

## Zur Kenntnis von $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$

J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum

*Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr.  
40–60, W-2300 Kiel (FRG)*

(Eingegangen am 19. November 1991)

### Abstract

The hitherto unknown compound  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$  was prepared by oxidizing Ba–Au alloy with  $\text{BaO}_2$  in sealed gold tubes. X-ray single-crystal investigation indicated orthorhombic symmetry, space group  $D_{2h}^{16}\text{-Pnam}$ , with  $a = 7.133 \text{ \AA}$ ,  $b = 14.03 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.165 \text{ \AA}$  and  $Z = 4$ .  $\text{Au}^{3+}$  is coordinated with square planar polygons of  $\text{O}^{2-}$ . There are five different Ba–O polyhedra. The crystal structure is described and discussed with respect to other gold oxides.

### Zusammenfassung

Die bisher unbekannt Verbindung  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$  wurde durch Oxidation von Ba–Au-Legierungen mit  $\text{BaO}_2$  in geschlossenen Goldrohren dargestellt. An Einkristallen wurde die Kristallstruktur aufgeklärt. Sie kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe  $D_{2h}^{16}\text{-Pnam}$ , mit  $a = 7,133 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,03 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,165 \text{ \AA}$  und  $Z = 4$ .  $\text{Au}^{3+}$  ist quadratisch planar von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert. Es gibt fünf verschiedene Ba–O-Polyeder. Die Kristallstruktur wird beschrieben und mit anderen Gold-Oxometallaten diskutiert.

### 1. Einleitung

Oxometallate des Goldes sind auch heute noch eine Rarität. Die ersten Arbeiten beschreiben die Synthese und Kristallstruktur von Alkalimetallauraten(III). Aufgeführt seien  $\text{CsAuO}_2$ ,  $\text{KAuO}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AuO}_3$  und  $\text{RbAuO}_2$  [1] sowie  $\text{CsAuO}$  [2],  $\text{Li}_3\text{AuO}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{AuO}_4$ ,  $\text{KAuO}_2$  und  $\text{RbAuO}_2$  [3]. Später wurden Oxoaurate(I) der Zusammensetzung  $\text{KNa}_2\text{AuO}_2$  [4],  $\text{Na}_3\text{AuO}_2$  [5] und  $\text{CsK}_2\text{AuO}_2$  [6] untersucht. Bei Untersuchungen zur Korrosion von Gold in Gegenwart oxidischer Materialien wurde eine Phase  $\text{La}_2\text{Au}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$  [7] mit  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur erhalten. Ein interessantes Oxoaurat(III) ist  $(\text{Nd,Pr})\text{AuO}_5$  [8]. Es kristallisiert mit einer modifizierten  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ -Struktur.

Eigene Untersuchungen zeigen, dass auch Erdalkalimetalle Oxoaurate bilden können. Über die erste Verbindung aus dieser Stoffgruppe wird hier berichtet.

### 2. Präparation von $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$ mit röntgenographischer Untersuchung an Einkristallen

Infolge der extrem leichten Zersetzlichkeit von Oxiden des Goldes, kann zur Synthese von Erdalkalimetalloxoauraten nur vom metallischen Gold bzw.

dessen Legierungen ausgegangen werden. Gold und Barium wurden im Verhältnis 1:1,1 nach einer Vorschrift von Biltz und Weibke [9] unter Argon aufgeschmolzen und das erstarrte, luftbeständige Präparat fein zerrieben. Anschliessend wird  $\text{AuBa}_{1,1}$  mit  $\text{BaO}_2$  innig vermengt und im Goldbömbchen 5 Tage auf  $800^\circ\text{C}$  erhitzt. Aus dem festen Reaktionsprodukt, einem inhomogenen Pulver, wurden kleine, rubinrote Einkristalle isoliert. Diese sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) wurden die Einkristalle analytisch untersucht. Das ermittelte Verhältnis der Metalle Ba:Au beträgt 4,5:1.

Ausgesuchte Einkristalle von  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$  wurden mit Film- und Vierkreisdiffraktometermethoden untersucht. In Tabelle 1 sind die kristallographischen Daten und die Messbedingungen zusammengestellt. Mit dem Programm SHELXS-86 [10] wurden die Schweratomlagen, mit Differenzfouriersynthesen die Positionen der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen bestimmt. Die Verfeinerung der Atomparameter erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [11]. Die abschliessenden Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Mit diesen Werten berechnen sich die in Tabelle 3 angegebenen wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände.

