

Über Ag_2SnO_3 , das erste Silberstannat

C. Linke und M. Jansen*

Bonn, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1997.

Inhaltsübersicht. Rotes Ag_2SnO_3 wurde erstmals durch Festkörperreaktion von Ag_2O und frisch vorbereitetem $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ -Gel bei 430°C unter einem ständigen Sauerstoffdruck von 350 bar erhalten. Ag_2SnO_3 zeigt eine eindimensionale inkommensurable Überstruktur entlang [100] mit $a' = 33,1 \text{ \AA}$. Wir berichten hier über die Basisstruktur von Ag_2SnO_3 . Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse läßt sich die Basisstruktur von Ag_2SnO_3 in der Raumgruppe $P6_322$ beschreiben ($a = 5,6230(4) \text{ \AA}$, $c = 12,6694(14) \text{ \AA}$, $Z = 4$, 968

symmetrieunabhängige Reflexe, $R1 = 5,6\%$, $wR2 = 12,5\%$). Die SnO_3 -Teilstruktur besteht aus Sauerstoffdoppelschichten, innerhalb derer $2/3$ der Oktaederlücken von Zinn besetzt sind. Die Schichten sind über nahezu linear koordiniertes Silber verknüpft, zusätzlich ist Silber in freie Oktaederlücken der Sn/O-Schichtpakete eingelagert. Die Struktur von Ag_2SnO_3 läßt sich als Überstrukturvariante der Delafossitstruktur mit $\text{Ag}[\text{Ag}_{1/3}\text{Sn}_{2/3}]\text{O}_2$ beschreiben.

On Ag_2SnO_3 , the First Silver Stannate

Abstract. For the first time, crystals of red Ag_2SnO_3 have been obtained by solid state reaction of freshly prepared $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ and Ag_2O at 430°C while applying an oxygen pressure of 350 bar. Ag_2SnO_3 shows a one dimensional incommensurate superstructure with $a' = 33.1 \text{ \AA}$. Here we report on the basic structure of Ag_2SnO_3 . According to the results of X-ray crystal structure determination the basic structure of Ag_2SnO_3 may be described in $P6_322$ ($a = 5.6230(4) \text{ \AA}$, $c = 12.6694(14) \text{ \AA}$, $Z = 4$, 968 independent reflections, $R1 = 5.6\%$, $wR2 = 12.5\%$). Within the layered

' SnO_3 ' partial structure two third of the octahedral voids are occupied by tin. Those SnO_3 layers are connected to each other by almost linearly coordinated silver atoms. Additionally, silver occupies the free octahedral voids within the SnO_3 sheets. As expressed by the formula $\text{Ag}[\text{Ag}_{1/3}\text{Sn}_{2/3}]\text{O}_2$ the structure may be described as a super structure of Delafossite CuFeO_2 .

Keywords: Disilvermetastannate; synthesis; crystal structure

Einleitung

Seit geraumer Zeit beschäftigen wir uns mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung ternärer Silberoxide, in denen bindende d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen [1] zwischen den Silberrümpfen zur Ausbildung spezieller kationischer Teilstrukturen führen [2, 3]. Im Verlauf dieser Untersuchungen gelang die Darstellung einer Reihe isotypen Paare von Silbersilicaten und -germanaten, beispielsweise $\text{Ag}_6\text{M}_2\text{O}_7$ [4] und die quaternären Phasen wie $(\text{Ag}_4\text{MO}_4) \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$ [5] und $(\text{Ag}_4\text{MO}_4)_2 \cdot \text{AgNO}_3$ [6] ($M = \text{Si}, \text{Ge}$). Darunter waren

auch Phasen mit auf den ersten Blick ungewöhnlicher Zusammensetzung wie Ag_5MO_4 ($M = \text{Si}, \text{Ge}$) [7, 8], die in ihrer Kristallstruktur subvalentes neben normalvalentem Silber aufweisen. Im System $\text{Ag}/\text{Pb}/\text{O}$ wurden die Verbindungen Ag_2PbO_2 [9] und $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ [10] dargestellt und untersucht. Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß ihre Silber-Teilstrukturen als Ausschnitte aus dichten Packungen beschrieben werden können, wobei häufig die Gesamtheit aller Kationen eine vollständige, wenn auch verzerrte, dichte Packung darstellt [11]. Diese spezielle Eigenschaft ternärer Silberoxide kann auf der Grundlage bindender d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen diskutiert werden. Die in diesen Silber-Teilstrukturen aufgefundenen Silber-Silber-Abstände zeigen als bisherige untere Grenze einen Wert von $2,704(1) \text{ \AA}$ in Ag_5SiO_4 und unterschreiten durchweg den Wert des van-der-Waals-Abstands ($3,4 \text{ \AA}$) [12].

