

**Kristallstruktur von
Trisilber(I)amidosulfat-3-Ammoniak-2-Wasser,
 $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$**

**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
Trisilver(I) Amidosulfate-3-Ammonia-2-Water,
 $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$*

An X-ray crystal structure analysis of colourless $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ was carried out at room temperature: $M = 504.79$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 6.275$ (1) Å, $b = 11.826$ (2) Å, $c = 14.299$ (12) Å, $V = 1061.10$ Å³, $Z = 4$, $d_x = 3.160$ Mgm⁻³, $F(000) = 940$, Mo K α , $\lambda = 0.71069$ Å (graphite monochromator), $\mu = 5.60$ mm⁻¹, $R = 4.71\%$, $R_w = 4.96\%$ (982 reflections, 120 parameters). The structure consists of Ag ribbons; each Ag atom is linearly co-ordinated to two N atoms with distances corresponding to covalent Ag—N bonds; no Ag—O coordination is observed; the N atom of the SO_3N group is surrounded by three Ag atoms; compared to amidosulfuric acid, the SO_3N group shows significant deformation.

(Keywords: Crystal structure; Colour of Ag(I) compounds; Amidosulfates; Trisilver(I) amidosulfate-3-ammonia-2-water)

Einleitung

Nach der Strukturbestimmung von AgSO_3NH_2 [1, 2] wurde in der vorliegenden Arbeit die Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bestimmt, um weitere Informationen über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Farbe von Ag(I)-Verbindungen [2, 3] zu bekommen. Im

Gegensatz zum gelben $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2, 4] sind die Kristalle von $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ farblos.

Kristalle der Titelverbindung wurden 1936 erstmals dargestellt [5] und sind nach dem Pulverspektrum isotyp mit $\text{Ag}_3\text{SeO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6]. Eine Bruttoformel $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [7] wird durch die vorliegende Strukturanalyse widerlegt. Anhand des IR-Spektrums [8] wurden verschiedene Möglichkeiten für diese, nach der nun durchgeführten Kristallstrukturanalyse sehr ungewöhnliche, Kristallstruktur diskutiert.

Experimenteller Teil

Die farblosen Kristalle wurden nach *Chaumeton* [5] durch Zusammenfügen von 120 ml 10% AgNO_3 -Lösung, 20 ml 1N- $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -Lösung und 2.4 g NaOH, gelöst in 24 ml 15% NH_3 -Lösung in der angegebenen Reihenfolge dargestellt und anhand des IR-Spektrums [8] identifiziert. Läßt man die Lösung offen einige Tage stehen, so scheiden sich an der Oberfläche orangefarbene (!) Kristalle von Ag_2CO_3 ab. Eine Strukturbestimmung derselben [2] zeigte keine signifikanten Unterschiede zur Struktur der üblicherweise erhaltenen hellgelben Ag_2CO_3 -Kristalle [9].

Da sich die farblosen Kristalle von $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an der Luft zersetzen, wurden die röntgenographischen Untersuchungen an einem Kristall ($0.07 \times 0.10 \times 0.15 \text{ mm}^3$) durchgeführt, der in einem Glasröhrchen (Innendurchmesser 0.3 mm, Wandstärke 0.01 mm) mit etwas Mutterlauge eingeschlossen war. Die Struktur wurde bei Raumtemperatur wie folgt bestimmt: Modifiziertes Stoe 4-Kreis Diffraktometer; Zellkonstanten durch „least-squares“-Anpassung an die Diffraktometerwinkel von 33 Reflexen; Datensammlung für alle Reflexe eines Oktanten mit $2\theta \leq 60^\circ$ ($\sin \theta/\lambda \leq 0.704 \text{ \AA}^{-1}$; $-8 \leq h \leq 0$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 20$); ω - θ -Scans, Scanbreite 1.2° ; „background—integrated peak—background“-Methode; Raumgruppe $P2_12_12_1$ aus systematischen Extinktionen; 1878 beobachtete, 1798 unabhängige, 995 signifikante Reflexe mit $|F_o| > 5\sigma(F_o)$; LP-Korrektur und numerische Absorptionskorrektur [10]. Lösung der Struktur mit direkten Methoden und Differenz-Fouriersynthesen; Protonenpositionen konnten nicht zweifelsfrei ermittelt werden. Ausschuß von 13 Reflexen von den letzten Verfeinerungszyklen wegen vermutetem Extinktionseinfluß, empirische isotrope Extinktionskorrektur [10] $F' = F(1 - 1.34 \cdot 10^{-7} F^2 \sin \theta)$. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus (alle Atome mit anisotropem Temperaturfaktor; max. Änderung/ESD 0.15) zeigte eine Differenz-Fouriersynthese Maxima bis zu 1.47 e\AA^{-3} in der Umgebung der Ag-Atome. Gewichtssystem $w = 1/[\sigma^2(F) + 9.16 \cdot 10^{-4} F^2]$; $R = 4.71\%$, $R_w = 4.96\%$; 982 Observable, 120 Parameter; verwendete Rechenprogramme in Lit. [10, 11].

