DOI: 10.1002/zaac.200600091

$Ag_2Te_2O_7$, ein neues Silbertellurat mit Weberit-Struktur

$Ag_2Te_2O_7$, a Novel Silver Tellurate of Weberite Structure Type

Wilhelm Klein, Jan Curda, Eva-Maria Peters und Martin Jansen*

Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 2006.

Abstract. $Ag_2Te_2O_7$ has been synthesized by solid state reaction of Ag_2O and TeO_2 under elevated oxygen pressure. The compound is diamagnetic and insulating, and decomposes at 560 °C in an Ar atmosphere into oxygen, Ag_2TeO_3 and TeO_2. $Ag_2Te_2O_7$ crystallizes orthorhombic in space group *Imma* with $a = 7.266(2)$, $b = 10.1430(9)$, $c = 7.6021(17)$ Å, $V = 560.3(2)$ Å^3, $Z = 4$, 410 independent reflections, $R_1 = 4.65$ %, $wR_2 = 11.13$ %. The crystal structure consists of a three-dimensional framework of TeO_6 octahedra which are linked by common vertices. Voids of the framework accommodate silver atoms which are coordinated by eight oxygen atoms. The structure derives from that one of naturally occurring Weberite, Na_2MgAlF_7. The relationship to the pyrochlore structure type is discussed.

Keywords: Silver; Tellurium; Weberite; Oxotellurate; High Oxygen Pressure Synthesis

Einleitung

Im System Ag-Te-O waren bis vor kurzer Zeit nur sehr wenige Verbindungen bekannt. Als einzige strukturell charakterisierte Verbindung existierte hier Ag_2TeO_3 [1], eine Variante des NaCl-Strukturtyps mit Te^{4+} in einer 3+3-Koordination von Sauerstoff. Desweiteren existierten zwei Einträge in der JCPDS-Datenbank über Ag_2TeO_4 und Ag_6TeO_6 [2], die jedoch als "*Private Communications*" keinerlei Auskunft über Synthese oder Eigenschaften bieten und von uns mit den angegebenen Indizierungen nicht bestätigt werden können. Im Rahmen unserer Arbeiten an ternären Silberoxiden [3, 4] befassten wir uns zuletzt ebenfalls mit diesem System. So gelang kürzlich die Synthese von Ag_2TeO_4 [5] und einigen gemischtvalenten Verbindungen mit Tellur in den Oxidationsstufen +IV und +VI, $Ag_2Te_4O_{11}$ und zwei Formen von $Ag_2Te_2O_6$ [6]. Die Nahordnung der Atome äußert sich in üblichen Koordinationspolyedern, d.h. Te^{6+} liegt in oktaedrischer, Te^{4+} in pseudo-trigonal bipyramidaler oder pseudooktaedrischer Umgebung vor. Mit Ausnahme der kantenverknüpften Doppeloktaeder in Ag_2TeO_4 und $Ag_2Te_2O_6$-I sind sämtliche TeO_x-Polyeder über gemeinsame Ecken verbunden. Aus der Verknüpfung dieser Polyeder resultieren neuartige und komplexe Anionenteilstrukturen, deren Ausdehnungen vom Ag/Te-Verhältnis abhängen: Ketten (Ag/Te 2:1), Schichten (Ag/Te 1:1) und ein dreidimensionales Raumnetz (Ag/Te 1:2). Die aus Ag_2TeO_4 bekannten TeO_4-Ketten stellen einen Ausschnitt aus der Rutilstruktur dar und wurden kürzlich auch in $Ag_2Hg_2(TeO_4)_3$ [7] gefunden.

Hier berichten wir über ein neues Silbertellurat mit einem Ag/Te-Verhältnis von 1:1, welches ausschließlich Te^{VI} enthält.

Experimenteller Teil

Synthese

Dunkelrotes $Ag_2Te_2O_7$ wird aus frisch gefälltem Ag_2O und TeO_2 (Fluka, p. a.) im Ag/Te-Verhältnis von 1:1 unter erhöhtem Sauerstoffdruck erhalten. Dazu werden die sorgfältig vermengten Ausgangssubstanzen in Goldtiegel gefüllt und in Edelstahlautoklaven [8] einige Tage auf 400 bis 600 °C erhitzt. Die Zucht von Einkristallen gelang aus Ag_2O und TeO_2 unter Zugabe von 1 ml dest. H_2O als Mineralisator bei 500 °C und einem Sauerstoffdruck von 500 MPa innerhalb von 36 h.

