Lichtabsorption von oxidischen Silber(I)-Verbindungen

Light Absorption of Silver(I)-oxides

Claus Friebe

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Auf den Lahnbergen, D-0000 Marburg

Martin Jansen*

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

Z. Naturforsch. **39b**, 739–743 (1984); eingegangen am 26. Januar 1984

Silver(I)-oxides, Diffuse Reflectance Spectra,
Correlation of Structural and Spectroscopic Features

Diffuse reflectance spectra of Ag_2SO_4 , Ag_3PO_4 , Ag_2CO_3 , $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, AgBO_2 , Ag_3BO_3 -II, $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ and $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ in the region $\tilde{\nu} = 10000\text{--}40000\text{ cm}^{-1}$ and generally at 298 K and ambient pressure were measured. Additional spectra were recorded at 5 K for Ag_3BO_3 and Ag_3PO_4 , and under application of a static pressure of 80 kbar for $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$. As a common feature all spectra show a steep absorption edge, which is only structured in singular cases. The edges appear in the remarkably wide range from 33100 cm^{-1} (Ag_2SO_4) to 13500 cm^{-1} ($\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$). As the shifts correlate with the dimensions of the cluster-like silver partial structures, the absorptions have been attributed to $4d \rightarrow 5s$ band-band transitions, an interpretation, which is in agreement with the low temperature and high pressure spectra. However, effects originating from charge-transfer transitions cannot be absolutely excluded.

Einleitung

Das Silber(I)-Kation kann sich strukturell wie ein Alkali-Ion verhalten (vgl. z. B. Ag_2SO_4 [1]) und ist in solchen Fällen bezüglich seines Wirkungsradius in etwa mit Na^+ vergleichbar. Häufig aber prägt seine Anwesenheit die Kristallstruktur in charakteristischer Weise durch Ausbildung linearer Zweierkoordination gegenüber den Anionen [2] oder durch den Aufbau besonderer Strukturen im kationischen Strukturteil [3]. Diese Silberstrukturteilen zeichnen sich auch bei stark unterschiedlichen anionischen Komponenten (z. B. LiAg_3O_2 [2] und $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ [4]) durch eine bemerkenswerte Uniformität aus: stets liegen die Ag–Ag-Abstände in der gleichen Größenordnung wie im metallischen Silber, und in der Regel sind die Struktur motive auf die kubisch flächenzentrierte Struktur des Silbermetalls zurückzuführen. Die Tendenz zur Ausbildung solcher clusterähnlicher Silberansammlungen ist so ausgeprägt, daß dadurch selbst die Bildung von Oxoanionen erzwungen wird, die in anderen ternären Oxiden mit einwertigen Kationen vorher nicht beobachtet wurden [vgl. 5, 6]. Es erscheint daher naheliegend, bindende Wechselwirkungen zwischen den Silberkationen anzunehmen [7], was freilich zunächst

nicht mit den allgemein anerkannten Vorstellungen über die chemische Bindung in Einklang steht.

Nun sind Rückschlüsse von der Strukturgeometrie auf die chemische Bindung keineswegs immer eindeutig. Deswegen hielten wir es für unerlässlich, unsere Interpretation durch zusätzliche Untersuchungen, die Aufschluß über eine veränderte elektronische Situation von Ag^+ in diesen Verbindungen geben können, abzusichern. Hierzu haben wir zunächst die Absorption ausgewählter silberreicher Oxide im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich untersucht.

Experimentelles

Die untersuchten Proben wurden nach Literaturangaben, meist durch Festkörperreaktionen aus den binären Komponenten, dargestellt (bzgl. der Literaturzitate vgl. Tab. I). Identität und Reinheit der Präparate wurden mittels Guinieraufnahmen ($\text{CuK}\alpha_1$, Quarzmonochromator) sichergestellt.

