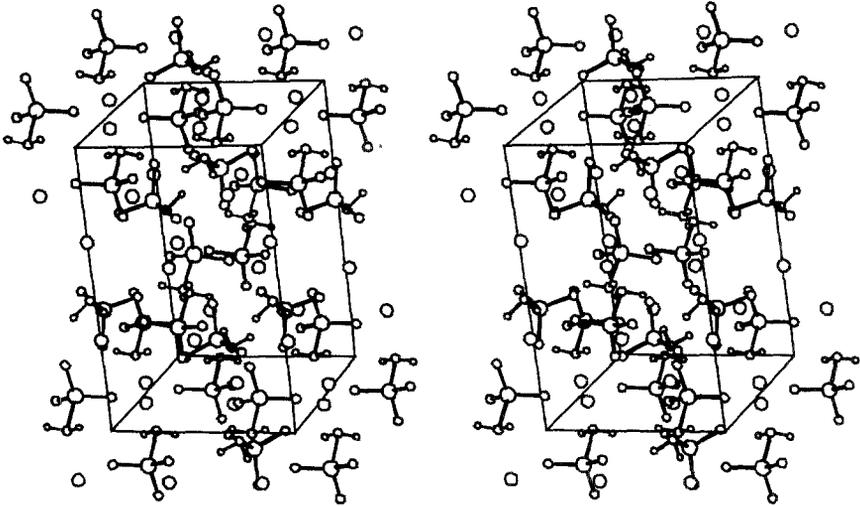


Abb. 1. Stereoskopisches Packungsbild der Kristallstruktur von AgSO_3NH_2 (*a* nach rechts, *c* nach oben)

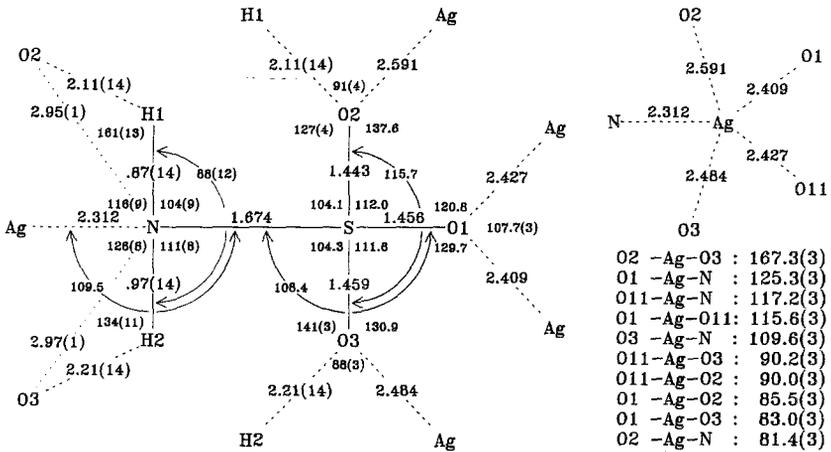


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel in AgSO_3NH_2 . Die Standardabweichungen betragen 0.008 Å bzw. 0.5°, falls nicht anders angegeben

Die Kristallstruktur von AgSO_3NH_2 ist eng verwandt mit der von KSO_3NH_2 [12], das eine nur halb so große Zelle ($a_K \cong b_{\text{Ag}}$, $b_K \cong a_{\text{Ag}}$, $c_K \cong c_{\text{Ag}}/2$) und die Raumgruppe Pmab (vgl. AgSO_3NH_2 Pcab) besitzt. In AgSO_3NH_2 besitzt die SO_3N -Gruppe nur C_s -Symmetrie (Spiegelebene durch N—S—O1), die auch aufgrund des IR-Spektrums festgestellt wurde [8], die Abweichungen von C_{3v} sind signifikant. Die Sauerstoffatome besitzen ungefähr trigonal-planare Koordination, die bei O1 von zwei Ag^+ -Ionen, bei O2 und O3 von je einem Ag^+ -Ion und einem Proton gebildet wird. An das Stickstoffatom ist ein Ag^+ -Ion koordiniert, welches ungefähr in der N—S—O1-Ebene liegt.