TABELLE 1

Kristallographische Daten und Messbedingungen für  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$  mit Standardabweichungen in Klammern

Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ )	$a = 7,133(11)$ $b = 14,093(5)$ $c = 17,165(6)$
Volumen ( $\text{\AA}^3$ )	1725,6
Auslöschungsbedingungen	$hkl$ : alle vorhanden $hk0$ : alle vorhanden $h0l$ : $h = 2n$ $Ok$ : $k + l = 2n$ $h00$ : $h = 2n$ $Ok0$ : $k = 2n$ $00l$ : $l = 2n$
Raumgruppe	$D_{2h}^{16}$ - $Pnam$
Diffraktometer	Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	Mo $K\alpha$ , Feinfokus/Graphit
$2\theta$ -Bereich	$5^\circ < 2\theta < 70^\circ$
Schrittweite ( $^\circ 2\theta$ )	0,04
Messmodus	$\Omega/2\theta$
Korrekturen	Polarisations- u. Lorentz-faktor, empirische Absorptionskorrektur (EMPIR [12])
Anzahl der Reflexe	1665 ( $F_0 > 6\sigma(F_0)$ )
Gütefaktor	$R = 0,086$

TABELLE 2

Atomparameter für  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$  mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe  $D_{2h}^{16}\text{-Pnam}$  sind folgende Punktlagen besetzt

Atom	Lage	$x$	$y$	$z$	$B$ ( $\text{\AA}^2$ )
Au	(8d)	0,0808(2)	0,9350(1)	0,5838(1)	0,25(2)
Ba1	(8d)	0,1832(4)	0,1774(1)	0,5576(1)	0,32(3)
Ba2	(4c)	0,1647(6)	0,8210(2)	0,25	0,53(5)
Ba3	(4c)	0,1765(6)	0,5638(2)	0,25	0,59(5)
Ba4	(8d)	0,3322(4)	0,9489(1)	0,4187(2)	0,40(3)
Ba5	(4c)	0,8947(6)	0,8990(2)	0,75	0,48(5)
Ba6	(8d)	0,4710(4)	0,8121(2)	0,6393(1)	0,53(3)
O1	(8d)	0,007(5)	0,954(2)	0,349(2)	0,58(42)
O2	(4c)	0,295(6)	0,270(2)	0,25	0,10(52)
O3	(8d)	0,326(5)	0,324(2)	0,478(2)	0,86(44)
O4	(8d)	0,179(5)	0,124(2)	0,409(2)	0,91(45)
O5	(8d)	0,989(5)	0,700(2)	0,153(2)	0,66(42)
O6	(8d)	0,660(5)	0,009(2)	0,425(2)	1,07(49)
O7	(4c)	0,433(9)	0,037(3)	0,25	1,59(75)

TABELLE 3

Interatomare Abstände ( $\text{\AA}$ ) für  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$  mit Standardabweichungen in Klammern

Au-O1	2,042(31)		
Au-O3	2,004(31)		
Au-O4	2,035(35)		
Au-O6	2,016(35)		
Ba1-O1	2,800(32)	Ba2-O1	2,769(32) (2 $\times$ )
Ba1-O3	2,678(31)	Ba2-O5	2,693(32) (2 $\times$ )
Ba1-O3	2,891(36)	Ba2-O5	2,866(35) (2 $\times$ )
Ba1-O4	2,660(34)		
Ba1-O5	2,678(31)		
Ba1-O5	2,872(35)		
Ba1-O6	2,871(30)		
Ba3-O1	2,917(36) (2 $\times$ )	Ba4-O1	2,611(36)
Ba3-O5	2,872(32) (2 $\times$ )	Ba4-O3	2,742(32)
Ba3-O6	3,177(34) (2 $\times$ )	Ba4-O4	2,704(30)
Ba3-O7	2,244(57)	Ba4-O5	2,678(31)
		Ba4-O6	2,489(35)
		Ba4-O6	2,748(34)
		Ba4-O7	3,232(22)
Ba5-O1	2,770(31) (2 $\times$ )	Ba6-O2	2,750(30)
Ba5-O2	2,739(33)	Ba6-O2	2,781(28)
Ba5-O2	2,864(38)	Ba6-O3	2,928(35)
Ba5-O4	2,798(34) (2 $\times$ )	Ba6-O3	3,135(33)
Ba5-O7	2,506(62)	Ba6-O4	2,781(35)
		Ba6-O4	2,976(30)
		Ba6-O6	2,913(29)
		Ba6-O7	2,933(34)