Die Messungen des relativen diffusen Reflexionsvermögens R (in %) der oxidischen Ag(I)-Verbindungen wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II im Wellenzahlbereich zwischen 5000 und 40000 cm^{-1} durchgeführt. Als Weißstandard diente BaSO_4 ($R_w = 100\%$). Nach der Theorie von Kubelka und Munk gilt für den Zusammenhang zwischen der diffus reflektierten Strahlung R und dem molaren

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen.
0340–5087/84/0600–0739/\$ 01.00/0

Tab. I. Lichtabsorption im UV/VIS-Bereich und einige Strukturdaten ausgewählter Silber(I)-oxide.

Nr.	Substanz	Farbe (bei 295 K)	Absorptionskonstante $\bar{\nu}_k$ [cm ⁻¹]		Kürzester Ag–Ag–Ab- stand [pm]	Silber- teilstruktur	AgO _n Polyeder <i>n</i>	Silbergehalt Molen- bruch	rel. Vol.- konzentr.	O-Koordination Lit.
1	Ag ₂ SO ₄	farblos	33100	–	359	Gruppe	6	0,29	0,36	SOAg ₂ (2×) [1] SOAg ₃ (2×)
–	KAgO	farblos	–	–	291	Gruppe	2	0,33	0,25	K ₄ OAg ₂ [8]
2	Ag ₃ PO ₄	gelb	25600	20900	301	Gruppe	4	0,38	0,47	POAg ₃ [9]
3	Ag ₂ CO ₃	gelb	24600	–	287	Band	4	0,33	0,45	COAg ₂ (1×) [10] COAg ₃ (2×)
4	AgBO ₂	gelb	23700	–	295	Schicht	2 (1×) 3 (1×) 6 (1×) 5 (1×)	0,25	0,29	BOAg ₄ (1×) [6, 12] B ₂ OAg ₃ (1×) BOAg ₃ (1×) B ₂ OAg ₂ (4×) B ₂ OAg (1×)
5	Ag ₂ Ge ₂ O ₅	bläßgelb	23300	–	284	Verzweigte Ketten	2 (2×) 4 (4×)	0,22	0,24	GeOAg ₃ (1×) [11] Ge ₂ OAg ₂ (3×) Ge ₂ OAg (10×) Ge ₃ OAg (1×)
6	Ag ₃ BO ₃ -II	gelb	23000	20000	306	Schicht	2	0,43	0,54	BOAg ₂ [13]
7	Ag ₆ Si ₂ O ₇ (I)	rot	17900	–	295	Schicht	4 (4×) 3 (2×)	0,40	0,50	Si ₂ OAg ₂ (1×) SiOAg ₃ (4×) [4] SiOAg ₄ (2×)
8	Ag ₁₀ Si ₄ O ₁₃	rot	17300	–	284	Schicht	4 (7×) 3 (3×)	0,37	0,39	SiOAg ₃ (9×) [5] Si ₂ OAg ₂ (2×) Si ₂ OAg (1×) SiOAg ₄ (1×)
–	LiAg ₂ O ₂	rot	–	–	285	Schicht	2	0,50	0,61	Li ₂ OAg ₃ [2]
9	Ag ₁₀ Ge ₄ O ₁₃	schwarz	13500	–	–	isotyp mit Ag ₁₀ Si ₄ O ₁₃	–	–	–	[5, 14]
–	Ag ₂ O (kub.)	schwarz	–	–	333	Gerüst	–	0,37	0,38	– [5]

dekadischen Extinktionskoeffizienten ε die Beziehung

$$f(R) = (1-R)^2/2R = \varepsilon \cdot c/0,4343 \text{ s} = k/s \quad (1)$$

[c = Konzentration, s = mittlerer Streukoeffizient].

