

Kristallstruktur von Trisilber(I)amidosulfat Monohydrat, $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}$

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 7. August 1986. Angenommen 21. August 1986)

Crystal Structure of Trisilver(I) Amidosulfate Monohydrate, $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$

An X-ray crystal structure analysis of yellow $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ was carried out at room temperature: $M = 435.69$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 11.628$ (5) Å, $b = 8.058$ (4) Å, $c = 12.034$ (5) Å, $\beta = 86.49$ (3)°, $V = 1125.5$ Å³, $Z = 8$, $d_x = 5.142$ Mg m⁻³, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å (graphite monochromator), $\mu = 10.5$ mm⁻¹, $R = 5.44\%$, $R_w = 5.85\%$ (877 reflections, 118 parameters). The structure contains Ag planes with Ag—Ag distances shorter than in metallic silver. The nitrogen atoms of the SO_3N anion are covalently bonded to 4 Ag atoms of these Ag planes, thus assuming the extraordinary coordination number of 5. The five crystallographically independent Ag atoms forming the Ag planes have approximate linear N—Ag—N coordination. In addition, the structure contains two Ag atoms which are ionically coordinated to 4 resp. 5 O atoms of SO_3N and water. The colour-structure correlation of Ag(I) compounds with colourless anions is discussed.

[Keywords: Trisilver(I) amidosulfate monohydrate; Crystal structure; Planes of silver; Penta coordinated nitrogen; Colour of Ag(I) compounds]

Einleitung

Wie im System Ag(I)—Sulfamid [1—3] beobachtet man auch im System Ag(I)—Amidosulfonsäure eine Korrelation zwischen Farbe und Silbergehalt der jeweiligen Verbindungen, wobei mit steigendem Silbergehalt Farbänderungen von farblos über gelb nach rot beobachtet werden.

** Herrn Prof. Dr. mult. V. Gutmann zum 65. Geburtstag gewidmet.

Neben den farblosen Silberamidosulfaten AgSO_3NH_2 und $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, über deren Strukturen wir kürzlich berichteten [4, 5], sind auch gelbe Kristalle von $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6, 7] erhältlich, deren Struktur im folgenden beschrieben wird, sowie die rotbraune, wasserfreie Verbindung $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N}$ [6, 7], von der keine für eine Strukturbestimmung geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. Die Bindungsverhältnisse der beiden Trisilberamidosulfate wurden bisher lediglich anhand von Schwingungsspektren [7] diskutiert. Überdies gelingt auch die Darstellung bislang unbekannter orangeroter Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ag}_{16}(\text{SO}_3\text{N})_5 \cdot x(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O})$, von denen zwei röntgenographisch charakterisiert wurden [8]. Um weitere Informationen über mögliche Zusammenhänge zwischen Struktur und Farbe von Ag(I)-Verbindungen [9] zu erhalten, wurde die Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestimmt und mit jenen verwandter Silberverbindungen verglichen.

Experimenteller Teil

Aus den gelben Kristalltafeln, dargestellt nach Lit. [7], wurde ein Einkristall ($0.166 \times 0.074 \times 0.024 \text{ mm}^3$) herausgeschnitten und auf einen Glasfaden geklebt. Vor der Datensammlung (modifiziertes Stoe 4-Kreis Diffraktometer, MoK_α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) wurden ungefähre Zellkonstanten und systematische Extinktionen aus Präzessionsaufnahmen bestimmt. Die kristallographischen Daten, Bedingungen der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind im Abstract bzw. in folgender Zusammenfassung angegeben:

Zellkonstanten durch „least-squares“-Anpassung an die Diffraktometerwinkel von 25 Reflexen; Datensammlung für alle Reflexe einer Hemisphäre mit $2\theta \leq 45^\circ$ ($\sin\theta/\lambda \leq 0.538 \text{ \AA}^{-1}$), Intensitätsmessung nach der „background-integrated peak-background“-Methode, ω - θ -Scans, Scanbreite 2° ; Raumgruppe $P2_1/n$ auf Grund der systematischen Extinktionen; 3490 gemessene, 1064 symmetrieunabhängige, 883 signifikante Reflexe mit $|F_0| \geq 5\sigma(F_0)$; LP-Korrektur, numerische Absorptionskorrektur [10]; Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fouriersynthesen; Verfeinerung der Ag- und S-Atome mit anisotropen, der übrigen Atome mit isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten; keine Lokalisation der Wasserstoffatome; Ausschluß von 6 Reflexen wegen vermutetem Extinktionseinfluß; Gewichtssystem $w = 1/(\sigma^2(F_0) + 10^{-3}|F_0|^2)$ in den letzten Verfeinerungszyklen; $R = 5.44\%$, $R_w = 5.85\%$ bei 877 Observablen und 188 Parametern; verwendete Computerprogramme in Lit. [10, 11].

Ergebnisse und Diskussion

Die Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, ein stereoskopisches Packungsbild zeigt Abb. 1, die Bindungsabstände und -winkel sind in Abb. 2 schematisch angegeben.

In $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird die asymmetrische Einheit von zwei Formeleinheiten gebildet, wobei zwei Silberatome (Ag 1 und Ag 2) auf Symmetrie-

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

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0	0	0	348(18)	71(16)	381(18)	-53(11)	-30(14)	-36(12)
Ag2	0	5000	0	411(19)	70(16)	337(18)	37(11)	3(15)	54(12)
Ag3	2590(2)	9947(2)	7574(2)	381(13)	74(12)	338(13)	55(8)	-51(10)	53(8)
Ag4	8729(2)	7547(2)	1210(2)	435(16)	141(13)	237(12)	-1(9)	-15(11)	1(10)
Ag5	1326(2)	7472(2)	8810(2)	277(14)	163(13)	388(14)	-6(10)	15(11)	5(9)
Ag6	3665(2)	447(3)	456(2)	460(16)	276(13)	720(19)	-212(14)	-102(13)	18(12)
Ag7	1612(2)	514(3)	3751(2)	618(17)	248(13)	392(14)	-26(11)	-113(12)	100(13)
S1	9057(6)	7744(7)	3768(5)	253(39)	93(31)	238(36)	-27(27)	-45(31)	27(28)
N1	8063(16)	7594(22)	2932(15)	144(45)					
O11	9960(15)	6579(22)	3386(14)	323(46)					
O12	9475(16)	9486(24)	3796(15)	418(49)					
O13	3578(15)	7711(22)	9884(14)	311(47)					
S2	1416(6)	2425(8)	1376(5)	340(43)	125(33)	216(37)	-33(28)	-93(32)	41(30)
N2	476(16)	2524(23)	475(14)	119(44)					
O21	1065(15)	3462(20)	2340(14)	275(42)					
O22	2508(16)	3004(21)	795(15)	336(48)					
O23	3433(16)	5678(23)	3265(16)	413(50)					
O3	3517(18)	2091(22)	3539(16)	403(53)					
O4	5871(18)	7922(24)	1262(17)	465(58)					

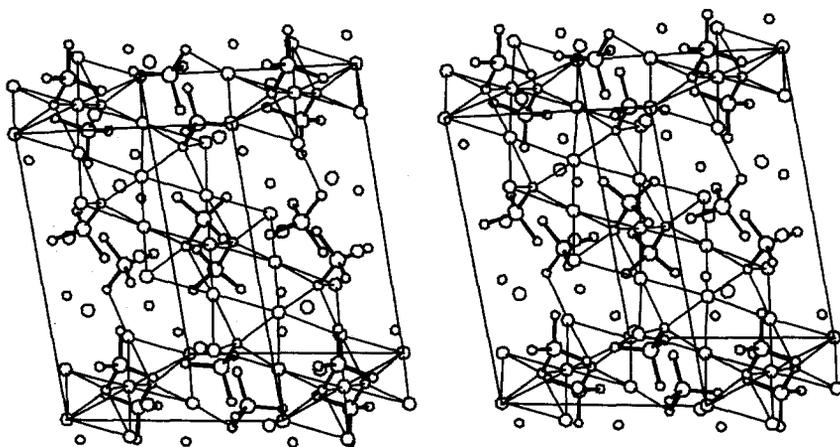


Abb. 1. Stereoskopisches Packungsbild der Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a nach rechts, c nach oben)

