$Ag_2Cs[B_{15}O_{24}]$: Ein wasserfreies quaternäres Silber(I)-Borat mit einem neuartigen Boratanion mit helixartigem Aufbau

$Ag_2Cs[B_{15}O_{24}]$: An Anhydrous Quaternary Silver(I)-Borate with a New Helical Borate Anion

A. Wiesch, K. Bluhm*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 6-7, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **53 b,** 157–160 (1998); eingegangen am 23. Oktober 1997

Silver, Caesium, Borate, Synthesis, Crystal Structure.

Single crystals of $Ag_2Cs[B_{15}O_{24}]$ were prepared by using a B_2O_3 flux technique with Ag_2CO_3 and Cs_2CO_3 in a closed silver tube at 650 °C. X-Ray investigations led to a new crystal structure in the space group P 2_12_12 (Nr. 18) with lattice parameters a = 1778.7 (4); b = 2219.2 (4); c = 512.2 (1) pm, Z = 4. The silver atoms are part of distorted AgO_4 tetrahedra and planar AgO_3 units while the caesium atoms are eightfold coordinated by oxygen. The compound contains an as yet unknown borate anion $[B_{15}O_{24}]^{5-}$ with twelve BO_3- and three BO_4 units per formula. The BO_3 units are connected to eight cords twisted to helices which are combined via BO_4 tetrahedra to a three dimensional framework with large tunnels occupied by the cations.

Einleitung

Im System Ag_2O / B_2O_3 sind bislang vier Silberborate ($AgBO_2$ [1], $Ag_2B_8O_{13}$ [2], Ag_3BO_3 [3], Ag_3BO_3 [4]) bekannt. Quaternäre Silberborate sind im Gegensatz zu einer größeren Zahl von vorzugsweise in den letzten fünf Jahren untersuchten quaternären Kupferboraten, abgesehen von $Ag_6(B_{12}O_{18}(OH)_6)(H_2O)_3)$ [5], kaum bekannt. Vor kurzem gelang uns die Synthese des ersten wasserfreien quaternären Silberborats $AgSr(B_7O_{12})$ [6] mit einem neuartigen Boratanion. In dieser Verbindung ist Silber verzerrt tetraedrisch koordiniert. Mit der im Folgenden beschriebenen Verbindung wird die bisher sehr kleine Familie der Silberborate um ein weiteres Mitglied mit völlig neuartigem strukturellen Aufbau erweitert.

Experimentelles

Silbercarbonat (dargestellt aus $AgNO_3$ und Na_2CO_3 gemäß [7]) und Cs_2CO_3 (Riedel-de Haen) wurden im molaren Verhältnis von 2:1 mit einem achtfachen molaren Überschuß an wasserfreiem B_2O_3 (Merck, Suprapur) vermengt und in eine Silberampulle eingeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei 650 °C gehalten und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 3 °C/h auf 300 °C abgekühlt. Aus dem erhaltenen weißen Pulver ließen sich farblose flache Einkristalle mit unregelmäßigem Rand isolieren. Werden die Kristalle längere Zeit dem Tageslicht und der Luft ausgesetzt, so verfärben sie sich allmählich ausgehend von der Oberfläche dunkel. Daraus ist zu schließen, daß das Reaktionsprodukt nicht lichtempfindlich ist, jedoch durch Luftfeuchtigkeit zu lichtempfindlichen Zersetzungsprodukten hydrolisiert wird. Mit Hilfe von polarisiertem Licht wurde ein für die röntgenographische Untersuchung geeigneter Einkristall ausgewählt und der halbquantitativen energiedispersiven Röntgenfluoreszenz (Elektronenmikroskop Leitz SR50, EDX-System Link AN 1000) zugeführt, welche einen Silberüberschuß (Ag:Cs = 3:2) auswies.

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung (Siemens D500) ergab, daß $Ag_2Cs[B_{15}O_{24}]$ unter den oben genannten Reaktionsbedingungen nur in kleinen Mengen gebildet wird. Hauptprodukte der Reaktion sind Ag_2O [8] und CsB_5O_8 [9]. Da einige der bisher bekannten Silberborate unter erhöhtem Druck synthetisiert wurden, könnte auf diese Weise möglicherweise eine Erhöhung der Reaktionsausbeute erreicht werden.