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. M. Jansen, Dr. C. Linke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Str. 1
D-53121 Bonn

Die in den Systemen Ag/M/O mit M = Si, Ge, Pb angetroffene Verbindungsvielfalt steht nun im offensichtlichen Gegensatz zum aktuellen Wissen über Verbindungen im System Ag/Sn/O. Mögliche Ursachen hierfür sind einerseits in der thermischen Empfindlichkeit von Silber(I)-oxid und andererseits in der hohen kinetischen und thermodynamischen Stabilität von Zinndioxid zu sehen, die zusammengenommen eine starke Einschränkung der Möglichkeiten einer festkörperchemischen Umsetzung der binären Oxide darstellen. Aufgrund dieser beim Einsatz von Zinnstein als Ausgangssubstanz zu erwartenden Schwierigkeiten wurden zunächst Darstellungsversuche durch Umsetzung von röntgenamorphem SnO₂ (gewonnen durch Sol-Gel-Prozeß aus Sn(OiPr)₄) mit Ag₂O bzw. mikrokristallinem Silberpulver unter Sauerstoffhochdruck unternommen. Eine Umsetzung dieser reaktiven Ausgangssubstanzen gelang selbst unter hydrothermalen Synthesebedingungen im überkritischen Bereich bei Temperaturen bis zu 600 °C nicht. Als Produkte wurden bei solchen Ansätzen kristallines Ag₂O bzw. SnO₂ erhalten. Durch Verwendung zinnhaltiger Vorstufen, die aus basischen Sol-Gel-Prozessen in Gegenwart von KOiPr erhalten wurden, ließ sich diese Schwierigkeit überwinden.

Ergebnisse

Durch Umsetzung von Ag₂O und K₂Sn(OH)₆ unter hohem Sauerstoffdruck wurde Ag₂SnO₃ erstmals dargestellt. Die Verbindung ist beständig gegenüber atmosphärischen Einflüssen und bildet dünntafelige rote Kristalle von hexagonal prismatischem Habitus mit oberer (001)- und unterer (00 $\bar{1}$)-Deckfläche, die überwiegend um [001] polykristallin verzwilligt vorliegen. Nach Beugungsuntersuchungen (Weissenberg, Präzession, TEM) zeigt Ag₂SnO₃ eine eindimensionale inkommensurable Überstruktur, deren Gitterkonstante aus TEM-Untersuchungen zu $a' = 33,1$ Å bestimmt wurde [13].

Wir berichten hier über die Basisstruktur von Ag₂SnO₃. In Tabelle 1 sind die Parameter der Datensammlung der Basisstruktur neben den kristallographischen Daten angegeben. Die Tabelle 2 zeigt die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren. Auf der Basis von Pulverdaten wurden die Gitterkonstanten von Ag₂SnO₃ verfeinert (s. Tab. 3).

Tabelle 1 Parameter der Datensammlung und kristallographische Daten der Basisstruktur von Ag₂SnO₃

Formelgewicht	382,43 g mol ⁻¹
Wellenlänge	MoK α
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₃ 22, Nr. 182
Gitterkonstanten aus Pulverdaten	$a = 5,6230(4)$ Å $c = 12,6694(14)$ Å
Volumen, <i>Z</i>	346,91(5) Å ³ , 4
Röntg. Dichte	7,322 g cm ⁻³
Abs. Koeff. (MoK α)	3,62
<i>F</i> (000)	672
2 θ -Bereich der Datensammlungen	0°–90°
<i>hkl</i> -Grenzen	–11–11, 0–11, 0–25
Gemessene Reflexe	4123
Unabhängige Reflexe	968
Interner <i>R</i> -Wert	0,02
Verfeinerung	Full-matrix-least-squares auf der Basis von F_o^2
Daten/restraints/Parameter	966/0/25
Goodness-of-fit	1,179
Flack Parameter	0,2(4)
<i>R</i> -Werte	$R1 = 0,056$,
[622 unabh. Refl. mit $I > 2\sigma(I)$]	$wR2 = 0,125$
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	$R1 = 0,106$,
	$wR2 = 0,167$
Extinktionskoeffizient	0,0076(10)
Max./min. Restelektronendichte	4,055/–4,306 e Å ⁻³