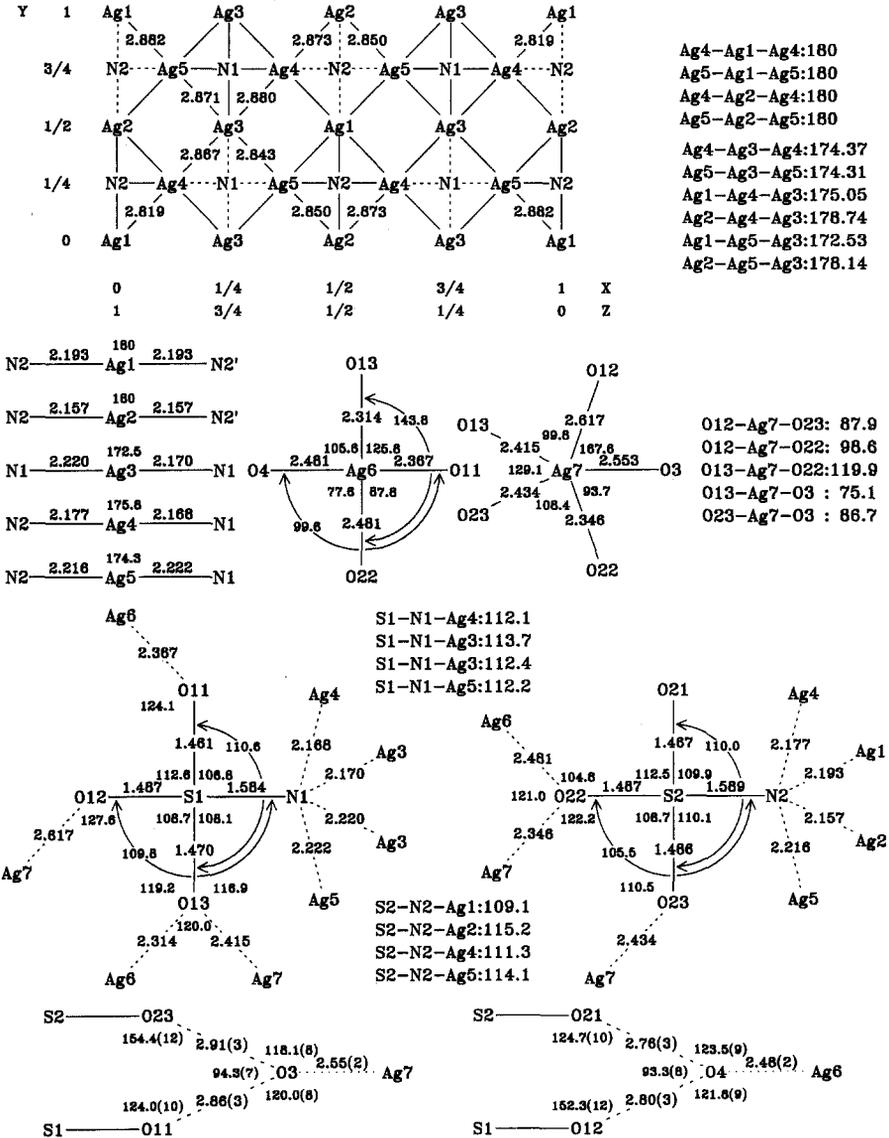


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel in der Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Standardabweichungen betragen für die Ag-Ag-Abstände 0.002 Å, für die übrigen 0.018 Å, für die Ag-Ag-Ag-Winkel 0.07°, für die O-Ag-O-Winkel 0.6°, für alle übrigen 1°, falls nicht anders angegeben

zentren liegen. Hinsichtlich ihrer Koordination können bei den Ag-Atomen zwei Typen unterschieden werden: Zwei Drittel der Ag-Atome (Ag1 bis Ag5) bilden hochgeordnete Ag-Schichten parallel zu (101) mit kürzeren Ag—Ag-Abständen als in metallischem Silber (2.889 Å [12]), das restliche Drittel (Ag6, Ag7) ist ionisch (Ag—O-Abstände zwischen 2.31 und 2.62 Å) von 4 bzw. 5 O-Atomen umgeben. Ag—Ag-Abstände unter 2.85 Å wurden bisher in Ag_3LiO_2 (2.847 Å [13]), $\text{Ag}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (2.841 Å [14]), Ag_6BaO_4 (2.833 Å [15]) und Ag_6SrO_4 (2.811 Å [16]), und in $\text{Ag}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_5\text{H}_3]\text{FeC}_5\text{H}_5$ (2.740 Å [17]) festgestellt.