### 3. Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$

$\text{Au}^{3+}$  ist in Übereinstimmung mit seiner Elektronenkonfiguration ( $5d^8$ ) quadratisch planar von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert. Abbildung 1 zeigt dass die  $\text{AuO}_4$ -Polygone zueinander isoliert auftreten. Mit der Lage Ba(1) und weiteren  $\text{O}^{2-}$ -Ionen werden längs  $[010]$  eindimensionale Polyederstränge ausgebildet. Ba(1) ist trigonal prismatisch koordiniert, mit einer überkappten Prismenfläche. In Abb. 1 sind diese  $\text{BaO}_7$ -Polyeder in offener Form gezeichnet. Je zwei verknüpfen über eine Prismenkante zu  $\text{Ba}_2\text{O}_{12}$ -Baugruppen, die ihrerseits vom Gold über Prismendreieckskanten zu eindimensionalen Polyedersträngen verbunden sind.

Die neun  $\text{Ba}^{2+}$  der Formel  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$  besetzen sechs kristallographische Lagen. In Abb. 2 sind alle Ba-O-Polyeder zusammengestellt. Ba(1) und Ba(4) (Abb. 2a und 2d) zeigen überkappte trigonale Prismen. Ba(2) (Abb. 2b) ist durch sechs  $\text{O}^{2-}$  trigonal prismatisch koordiniert, während die anderen Lagen ungewöhnliche Koordinationspolyeder aufweisen. Ba(3) (Abb. 2c) ist durch eine  $(5+2)$ -Koordinations ausgezeichnet, welche von einer pentagonalen Pyramide abgeleitet werden kann, indem die Pyramidenspitze durch zwei  $\text{O}^{2-}$  ausgetauscht wird. Ba(5) (Abb. 2e) weist eine leicht verzerrte, einseitig

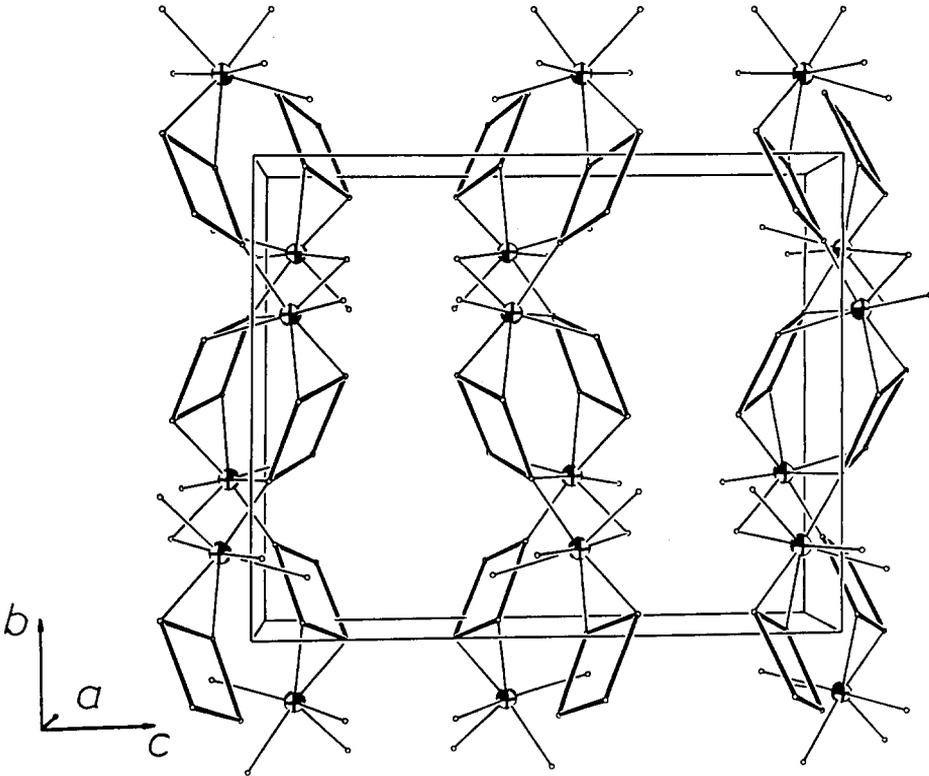


Abb. 1. Koordinationspolyeder um  $\text{Au}^{3+}$  (dicke Quadrate) und Ba(1) in  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$ : grosse Kugel mit Segment, Ba(1); kleine Kugel,  $\text{O}^{2-}$ . Die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet.