Die Ag^+ -Ionen sind nicht wie vermutet [9] zweifach koordiniert, sondern besitzen ungefähr trigonal bipyramidale Koordination, wobei die äquatorialen Donoratome N und O1 etwas kürzere Abstände aufweisen als die axialen O2 und O3. Alle fünf Ag-X-Abstände ($X = \text{N}, \text{O}$) liegen zwischen 2.31 und 2.59 Å und entsprechen ionischen Bindungen. Verbindungen mit fünffach koordinierten Ag^+ -Ionen sind selten [13—15], trigonal bipyramidale Koordinaten wurde bisher nur in $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13] und in $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ [14] festgestellt. Der kürzeste Ag—Ag-Abstand beträgt in AgSO_3NH_2 3.905 (2) Å.

Dank

F. B. dankt Herrn Prof. Dr. J. Schurz, Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] *Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A* (1981) *Monatsh Chem* 112: 529
- [2] *Kemmer F* (1985) Dissertation Universität Graz
- [3] a) *Greschonig H, Nachbaur E, Krischner H* (1977) *Acta Cryst B* 33: 3595. b) *Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A* (1981) *Acta Cryst B* 37: 654. c) *Kratky Ch, Popitsch A* (1980) *Acta Cryst B* 36: 1044
- [4] a) *Berglund E* (1876/77) *Acta Univ Lundensis III* 13: 1. b) *Berglund E* (1878) *Bull Soc Chim* 29: 422. c) *Divers E, Haga T* (1896) *J Chem Soc* 69: 1634
- [5] *Bicelli L, La Vecchia A* (1956) *Acta Cryst* 9: 536
- [6] a) *Dostál K, Růžička A* (1962) *Z Chem* 2: 88. b) *Dostál K, Růžička A* (1965) *Z Anorg Allg Chem* 337: 325
- [7] *Bicelli L, La Vecchia A* (1958) *Rend ist Lombardo sci, Pt I, Classe sci mat e nat* 92A: 546
- [8] *Paetzold R, Dostál K, Růžička A* (1966) *Z Anorg Allg Chem* 348: 1
- [9] *Hughes MN, Lusty JR, Barton TJ* (1975) *J Chem Soc, Dalton Trans* 1975: 1478
- [10] *Taylor EG, Desch RP, Canotti AJ* (1951) *J Am Chem Soc* 73: 74
- [11] a) *Sheldrick GM* (1976) *SHELX76*, a computer program for crystal structure determination. Univ of Cambridge, England. b) *Stewart JM* (1976) *The*

- XRAY system 1976. Tech Rep TR-446. Computer Science Center, Univ of Maryland, USA. c) *Motherwell S* (1976) PLUTO, a program for plotting molecular and crystal structures. Cambridge Crystallographic Data Centre, England
- [12] a) *Brown CJ, Cox EG* (1940) *J Chem Soc* 1940: 1. b) *Ketelaar JAA, Heilmann EL* (1941) *Z Kristallogr A* 103: 41
- [13] *Belaj F, Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A* (in press) *Monatsh Chem*
- [14] *Charbonnier F, Faure R, Loiseleur H* (1977) *Acta Cryst B* 33: 2824
- [15] a) *Nelson SM, McFall SG, Drew MGB, Hamid bin Othman A, Mason NB* (1977) *J Chem Soc, Chem Commun* 1977: 167. b) *Drew MGB, Cairns C, McFall SG, Nelson SM* (1980) *J Chem Soc, Dalton Trans* 1980: 2020. c) *Charbonnier F, Faure R, Loiseleur H* (1981) *Cryst Struct Commun* 10: 1129. d) *Dalgaard GAP, Hazell AC, Hazell RG* (1974) *Acta Cryst B* 30: 2721