Die Kristalle wurden mit Weissenberg- und Precession-Aufnahmen (Mo-Kα) bzw. auf einem Siemens Smart-Diffraktometer mit Drehanode und CCD-Flächendetektor röntgenographisch untersucht. Die Auslöschungsbedingungen der Einkristalluntersuchung ergaben als einzig mögliche Raumgruppe: P 2_12_12. Zur Erstellung des Strukturvorschlags wurden die Programme SHELXS-86 [10] und SHELXL-93 [11] verwendet. Tab. I enthält eine Zusammenfassung der Meßbedingun-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Bluhm.

0939–5075/98/0200–0157 $ 06.00 © 1998 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

Brought to you by | New York University Bobst Library Technical Services
Authenticated
Download Date | 9/21/15 1:41 AM

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für $Ag_2Cs[B_{15}O_{24}]$ (Standardabweichungen in Klammern).

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	D_2^3 – P 2_12_12 (Nr. 18)
Gitterkonstanten [pm]	a = 1781,1(1) b = 2221,8(1) c = 512,2(1)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	2030,86(6)
Röntgenogr. Dichte (ber.)	2,927 g/cm^3
Zahl der Formeleinheiten	4
Diffraktometer	Siemens Smart-Diffraktometer mit Drehanode und CCD-Areadetektor
θ-Bereich [°]	1,47 – 25,71
Strahlung/Monochromator	Mo-Kα/Graphit
Miller-Indexbereich	$-20 \leq h \leq 19$, $-26 \leq k \leq 26$, $-6 \leq l \leq 5$
Schrittweite	0,3°
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor
Extinktionskoeffizient	0,0010(3)
Anzahl	
vermessener Reflexe	12024
symmetrieunabh. Reflexe	3539
beobachteter Reflexe	3322 ($F_o^2 > 2\sigma(F_o)^2$)
der freien Parameter	305 (anisotrop)
Verfeinerungsverfahren	Full matrix least-squares on F^2
Gütefaktor	
($F_o^2 > 2\sigma(F_o)^2$, anisotrop),	$R1^a$ = 0,067, $wR2^b$ = 0,153
(alle Reflexe, anisotrop)	$R1^a$ = 0,071, $wR2^b$ = 0,157
Gewichtung (anisotrop)	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(0{,}080\ P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2\ F_c^2)/3$

[a] $R1 = \Sigma(|\,|F_o| - |F_c|\,|)/\Sigma\,|F_c|$;
[b] $wR2 = [\Sigma\,(w(F_o^2-F_c^2)^2)/\Sigma(w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

gen und die kristallographischen Daten. Die Lageparameter und die isotropen Temperaturfaktoren befinden sich in Tab. IIa.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt. Die Zeichnungen wurden mit einem modifizierten ORTEP Programm [12, 13] erstellt.*

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur von $Ag_2Cs[B_{15}O_{24}]$ zeigt mehrere Besonderheiten. Zunächst enthält die Verbindung zwei kristallographisch unterschiedliche

*Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408026 für $Ag_2Cs[B_{15}O_{24}]$ angefordert werden.

Tab. IIa. Lageparameter und Äquivalenz-Temperaturfaktoren [pm^2 10^{-1}] für $Ag_2Cs[B_{15}O_{24}]$. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors[c].