Die Atome Ag1 bis Ag5 besitzen durch die N-Atome der SO_3N -Gruppen, die alternierend über bzw. unter den Ag-Quadraten der Ag-Schichten liegen, ungefähr lineare N—Ag—N-Koordinationen (alle Winkel $> 172^\circ$) mit kurzen Ag—N-Abständen (< 2.23 Å), welche auf einen hohen kovalenten Bindungsanteil schließen lassen. Dadurch erreichen die N-Atome der SO_3N -Gruppen die außergewöhnliche Koordinationszahl 5. Ein derartiges, abgesehen von Einlagerungsnitriden, unübliches Koordinationsverhalten des Stickstoffs wurde bisher erst einmal, und zwar in der Struktur von $\text{Ag}_4\text{SO}_2\text{N}_2$ [3] festgestellt. Hochgeordnete Ag-Ebenen wie in $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind bisher nur in Ag_3LiO_2 [13] und in Ag_3NaO_2 [18] mit allerdings etwas größeren Ag—Ag-Abständen (2.847 bis 2.987 bzw. 2.986 bis 3.080 Å) gefunden worden.

Das restliche Drittel der Ag-Atome (Ag6, Ag7) ist von 4 bzw. 5 O-Atomen umgeben, wobei die großen Ag—O-Abstände (> 2.3 Å) auf einen vorwiegend ionischen Charakter der Ag—O-Wechselwirkungen schließen lassen. Ag7 besitzt ungefähr trigonal bipyramidale Koordination, wobei die äquatorialen O-Atome (O13, O22, O23), wie in AgSO_3NH_2 [4], signifikant kürzere Ag—O-Abstände aufweisen als die beiden axialen (O3, O12). Zum Unterschied von der Struktur des farblosen $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5], in der keine Ag^+ -Ionen an die O-Atome der SO_3N -Gruppen oder der H_2O -Moleküle koordiniert sind, beteiligen sich in $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ interessanterweise auch die beiden H_2O -Moleküle (O3, O4) an der Koordination. Bisher wurden Koordinationswechselwirkungen zwischen Ag(I) und Kristallwasser nur in einer Kristallstruktur beobachtet [$\text{Ag}_3(\text{SO}_2\text{N})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [19]; Ag—O-Abstand 2.52 Å]. Dies ist in Übereinstimmung mit der HSAB-Theorie von *Pearson* [20], wonach die Wechselwirkung des „weichen“ Ag(I) mit dem „harten“ Sauerstoff schwach ist.

In $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist die SO_3N -Gruppe — verglichen mit $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ [21] — beinahe ebenso stark deformiert wie in $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5], was auch IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde [7]. Die beiden kristallographisch verschiedenen SO_3N -Gruppen besitzen C_{3v} -Symmetrie und innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Bindungsabstände und -winkel. Auch die beiden H_2O -Moleküle besitzen sehr ähnliche

Koordinationen (siehe Abb. 2, unten); obwohl die H-Atompositionen nicht bestimmt werden konnten, ist ihre ungefähre Lage offensichtlich.

Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist gänzlich verschieden von der des roten, chemisch eng verwandten $\alpha\text{-Ag}_3\text{SeO}_3\text{N}$ [22]: In dieser Struktur sind nur 3 Ag-Atome an das N-Atom gebunden, die SeO_3N -Gruppen sind durch lineare, kovalente N—Ag—O-Brücken verbunden, und die Ag-Atome bilden Ketten mit (weit größeren) Ag—Ag-Abständen von 3.105 Å.