Energiedispersive Mikroanalyse

Mit Hilfe von EDX-Analysen (XL30 ESEM, Philips, Eindhoven) wurden anhand der Integration der Ag-L- und Te-L-Emissionen die Ag/Te-Verhältnisse an kristallinen Proben bestimmt. Das über mehrere Proben gemittelte Ag/Te-Verhältnis in $Ag_2Te_2O_7$ beträgt 1,04:1.

Röntgenographische Untersuchungen

Pulverdiffraktogramme zur Verfeinerung der Gitterkonstanten wurden mit einem StadiP-Diffraktometer (Stoe & Cie, Darmstadt, Cu$K\alpha_1$, Ge-Monochromator, linearer PSD, Auflösung $\Delta 2\theta$ =

* Prof. Dr. Martin Jansen
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1
D-70569 Stuttgart,
Germany
Tel.: +49 711 689 1500
Fax: +49 711 689 1502
E-Mail: m.jansen@fkf.mpg.de

InterScience
© 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Tabelle 1 Experimentell bestimmte Röntgen-Pulverdaten für $Ag_2Te_2O_7$ mit d > 1,05 Å.

d_{obs} [Å]	I / I_0	h	k	l	d_{obs} [Å]	I / I_0	h	k	l	d_{obs} [Å]	I / I_0	h	k	l
6,0913	1,6	1	0	1	1,5972	13,6	2	2	4	1,2282	1,3	2	0	6
5,2552	0,8	0	1	1	1,5627	1,3	3	4	1	1,1982	0,5	0	2	6
3,6486	1,1	2	1	1	1,5597	22,2	2	4	2	1,1931	5,6	6	2	4
3,0417	79,7	2	0	2	1,5446	11,3	6	0	2	1,1773	9,5	6	4	2
2,9533	100,0	2	2	0	1,5326	7,0	6	2	0	1,1660	4,0	4	4	4
2,6261	38,1	0	2	2	1,5202	6,6	4	0	4	1,1540	2,5	0	6	2
2,5351	18,1	4	0	0	1,4768	8,5	4	4	0	1,1418	3,8	8	2	2
2,0271	0,6	3	0	3	1,3127	2,5	0	4	4	1,0813	2,0	4	2	6
1,8989	4,3	0	0	4	1,2679	1,7	8	0	0	1,0548	1,5	8	0	4
1,8242	55,6	4	2	2	1,2312	0,5	8	1	1	1,0502	3,8	4	6	2
1,8165	26,2	0	4	0										

0,06°, Si als externer Standard, a = 7.266(2), b = 10.1430(9), c = 7.6021(17) Å) aufgenommen. Die beobachteten Reflexdaten für $Ag_2Te_2O_7$ sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Einkristalle für die Strukturanalyse wurden in Glaskapillaren eingeschmolzen. Einkristalldatensätze wurden mit einem IPDS-II-Diffraktometer (Stoe & Cie, Darmstadt, Mo$K\alpha$, Graphit-Monochromator) aufgenommen. Die Strukturlösungen gelangen mit Hilfe Direkter Methoden mit dem Programmpaket SHELXTL 5.1 [9], mit dem auch die Verfeinerung der ermittelten Strukturmodelle über das Least-Squares-Verfahren erfolgte. Aufgrund des sehr ähnlichen Streuvermögens von Silber und Tellur konnte nach der Strukturlösung keine eindeutige Zuordnung zwischen diesen Elementen getroffen werden, diese gelang aber im Laufe der Verfeinerung anhand ihrer charakteristischen Koordination durch Sauerstoff. Aus dem Einkristalldatensatz von $Ag_2Te_2O_7$ konnte die Raumgruppe zunächst nicht eindeutig festgelegt werden, die Struktur wurde daher zuerst triklin gelöst. Anhand des Strukturmodells konnte anschließend mit dem Programm KPLOT [10] die Raumgruppe zu *Imma* bestimmt werden, die auch im Einklang mit den Beugungsdaten ist. Details zu den Kristallstrukturuntersuchungen sind in Tabelle 2 angegeben, Atomkoordinaten und isotrope bzw. anisotrope Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt. Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-416281, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Thermische Analyse