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Cs	(4c)	0,8258(1)	0,4196(1)	0,4685(3)	53(1)
Ag(1)	(4c)	0,1682(1)	0,3168(1)	0,0476(2)	20(1)
Ag(2)	(4c)	0,4523(1)	0,3804(1)	0,4453(6)	115(1)
B(1)	(4c)	0,0569(8)	0,2170(6)	0,8589(29)	15(3)
B(2)	(4c)	0,1990(7)	0,4200(6)	0,6088(25)	11(3)
B(3)	(4c)	0,6023(7)	0,4616(6)	0,5603(30)	13(3)
B(4)	(4c)	0,6184(8)	0,3824(6)	0,2084(27)	11(3)
B(5)	(4c)	0,9610(8)	0,6033(7)	0,2751(29)	16(3)
B(6)	(4c)	0,2387(7)	0,2285(6)	0,4842(27)	13(3)
B(7)	(4c)	0,3710(8)	0,4725(6)	0,9173(30)	18(3)
B(8)	(2a)	0,5	0,5	0,8334(44)	17(4)
B(9)	(4c)	0,4334(8)	0,2339(6)	0,1365(28)	14(3)
B(10)	(2b)	0,0	0,5	0,1898(40)	16(4)
B(11)	(4c)	0,0980(7)	0,4549(6)	0,9211(29)	14(3)
B(12)	(4c)	0,1575(7)	0,1774(6)	0,1468(26)	14(3)
B(13)	(4c)	0,2895(8)	0,4203(6)	0,2687(28)	13(3)
B(14)	(4c)	0,0262(7)	0,3045(6)	0,5825(28)	14(3)
B(15)	(4c)	0,3251(8)	0,2496(6)	0,8253(28)	16(3)
B(16)	(4c)	0,2846(7)	0,3335(6)	0,5547(31)	14(3)
O(1)	(4c)	0,0761(5)	0,2653(4)	0,6716(20)	19(2)
O(2)	(4c)	0,0775(5)	0,3977(4)	0,0278(18)	18(2)
O(3)	(4c)	0,1083(5)	0,2205(3)	0,0779(18)	17(2)
O(4)	(4c)	0,2250(5)	0,3675(4)	0,7003(18)	19(2)
O(5)	(4c)	0,4424(5)	0,4714(4)	0,9933(19)	24(2)
O(6)	(4c)	0,5636(5)	0,3422(4)	0,2784(18)	19(2)
O(7)	(4c)	0,3243(4)	0,3729(4)	0,3775(17)	16(2)
O(8)	(4c)	0,3355(5)	0,3060(4)	0,7419(18)	24(2)
O(9)	(4c)	0,2206(5)	0,4400(4)	0,3626(18)	18(2)
O(10)	(4c)	0,5323(5)	0,4527(4)	0,6512(19)	19(2)
O(11)	(4c)	0,6611(5)	0,3762(3)	0,9900(17)	18(2)
O(12)	(4c)	0,9323(5)	0,4958(4)	0,0260(19)	20(2)
O(13)	(4c)	0,3128(5)	0,4500(4)	0,0557(18)	21(2)
O(14)	(4c)	0,3650(5)	0,2223(4)	0,0242(20)	23(2)
O(15)	(4c)	0,9799(4)	0,2231(4)	0,9478(20)	18(2)
O(16)	(4c)	0,9519(5)	0,3045(4)	0,6605(21)	27(2)
O(17)	(4c)	0,2057(5)	0,1824(4)	0,3495(19)	22(2)
O(18)	(4c)	0,6494(5)	0,5037(4)	0,6807(19)	20(2)
O(19)	(4c)	0,2441(4)	0,2872(4)	0,4018(18)	18(2)
O(20)	(4c)	0,0488(6)	0,3436(4)	0,3905(18)	26(2)
O(21)	(4c)	0,9975(5)	0,5546(4)	0,3563(18)	17(2)
O(22)	(4c)	0,6342(5)	0,4319(4)	0,3532(19)	19(2)
O(23)	(4c)	0,2731(6)	0,2119(4)	0,7116(20)	25(2)
O(24)	(4c)	0,1493(5)	0,4577(4)	0,7276(18)	22(2)

[c] $U(eq) = 1/3\ \Sigma_i\Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$

Silberlagen mit seltener bzw. ungewöhnlicher Koordination. Zum einen tritt Silber in Form der relativ wenig beobachteten tetraedrischen Sauerstoffkoordination auf mit d_{Ag-O} = 234 – 243 pm. Noch ungewöhnlicher ist allerdings die trigonal planare Koordination der Lage Ag(2). Drei Sauerstoffionen

Brought to you by | New York University Bobst Library Technical Services
Authenticated
Download Date | 9/21/15 1:41 AM

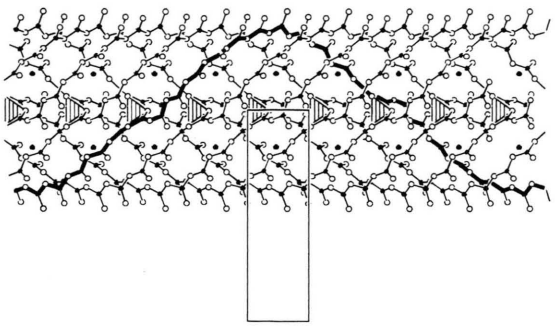

Abb. 1. Darstellung der aus acht $(BO_2)_n$-Strängen bestehenden Helix entlang der *c*-Achse im $(B_{15}O_{24})^{3-}$-Anion. Schraffierte Tetraeder verknüpfen jeden vierten Strang miteinander. Hervorgehoben dargestellt ist einer der acht $(BO_2)_n$-Stränge. Schwarze Kugeln ohne Verbindungslinien kennzeichnen die Position der Cäsiumionen.