Die Frage nach der Existenz anziehender Ag(I)—Ag(I)-Wechselwirkungen wurde in der Vergangenheit sehr unterschiedlich beantwortet: Aus der Analyse der Silberteilstrukturen in silberreichen Oxiden [23] kommt *Jansen* zum Ergebnis, daß anziehende Wechselwirkungen zwischen den Ag^+ -Ionen in diesen Oxiden vorliegen. Demgegenüber werden solche in Ag_3LiO_2 [13] als unwahrscheinlich, in manchen Komplexen [24—26] als gering, in anderen aber [27, 28] als Grund für den Zusammenhalt von Ag(I)-Aggregaten bezeichnet. Dieser wird bei Verbindungen mit mehrzähligen Liganden auf die Klammerwirkung derselben zurückgeführt [26]. Für Cu(I)-Verbindungen wurden „extended Hückel“-Berechnungen durchgeführt [29]: Wurden nur die 3 d-Orbitale berücksichtigt, so wurden geringe abstoßende, durch Einbeziehung der 4 s- und 4 p-Orbitale jedoch anziehende Cu(I)—Cu(I)-Wechselwirkungen erhalten.

Das bemerkenswerteste Charakteristikum in der Struktur von $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist die parallel (101) auftretende Schichtung von Silberatomen, wobei die Bildung dieser Schichten auch die Kristallmorphologie zu bestimmen scheint [plättchenförmiger Habitus parallel (101)]. Ähnliche Ag(I)-Aggregate werden auch in den Kristallstrukturen zweier Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ag}_{16}(\text{SO}_3\text{N})_5 \cdot x(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O})$ beobachtet [8]. Diese Befunde legen die Existenz anziehender und gerichteter Ag(I)—Ag(I)-Wechselwirkungen nahe.

Für das Auftreten einer gelben bis roten Eigenfarbe in gewissen Ag(I)-Verbindungen mit farblosen Anionen wurde zuerst nur eine Abweichung vom rein ionischen Bindungscharakter der Ag—X-Bindungen verantwortlich gemacht [30]. Eine geometrische Analyse von 22 Kristallstrukturen von Ag(I)-Verbindungen mit farblosen Anionen (Donoratome gegenüber Silber nur N oder O) verwies auf die Notwendigkeit des Vorliegens kovalenter Wechselwirkungen zwischen Silber und den Donoratomen, sowie auf Korrelationen zwischen Farbe und Dichte der jeweiligen Verbindungen einerseits und der Zahl Z , der an ein Donoratom koordinierten Silberatome (farblos: $Z = 1$ oder 2, gelb: $Z = 2$ oder 3, rot: $Z = 3$ oder 4) andererseits [9].

Die Strukturbestimmungen der Silberamididosulfate [4, 5] und eine umfassendere Analyse von 39 anorganischen Kristallstrukturen von

Ag(I)-Verbindungen (farblose Anionen, Donoratome X , $X = N$ oder O) [8] zeigten jedoch, daß für das Auftreten einer Eigenfarbe im allgemeinen sowohl „kovalente“ Ag— X -Abstände (unter 2.3 \AA), als auch Ag—Ag-Abstände unter ca. 3.12 \AA notwendig sind [5], daß aber die Farbe nicht direkt mit dem Ag— X - oder Ag—Ag-Abstand korreliert. Weiters zeigte sich, daß Verbindungen mit einem Silbergehalt über 73% zumindest gelb gefärbt sind, während sie bei einem Gehalt unter 69% farblos sind, woraus sich die Korrelation zwischen Farbe und Dichte der Verbindungen ergibt. Da $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5] trotz $Z = 3$ farblos und $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ trotz $Z = 4$ nur gelb ist, erscheint auch die Korrelation von Z mit der Farbe nur als eine Folge der Abhängigkeit der Farbe vom Ag-Gehalt der Verbindungen. Eine Zusammenstellung der diskutierten Strukturparameter der Silbersulfamide und -amidosulfate ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Zusammenstellung der Farbe, des Silbergehaltes, der Dichte, der kürzesten Ag—Ag bzw. Ag— X -Abstände und Z (max. Anzahl an ein Donoratom X koordinierter Ag-Atome) der Silbersulfamide und -amidosulfate mit bekannter Kristallstruktur

	Farbe	%Ag	d_x	Ag-Ag	Ag-X	Z	Lit.
$\text{Ag}_2\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_2$	farblos	69.63	4.50	3.09	2.12	2	1
$\text{Ag}_3\text{SO}_2\text{N}_2\text{H} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	gelb	71.64	4.00	2.91	2.08	3	2
$\text{Ag}_4\text{SO}_2\text{N}_2$	rot	82.41	6.45	2.87	2.13	4	3
AgSO_3NH_2	farblos	52.89	3.68	3.91	2.31	—	4
$\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	farblos	64.11	3.16	3.14	2.08	3	5
$\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	gelb	74.28	5.14	2.82	2.16	4	
$\text{Ag}_{16}(\text{SO}_3\text{N})_5 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	orangerot	76.15	5.54	2.85	2.03	4	8

Dank

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

Literatur

- [1] Greschonig H, Nachbaur E, Krischner H (1977) Acta Cryst B 33: 3595
- [2] Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A (1981) Acta Cryst B 37: 654
- [3] Kratky Ch, Popitsch A (1980) Acta Cryst B 36: 1044
- [4] Belaj F, Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A (1987) Monatsh Chem 118: 19
- [5] Belaj F, Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A (1986) Monatsh Chem 118: 349
- [6] Dostál K, Růžička A (1965) Z Chem 5: 343
- [7] Paetzold R, Dostál K, Růžička A (1966) Z Anorg Allg Chem 348: 1

- [8] *Kemmer F* (1985) Dissertation Univ Graz
- [9] *Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A* (1981) *Monatsh Chem* 112: 529
- [10] *Sheldrick GM* (1976) SHELX 76, 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) *Motherwell S* (1976) PLUTO, a program for plotting molecular and crystal structures. Cambridge Crystallographic Data Centre, England
- [12] International Tables for X-ray Crystallography (1968) vol 3. Kynoch Press, Birmingham, p 278
- [13] *Jansen M* (1975) *Z Naturforsch* 30 B: 854
- [14] *Yamaguchi H, Kido A, Uechi T, Yasukouchi K* (1976) *Bull Chem Soc Jpn* 49: 1271
- [15] *Keller H-L, Müller-Buschbaum Hk* (1973) *Z Naturforsch* 28 B: 263
- [16] *Keller H-L, Müller-Buschbaum Hk* (1972) *Z Anorg Allg Chem* 393: 266
- [17] *Nesmeyanov AN, Sedova NN, Struchkov YuT, Andrianov VG, Stakheeva EN, Sazonova VA* (1978) *J Organomet Chem* 153: 115
- [18] *Jansen M* (1976) *Z Naturforsch* 31 B: 1544
- [19] *Dalgaard GAP, Hazell AC, Hazell RG* (1974) *Acta Cryst B* 30: 2721
- [20] *Pearson RG* (1973) Hard and soft acids and bases. Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA
- [21] *Bats JW, Coppens P, Koetzle TF* (1977) *Acta Cryst B* 33: 37
- [22] *Fawcett JK, Kocman V, Nyburg SC, O'Brien RJ* (1969) *J Chem Soc Chem Commun* 1969: 1198
- [23] *Jansen M* (1980) *J Less-Common Met* 76: 285
- [24] *Dance IG* (1978) *Aust J Chem* 31: 2195
- [25] *Dance IG* (1981) *Inorg Chem* 20: 1487
- [26] *Baenziger NC, Struss AW* (1976) *Inorg Chem* 15: 1807
- [27] *Eastland GW, Mazid MA, Russell DR, Symons MCR* (1980) *J Chem Soc Dalt Trans* 1980: 1682
- [28] *Birker PJMWL, Verschoor GC* (1981) *J Chem Soc Chem Common* 1981: 322
- [29] *Mehrotra PK, Hoffmann R* (1978) *Inorg Chem* 17: 2187
- [30] a) *Bichowsky FR* (1918) *J Am Chem Soc* 40: 500; b) *Pitzer KS, Hildebrand JH* (1941) *J Am Chem Soc* 63: 2472; c) *Donohue J, Helmholz L* (1944) *J Am Chem Soc* 66: 295