Wegen der bei bestimmten Wellenzahlen einsetzenden kontinuierlichen Lichtabsorption der Proben hielten wir es für angebracht, als Maß für die Extinktion in Abb. 1 die Funktionswerte $f(R) = k/s$ gegen die Wellenzahl $\bar{\nu}$ aufzutragen anstelle der üblicherweise dargestellten logarithmierten Kubelka-Munk-Funktion $\log k/s$. Der von der Korngröße und auch von der Wellenlänge abhängige mittlere Streukoeffizient s darf sicher in dem engen Wellenzahlbereich des Anstiegs der jeweiligen Extinktionskurve als konstant angenommen werden.

Bei Absorptionskanten erfolgt naturgemäß ein steiler Anstieg des Extinktionskoeffizienten von ε_0 auf ε_a . Als Absorptionskante haben wir daher die Wellenzahl $\bar{\nu}_k$ definiert, bei der im Falle eines symmetrischen Verlaufs der Extinktionskurve $f(R)$ der Wert $\varepsilon_k = (\varepsilon_0 + \varepsilon_a)/2$ erreicht ist; bei asymmetrischem Kurvenanstieg wurde $\bar{\nu}_k$ in der üblichen Weise festgelegt, nach der zwischen der Kurve und ihren Tangenten in ε_0 und ε_a durch die Senkrechte $\bar{\nu}_k$ gleichgroße Flächenabschnitte entstehen.

Weitere orientierende Messungen haben wir mit dem selbstregistrierenden Zeiss-Spektralphotometer DMR 21 durchgeführt, da bei diesem Gerät eine Abkühlung der Proben auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs leicht vorgenommen werden konnte. Schließlich wurden von den Verbindungen Ag₃PO₄ und Ag₃BO₃, bei denen die Lichtabsorption stufenweise ansteigt, diffuse Reflexionsspektren bei 5 K aufgenommen.

Ergebnisse

Bei der Vielzahl der inzwischen bekannten oxidischen Ag(I)-Verbindungen fallen insbesondere die Farbabstufungen auf, die von farblos über gelb, orange, rot bis nahezu schwarz hin beobachtet werden. Sie sind typisch für die Rotverschiebung einer Absorptionskante, die hier den gesamten sichtbaren Spektralbereich durchwandert (Abb. 1). Nach der Lage der Absorptionskante ergibt sich die in Tab. I wiedergegebene Abfolge.

Beim roten Ag₁₀Si₄O₁₃ zeigten ergänzende Messungen bei tiefer Temperatur (80 K) eine UV-Ver-schiebung der Absorptionskante um etwa 1500 cm⁻¹

Abb. 1. Reflexionsspektren oxidischer Ag(I)-Verbindungen: Ag_2SO_4 (1), Ag_3PO_4 (2), Ag_2CO_3 (3), AgBO_2 (4), $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ (5), Ag_3BO_3 (6 und 6' bei 5 K), $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (7), $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ (8), $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ (9).

entsprechend einer Farbänderung nach orange. Ein Hochdruckexperiment an dieser Probe führte indes bei einer Druckbelastung bis zu 80 kbar zu einer deutlichen Farbvertiefung nach braunrot, die einer IR-Verschiebung der Absorptionskante um etwa 1000 cm^{-1} entsprechen dürfte.

Bei Abkühlung auf 5 K wurde beim Ag_3BO_3 eine UV-Verschiebung der stufenförmigen Absorptionskante um etwa 2000 cm^{-1} festgestellt (Abb. 1, 6 $\rightarrow$ 6'). Anders verhält sich die vorgelagerte Stufe $\bar{\nu}_k$ beim Ag_3PO_4 , die im Tieftemperatur-Spektrum als intensitätsstarke freistehende Absorptionsbande mit einem Maximum bei 21800 cm^{-1} auftritt.

Wengleich eine quantitative Interpretation der vorliegenden spektroskopischen Befunde zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich ist, so lassen sie doch qualitativ erkennen, daß die Lage der Absorptionskante in systematischem Zusammenhang zu strukturellen Ergebnissen steht (Tab. I).