besitzen Abstände zwischen 231 und 240 pm zum Ag(2)-Zentralion. Die beiden nächsten Nachbarn liegen bei 290 und 315 pm und sind somit nicht zur ersten Koordinationssphäre zu zählen. Ansatzweise tritt eine derartige Koordinationszahl in $Ag_2B_8O_{13}$ auf (d_{Ag-O}: 239, 243, 249 pm mit weiterem Sauerstoff im Abstand von 271, 273, 278, 279 pm). Der Unterschied liegt vor allem darin, daß in der vorliegenden Verbindung die drei nächsten Nachbarn noch kürzere Abstände zum Silberion aufweisen, mit der Folge, daß weitere Sauerstoffabstände noch größer sind als in $Ag_2B_8O_{13}$. Beide Silberionen bilden voneinander isolierte Koordinationssphären aus. Die achtfache Koordination um Cäsium ist senkrecht zu [001] abgeflacht.

Eine weitere Besonderheit ist das hier erstmals beobachtete Boratanion $(B_{15}O_{24})^{3-}$. Pro Formeleinheit liegen 12 BO_3- und 3 BO_4-Baugruppen vor. Alle BO_3-Bauguppen sind zu unendlichen $(BO_2)_n$-Ketten verknüpft (Abb. 1). Insgesamt acht derartige Stränge sind in Richtung [001] zu einer Helix mit großem Innenraum verdrillt. Eine Umdrehung um die *c*-Achse wird nach der 24. BO_3-Baugruppe erreicht. Nach der 12. BO_3-Gruppe wird der 1. Strang mit dem 5. Strang (für die Stränge 2-4 gilt entsprechendes) über ein BO_4-Tetraeder im Innenraum der Helix verknüpft, so daß die durch die Helix gebildete Röhre deutlich eingeschnürt ist und somit einen achtförmigen Querschnitt besitzt (Abb. 2). Die durch die Abb. 2 suggerierten $(BO_2)_{24}$-Ringe innerhalb einer Elementarzelle werden durch 8 $(BO_2)_3$-Segmente gebildet, die nicht miteinander verbunden sind. Derartige Helices sind über ver-

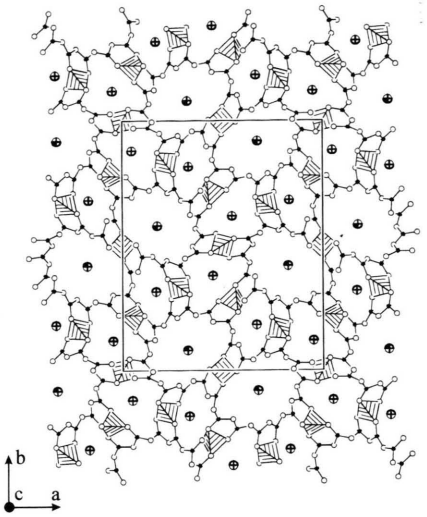

Abb. 2. Projektive Darstellung der Tunnel im $(B_{15}O_{24})^{3-}$-Anion in Richtung der *c*-Achse. Große Kugeln mit schwarzem Sektor: Cäsium, große Kugeln mit Kreuz: Silber.

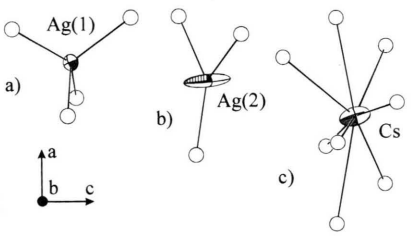

Abb. 3. Darstellung der Metall-Sauerstoff-Koordinationssphären. Metalle sind durch anisotrope, Sauerstoff durch isotrope Schwingungsellipsoide dargestellt. Während das Ellipsoid von Ag(1) (a) nahezu isotrop erscheint, schwingen Ag(2) (b) und Cs (c) stark nahezu in Richtung der *c*-Achse.

brückende BO_4-Tetraeder mit ihresgleichen zu einem dreidimensionalen Boratnetzwerk verknüpft, welches große Tunnel in Richtung der *c*-Achse aufweist (Abb. 1). Zwei kristallographisch einander entsprechende Tunnel liegen innerhalb der Helix und werden mit den großen Cäsium-Ionen aufgefüllt (Abb. 2). Die Tunnel mit nahezu ovalem Querschnitt sind mit AgO_4-Tetraedern besetzt und Tunnel mit näherungsweise trigonalem Querschnitt enthalten die in dieser Deutlichkeit erstmals beobachteten planaren AgO_3-Baugruppen.