Die Strukturlösung gelang mit Hilfe der direkten Methoden in der Raumgruppe *P*6₃22. Zunächst wurden die Lagen von Ag(1), Sn(1) und Sn(2) bestimmt. Die Sauerstoffpositionen ließen sich Differenzfouriersynthesen entnehmen. Dieses Strukturfragment wurde zunächst isotrop verfeinert. Bei Differenzfouriersynthesen wurde Restelektronendichte innerhalb der freien Oktaederplätze in den ²_z[SnO₃]-Schichten aufgefunden. Diesem Sachverhalt wurde durch die Besetzung der Splitlagen Ag(2) und Ag(3) Rechnung getragen. Die Summe der Besetzungsfaktoren dieser beiden Lagen entspricht zwei weiteren Silberatomen, wodurch der Inhalt einer Elementarzelle zu Ag₆[Ag₂Sn₄]O₁₂ komplettiert wird.

Tabelle 2 Besetzungsfaktoren (*sof*), Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für Ag₂SnO₃. Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 hka^* b^* U_{12}]$.

Atome	<i>sof</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Ag(1)	0,5	3259(2)	0	0	20(1)	24(1)	50(1)	14(1)	7(1)	12(1)
Ag(2)	0,1111	6667	3333	1845(5)	12(1)	12(1)	66(3)	0	0	6(1)
Ag(3)	0,0556	6667	3333	2500	9(1)	9(1)	96(7)	0	0	5(1)
Sn(1)	0,1667	3333	6667	2500	6(1)	6(1)	29(1)	0	0	3(1)
Sn(2)	0,1667	0	0	2500	7(1)	7(1)	37(1)	0	0	4(1)
O(1)	1,0	511(16)	3343(17)	1621(7)	22(3)	16(2)	42(4)	7(3)	–14(3)	4(3)

Tabelle 3 Auswertung eines Pulverdiffraktogramms von Ag_2SnO_3 . Ge-Monochromator, $\text{CuK}\alpha_1$, α -Quarz als externer Standard, $a = 4,913$, $c = 5,405$ Å.

h	k	l	beob. Int.	$d(\text{beob.})$	$d(\text{ber.})$
0	0	4	28.2	3.1670	3.1673
1	1	0	13.1	2.8122	2.8115
1	1	-1	91.6	2.7444	2.7447
1	1	2	100.0	2.5699	2.5698
1	1	3	12.5	2.3394	2.3403
1	1	-5	9.6	1.8819	1.8822
1	1	6	8.8	1.6884	1.6884
3	0	0	54.0	1.6235	1.6232
0	0	8	3.8	1.5837	1.5837
1	1	-7	4.0	1.5220	1.5218
3	0	4	18.5	1.4444	1.4446
2	2	1	7.7	1.3971	1.3972
2	2	-2	16.6	1.3721	1.3724
2	2	-3	3.5	1.3342	1.3338

Durch energiedispersive Mikroanalyse wurde die Zusammensetzung bezüglich der Metalle bestimmt. Das aus 14 Punktanalysen an Einkristallen bestimmte Ag/Sn-Verhältnis betrug 1,98/1 (max. Abweichung 2,05/1 entsprechend 3,5%). Kalium wurde bei keiner der Messungen gefunden (Nachweisgrenze: 0,1 Masse%). Nach DTA/TG zersetzt sich Ag_2SnO_3 unter Sauerstoffabspaltung beginnend bei 600°C in Silber, Zinnstein und Sauerstoff. Die festen Zersetzungsprodukte wurden anhand eines Pulverdiffraktogramms identifiziert. Der thermische Abbau erfolgt unter einem Gewichtsverlust von insgesamt 3,6% (erwartet: 4,2%, nach der Reaktion $\text{Ag}_2\text{SnO}_3 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SnO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$).