$Ag_2Te_2O_7$ wurde mit Argon als Spülgas bei einer Heizrate von 10 °C/min thermisch zersetzt (STA 409, Netzsch, Selb). Als feste Zersetzungsprodukte wurden Ag_2TeO_3 und TeO_2 röntgenographisch identifiziert. Die Zersetzungstemperatur sowie der Massenverlust an Sauerstoff betragen für $Ag_2Te_2O_7$ 560 °C und 5,35 % (berechnet 5,5 %).

Magnetismus

Magnetische Messungen wurden an einem SQUID-Magnetometer (MPMS 5.5, Quantum Design) zwischen 5 and 350 K in magnetischen Feldern bis zu 5 T durchgeführt.

Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde mit der Vier-Punkt-Meßmethode nach Van der Pauw bestimmt. Zur Messung wurden die Proben zu Presslingen von 5 mm Durchmesser und einer Dicke von 1 mm verarbeitet.

Tabelle 2 Parameter der Datensammlung und kristallographische Daten für $Ag_2Te_2O_7$ (Gitterkonstanten aus Pulverdaten).

Raumgruppe	*Imma* (Nr. 74)
a	7,266(2) Å
b	10,1430(9) Å
c	7,6021(17) Å
Zellvolumen V	560,3(2) Å^3
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Molmasse	582,94 g/mol
Dichte (berechnet)	6,91 g/cm^3
Absorptionskoeffizient μ	17,2 mm^{-1}
Absorptionskorrektur	Integration
Meßbereich 2θ	6,70−58,89°
hkl-Grenzen	$-8 \le h \le 9$ $-13 \le k \le 13$ $-10 \le l \le 10$
gemessene Reflexe	2638
R(int)	15,16 %
unabhängige Reflexe	410
unabhängige Reflexe ($I > 2\,\sigma(I)$)	212
Parameter	37
Restraints	0
$R(F)$ ($I > 2\,\sigma(I)$)	4,65 %
$R_w(F^2)$ ($I > 2\,\sigma(I)$)	11,13 %
$R(F)$ (alle Daten)	8,89 %
$R_w(F^2)$ (alle Daten)	13,57 %
Goodness-of-fit	0,881
Extinktionskoeffizient	0.0004(2)
max./min. Restelektronendichte	2,26 / −2,65 e$^-$Å^{-3}

Tabelle 3 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter[a] in Å^2 für $Ag_2Te_2O_7$

Atome	Wyckofflage	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	4*b*	0	0	1/2	0,0174(7)
Ag(2)	4*c*	1/4	1/4	1/4	0,0228(7)
Te(1)	4*a*	0	0	0	0,0054(6)
Te(2)	4*d*	1/4	1/4	1/4	0,0063(6)
O(1)	4*e*	0	1/4	0,658(2)	0,019(4)
O(2)	8*h*	0	0,0886(15)	0,209(2)	0,027(4)
O(3)	16*j*	0,2975(14)	0,1212(10)	0,5734(14)	0,027(3)

[a] U_{eq} ist gegeben durch $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta/\lambda^2)]$.

Tabelle 4 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter[b] in Å^2 für $Ag_2Te_2O_7$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag(1)	0,0106(13)	0,0228(13)	0,0187(10)	−0,0109(9)	0	0
Ag(2)	0,0192(15)	0,0214(13)	0,0278(13)	0	−0,0031(11)	0
Te(1)	0,0038(10)	0,0078(9)	0,0045(8)	−0,0028(6)	0	0
Te(2)	0,0042(10)	0,0044(9)	0,0104(8)	0	0,0008(7)	0
O(1)	0,001(9)	0,033(11)	0,025(10)	0	0	0
O(2)	0,017(8)	0,033(8)	0,030(8)	−0,002(6)	0	0
O(3)	0,018(6)	0,033(6)	0,031(6)	−0,007(5)	−0,005(4)	−0,005(4)

[b] U_{ij} sind gegeben durch $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + U_{12}hka^*b^* + U_{13}hla^*c^* + U_{23}klb^*c^*)]$.