Diskussion

Im Fall freier Ag^+ -Ionen beträgt der energetische Abstand zwischen dem der Elektronenkonfiguration $4d^{10}$ entsprechenden $^1\text{S}_0$ -Grundterm und den einer Elektronenkonfiguration $4d^9 5s$ entsprechenden angeregten Termen $^3\text{D}_{3,2,1}$ und $^1\text{D}_2$ 39164, 40741, 43739 bzw. 46046 cm^{-1} [16]. Beim Einbringen eines Ag^+ -Ions in eine chemische Umgebung bewirkt das elektrische Feld – im vorliegenden Fall von O^{2-} -Liganden – eine Aufhebung der fünffachen Bahnentartung der D-Terme, die von der Symmetrie des Ligandenfelds abhängt. Zu weiteren Termaufspal-

tungen führt die nicht unbeträchtliche Spin-Bahn-Koppelung. In jedem Fall werden dabei die angeregten $4d^9 5s$ -Zustände aufgefächert, so daß Elektronenübergänge schon bei Wellenzahlen $< 39000\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten sind. Voraussetzung ist allerdings, daß geeignete Mechanismen postuliert werden, welche die bestehenden Übergangsverbote aufheben, indem z. B. auch 5p-Anteile in die Wellenfunktionen einbezogen werden. Mit steigendem Ag^+ -Anteil in oxidischen Ag(I)-Verbindungen werden Wechselwirkungen zwischen den Ag^+ -Ionen zu berücksichtigen sein, die das grob skizzierte Termaufspaltungsbild in zunehmendem Maße modifizieren. Es liegt nahe, eine Verbreiterung der im Falle voneinander isolierter Ag^+ -Ionen zunächst diskreten Energieniveaus zu Energiebändern anzunehmen. Elektronenübergänge vom vollbesetzten 4d-Valenzband zum 5s-Leitungsband sollten sich langwellig verschieben, wenn die Silberteilstrukturen mit zunehmender Ag^+ -Konzentration von Gruppen über Ketten und Bänder zu Schichten oder gar dreidimensionalen Gerüsten hin ausgedehnt werden. Gleichmaßen werden sich Charge-Transfer-Übergänge verschieben, die von energetisch tiefer gelegenen Molekülorbitalen mit überwiegendem Ligandencharakter ausgehen und gewöhnlich für die Lichtempfindlichkeit vieler Ag(I)-Verbindungen verantwortlich gemacht werden. In der Regel sollten diese Elektronenanregungen allerdings bei höheren Wellenzahlen auftreten als die Band-Band-Übergänge innerhalb der Ag^+ -Teilgitter. Bei hinreichend großen Bandbreiten jedoch scheint eine Überlappung von Band-Band- und Charge-Transfer-Übergängen nicht ausgeschlossen. Eine Entscheidung, ob die beobachteten Absorptionskanten $\bar{\nu}_k$ dem energetischen Abstand zwischen 4d-Valenzband und 5s-Leitungsband oder aber Charge-Transfer-Übergängen von den O^{2-} -Ionen ebenfalls ins Leitungsband der Ag^+ -Ionen zuzuordnen sind, läßt sich nach unserem gegenwärtigen Kenntnisstand nicht treffen.

Die Anordnung einiger ausgewählter oxidischer Ag(I)-Verbindungen nach fallenden $\bar{\nu}_k$ -Werten in Tab. I läßt erkennen, daß die kürzesten Ag–Ag-Abstände für die Lage der Absorptionskante weniger ausschlaggebend zu sein scheinen als die Art der jeweiligen Silberteilstuktur und insbesondere der in den Substanzen vorliegende Silbergehalt. Er ist einmal als Molenbruch, bezogen auf die Gesamtzahl der Atome pro Formeleinheit, zum anderen als relative Volumenkonzentration, bezogen auf metallisches

Silber, angegeben. Diese den Silberreichtum beschreibenden Größen haben deutliche Auswirkungen auf die Koordination der O-Atome mit zwei bis zu vier Ag-Atomen neben weiteren elektropositiven Bindungspartnern. Auf eine Korrelation zwischen Farbe und Koordinationszahl Z z. B. des Ligandatoms Stickstoff gegenüber Ag(I) bei Silbersulfamiden haben bereits Kratky *et al.* [17] hingewiesen, die eine Farbverschiebung von farblos ($Z = 2$) über gelb ($Z = 3,2$) nach rot ($Z = 4,3,1$) beobachtet haben.