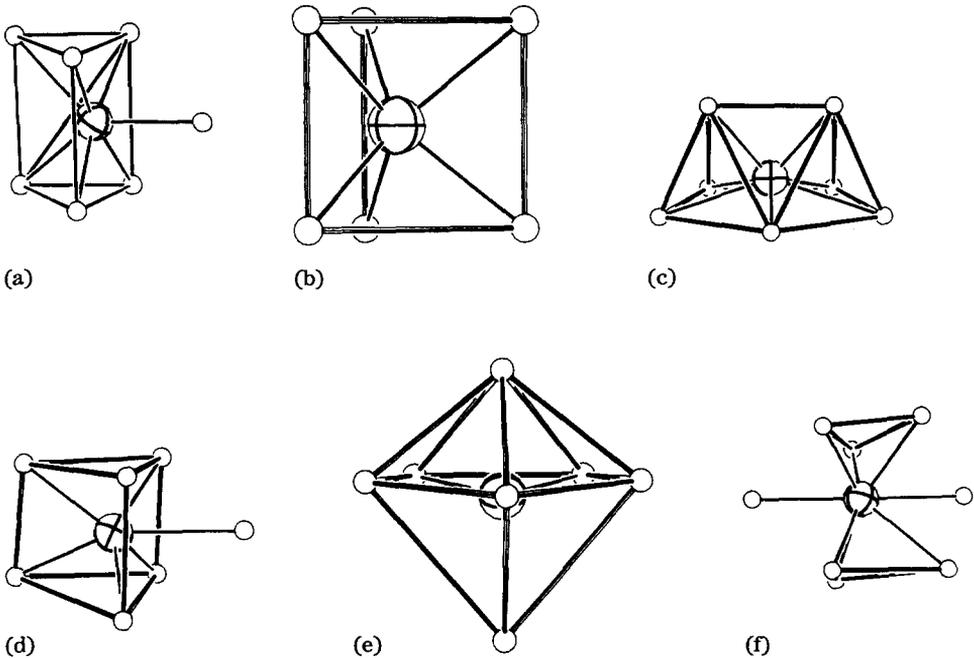


Abb. 2. Koordinationspolyeder um die Bariumlagen Ba(1)–Ba(6) in der Reihenfolge a–f grosse Kugel mit Kreuz,  $Ba^{2+}$ ; kleine Kugel,  $O^{2-}$ .

gestreckte pentagonale Bipyramide auf. Die verbleibende Lage Ba(6) (Abb. 2f) zeigt eine  $(3+3+2)$ -Koordinationspolyeder. In unverzerrter Form könnte dieses Polyeder als zweifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden. Die Prismendreiecksflächen sind jedoch stark gegeneinander verdreht, so entsteht eine Stellung der Dreiecksflächen, die zwischen der eines Prismas bzw. Antiprismas liegt.

In Abb. 3 ist die dreidimensionale Vernetzung der Polyederstränge der Abb. 1 wiedergegeben. Die Vernetzung erfolgt über die Polyeder um Ba(2). Wie dieser Abbildung zu entnehmen ist, entsteht ein Polyedergerüst mit Tunnelstruktur, in dessen Hohlräume Ba(3)–Ba(6) und weitere  $O^{2-}$ -Ionen eingelagert sind. Eine Zeichnung mit allen Metall–Sauerstoffpolyedern ist völlig unübersichtlich.

