

Über  $\text{NaAg}_3\text{O}_2$ On  $\text{NaAg}_3\text{O}_2$ 

MARTIN JANSEN

Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Gießen(Z. Naturforsch. **31b**, 1544 [1976];  
eingegangen am 13. August 1976)

Synthesis, Crystal Structure

The new oxide  $\text{NaAg}_3\text{O}_2$ , which was prepared using oxygen pressures of 350 atm, is isostructural to  $\text{LiAg}_3\text{O}_2$ : Ibam,  $a = 6.159$ ,  $b = 10.439$ ,  $c = 5.972$  Å.

Als erstes alkaliarmes Natriumoxoargentat(I) wurde  $\text{NaAg}_3\text{O}_2$  erhalten; die Darstellung erfolgte durch Umsetzung der binären Komponenten  $\text{Na}_2\text{O}^1$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  (p.a. Merck) unter Sauerstoffüberdruck. Als geeignet erwiesen sich folgende Reaktionsbedingungen:  $T = 400$  °C,  $p(\text{O}_2) = 350$  atm, 3 d,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{O} = 1,1 : 3$ , Korundfingertiegel in einem Edelstahlautoklaven mit Manometer (Fa. Hofer, Mühlheim; Betriebsdaten:  $p(\text{max}) = 500$  atm,  $T(\text{max}) = 500$  °C,  $V = 50$  ml). Auf diese Weise erhielt man  $\text{NaAg}_3\text{O}_2$  in Form mikrokristalliner, roter Pulver, die mikroskopisch homogen waren. Unter der Annahme, daß Isotypie mit  $\text{LiAg}_3\text{O}_2^2$  vorliegt, lassen sich die Guinieraufnahmen von  $\text{NaAg}_3\text{O}_2$  vollständig indizieren; eine Ausgleichsrechnung ergab die Gitterkonstanten  $a = 6,159(3)$ ,  $b = 10,439(4)$ ,  $c = 5,972(3)$  Å. Übernimmt man die Ortsparameter von  $\text{LiAg}_3\text{O}_2^2$  (Raumgruppe Ibam —  $D_{2h}^{26}$ ), so ergeben sich Ag-O- und Na-O-Abstände, die erheblich von den erwarteten Werten abweichen. Da die beiden variablen Ortsparameter durch die Ag-O- und Na-O-Abstände überbestimmt sind, lassen sich plausible Ortsparameter mit Hilfe eines 'least-squares'-Verfahrens<sup>3</sup> ermitteln, wobei für die Metall-Sauerstoff-Abstände jeweils die Summe der Ionenradien<sup>4</sup> vorgegeben wurden; die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt. Aus Tab. II ist ersichtlich, daß das berechnete Intensitätsprofil gut mit dem beobachteten übereinstimmt.

Es ist beachtenswert, daß die Elementarzelle dieses Strukturtyps beim Austausch von  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{Na}^+$  praktisch isotrop dilatiert wird und damit die durch die Länge der c-Achse festgelegten Ag-Ag-Abstände von 2,847 Å ( $\text{LiAg}_3\text{O}_2$ ) auf 2,985 Å ( $\text{NaAg}_3\text{O}_2$ ) anwachsen. Anscheinend sind direkte

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. JANSEN, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen.

<sup>1</sup> A. KLEMENC, G. OFNER und H. WIRTH, Z. Anorg. Allg. Chem. **265**, 221 [1951].

<sup>2</sup> M. JANSEN, Z. Naturforsch. **30b**, 854 [1975].

<sup>3</sup> Programmsystem SHEL-X, G. Sheldrick, unver-

Tab. I. Ortsparameter und Metall-Sauerstoffabstände [Å] für  $\text{NaAg}_3\text{O}_2$ , Raumgruppe: Ibam.

Na	4(b)	0,5	0	0,25
Ag(1)	4(c)	0	0	0
Ag(2)	8(e)	0,25	0,25	0,25
O	8(j)	0,2889	0,1103	0
Na - O:	2,29 (4 ×)			
Ag(1) - O:	2,12 (2 ×)			
Ag(2) - O:	2,10 (2 ×)			

Tab. II. Guinier-Diagramm von  $\text{NaAg}_3\text{O}_2$ ,  $\text{CoK}_\alpha$ -Strahlung.

<i>h k l</i>	$\sin^2\theta_o \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^3$	$I_o$	$I_c \cdot K$
1 1 0	28,56	28,47	6	5,0
0 2 0	29,47	29,41	2	2,4
1 2 1	—	73,00	—	0,7
2 0 0	84,36	84,48	1	1,6
1 3 0	87,37	87,30	1	1,8
0 0 2	89,87	89,85	1	0,9
2 2 0	113,96	113,90	20	18,4
2 1 1	—	114,30	—	0,0
0 4 0	—	117,65	—	7,4
1 1 2	117,74	118,33	13	4,6
0 2 2	119,42	119,26	15	13,9
1 4 1	—	161,23	—	0,0
2 3 1	—	173,12	—	0,0
2 0 2	174,41	174,34	7	6,4
1 3 2	177,30	177,15	3	3,0
3 1 0	—	197,44	—	0,7
2 4 0	—	202,13	—	0,2
2 2 2	203,90	203,75	2	2,4
1 5 0	—	204,94	—	0,6
0 4 2	207,41	207,50	2	1,6
3 2 1	—	241,97	—	0,0
1 2 3	—	252,70	—	0,1
3 3 0	—	256,27	—	0,2
0 6 0	—	264,71	—	0,2
3 1 2	287,15	287,30	2	1,6
2 5 1	—	290,77	—	0,0
2 4 2	292,02	291,98	8	7,9
2 1 3	—	294,00	—	0,0
1 5 2	294,90	294,80	1	1,4
1 6 1	—	308,29	—	0,0
3 4 1	—	330,20	—	0,0
4 0 0	338,00	337,94	2	1,9
1 4 3	—	340,94	—	0,0
3 3 2	—	346,12	—	0,8
2 6 0	349,25	349,19	4	3,5
2 3 3	—	352,83	—	0,0
0 6 2	354,42	354,56	2	2,3
0 0 4	359,41	359,41	2	1,8

Ag-Ag-Wechselwirkungen, die man für die kurzen Ag-Ag-Abstände in  $\text{LiAg}_3\text{O}_2$  verantwortlich machen könnte, von untergeordneter Bedeutung.

Herrn Prof. Dr. R. HOPPE danke ich für großzügige Überlassung von Mitteln, den Herren W. SCHELD und G. KLINNERT für die Mitarbeit bei den Hochdruckexperimenten.

offentlicht; bearbeitet für die CDC 3300 von A. HOHENESTER und M. JANSEN.

<sup>4</sup> R. D. SHANNON und C. T. PREWITT, Acta Crystallogr. **B 25**, 925 [1969].