Eine Abschätzung des Einflusses von Stärke und Symmetrie des Ligandenfelds wird erschwert durch eine unterschiedliche Koordination der Ag^+ -Ionen mit O^{2-} -Liganden, z. B. oktaedrisch im Falle des Ag_2SO_4 , stark verzerrt tetraedrisch in Ag_3PO_4 und Ag_2CO_3 oder linear bzw. auch gewinkelt im Falle der Koordinationszahl zwei. So treten z. B. AgO_2 -Hanteln im farblosen KAgO , im gelben Ag_3BO_3 ($\angle \text{OAgO} = 143^\circ$!), im tiefroten LiAg_3O_2 sowie im schwarzen Ag_2O auf. In dieser Reihe annähernd konstant gehaltener Ligandenfeldsymmetrie nehmen die den Silberreichtum beschreibenden Parameter sukzessiv zu, und in gleichem Sinne ändert sich die Koordinationszahl des Sauerstoffs gegenüber Ag(I) von zwei auf vier.

Bei weiterer Betrachtung der in Tab. I zusammengestellten Daten überrascht die erhebliche Rotverschiebung der Absorptionskante um 3800 cm^{-1} beim Übergang vom $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ zum isostrukturellen Germanat $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$. Vermutlich spielt hier unter anderem die Stärke des Ligandenfelds eine maßgebliche Rolle, die von der kontrapolarisierenden Wirkung der elektropositiven Bindungspartner auf die O^{2-} -Ionen mitbestimmt wird. So wird mit schwächer werdender kontrapolarisierender Wirkung der an den Sauerstoff gebundenen Heteroatome die Ligandenfeldaufspaltung zunehmen und eine Verringerung des $4d-5s$ -Abstands bewirken. Insofern ist bei der Betrachtung der spektroskopischen Daten in Tab. I das Augenmerk insbesondere auch auf die Koordinationspolyeder der O^{2-} -Liganden unter Einbeziehung der Heteroatome zu richten, die im wesentlichen zur „Härte“ der Anionen beitragen.

Weiterhin fällt auf, daß der Anstieg der Lichtabsorption in einigen Fällen, so besonders deutlich beim Ag_3PO_4 , in Stufen erfolgt. Einen strukturierten Anstieg der Lichtabsorption könnte man erwarten, wenn weniger ausgeprägte $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ -Wechselwirkungen zu einer geringeren Breite und damit zu einer Separation von Leitungsbändern, d. h. Energie-

termen mit der Elektronenkonfiguration $4d^9 5s$, führen. Andererseits sind die als Schultern auftretenden Absorptionsbanden beim Ag_3PO_4 und auch Ag_3BO_3 durch eine relativ geringe Intensität charakterisiert, so daß es sich bei den Kanten $\bar{\nu}'_k$ womöglich um Band-Band-Übergänge handelt, die Charge-Transfer-Banden (entsprechend den Kanten $\bar{\nu}_k$) vorgelagert sind.