Beschreibung der Kristallstruktur

Abbildung 1 zeigt die Elementarzelle der Basisstruktur von Ag_2SnO_3 und ihre nächste Umgebung. Diese läßt sich als Überstrukturvariante der 2H-Struktur von Delafossit ABO_2 (Delafossit, CuFeO_2 [14]) mit einer vergrößerten Gitterkonstanten $a' = \sqrt{3}a$ und $c' = c$ auffassen. Dieser Typ wird häufig bei Verbindungen einwertiger Kationen mit d^{10} -Konfiguration gefunden [15], wobei Elemente der 3. Hauptgruppe bzw. Übergangselemente als dreiwertige B-Kationen auftreten. Die Kationen der Münzmetalle werden in dieser Struktur linear durch Sauerstoff koordiniert, während die B-Kationen alle Oktaederlücken zwischen jeweils zwei Sauerstoffschichten besetzen. Durch verschiedene Stapelung in [001] ergeben sich Strukturvarianten, beispielsweise für die 2H-Form eine Schichtfolge bezüglich Sauerstoff entsprechend ABBA. Aufgrund des geringen energetischen Unterschieds zwischen den unterschiedlichen Stapelvarianten wird oftmals die Bildung von Polytypen, wie auch im Falle von Ag_2SnO_3 , beobachtet.

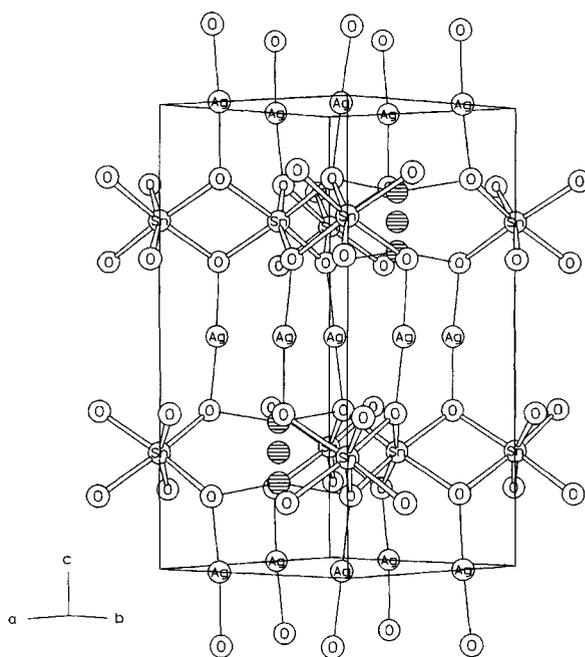


Abb. 1 Darstellung einer Elementarzelle der Basisstruktur und ihrer nächsten Umgebung in Ag_2SnO_3 . Splitlagen Ag(2) und Ag(3) schraffiert. Blickrichtung entlang [110].

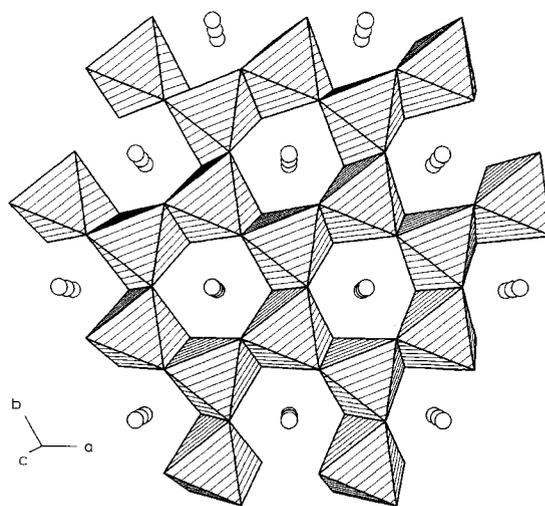


Abb. 2 Darstellung einer SnO_3 -Schicht und der „Anordnung“ von Ag(2) und Ag(3) in Oktaederlücken innerhalb der Basisstruktur. SnO_6 als schraffierte Oktaeder. Blickrichtung entlang [001].