Ergebnisse und Diskussion

Das tiefdunkelrote $Ag_2Te_2O_7$ wurde aus Ag_2O und TeO_2 unter erhöhtem Sauerstoffdruck dargestellt. Neben zwei Verbindungen der Stöchiometrie $AgTeO_3$, in denen Tellur jeweils in vier- und sechswertigem Zustand nebeneinander vorkommt [6], liegt damit ein weiteres Silbertellurat mit einem äquimolaren Ag/Te-Verhältnis vor, welches jedoch ausschließlich Te(VI) enthält. Folgerichtig unterscheiden

 © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

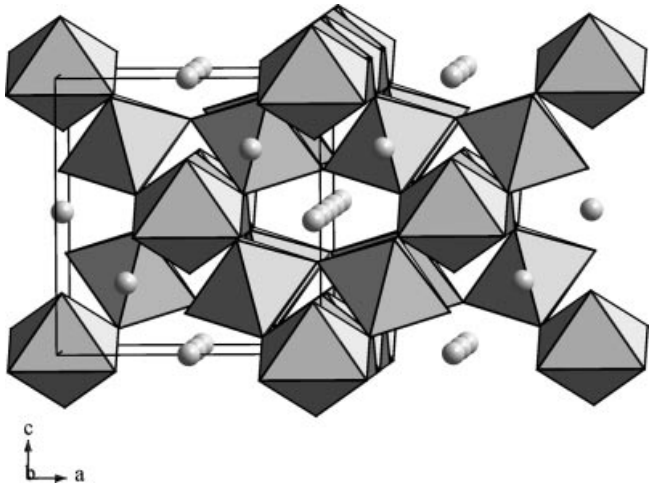

Abbildung 1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Ag_2Te_2O_7$, Blickrichtung [010], gezeichnet sind Silberatome und TeO_6-Oktaeder

sich die Synthesebedingungen insbesondere in den angewandten Sauerstoffdrücken, während die Ausgangskomponenten und deren Mischungsverhältnis identisch und die Reaktionszeiten und -temperaturen ähnlich sind. So ist ein Sauerstoffpartialdruck von 500 MPa notwendig, um $Ag_2Te_2O_7$ aus Ag_2O und TeO_2 als reine Phase zu erhalten und zu stabilisieren, während die beiden Formen von $AgTeO_3$ bei 50 MPa und darunter gefunden wurden. $Ag_2Te_2O_7$ ist ein Isolator und diamagnetisch.

$Ag_2Te_2O_7$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Imma* (Nr. 74, Tab. 1). Die Kristallstruktur setzt sich aus einem Netzwerk aus ausschließlich eckenverknüpften TeO_6-Oktaedern und darin eingelagerten Ag^+-Ionen zusammen (Abb. 1). Die Telluratome besetzen zwei symmetrisch unabhängige Lagen. Die $Te(2)O_6$-Oktaeder bilden über *trans*-ständige Sauerstoffatome verknüpfte Zickzackketten entlang [100], die über die $Te(1)O_6$-Oktaeder dreidimensional verbunden sind. Während damit sämtliche Te(2)-Sauerstoffliganden an ein weiteres Telluratom gebunden sind, weist das Te(1)-Atom zwei nicht verbrückende Sauerstoffliganden in *trans*-Position mit deutlich kürzeren Abständen zum Telluratom auf (s. Tab. 5). Aus diesem Grunde sind insbesondere die $Te(1)O_6$-Oktaeder stark gestaucht. Die in den Lücken der Anionenteilstruktur liegenden Silberatome sind von jeweils acht Sauerstoffatomen in Form einer hexagonalen Bipyramide (Ag(1)) bzw. eines stark verzerrten Würfels (Ag(2)) umgeben. $Ag_2Te_2O_7$ kristallisiert damit im Strukturtyp des Weberits, Na_2MgAlF_7 [11, 12], wo die kristallographischen Positionen des Tellurs von verschiedenen Elementen eingenommen werden können. Während dieser Strukturtyp bei komplexen Fluoriden recht verbreitet ist [13], sind nur relativ wenige Oxide dieses Typs bekannt, die zudem ausnahmslos (II,V)-Weberite $A^{2+}{}_2B^{5+}{}_2O_7$ (A = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; B = Sb, Bi, Os, U) [14−21] sind. Der hier beschriebene (I,VI)-Weberit ist damit das erste Oxid mit einer davon abweichenden Ladungsverteilung.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen/Å und Winkel/° in $Ag_2Te_2O_7$.