Ein zusätzliches Argument für unsere Interpretation der festgestellten Absorptionskanten als Elektronenanregungen zum Leitungsband der Ag^+ -Ionen liefert schließlich die Beobachtung der Termochromie. Bei Abkühlung der Proben verschiebt sich $\bar{\nu}_k$, einer Verringerung der Bandbreiten entsprechend, nach höheren Wellenzahlen, wenn man Ag_3PO_4 , dessen Tieftemperaturverhalten noch einer näheren Untersuchung bedarf, außer Betracht läßt. Eine Druckerhöhung bewirkt indessen, wie am Beispiel des $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ repräsentativ festgestellt wurde, eine IR-Verschiebung der Absorptionskante, entsprechend einer Verstärkung der $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ -Wechselwirkungen, die als Folge einer Kompression der vorliegenden Silberteilstruktur verstanden werden kann.

Schluß

Die Untersuchung einiger, für die Stoffklasse repräsentativer silberreicher Oxide läßt klare Beziehungen zwischen jeweiliger Silberteilstruktur und Absorption im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich erkennen, ohne daß bereits eine endgültige Festlegung auf die Art der optischen Übergänge – und damit auf einen ursächlichen Zusammenhang – möglich ist. In Betracht kommen Charge-Transfer-Anregungen in das $5s$ -Leitungsband oder $4d-5s$ -Band-Band-Übergänge innerhalb der Silberteilstrukturen; für beide Modellvorstellungen läßt die Zunahme der Aggregation von Ag^+ eine Rotverschiebung der Absorption erwarten. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt erscheint uns die Annahme von Elektronenübergängen vom $4d$ -Valenzband zum $5s$ -Leitungsband plausibler, da eine Auffächerung des $5s$ -Bandes allein kaum die beobachtete drastische Verschiebung der Absorptionskanten um bis zu 20000 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen erklären kann.

Zur Klärung dieser noch offenen Frage ist weiteres experimentelles Material nötig, das geeignet wäre, Aufschluß über den Bindungszustand von Ag^+ in Verbindungen mit Silber-Silber-Wechselwirkungen

zu geben. Wir haben daher mit der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit silberreicher Oxide begonnen. Von einer Gegenüberstellung der Aktivierungsenergie für den elektronischen Ladungstransport und der Lage der optischen Absorptionskante

erwarten wir eine Einengung der Interpretationsmöglichkeiten.

Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemie unterstützt.

-
- [1] K. Herrmann und W. Ilge, Z. Kristallogr. **80**, 402 (1931).
[2] M. Jansen, Z. Naturforsch. **30b**, 854 (1975).
[3] M. Jansen, Habilitationsschrift, Gießen 1978.
[4] M. Jansen, Acta Crystallogr. **B33**, 3584 (1977).
[5] M. Jansen und H.-L. Keller, Angew. Chem. **91**, 500 (1979).
[6] G. Brachtel und M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **478**, 13 (1981).
[7] M. Jansen, J. Less-Common Metals **76**, 285 (1980).
[8] H. Sabrowsky und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **350**, 241 (1968).
[9] R. Masse, I. Tordjman und A. Durif, Z. Kristallogr. **144**, 76 (1976).
[10] R. Masse, J. C. Guitel und A. Durif, Acta Crystallogr. **B35**, 1428 (1979).
[11] M. Jansen und B. Standke, Z. Anorg. Allg. Chem. **510**, 143 (1984).
[12] M. Jansen und G. Brachtel, Naturwissenschaften **67**, 606 (1980).
[13] M. Jansen und W. Scheld, Z. Anorg. Allg. Chem. **477**, 85 (1981).
[14] M. Jansen, Z. Naturforsch. **37b**, 265 (1982).
[15] K. S. Pitzer, R. E. Gerkin, L. V. Gregor und C. N. R. Rao, Pure Appl. Chem. **2**, 211 (1961).
[16] C. E. Moore, Atomic Energy Levels, NBS Circ. **467**, Vol. III (1958).
[17] A. Popitsch, E. Nachbaur, W. Nessel und H. P. Fritzer, Monatsh. Chem. **111**, 1321 (1980) sowie C. Kratky, E. Nachbaur und A. Popitsch, Monatsh. Chem. **112**, 529 (1981).