

Synthese und Einkristall-Strukturanalyse des Oxidnitrits $K_5AgO_2(NO_2)_2$

Synthesis and Single Crystal Structure
Analysis of the Oxide Nitrite $K_5AgO_2(NO_2)_2$

Thomas Bremm und Martin Jansen*

Anorganisch-Chemisches Institut der
Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1,
D-W-5300 Bonn 1

Z. Naturforsch. **48b**, 230–232 (1993);
eingegangen am 15. September 1992

Oxide Nitrite, Synthesis, Crystal Structure

The title compound has been characterized by X-ray powder and single crystal diffraction: Pbam, $a = 715.8(1)$, $b = 1393.1(2)$, $c = 539.4(1)$ pm; $Z = 2$; 1088 diffractometer data; $R = 0.087$, $R_w = 0.083$. The crystal structure is a variant of the *anti*-perovskite type of structure. The NO_2^- anion is rotationally disordered.

Die Alkalimetalloxidnitrite kristallisieren der Formulierung $(NO_2)OM_3$ ($M = Na, K, Rb$) entsprechend in der *anti*-Perowskitstruktur, wobei die NO_2^- -Ionen in der dem von den Kationen und Oxid-anionen gebildeten Kuboktaeder dynamisch fehlgeordnet sind [1–3]. Die Alkalimetallkationen sind in erster Koordinationssphäre linear von zwei Sauerstoffanionen umgeben. Da Silber(I)-Ionen gerade diese Koordination bevorzugen, sollte auch ein Silberoxidnitrit Ag_3NO_3 zugänglich sein. Während diese Verbindung bisher nicht dargestellt werden konnte, gelang die Synthese eines gemischten Oxidnitrits der Zusammensetzung $K_5AgO_2(NO_2)_2$.

Experimenteller Teil

Die Darstellung pulverförmiger Proben gelingt durch Festkörperreaktion von K_2O , Ag_2O und KNO_2 in entsprechenden molaren Mengen. K_2O erhält man aus elementarem Kalium durch Umsetzung mit einer stöchiometrischen Menge O_2 [4]. Ag_2O wird aus einer wäßrigen $AgNO_3$ -Lösung mit $NaOH$ ausgefällt und bei 85–88 °C getrocknet [5]. KNO_2 (p. a. Merck) muß vor der Reaktion im Vakuum getrocknet werden. Das Gemenge wird unter Schutzgas verrieben, durch langsames Erhitzen (1,5 °C/h) auf 200 °C in einer Glasampulle vorge-

tempert, erneut homogenisiert und mit folgendem Temperaturprogramm im Silber-Tiegel zur Reaktion gebracht: 30–150 °C (+50 °C/h); 150–250 °C (+10 °C/h); 250–350 °C (+2 °C/h); 350–400 °C (+1 °C/h); 400 °C (200 h). Man erhält ein leuchtend gelbes Pulver, das sich mit kleinsten Spuren von Feuchtigkeit dunkel und schließlich schwarz verfärbt. Zu schnelles Erhitzen führt zur Zersetzung von Ag_2O und zur Bildung von Nitrat. Einkristalle erhält man durch mehrmonatiges Tempern bei 400 °C. Die Substanz entsteht auch bei der Darstellung von Kaliumorthonitrat in Silber-tiegeln als Nebenprodukt bei zu hohen Reaktions-temperaturen.

Zur Anfertigung der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden unter dem Mikroskop in einer Argonatmosphäre geeignete Kristalle ausgesucht und in Glaskapillaren mit ausgezogener Spitze überführt.

Die Datensammlung erfolgte mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer Enraf Nonius CAD4 (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Weitere Einzelheiten können Tab. I entnommen werden. Die Strukturklärung* erfolgte mit Hilfe direkter Methoden (SHELXS-86 [6]). Die Atomformfaktoren sind den Internationalen Tabellen [7] entnommen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen ($\mu = 3,73 \text{ mm}^{-1}$).

Die Besetzung der in der E-Map ausgewiesenen Maxima führte zu einem Grundgerüst der Zusammensetzung $(K_5AgO_2)^{2+}$. Die Besetzung weiterer Atomlagen ergab keine sinnvollen Temperaturfaktoren und Bindungslängen. Die Bilanz der Restelektronendichten stimmt mit vier fehlenden Nitritgruppen pro Elementarzelle überein. Obwohl die Lage des Schwerpunkts der Nitritionen ermittelt werden konnte, gelang es nicht, die Orientierungsfehlordnung zu simulieren. Eine Beschreibung als Pseudoatom mit 24 Elektronen (entsprechend dem Element Chrom) bewirkte eine deutliche Absenkung des R -Wertes und der Restelektronendichte, stellt aber naturgemäß keine angemessene Beschreibung dar.

