

# Neue Silber(I)-germanate

New Silver(I)-germanates

Martin Jansen\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **37b**, 265–266 (1982); eingegangen am 20. Oktober 1981

Silver(I)-germanates, High-Oxygenpressure Syntheses, Powder Data

Four silver(I)-germanates have been prepared from the binary components  $\text{Ag}_2\text{O}$  and  $\text{GeO}_2$  by solid state reaction applying elevated oxygen pressures (2500–3000 bar).  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  is isostructural to  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{II})$  [ $P2_1$ ,  $a = 16.268(3)$ ,  $b = 10.021(2)$ ,  $c = 5.320(1)$  Å,  $\beta = 90.85(2)^\circ$ ],  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  to  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$  [ $P\bar{1}$ ,  $a = 11.731(3)$ ,  $b = 9.147(3)$ ,  $c = 8.727(4)$  Å,  $\alpha = 99.33(2)$ ,  $\beta = 91.61(1)$ ,  $\gamma = 114.27(2)^\circ$ ].

According to the results of preparative investigations and chemical analysis there are two further phases in the system  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{GeO}_2$  of compositions 'Ag<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>' and 'Ag<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'.

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen an Oxoverbindungen mit einwertigem Silber [1–5] haben wir jetzt auch das System  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{GeO}_2$  bearbeitet. In früheren Arbeiten werden  $\text{Ag}_4\text{GeO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeO}_3$  [6],  $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  und  $\text{Ag}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  [7] beschrieben, die aus entsprechenden Alkali- bzw. Ammoniumoxogermanaten durch Ionenaustausch entstehen. Ausgehend von den binären Komponenten  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{GeO}_2$  konnten wir diese Phasen nicht reproduzieren\*\*, statt dessen erhielten wir vier bisher unbekannte Silber(I)-germanate.

Tiefdunkelrotes (im Auflicht schwarz erscheinendes)  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  ist isotyp mit  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$  [2] und kristallisiert triklin in  $P\bar{1}$  mit  $a = 11,731(3)$ ;  $b = 9,147(3)$ ;  $c = 8,727(4)$  Å;  $\alpha = 99,33(2)$ ;  $\beta = 91,61(1)$ ;  $\gamma = 114,27(2)^\circ$  (Ausgleichsrechnung über 32 Guinierreflexe),  $Z = 2$ . Die mikrokristallinen Proben sind unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, Tageslicht bewirkt langsame, oberflächliche Zersetzung unter Silberausscheidung.

$\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  ist dunkelrot und kristallisiert isotyp mit  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{II})$  [8] in  $P2_1$  [ $a = 16,268(3)$ ;  $b = 10,021(2)$ ;  $c = 5,320(1)$  Å;  $\beta = 90,85(2)^\circ$  (Ausgleichsrechnung über 27 Guinierreflexe),  $Z = 4$ ]. Es ist wie das Tetragermanat unempfindlich gegenüber atmosphärischen Einflüssen und wenig lichtempfindlich.

Die Zusammensetzung der beiden anderen Phasen liegt bei  $\text{Ag}_2\text{GeO}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ , die analogen Silber(I)-silicate sind strukturell noch unbekannt. Auffällig ist die gegenüber den roten bzw. dunkel-

roten, silberreicheren Germanaten ausgeprägte Lichtempfindlichkeit des blaß-gelben  $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ .

Zumindest die mit Silber(I)-silicaten isotypen Germanate lassen den von uns bereits früher dargelegten strukturbestimmenden Einfluß von  $\text{Ag}^+$  erkennen, der sich nicht nur auf die Ausbildung clusterähnlicher Silberteilstrukturen erstreckt, sondern darüber hinaus maßgeblich zu der Stabilisierung besonderer Oxoanionen [4], hier des Tetragermanatanions, beiträgt. Strukturbeziehungen zu Alkalioxogermanaten sind bei dem derzeitigen Kenntnisstand nicht feststellbar.

Die bisher aufgezeigten Tendenzen in den Zusammenhängen zwischen Stoffeigenschaften und Silberteilstrukturen [5] können jetzt insofern ergänzt werden, als nicht nur abnehmende Ag–Ag-Abstände und zunehmende Ausdehnung der Silberteilstrukturen eine bathochrome Verschiebung der Absorption im sichtbaren Spektralbereich bewirken, sondern auch ein Übergang zu „weicheren“ Anionen wie er hier in zwei Fällen ( $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}/\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ) bei gleichbleibender Kristallstruktur vollzogen wurde.

## Experimentelles

Gemenge aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  (p. a. Merck) und  $\text{GeO}_2$  (5N, Riedel-de Haen) wurden in einer Achatkugelmühle intensiv vermahlen und in Edeldahlautoklaven auf Temperaturen zwischen 500 und 600 °C bei Sauerstoffdrücken von 2000 bis 3000 bar erhitzt. Das Ag/Ge-Verhältnis wurde in systematischer Weise zwischen 1:1 und 8:1 variiert. Als Tiegelmateriale eignen sich Korund (Degussit) und Gold gleichermaßen. Bei den Ag/Ge-Verhältnissen 3, 2,5, 2 und 1:1 wurden homogene Reaktionsprodukte erhalten. Typische Ansätze:  $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ , 1,4385 g  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 0,4328 g  $\text{GeO}_2$ ,  $T = 520$  °C,  $P(\text{O}_2) = 2,4$  kbar, 8 d;  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ,

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen.

\*\* Nach Pulverdaten ist aus  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  dargestelltes  $\text{Ag}_2\text{GeO}_3$  [6] nicht mit der von uns erhaltenen Phase 'Ag<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>' identisch.

1,2489 g  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 0,4509 g  $\text{GeO}_2$ ,  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ , 2,1 kbar, 14 d;  $\text{Ag}_2\text{GeO}_3$ , 1,2607 g  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 0,5689 g  $\text{GeO}_2$ ,  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ , 2,6 kbar, 6 d;  $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ , 1,2038 g  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 1,0864 g  $\text{GeO}_2$ ,  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 kbar, 11 d.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danke ich für großzügige Unterstützung, Herrn W. Scheld für die Mitarbeit bei den experimentellen Untersuchungen.

- 
- [1] M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 1544 (1976).  
[2] M. Jansen und H.-L. Keller, *Angew. Chem.* **91**, 500 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 464 (1979).  
[3] M. Jansen und W. Scheld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **477**, 85 (1981).  
[4] G. Brachtel und M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478**, 13 (1981).  
[5] M. Jansen, *J. Less-Common Metals* **76**, 285 (1980).  
[6] G. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **330**, 267 (1964).  
[7] A. Wittmann und E. Modern, *Monatsh. Chem.* **96**, 1154 (1965).  
[8] M. Jansen, *Habilitationsschrift*, Gießen 1978.