In der Basisstruktur von Ag_2SnO_3 besetzt Zinn $\frac{2}{3}$ der Plätze der B-Kationen der Delafossitstruktur (s. Abb. 2). Dies erfolgt geordnet in einer Weise, daß Schichten der Zusammensetzung SnO_3 wie im BiI_3 -Strukturtyp gebildet werden. Die Bindungswinkel $\text{O}_a\text{-Sn(1)-O}_b$ bzw. $\text{O}_b\text{-Sn(2)-O}_a$ betragen hierbei $77,1(4)^\circ$ und $76,8(4)^\circ$, die Oktaeder sind also in [001]-Richtung leicht abgeflacht (s. Tab. 4). Die Stapelabfolge ABBA der Sauerstoffatome entspricht der Anordnung im

2H-Delafossit. Die Koordination von Ag(1) durch Sauerstoff (vgl. Tab. 4) zeigt die charakteristische, nahezu lineare Zweierkoordination mit einem Winkel O–Ag–O von 174,7(5)°.

Tabelle 4 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in Ag₂SnO₃

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Ag(1)–O	2×2,071(8)	O–Ag(1)–O	174,7(5)
Ag(2)–O	3×2,177(8)	O–Ag(2)–O	3×118,3(1)
Ag(3)–O	6×2,429(9)	O–Ag(3)–O	3×79,5(4)
Sn(1)–O	6×2,070(8)		3×79,2(4)
Sn(2)–O	6×2,078(8)		6×100,7(2)
Ag(1)–Ag(2)	2×3,010(5)		3×179,8(4)
Ag(1)–Ag(1)	2×3,174(2)	O–Sn(1)–O	3×77,1(4)
	4×3,283(1)		3×96,8(5)
Ag(2)–Ag(1)	3×3,010(5)		6×93,8(3)
[Ag(1)–Ag(3)]	2×3,691(1)		3×166,5(5)
[Ag(2)–Ag(2)]	[1×1,660(12)]	O–Sn(2)–O	3×76,8(4)
[Ag(2)–Ag(3)]	[1×0,830(6)]		3×96,8(5)
			6×94,0(4)
			3×166,2(4)

Innerhalb einer Elementarzelle der Substruktur hat das bisher beschriebene Strukturfragment die Zusammensetzung [Ag₆Sn₄O₁₂]²⁻. Die zur Elektroneutralität noch fehlenden Silberatome werden durch die Atomlagen Ag(2) und Ag(3) beschrieben. Ag(2) und Ag(3) liegen innerhalb einer SnO₃-Schicht in den noch unbesetzten Oktaederlücken. Dabei besetzt Ag(3) das Zentrum eines solchen Oktaeders, während Ag(2) eine Splitlagen in einer trigonalen Sauerstoffkoordination oberhalb bzw. unterhalb der durch Zinn definierten Schicht einnimmt. Die Bindungslängen von Ag(3) auf diesem Oktaederplatz entsprechen mit ca. 2,47 Å der Erwartung für Ag⁺ in einer oktaedrischen Sauerstoffkoordination (aus der Summe der Ionenradien [16] ergibt sich ein Abstand von 2,53 Å). Die in Beugungsuntersuchungen (Weissenberg, Präzession, TEM) festgestellten Satellitenreflexe belegen jedoch, daß diese Beschreibung zu einfach ist. Da Ag⁺ und Sn⁴⁺ eine identische Anzahl an Elektronen aufweisen, wäre ein im Zentrum des Oktaeders plaziertes Ag⁺-Ion röntgenographisch bzw. durch Elektronenbeugung nicht von einem Sn⁴⁺-Ion zu unterscheiden. Eine Ursache für die Überstruktur ist offensichtlich die Auslenkung der innerhalb der SnO₃-Schichten lokalisierten Silberatome aus den Zentren der Oktaeder. Dies wird durch Differenzfourieranalysen, die auf der Grundlage der Basisstruktur berechnet wurden, angezeigt, die nicht nur für das Zentrum des Oktaeders Elektronendichte ausweisen (s. o.), sondern auch auf zwei bezüglich ihrer Sauerstoffumgebung äquivalenten Positionen. Die beste Anpassung bei der Verfeinerung wird bei Annahme der Splitlagen Ag(2) und Ag(3) erreicht. Die beiden trigonal koordinierten Lagen von Ag(2) oberhalb bzw. unterhalb des Oktaederplatzes weisen sinn-

volle Ag–O-Abstände für dreifach koordiniertes Silber von 2,177(8) Å und einen O–Ag–O-Winkel von 118,3(1)° auf. Aus Literaturwerten [16] kann für Ag⁺ in einer dreifachen Koordination ein Kationenradius von ca. 0,97 Å, als Mittelwert zwischen Zweier- und Viererkoordination extrapoliert werden, und es ergibt sich rechnerisch aus der Summe der Radien ein Ag–O-Abstand von ca. 2,21 Å, der gut mit der Beobachtung von 2,177(8) Å übereinstimmt (s. Tab. 4). Diese Auslenkung aus den Oktaederzentren ist im Einklang mit der allgemeinen Tendenz der Münzmetalle zur Ausbildung niedriger Koordinationszahlen. So sind beispielsweise die Verbindungen α-NaAlO₂ [17] und 2H-AgAlO₂ [18] bezüglich ihrer AlO₂-Teilstruktur vergleichbar: Die Schichtfolge der anionischen Teilstruktur ist *AcBCbABA*C bzw. *AcBBcA* (Großbuchstaben: Sauerstofflagen; Kleinbuchstaben: Aluminiumlagen). Während Natrium jedoch in NaAlO₂ eine oktaedrische Koordination durch Sauerstoff aufweist, zeigt Silber in AgAlO₂ trotz gleicher Ladung und vergleichbarem Kationenradius eine lineare Zweierkoordination.

Ag₅Pb₂O₆ [10] zeigt wie Ag₂SnO₃ eine strukturelle Verwandtschaft zum Delafossittyp. So sind die anionischen Teilstrukturen beider Verbindungen aus analogen MO₃-Schichten (M = Sn, Pb) mit einer Stapelfolge bezüglich Sauerstoff von *ABBA* aufgebaut. Allerdings befinden sich in Ag₅Pb₂O₆ die freien Oktaederlücken benachbarter PbO₃-Schichten übereinander, während diese in Ag₂SnO₃ versetzt gegeneinander angeordnet sind. Damit einhergehend zeigen beide Verbindungen unterschiedliche Silberteilstrukturen. Während in Ag₅Pb₂O₆ Silber zu gleichsinnig gestapelten Schichten aus Kagomé Netzen angeordnet ist, die zusätzlich orthogonal durch lineare Ketten nahezu äquidistanter Silberatome durchdrungen werden, ist eine solche Anordnung in Ag₂SnO₃ aufgrund der anionischen Teilstruktur nicht möglich. Stattdessen kommt es zur oben beschriebenen „fehlgeordneten“ Besetzung der freien Oktaederlücken innerhalb der SnO₃-Teilstruktur. In Ag₂SnO₃ ergibt sich durch die Auslenkung von Ag(2) aus den Oktaederzentren eine Annäherung an Ag(1) auf 3 × 3,010(5) Å.

Schlußbemerkung

Trotz intensiver Bemühungen gelang die Aufklärung der inkommensurablen Überstruktur mit Röntgenbeugungsdaten nicht. Die geringe thermische Belastbarkeit von Ag₂SnO₃ erschwert die laufenden Versuche einer Direktabbildung mittels HRTEM.

Experimentelles

Darstellung: Eingesetzt wurde Silber(I)-oxid, das aus warmer, schwach salpetersaurer AgNO₃-Lösung mit einem Überschuß Kalilauge gefällt wurde [19]. 10 g AgNO₃ (Degussa, chem. pur.; 58,8675 mmol) wurden in 250 ml bidestill-

liertem Wasser gelöst und mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure (Riedel-de-Haen, p. a.) angesäuert. Zu dieser Lösung wurden 100 ml einer 2 molaren Kalilauge (Riedel-de-Haen, p. a.) langsam hinzugegeben. Die erhaltene braunschwarze Fällung (ca. 6,5 g Ag_2O) wurde filtriert, mit bidestilliertem CO_2 -freiem Wasser gewaschen und im Exsikkator über KOH getrocknet.