Abb. 3a - c gibt die Sauerstoffumgebungen der drei Metallagen wieder. Die Darstellung der anisotropen Metalltemperaturfaktoren als Schwingungs-

Brought to you by | New York University Bobst Library Technical Services
Authenticated
Download Date | 9/21/15 1:41 AM

Tab. IIb. Anisotrope Temperaturfaktoren ($pm^2\ 10^{-1}$) der Metallatome für $Ag_2Cs[B_{15}O_{24}]$. Berechnung der anisotropen Temperaturfaktoren nach der Formel: $\exp(-2\,\pi^2\,[h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2\,h\,k\,a^*\,b^*\,U_{12}])$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	40(1)	21(1)	99(1)	–12(1)	18(1)	–10(1)
Ag(1)	25(1)	13(1)	22(1)	6(1)	–1(1)	1(1)
Ag(2)	18(1)	112(2)	217(3)	–120(2)	20(1)	–15(1)

ellipsoide, insbesondere der Atome Ag(2) und Cs, offenbart eine weitere Eigenart der Kristallstruktur (s. auch Tab. IIb). Nahezu in Richtung [001] ist das Schwingungsellipsoid stark gestreckt. Parallel hierzu ist festzustellen, daß die Koordinationssphäre in diese Richtung gestaucht ist (CsO_8) bzw. eine hierzu senkrecht liegende ebene Sphäre ($Ag(2)O_3$) angetroffen wird. Aus diesem Grunde vermuten wir, daß durch die von uns bestimmte 512 pm lange *c*-Achse der Struktur nur eine Subzelle wiedergegeben wird. Ist die Verdrillung der acht $(BO_2)_n$-Stränge weniger perfekt oder sind die Ag(2)- bzw. Cs-Atome um den in der Subzelle wiedergebenen Ladungsschwerpunkt in Richtung der Tunnelachse leicht fehlgeordnet, so könnte eine Verdopplung, Vervierfachung oder gar eine Verachtfachung der *c*-Achse vorliegen. Entsprechende experimentelle Hinweise auf Überstrukturreflexe ergaben sich weder auf Precession-Aufnahmen noch im Verlaufe der besonders aufwendig durchgeführten diffraktometrischen Untersuchung.

Dank

Besonderen Dank möchten wir Herrn Dr. E. F. Paulus und seinen Mitarbeitern W. Heyse und H. Schweitzer von der Firma Hoechst Marion Roussel (Frankfurt) für die Durchführung der diffraktometrischen Messung aussprechen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

[1] G.Brachtel, M.Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **478**, 13 (1981).
[2] J. Krogh-Moe, Acta Crystallogr. **18**, 77 (1965).
[3] M. Jansen, W. Scheld, Z. Anorg. Allg. Chem. **477**, 85 (1981).
[4] M. Jansen, G. Brachtel, Z. Anorg. Allg. Chem **489**, 42 (1982).
[5] M. Skakibaie-Moghadam, G. Heller, U. Timper, Z. Kristallogr. **190**, 85 (1990).
[6] A. Wiesch, K. Bluhm, Z. Naturforsch. **52b**, 227 (1997).
[7] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Silber Teil B3 S. 273 f., Verlag Chemie, Weinheim (1973).
[8] D. Grier, G. McCarthy, ICDD Grant-In-Aid (1991).
[9] J. Krogh-Moe, Arkiv foer Kemi **14**, 451 (1959).
[10] G.-M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
[11] G.-M. Sheldrick, SHELXL-93. Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1993).
[12] C. K. Johnson, Report ORNL-3794 Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, T.N. (1965).
[13] K.-.B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).

Brought to you by | New York University Bobst Library Technical Services
Authenticated
Download Date | 9/21/15 1:41 AM