Te(1)−O(2)	1,826(15) [2x]	Ag(1)−O(2)	2,387(15) [2x]
Te(1)−O(3)^{i}	1,997(10) [4x]	Ag(1)−O(3)	2,549(10) [4x]
Te(2)−O(3)	1,905(10) [4x]	Ag(1)−O(1)	2,807(8) [2x]
Te(2)−O(1)	1,945(7) [2x]	Ag(2)−O(2)	2,465(11) [4x]
		Ag(2)−O(3)	2,805(11) [4x]
O(2)−Te(1)−O(2)^{ii}	180°	O(3)−Te(2)−O(3)^{v}	180° [2x]
O(2)−Te(1)−O(3)^{iii}	86,6(4)° [4x]	O(3)−Te(2)−O(3)^{vi}	93,4(6)° [2x]
O(2)−Te(1)−O(3)^{i}	93,4(4)° [4x]	O(3)−Te(2)−O(3)^{vii}	86,6(6)° [2x]
O(3)^{i}−Te(1)−O(3)^{iv}	94,9(6)° [2x]	O(3)−Te(2)−O(1)^{viii}	94,8(5)° [4x]
O(3)^{i}−Te(1)−O(3)^{iii}	85,1(6)° [2x]	O(3)−Te(2)−O(1)	85,2(5)° [4x]
O(3)^{iii}−Te(1)−O(3)^{iv}	180° [2x]	O(1)−Te(2)−O(1)^{viii}	180°
Te(2)−O(1)−Te(2)^{ix}	138,1(10)°	Te(1)^{x}−O(3)−Te(2)	138,8(6)°

Symmetrieoperationen: (i) $x-1/2, -y, z-1/2$; (ii) $x, -y, -z$;(iii) $x-1/2, y, -z+1/2$; (iv) $-x+1/2, -y, z-1/2$; (v) $-x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$; (vi) $-x+1/2, y, -z+3/2$; (vii) $x, -y+1/2, z$; (viii) $x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$; (ix) $-x, -y+1/2, z$; (x) $-x+1/2, -y, z+1/2$.

Wie nach der Zusammensetzung bereits zu vermuten ist, zeigt die Kristallstruktur markante Parallelen zu der des Pyrochlors, erkennbar in der Packung der Kationen, deren Koordination sowie der Gerüststruktur des anionischen Verbindungsteils. Die Verwandtschaft der Kristallstrukturen wird auch durch kristallographische Beziehungen bestätigt, so ist *Imma* eine Untergruppe von $Fd\bar{3}m$, der Raumgruppe von Pyrochlor (Abb. 2). Die Struktur eines oxidischen Pyrochlors der allgemeinen Formel $A_2B_2O_6O'$ läßt sich als Kombination von zwei A_2O'- und BO_6-Oktaeder-Netzwerken beschreiben, die einander berührungslos durchdringen. Die A_2O'-Teilstruktur ist dabei baugleich mit einer Hälfte der Cuprit- bzw. Ag_2O- Struktur, die aus zwei identischen, ebenfalls einander durchdringenden Netzen besteht. Obwohl dieser Strukturtyp der charakteristischen Bindungssituation von einwertigem Silber entgegenkommt, indem eine lineare Koordination der "*A*"-Kationen durch verkürzte Abstände zu den 8*b*-Sauerstoffatomen ermöglicht wird, ist er bei vollständiger Besetzung aller Lagen für Silberverbindungen (wie auch für sonstige einwertige Kationen) nicht verwirklicht. Die Verbindung $AgSbO_3$ [23] z.B. kristallisiert tatsächlich in einer Defektvariante dieses Typs unter Nichtbesetzung der 8*b*-Lage und ist gemäß $Ag_2Sb_2O_6$ zu verstehen, in der die erwähnte A_2O'-Teilstruktur nicht ausgebildet wird. Auch $Ag_2Te_2O_7$ kristallisiert unter Vermeidung dieser Teilstruktur, hier ist ein wesentlicher Unterschied in der Umgebung der Sauerstoffatome zu finden. Die von Sauerstoff besetzte Wyckofflage 8*b* im Pyrochlor ist ausschließlich von *A*-Kationen tetraedrisch umgeben; dies ist in dieser Form in $Ag_2Te_2O_7$ nicht mehr gegeben, stattdessen sind sämtliche Sauerstoffatome an wenigstens ein Telluratom gebunden. Als Folge sind die Tetraeder von eckenverknüpften BO_6-Oktaedern, wie sie im Pyrochlorstrukturtyp vorkommen (Abb. 3a), in $Ag_2Te_2O_7$ an einer Stelle aufgebrochen (Abb. 3b), und von den sechs Oktaederzickzackketten entlang der Flächendiagonalen der kubischen Elementarzelle im Pyrochlor (Abb. 4a) werden in der hier beschriebenen Verbindung nur fünf ausgebildet. Eine mögliche sechste Kette ist durch Einschub der überzähligen Sauerstoffatome unterbrochen, wie in Abb. 4b dargestellt

 © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

$Fd\bar{3}m$ ($F\,4_1/d\,\bar{3}\,2/m$)

(Pyrochlor)

$t3$ ↓ $^1/_2(a\text{-}b)$, $^1/_2(a\text{+}b)$, c

A		*B*		O'	O		
16*d*		16*c*		8*b*	48*f*		
. $\bar{3}$ *m*		. $\bar{3}$ *m*		4 $\bar{3}$ *m*	2 .*m m*		
$^1/_2$	[0]	0	[0]	$^3/_8$	[$^3/_8$]	[$^1/_8$]	0.31
$^1/_2$	[$^3/_4$]	0	[$^3/_4$]	$^3/_8$	[$^3/_8$]	[$^1/_8$]	$^1/_8$
$^1/_2$	[$^1/_4$]	0	[$^3/_4$]	$^3/_8$	[0.06]	[0.31]	$^1/_8$

$I4_1/amd$ ($I\,4_1/a\,2/m\,2/d$)

(Pyrochlor)

$t2$ ↓

A		*B*		O'	O(1)		O(2)
8*d*		8*c*		4*b*	8*e*		16*g*
. 2/*m* .		. 2/*m* .		$\bar{4}$ *m* 2	2*m m* .		. . 2
0	[$^1/_4$]	0	[$^1/_4$]	0	0	[0]	0.185
$^1/_2$	[$^1/_4$]	$^1/_2$	[$^1/_4$]	$^1/_4$	$^1/_4$	[$^3/_4$]	0.935
$^1/_2$	[$^1/_4$]	0	[$^3/_4$]	$^3/_8$	0.06	[0.31]	$^1/_8$

Imma ($I\,2_1/m\,2_1/m\,2_1/a$)

(Pyrochlor)

A(1)	*A*(2)	*B*(1)	*B*(2)	O'	O(1)	O(2)	O(3)
4*b*	4*c*	4*a*	4*d*	4*e*	4*e*	4*e*	16*j*
2/*m* . .	. 2/*m* .	2/*m* . .	. 2/*m* .	*m m* 2	*m m* 2	*m m* 2	1
0	$^1/_4$	0	$^1/_4$	0	0	0	0.185
$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_4$	$^1/_4$	$^3/_4$	0.935
$^1/_2$	$^1/_4$	0	$^3/_4$	0.375	0.06	0.31	0.125

Imma ($I\,2_1/m\,2_1/m\,2_1/a$)

(Weberit)

Ag(1)	Ag(2)	Te(1)	Te(2)	O(2)		O(1)	O(3)
4*b*	4*c*	4*a*	4*d*	8*h*		4*e*	16*j*
2/*m* . .	. 2/*m* .	2/*m* . .	. 2/*m* .	*m* . .		*m m* 2	1
0	$^1/_4$	0	$^1/_4$	0	[0]	0	0.2025
$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_2$	$^1/_4$	0.0886	[0.4114]	$^3/_4$	0.8788
$^1/_2$	$^1/_4$	0	$^3/_4$	0.209	[0.209]	0.342	0.0734