$\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ wurde durch Eintropfen von Zinntetrachlorid (Merck, reinst) in eine isopropanolische Lösung von Kaliumisopropylat erhalten, wobei das molare Verhältnis K/Sn 6/1 beträgt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt und vom entstandenen Kaliumchlorid filtriert. Das erhaltene Kaliumhexaisopropylstannat hydrolysiert langsam und liefert ein röntgenamorphes Gel, das zunächst im Vakuum bei Raumtemperatur und anschließend bei 100 °C im Sauerstoffstrom getrocknet wurde.

Nach dem beschriebenen Verfahren frisch dargestelltes $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ (die Reaktivität des Gels geht innerhalb weniger Wochen durch Alterung drastisch zurück) wird im molaren Verhältnis von 1/5 mit Ag_2O innigst verrieben. Überschüssiges Ag_2O sowie KOH wird im Anschluß an die Umsetzung mit halbkonzentrierter NH_3 -Lösung ausgewaschen. Typischer Ansatz: 0,5 g Ag_2O und 0,258 g $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ entsprechend 2,1576 mmol bzw. 0,8630 mmol. Das Ausgangsgemenge wird in einem Silbertiegel mit lose aufsitzendem Silberstopfen unter einem Sauerstoffhochdruck von 350–400 bar im Verlauf von vier Tagen bei 430 °C umgesetzt. Als Mineralisator werden der Reaktionsmischung 0,5 ml einer 5 molaren Kalilauge zugesetzt; zusätzlich werden 3,5 ml bidestilliertes Wasser in den Autoklaven eingebracht.

Als Reaktionsgefäße werden außenbeheizte Hochdruckautoklaven eingesetzt (s. Abb. 3) Die maximal mit diesen Autoklaven zu realisierenden Synthesebedingungen liegen bei einer Temperatur von 600 °C und einem gleichzeitigen Sauerstoffdruck von 6 kbar. Als Autoklavenmaterial dient ein hochwärmefester, zunderfreier Cr–Ni-Edelstahl ATS 351 der Firma Thyssen. Die Autoklaven sind selbstdichtend nach dem Prinzip von *Bridgman* (vgl. [20]) aufgebaut, wobei Kupfer als Dichtungsmaterial verwendet wird.

Der Autoklav wird nach dem Beschicken mit dem Probenziegel zusammengebaut und über eine Kapillare mit einer Befüllungsanlage verbunden. Die benötigte Menge an Sauerstoff wird an der Befüllungsanlage in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten gradierten Meßfinger abgemessen und danach in den ebenfalls gekühlten Autoklaven überkondensiert. Anschließend wird der Autoklav mit einem Blindstopfen verschlossen und in einen elektrischen Wider-

standsofen eingesetzt (Kanthalwicklung, geeichte PID-Regler mit Ni/Cr–Ni bzw. Pt/Rh–Pt Thermoelementen). Durch den so erfolgenden schnellen Druckaufbau ist die einwandfreie Funktion der Bridgmandichtung gewährleistet.

Die Abschätzung des während der Reaktionsdurchführung im Autoklaven herrschenden Drucks kann in erster Näherung anhand der van-der-Waals Gleichung erfolgen. Die hierbei angesetzten van-der-Waals Konstanten für Sauerstoff werden der Literatur entnommen [21]. Die molare Menge an einkondensiertem Sauerstoff wird aus dem Volumen und der Dichte ($1,201 \text{ g cm}^{-3}$ bei -196 °C) berechnet. Durch das freie Autoklavenvolumen, die einkondensierte Menge Sauerstoff und die Temperatur ist der Druck jeweils eindeutig festgelegt und es werden reproduzierbare Bedingungen geschaffen. Bei Raumtemperatur mißt man mit einem geeichten Membranmanometer bei einem Befüllungsgrad mit flüssigem O_2 von 90% einen Druck von 1,3 kbar [2].