Die Ortsparameter (SHELX-76 [6]) des Grundgerüsts $(K_5AgO_2)^{2+}$ und des Schwerpunktes der NO_2^- -Gruppen zeigt Tab. II.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932–0776/93/0200–0230/\$ 01.00/0

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56649, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Atom	Wykoff-Symbol	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
K 1	4g	0,4008(09)	0,2360(04)	0,0	0,035(3)
K 2	4h	0,1966(11)	0,3928(05)	0,5	0,045(4)
K 3	2a	0,0	0,0	0,0	0,037(4)
Ag	2c	0,0	0,5	0,0	0,018(1)
O	4g	0,1849(22)	0,3897(11)	0,0	0,022(9)
NO ₂ *	4h	0,7230	0,3750	0,5	

Tab. II. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von K₅Ag(NO₂)₂.

* Schwerpunkt.

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbam
Gitterkonstanten	$a = 715,8(1)$ pm $b = 1393,1(2)$ pm $c = 539,4(1)$ pm $V = 537,8(1) \cdot 10^6$ pm ³
Volumen der Elementarzelle	$Z = 2$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$d_{ro} = 2,66 \cdot 10^3$ kg/m ³
Röntgenographische Dichte	$\mu = 3,73$ mm ⁻¹
Absorptionskoeffizient (MoK α)	$1^\circ \leq \theta \leq 33^\circ$
Meßbereich	$-10 \leq h \leq 10; -21 \leq k \leq 21; -8 \leq l \leq 8$
hkl -Bereich	$\omega/2\theta$ -scan
Abtastung	$0,8^\circ + 0,35^\circ \tan \theta$
Scan-Breite	8258
Anzahl der gemessenen Reflexe	1088
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	943
davon mit Int. $> 3\sigma(\text{Int.})$	27
Anzahl der Parameter	0,087
R -Wert ($\Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $)	0,083
Gewichteter R -Wert ($\Sigma [w^{1/2} F_o - F_c] / \Sigma [w^{1/2} F_o]$)	$w = k / (\sigma^2(F_o))$, mit $k = 55$
Wichtungsschema	

Tab. I. Daten zur Messung der Reflexintensitäten und Strukturlösung für K₅AgO₂(NO₂)₂.

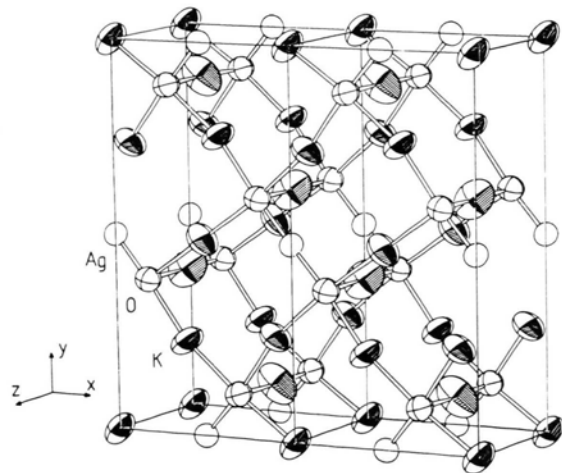
Beschreibung der Struktur, Diskussion

Die Struktur kann wie die der Alkalimetalloxidnitrite von der Perowskitstruktur abgeleitet werden: (NO₂)O(K_{2,5}Ag_{0,5}). Durch den Austausch eines Sechstels der K⁺-Ionen gegen Ag⁺-Ionen ergibt sich eine Verzerrung und der Übergang vom kubischen zum orthorhombischen Kristallsystem (vgl. Abb. 1).

Die Kalium-Sauerstoff-Abstände sind mit 263(2) pm (K 1–O), 269(1) pm (K 2–O) und 272(2) pm (K 3–O) deutlich größer als die Silber-Sauerstoff-Abstände, die 202(2) pm betragen.

Die Nitritionen befinden sich wie bei den Oxidnitriten der Alkalimetalle in den von den Kationen gebildeten kuboktaedrischen Lücken, die hier jedoch stark verzerrt sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung auch dieser Arbeit.

Abb. 1. Zwei Elementarzellen von K₅AgO₂(NO₂)₂, NO₂⁻-Gruppen aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

- [1] M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **435**, 13 (1977).
- [2] M. Jansen und B. Wolf, Z. Anorg. Allg. Chem. **497**, 65 (1983).
- [3] M. Jansen, Z. Naturforsch. **35b**, 237 (1980).
- [4] G. Brauer (Herausg.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. II, S. 953, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1978).
- [5] G. Brauer (Herausg.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. II, S. 912, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1960).
- [6] G. Sheldrick, SHELXS-86/SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976/1986).
- [7] T. Hahn (Herausg.): International Tables for Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1983).