Abbildung 2 Gruppe Untergruppe-Beziehungen zwischen den Raumgruppen des Pyrochlors und des Weberits nach Bärnighausen [22]. Die Aufstellung des Weberits ist hier aus der Standardaufstellung des Pyrochlors abgeleitet

ist (die Ansichten der Kristallstruktur von $Ag_2Te_2O_7$ (Abb. 1 und 4b) sind zwecks besserer Vergleichbarkeit entsprechend der Elementarzelle des Pyrochlors (Abb. 4a) gewählt). Kristallographisch drückt sich diese Koordinationsänderung in einer Umbesetzung von zwei der drei 4*e*-Sauerstoffatome, die nötig sind, um einen Pyrochlor in der Raumgruppe *Imma* zu beschreiben, auf die Wyckofflage 8*h* aus, wie aus Abb. 2 zu ersehen ist. Diese Umlagerung führt zu einer Spreizung der Kristallstruktur in Richtung der *b*-Achse, während gleich zeitig die *c*-Achse, die mit der ursprünglichen Achse der Elementarzelle des Pyrochlors identisch ist, deutlich verkürzt wird.

 © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

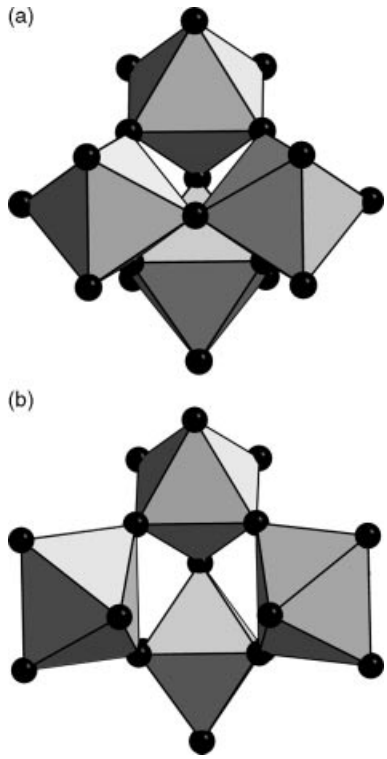

Abbildung 3 (a) Tetraedrisch angeordnete Gruppe von eckenverknüpften MO_6-Oktaedern im Pyrochlor; (b) Gruppe von TeO_6-Oktaedern in $Ag_2Te_2O_7$

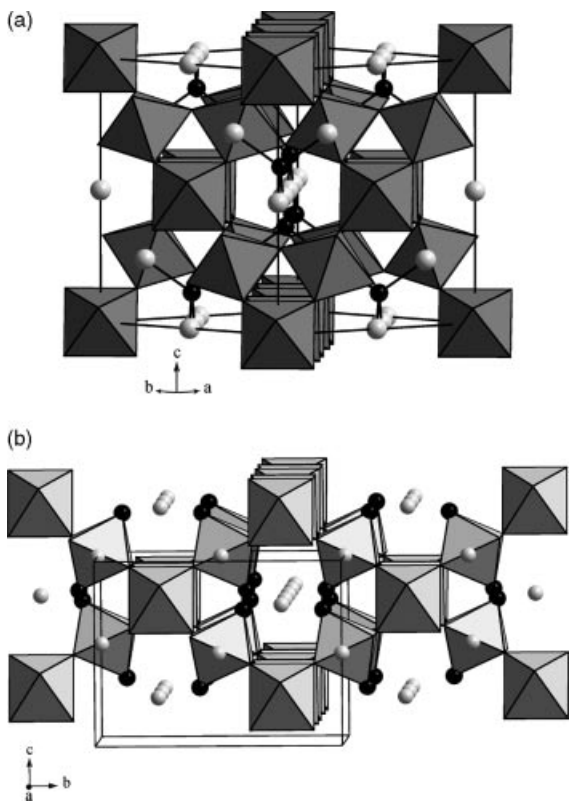

Abbildung 4 (a) Elementarzelle im Pyrochlor mit BO_6-Oktaedern und A_2O'-Teilstruktur (helle Kugeln: *A*, schwarze Kugeln: O′); (b) entsprechende Ansicht der Struktur von $Ag_2Te_2O_7$ mit Blickrichtung [−100]