Ergebnisse und Diskussion

Die Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, Abb. 1 zeigt ein stereoskopisches Packungsbild und Abb. 2 eine schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel.

Die Ag-Atome bilden Bänder, bestehend aus drei zur x-Achse ungefähr parallel verlaufenden, gestreckten (Ag—Ag—Ag-Winkel

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

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	4527(3)	2481(2)	15(2)	274(8)	316(7)	203(6)	-9(6)	-46(8)	-18(8)
Ag2	7267(3)	596(1)	1158(1)	280(9)	280(7)	298(8)	-10(6)	3(9)	-29(8)
Ag3	2262(4)	366(1)	976(1)	364(12)	482(11)	410(10)	-44(10)	16(10)	-36(10)
S1	2088(9)	1874(4)	-1861(3)	223(25)	294(23)	189(21)	-42(18)	16(23)	7(25)
O1	4281(26)	1697(16)	-2171(12)	302(96)	678(123)	316(86)	-226(90)	48(80)	18(97)
O2	862(28)	2406(15)	-2624(10)	475(116)	369(84)	326(84)	-40(72)	-67(81)	117(97)
O3	1132(32)	741(11)	-1634(12)	705(125)	83(65)	523(100)	37(64)	88(99)	-115(85)
N1	2055(25)	2661(13)	-965(10)	120(73)	312(82)	196(69)	95(60)	-82(66)	-44(73)
N2	7539(35)	-1180(12)	1339(11)	477(128)	185(76)	312(86)	64(61)	94(103)	103(95)
N3	2410(48)	-819(17)	-179(12)	779(170)	531(118)	274(93)	102(80)	-53(119)	-290(156)
N4	2099(35)	1176(14)	2290(12)	338(110)	362(94)	304(88)	36(71)	-24(97)	23(100)
O4	7112(37)	-1849(13)	-758(11)	906(152)	418(82)	338(84)	136(68)	302(115)	46(122)
O5	2041(38)	4602(14)	1130(14)	620(142)	530(113)	856(144)	82(99)	-132(133)	-192(110)

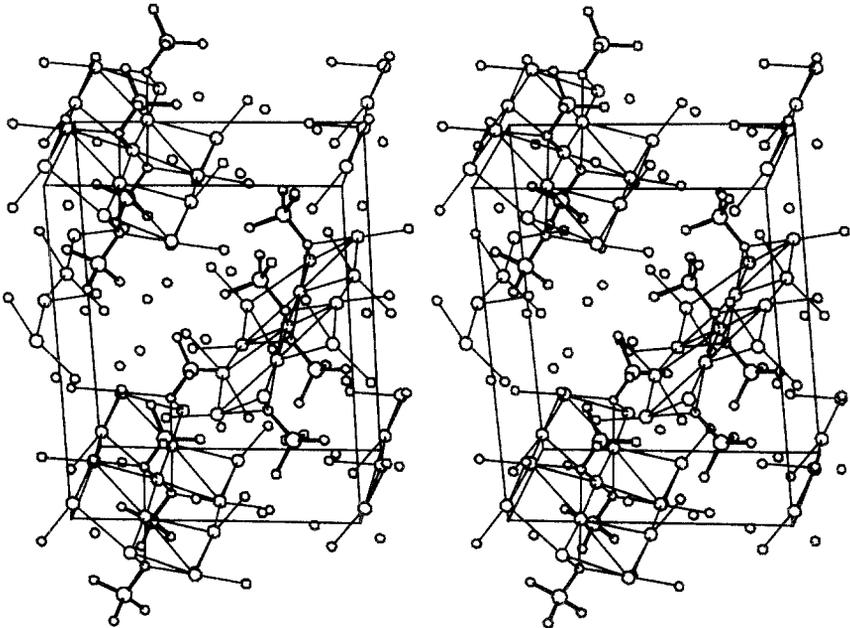


Abb. 1. Stereoskopisches Packungsbild der Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b nach rechts, c nach oben)

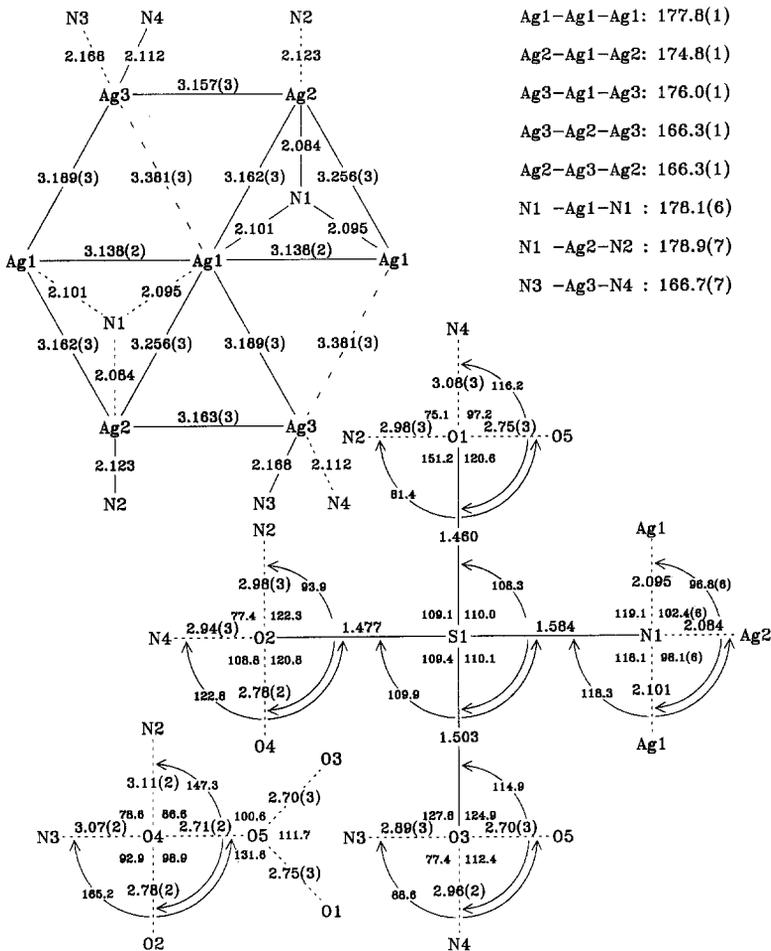


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel in $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Standardabweichungen betragen 0.015 \AA bzw. 1° , falls nicht anders angegeben

$> 166^\circ$) Ag-Ketten, sodaß die Ag-Atome des Mittelstranges (Ag1) hexagonal planare Ag-Koordination bekommen. Alle Ag-Atome sind mit stark kovalenten Bindungsanteilen (Ag—N-Abstände 2.08 bis 2.17 \AA) ungefähr linear (alle N—Ag—N-Winkel $> 166^\circ$) zu je zwei N-Atomen gebunden: Alternierend über bzw. unter den Mittelpunkten der ungefähr gleichseitigen Ag-Dreiecke (Ag1, Ag2, Ag1) befindet sich das zur SO_3N -Gruppe gehörende N-Atom N1. Besitzt dadurch Ag1 bereits seine beiden N-Koordinationspartner, so werden der zweite von Ag2 bzw. beide von

Tabelle 2. Bindungsabstände und -winkel der SO_3N -Gruppe in der Amidoschwefelsäure und in den Silber(I)amidosulfaten. In $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit

	S-N	S-O	O-S-N	O-S-O	LIT.
H_3NSO_3	1,7714(3)	1,4389(3) 1,4440(3) 1,4440(3)	101,68(2) 102,84(2) 102,86(2)	115,98(2) 115,73(2) 114,72(2)	13
AgSO_3NH_2	1,674(8)	1,443(8) 1,456(8) 1,459(8)	104,1(5) 104,3(5) 108,4(5)	115,7(5) 112,0(5) 111,6(5)	1,2
$\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,584(18)	1,461(18) 1,470(18) 1,487(18)	106,8(10) 108,1(10) 109,8(10)	112,6(10) 110,6(10) 108,7(10)	2,4
$\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,589(18)	1,467(18) 1,486(18) 1,487(18)	105,5(10) 109,9(10) 110,1(10)	112,5(10) 110,0(10) 108,7(10)	2,4
$\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,584(15)	1,460(15) 1,477(15) 1,503(15)	109,9(10) 110,0(10) 110,1(10)	110,1(10) 109,4(10) 108,3(10)	

Ag_3 von NH_3 -Stickstoffatomen gebildet. Erwartungsgemäß sind die beiden H_2O -Moleküle nicht an Ag koordiniert [kürzester Ag—O-Abstand 3.28 (2) Å], sondern bilden Wasserstoffbrücken zu den O-Atomen der SO_3N -Gruppen aus (siehe Abb. 2), es ist jedoch sehr überraschend, daß keine Ag^+ -Ionen an die O-Atome der SO_3N -Gruppe koordiniert sind [kürzester Ag—O-Abstand 3.26 (2) Å], was allgemein erwartet wurde [5, 7, 8].