*Röntgenographische Untersuchungen*¹⁾: Die Sammlung integraler Intensitäten der Röntgenreflexe wurde mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf Nonius, Delft) vorgenommen. Die Kristallstruktur von Ag_2SnO_3 wurden mit den Programmen SHELXS 86 [22] gelöst und mit SHELXL 93 [22] verfeinert. Auf eine Absorptionskorrektur wurde aufgrund der geringen Kristallgröße verzichtet. Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert [23] (Stadi P, Stoe & Cie, Darmstadt).

EDX-Analyse: Das Verhältnis Ag/Sn wurde durch Integration der AgL-, SnL-Emissionen bestimmt (Rasterelektronenmikroskop DSM 940, Zeiss, Oberkochen; 25 kV, EDX-Analysator PV 9800, Edax, Taunstein).

Thermische Analyse: Der thermische Abbau von Ag_2SnO_3 wurde mittels simultaner DTA/TG (STA 429, Netzsch, Selb) im Temperaturbereich von 20–1150 °C untersucht (Argon als Spülgas, Korundtiegel, Korund als Referenz, Heizrate 5 °C min^{-1}).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung mit Sachmitteln.

¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-407237 angefordert werden.

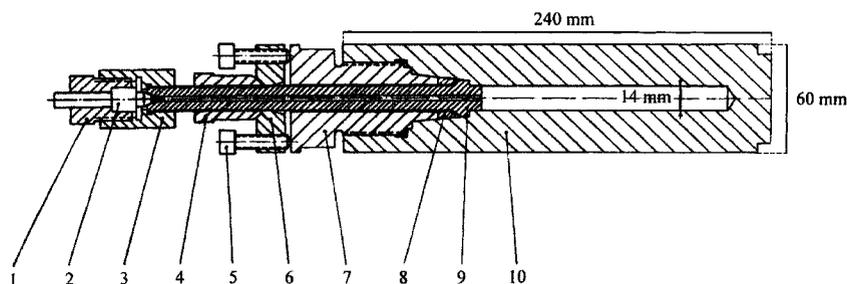


Abb. 3 Darstellung der verwendeten Autoklaven. 1 Verschlussstopfen, 2 Dichtstopfen, 3 Kupplung, 4 Verschlussmutter, 5 Imbußschraube, 6 Druckplatte, 7 Druckstopfen, 8 Kupferdichtung, 9 Druckspindel, 10 Autoklav

Literatur

- [1] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4186.
[2] M. Jansen, *Habilitationsschrift*, Univ. Gießen, **1978**.
[3] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136; *Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098
[4] C. Linke, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 486.
[5] M. Jansen, K. Heidebrecht, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 294.
[6] M. Jansen, K. Heidebrecht, *Z. Kristallogr.* **1987**, 179, 347.
[7] M. Jansen, C. Linke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 618; *Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 653; M. Jansen, C. Linke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 95, 616.
[8] C. Linke, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2614.
[9] M. Jansen, M. Bortz, K. Heidebrecht, *Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 147.
[10] M. Jansen, M. Bortz, K. Heidebrecht, *J. Less-Common Met.* **1990**, 161, 17.
[11] C. Linke, *Dissertation*, Univ. Bonn, **1996**.
[12] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
[13] C. Linke, M. Jansen, J.-O. Bovin, in Vorbereitung.
[14] A. Pabst, *Amer. Mineral.* **1946**, 31, 539; W. Soller, A. J. Thompson, *Phys. Rev.* **1935**, 47, 644.
[15] U. Köhler, *Dissertation*, Hannover, **1987**.
[16] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A 32, 751.
[17] A. F. Reid, A. E. Ringwood, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 443.
[18] G. Brachtel, M. Jansen, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, 10, 173.
[19] E. H. Madsen, *Z. Anorg. Chem.* **1912**, 79, 195.
[20] G. Strübel, *Mineralogie*, 1. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1977**, 363.
[21] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th Edition, CRC-Press Inc. **1983-84**, D-191.
[22] G. M. Sheldrick, SHELX 76 u. SHELXS 86, 1976 u. 1986 Cambridge, GB; SHELXL 93, Göttingen, FRG, **1993**.
[23] STADI P Software, Programmteil LATREF, Stoe & Cie, Darmstadt, D, **1994**.