Ein Vergleich mit den bisher bekannten Oxoauraten(III)  $CsAuO_2$ ,  $RbAuO_2$ ,  $Li_3AuO_3$ ,  $Li_5AuO_4$ ,  $KAuO_2$  und  $(Nd,Pr)AuO_5$  zeigt, dass in diesen Verbindungen  $Au^{3+}$  planar von  $O^{2-}$  koordiniert wird. Zueinander isolierte  $AuO_4$ -Polygone wurden bisher nur in  $(Nd,Pr)AuO_5$  und der hier untersuchten Verbindung  $Ba_9Au_2O_{12}$  beobachtet. In  $Li_3AuO_3$  [3] finden sich isolierte Baugruppen und in  $KAuO_2$ ,  $RbAuO_2$  und  $Li_5AuO_4$  eindimensionale Ketten kantenverknüpfter Quadrate. Ein früherer Übersichtsbeitrag [13] beschreibt Oxometallate mit planaren Baugruppen.

Die Synthese weiterer Oxoaurate ist in Arbeit.

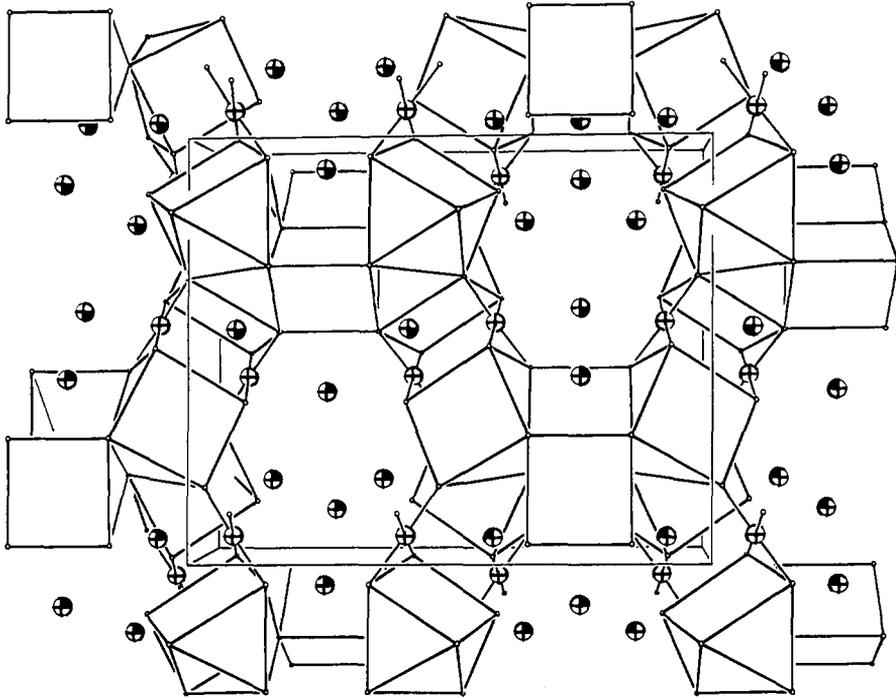


Abb. 3. Verknüpfung der Koordinationspolyeder von Ba(1), Ba(2) und  $\text{Au}^{3+}$  in  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$ ; grosse Kugel mit Kreuz,  $\text{Au}^{3+}$ ; grosse Kugeln mit Segment, Ba(3)–Ba(6); kleine Kugeln,  $\text{O}^{2-}$ .

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [14, 15] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-Technische Zusammenarbeit m.b.H., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55976, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Literatur

- 1 R. Hoppe und K.-H. Arend, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 314 (1962) 4.
- 2 H.-D. Wasel-Nielen und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 359 (1968) 36.
- 3 H.-D. Wasel-Nielen und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 375 (1970) 43.
- 4 G. Wagner und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 537 (1986) 115.
- 5 G. Wagner und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 549 (1987) 26.
- 6 G. Wagner und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 550 (1987) 91.

- 7 F. Abbattista, M. Vallino und D. Mazza, *J. Less-Common Met.*, 110 (1985) 391.
- 8 C. Weigel und K.-J. Range, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 9 W. Biltz und F. Weibke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 236 (1938) 12.
- 10 G.-M. Sheldrick, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, 1986.
- 11 G.-M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Version 1.1.1976, Cambridge, 1976.
- 12 *Programm zur empirischen (Psi-scan) Absorptionskorrektur*, Firma Stoe & Cie, Darmstadt, 1987.
- 13 Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 704.
- 14 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965, Oak Ridge National Laboratory, TN.
- 15 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Kiel, 1982.