$\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist die erste Ag(I)-Verbindungen, die trotz einer Koordination von 3 Ag^+ -Ionen an ein Donoratom farblos ist [3]. Die Verbindung nimmt eine Mittelstellung ein zwischen dem farblosen AgSO_3NH_2 [1, 2] [4 ionische Ag—O-Abstände ≥ 2.409 (8) Å, ein ionischer Ag—N-Abstand von 2.312 (8) Å; kürzester Ag—Ag-Abstand 3.905 (2) Å] und dem gelben $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2, 4] [alle Ag—N-Bindungen kovalent mit Abständen unter 2.23 Å; Ag-Ebenen, in denen alle Ag—Ag-Abstände ≤ 2.882 (2) Å sind]. Offenbar sind, wie auch systematische Untersuchungen der bekannten Kristallstrukturen von Ag(I)-Verbindungen zeigten [2, 3], für das Auftreten von Farbe neben kovalenten Ag—X-Bindungen auch Ag—Ag-Kontaktabstände unter 3.1 Å erforderlich.

Die SO_3N -Gruppe hat sich durch den Ersatz der Protonen durch Ag^+ -Ionen drastisch verändert (siehe Tabelle 2): Liegt die Amidoschwefelsäure im Kristall als Zwitterion $^-\text{O}_3\text{S}-\text{NH}_3^+$ vor [13], so trägt der Stickstoff der SO_3N -Gruppe in $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ formal eine negative Ladung.

In Übereinstimmung mit den IR-spektroskopischen Daten [8] nähert sich dadurch die Geometrie der SO_3N -Gruppe jener eines Tetraeders. Ist in den Trisilberamidofulfaten der S—N-Abstand noch signifikant größer als der S—O-Abstand, so sind die Se—N- und Se—O-Abstände in α - $\text{Ag}_3\text{SeO}_3\text{N}$ [12] durch die größere Polarisierbarkeit des Selen innerhalb der Genauigkeit der Strukturbestimmung gleich groß. Zwischen den SN-, SO-, OSN- und OSO-Größen bestehen lineare Korrelationen mit Korrelationskoeffizienten $|k| > 0.96$, sodaß die Geometrie der SO_3N -Gruppe durch einen Parameter beschrieben werden kann [2].

Die Positionen der 13 Protonen konnten nicht bestimmt werden. Unter 3.3 Å finden sich jedoch 4 kurze $\text{O} \cdots \text{O}$ - und 8 etwas längere $\text{N} \cdots \text{O}$ -Kontaktabstände (siehe Abb. 2), die vermutlich alle auf Wasserstoffbrücken zurückgehen und für die beiden Wassermoleküle (O4, O5) starke Wasserstoffbrückenbindungen erwarten lassen.

Dank

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

Literatur

- [1] *Belaj F, Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A* (1987) *Monatsh Chem* 118: 19
- [2] *Kemmer F* (1985) Dissertation Univ Graz
- [3] *Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A* (1981) *Monatsh Chem* 112: 529
- [4] *Belaj F, Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A* *Monatsh Chem* (im Druck)
- [5] *Chaumeton L* (1936) *Compt Rend Hebd Séances Acad Sci* 202: 1783
- [6] a) *Dostál K, Růžička A* (1962) *Z Chem* 2: 88. b) *Dostál K, Růžička A* (1965) *Z Anorg Allg Chem* 337: 325
- [7] *Lecuir L* (1941) *Ann Chim (Paris)* 15: 33
- [8] *Paetzold R, Dostál K, Růžička A* (1966) *Z Anorg Allg Chem* 348: 1
- [9] a) *Masse R, Guitel JC, Durif A* (1979) *Acta Cryst B*35: 1428. b) *Masse R, Guitel JC, Durif A* (1979) *Acta Cryst B*35: 2823
- [10] *Sheldrick GM* (1976) SHELX76, a computer program for crystal structure determination. Univ of Cambridge, England
- [11] a) *Germain G, Main P, Woolfson MM* (1970) *Acta Cryst B*26: 274. b) *Stewart JM* (1976) The XRAY system. 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] *Fawcett JK, Kocman V, Nyburg SC, O'Brien RJ* (1969) *J Chem Soc, Chem Commun* 1969: 1198
- [13] *Bats JW, Coppens P, Koetzle TF* (1977) *Acta Cryst B*33: 37