Der Wechsel des Strukturtyps dürfte neben der schwachen Fixierung des 8*b*-Sauerstoffatoms durch die einwertigen Kationen vor allem im Radienverhältnis *A*/*B* der acht- bzw. sechsfach koordinierten Kationen begründet sein. Dieser Trend läßt sich aus den Antimonaten $M_2Sb_2O_7$ (M = Cd, Ca, Sr) ablesen: die Cadmiumverbindung ($r^{VIII}(Cd^{2+})/ r^{VI}(Sb^{5+})$ = 1,83; Ionenradien nach Shannon [24]) kommt in beiden Strukturtypen vor [15, 16], die Calciumverbindung ($r^{VIII}(Ca^{2+})/r^{VI}(Sb^{5+})$ = 1,87) kristallisiert bei Normalbedingungen als Weberit und läßt sich unter Druck in der Pyrochlorform darstellen [14, 17], während die Strontiumverbindung ($r^{VIII}(Sr^{2+})/r^{VI}(Sb^{5+})$ = 2,10) nur als Weberit existiert [19]. Das Radienverhältnis in $Ag_2Te_2O_7$ ist noch größer ($r^{VIII}(Ag^{+})/r^{VI}(Te^{6+})$ = 2,29) und weist damit noch deutlicher auf eine Stabilisierung der Weberit-Struktur relativ zum Pyrochlor hin. Eine Umwandlung vom Weberit-Typ in den Pyrochlor-Typ konnte hier unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht beobachtet werden, stattdessen zersetzt sich $Ag_2Te_2O_7$ bei Normaldruck oberhalb von 560 °C unter Sauerstoffabgabe in Ag_2TeO_3 und TeO_2.

Wir danken *B. I. Hinrichsen* für die Aufnahme der Einkristalldaten, *Dr. A. Hannemann* für die Hilfe bei der Raumgruppenbestimmung und *E. Brücher* und *G. Siegle* für die Messungen von Magnetismus und Leitfähigkeit.

Literatur

[1] R. Masse, J. C. Guitel, I. Tordjman, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 431.
[2] G. Gospodinov, JCPDS-Einträge [49−1851], 1997, und [50−144], 1998; aus: WinXPOW Search 1.24, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2002.
[3] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098.
[4] S. Ahlert, W. Klein, O. Jepsen, O. Gunnarsson, O. K. Andersen, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4322.
[5] W. Klein, J. Curda, E.-M. Peters, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 723.
[6] W. Klein, J. Curda, E.-M. Peters, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2893.
[7] M. Weil, *Acta Crystallogr.* **2005**, *C61*, i103.
[8] C. Linke, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1441.
[9] SHELXTL Version 5.1, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1997.
[10] R. Hundt, KPLOT Version 9.3.3, Universität Bonn, 1979.
[11] A. Bystróm, *Ark. Kemi, Mineral. Geol. B* **1945**, *18*, 10.
[12] O. Knop, T. S. Cameron, K. Jochem, *J. Solid State Chem.* **1982**, *43*, 213.
[13] P. Dahlke, B. Peschel, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1003.
[14] A. Bystróm, *Ark. Kemi, Mineral. Geol. B* **1945**, *18*, 8.
[15] F. Brisse, D. J. Stewart, V. Seidl, O. Knop, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3648.
[16] G. Desgardin, G. Jeanne, B. Raveau, *C. R. Acad. Sci.* **1974**, *279C*, 565.
[17] O. Knop, G. Demazeau, P. Hagenmuller, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2221.

 © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[18] E. H. P. Cordfunke, D. J. W. IJdo, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49*, 551.
[19] W. A. Groen, D. J. W. IJdo, *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 782.
[20] S. A. Ivanov, V. E. Zavodnik, *Kristallografiya* **1990**, *35*, 842
[21] J. Reading, C. S. Knee, M. T. Weller, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2376.
[22] H. Bärnighausen, *MATCH−Commun. Math. Chem.* **1980**, *9*, 123.
[23] D. J. Stewart, O. Knop, C. Ayasse, F. W. D. Woodhams, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3648.
[24] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.

 © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim