

## Zur Synthese und Kristallstruktur von Alkalimetall–Gold–Chalkogeniden AAuX mit A=Na, K, Rb oder Cs und X=S, Se oder Te

W. Bronger und H. U. Kathage

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, W-5100 Aachen (FRG)*

(Eingegangen am 1. November 1991)

### Abstract

The alkali metal gold(I) chalcogenides RbAuS, CsAuS, RbAuSe, CsAuSe, NaAuTe, KAuTe, RbAuTe and CsAuTe have been synthesized by fusion reactions of the elements in an ampoule at 600 °C. NaAuTe and KAuTe crystallize with a layered structure which can be derived from the AlB<sub>2</sub>-type (space group  $P6_3/mmc$ ;  $Z=2$ ). The gold and tellurium atoms form planar layers of hexagons  $\frac{2}{3}[\text{AuTe}^-]$ , each kind of atom coordinated with three of the other kind. The atomic arrangements in RbAuTe and CsAuTe exhibit a new structure type (space group  $Pmma$ ;  $Z=2$ ) containing zigzag chains  $\frac{1}{2}[\text{AuTe}^-]$ , in which the gold atoms are linearly coordinated by the tellurium atoms. Short gold–gold distances, of 2.968(1) Å in the rubidium and 3.106(1) Å in the caesium compound indicate possible interactions between the gold atoms with their d<sup>10</sup> configuration. The sulphides and selenides RbAuS, CsAuS, RbAuSe and CsAuSe (space group  $Cmcm$ ;  $Z=4$ ) also contain zigzag chains  $\frac{1}{2}[\text{AuX}^-]$  (X=S or Se). The gold–gold distances, between 3.298(1) Å in RbAuS and 3.431(1) Å in CsAuSe, are considerably longer than those in the corresponding tellurides.

### Zusammenfassung

Die Darstellung der Alkalimetall–Gold(I)–Chalkogenide RbAuS, CsAuS, RbAuSe, CsAuSe, NaAuTe, KAuTe, RbAuTe und CsAuTe gelang durch Schmelzreaktionen bei 600 °C aus den Elementen in einem abgeschlossenen System. NaAuTe und KAuTe kristallisieren in einer aus dem AlB<sub>2</sub>-Typ abzuleitenden Schichtenstruktur (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ;  $Z=2$ ). Gold- und Telluratome bilden planare Sechsecknetze,  $\frac{2}{3}[\text{AuTe}^-]$ , mit der gegenseitigen Koordinationszahl drei. RbAuTe und CsAuTe gehören einem neuen Strukturtyp an (Raumgruppe  $Pmma$ ;  $Z=2$ ), in dem die Gold- und Telluratome Zickzackketten,  $\frac{1}{2}[\text{AuTe}^-]$ , mit einer linearen Koordination der Goldatome ausbilden. Relativ kurze Gold–Gold-Abstände von 2,968(1) Å in der Rubidium- und 3,106(1) Å in der Cäsiumverbindung deuten auf Wechselwirkungen zwischen den d<sup>10</sup>-konfigurierten Goldatomen hin. Die Kristallstrukturen der Sulfide und Selenide RbAuS, CsAuS, RbAuSe und CsAuSe (Raumgruppe  $Cmcm$ ;  $Z=4$ ) enthalten ebenfalls  $\frac{1}{2}[\text{AuX}^-]$ -Zickzackketten (X=S oder Se). Die Gold–Gold-Abstände, zwischen 3,298(1) Å im RbAuS und 3,431(1) Å im CsAuSe, sind deutlich länger als in den entsprechenden Telluriden.

## 1. Einleitung

Vor einiger Zeit wurde aus unserem Institut über Darstellung und Kristallstruktur der ternären Goldchalkogenide  $\text{KAuS}$ ,  $\text{KAuSe}$  und  $\text{KAuTe}$  berichtet [1, 2]. Inzwischen haben wir diese Arbeiten fortgeführt und entsprechende Natrium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen synthetisieren und ihre Kristallstrukturen bestimmen können. Hierüber soll jetzt in einem erweiterten Zusammenhang berichtet werden [3].

## 2. Synthesen

Die Darstellung gelingt aus den Elementen. Die Alkalimetalle wurden von der Firma Ventron bezogen (angegebene Reinheitsgrade 99,95–99,98%). Für das eingesetzte Gold wurde von der gleichen Firma ein Reinheitsgrad von 99,99%, für Schwefel 99,999%, für Selen 99,7% und für Tellur von 99,999% angegeben.

Um eine heftige Reaktion zu vermeiden, wurde das jeweilige Alkalimetall zunächst unter Argon in ein Korundschißchen eingewogen und dieses mit einem Platindraht in einem Korundfingertiegel so eingehängt, daß die Tiegelwand das Schißchen verschließt. Zuvor war ein Gemenge der pulverförmigen Edukte Gold und Chalkogen im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis im Tiegel vorgegeben worden, der dann mit einem Korunddeckel verschlossen in einer Duranglasampulle an eine Vakuum-Schutzgas-Apparatur angeschlossen wurde. Wiederum unter Argon wurde dann die Glasampulle in schräger Stellung mit einem Heißluftgebläse erhitzt, so daß das Alkalimetall schmolz, an der Tiegelwand herabließ und langsam mit den Reaktionspartnern in Kontakt trat. Anschließend wurde die Ampulle unter Argon bei Normaldruck abgeschmolzen. Nach langsamem Aufheizen in einem Röhrenofen auf 600 °C verblieb die Schmelze vier Tage bei dieser Temperatur. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Reaktionsprodukte waren so hart, daß sie nur durch Herausbohren aus dem Tiegel gewonnen werden konnten. Um für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle zu züchten, wurden die Produkte vier Tage bei 500 °C und anschließend vier Wochen bei 330 °C getempert.

$\text{NaAuTe}$  und  $\text{KAuTe}$  zeigen metallischen Glanz, plättchenförmige Individuen des  $\text{KAuTe}$  erscheinen im Durchlicht tiefdunkelblau.  $\text{RbAuTe}$  und  $\text{CsAuTe}$  fallen als nadelförmige rubinrote transparente Kristalle an. Die erhaltenen Sulfide  $\text{RbAuS}$  und  $\text{CsAuS}$  sind farblos, die Selenide  $\text{RbAuSe}$  und  $\text{CsAuSe}$  hellgelb. Alle Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Zur vollständigen Strukturaufklärung konnten von allen Verbindungen mit Ausnahme des  $\text{CsAuS}$  und  $\text{RbAuSe}$  Einkristalle isoliert werden. Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius (CAD 4), die Absorptionskorrektur nach dem " $\psi$ -scan"-Verfahren.

### 3. Kristallstrukturen

#### 3.1. Telluride

NaAuTe und KAuTe besitzen dieselben Atomanordnungen wie KCuTe [4] und KAgTe [5]. Die Metrik der Elementarzellen wurde aus Guinier-Pulverdiagrammen bestimmt, die vollständig und widerspruchsfrei indiziert werden konnten. Für RbAuTe und CsAuTe wurde ein neuer, bisher unbekannter Strukturtyp gefunden [6]. Auch hier wurden entsprechend die Gitterkonstanten aus Guinierdiagrammen bestimmt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für alle vier Telluride zusammengefaßt, gleichzeitig mit aufgeführt sind die sich aus den vollständigen Strukturbestimmungen ergebenden Raumgruppen und die Zahl der Formeleinheiten  $Z$  pro Elementarzelle.

Die Lage- und Temperaturparameter der Atome wurden über röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen ermittelt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt, dabei sind die Daten für KAuTe unserer früheren Mitteilung entnommen [2].

Die gefundenen hexagonalen Kristallstrukturen von NaAuTe und KAuTe lassen sich als Ordnungsvariante des  $AlB_2$ -Typs mit einer Verdoppelung der  $c$ -Achse beschreiben (vergleiche Abb. 1). Dabei führt die wechselseitig trigonal planare Koordination der Gold- und Telluratome zu Sechsecknetzen, deren Anordnung der des hexagonalen Bornitrids entspricht. Die Gold–Gold-Abstände sind mit 4,567(1) Å im NaAuTe und 4,646(1) Å im KAuTe weit außerhalb des Bereichs, für den man bindende Wechselwirkungen vermutet.

Die rhombische Struktur der Telluride RbAuTe und CsAuTe ist durch eine lineare Tellurkoordination der Goldatome charakterisiert. Es werden zickzackförmige Gold–Tellur-Ketten ausgebildet, die in Richtung der  $a$ -Achse verlaufen (vergleiche Abb. 2). Die Nadelachse der Kristalle fällt mit dieser Richtung zusammen. Die gesamte Struktur läßt sich als eine geschichtete Anordnung von Zickzackketten beschreiben. Die Rubidium- bzw. Cäsiumatome

TABELLE 1

AAuX-Strukturen<sup>a</sup>: Gitterkonstanten, Raumgruppen und Anzahl der Formeleinheiten  $Z$

Verbindung	Raumgruppe	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$Z$
NaAuTe	$P6_3/mmc$	4,567(1)		8,483(3)	2
KAuTe	$P6_3/mmc$	4,646(1)		9,744(3)	2
RbAuTe	$Pmma$	5,936(2)	5,078(2)	7,205(2)	2
CsAuTe	$Pmma$	6,211(1)	5,327(1)	7,172(1)	2
KAuS	$Cmcm$	6,304(3)	7,850(4)	6,520(3)	4
RbAuS	$Cmcm$	6,639(5)	8,119(3)	6,596(4)	4
CsAuS	$Cmcm$	6,980(2)	8,463(2)	6,678(2)	4
KAuSe	$Cmcm$	6,494(2)	8,107(3)	6,672(1)	4
RbAuSe	$Cmcm$	6,793(2)	8,345(2)	6,742(5)	4
CsAuSe	$Cmcm$	7,165(6)	8,625(5)	6,862(2)	4

<sup>a</sup>Zum Vergleich sind auch die Daten der Verbindungen KAuS, KAuSe [1] und KAuTe [2] aufgeführt.

TABELLE 2

AAuX-Strukturen: Lageparameter, anisotrope Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ),  $R$ -Wert, Anzahl  $N$  der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $F_{\text{obs}}^2 \geq 3\sigma F_{\text{obs}}^2$ , Abmessungen  $A$  der Kristalle (nm), verwendete Röntgenstrahlung und  $\theta$ -Meßbereich

$R$	$N$	Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
<i>NcAuTe</i>											
0,030	81	$A = 0,125 \times 0,10 \times 0,05$	Mo $K\alpha$	$1^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$							
		Na 2a	0	0	0	340(60)	340(60)	110(60)	340(60)	0	0
		Au 2c	1/3	2/3	1/4	243(5)	243(5)	270(8)	243(5)	0	0
		Te 2d	1/3	2/3	3/4	161(7)	161(7)	130(10)	161(7)	0	0
<i>KAuTe</i>											
0,026	118	$A = 0,10 \times 0,075 \times 0,075$	Ag $K\alpha$	$1^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$							
		K 2a	0	0	0	220(20)	220(20)	120(20)	220(20)	0	0
		Au 2c	1/3	2/3	1/4	160(3)	160(3)	128(4)	160(3)	0	0
		Te 2d	1/3	2/3	3/4	94(5)	94(5)	165(6)	94(5)	0	0
<i>RbAuTe</i>											
0,031	286	$A = 0,10 \times 0,10 \times 0,06$	Ag $K\alpha$	$1^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$							
		Rb 2f	1/4	1/2	0,7073(4)	300(10)	170(10)	340(10)	0	0	0
		Au 2a	0	0	0	157(3)	194(4)	184(3)	0	-23(5)	0
		Te 2e	1/4	0	0,2965(3)	184(7)	198(8)	150(7)	0	0	0
<i>CsAuTe</i>											
0,035	193	$A = 0,08 \times 0,05 \times 0,04$	Mo $K\alpha$	$1^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$							
		Cs 2f	1/4	1/2	0,7107(4)	330(10)	240(10)	340(10)	0	0	0
		Au 2a	0	0	0	236(4)	239(5)	221(4)	0	-39(8)	0
		Te 2e	1/4	0	0,2907(4)	250(10)	280(10)	260(10)	0	0	0
<i>RbAuS</i>											
0,031	246	$A = 0,025 \times 0,05 \times 0,15$	Ag $K\alpha$	$1^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$							
		Rb 4c	0	0,3753(3)	1/4	230(10)	200(10)	310(10)	0	0	0
		Au 4a	0	0	0	170(3)	174(3)	196(3)	0	0	-30(10)
		S 4c	0	0,800(1)	1/4	290(30)	190(20)	220(30)	0	0	0
<i>CsAuSe</i>											
0,029	152	$A = 0,18 \times 0,10 \times 0,05$	Mo $K\alpha$	$1^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$							
		Cs 4c	0	0,3721(3)	1/4	440(20)	370(20)	360(20)	0	0	0
		Au 4a	0	0	0	251(6)	326(5)	330(10)	0	0	-40(20)
		Se 4c	0	0,8036(5)	1/4	470(30)	420(20)	330(20)	0	0	0

TABELLE 3

AAuX-Strukturen: Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Winkel (Grad)

<i>NaAuTe</i>			<i>KAuTe</i>		
Innerhalb der Gold-Tellur-Schichten					
Au-Te	2,637(1)	(3×)	Au-Te	2,682(1)	(3×)
Au-Au	4,567(1)	(6×)	Au-Au	4,646(1)	(6×)
Te-Te	4,567(1)	(6×)	Te-Te	4,646(1)	(6×)
Te-Au-Te	120		Te-Au-Te	120	
Zwischen den Schichten					
Au-Te	4,242(2)	(2×)	Au-Te	4,872(2)	(2×)
Na-Te-Na	77,62(2)		K-Te-K	84,48(3)	
Koordination der Alkalimetallatome					
Na-Au	3,384(1)	(6×)	K-Au	3,623(1)	(6×)
Na-Te	3,384(1)	(6×)	K-Te	3,623(1)	(6×)
Na-Na	4,567(1)	(6×)	K-K	4,646(1)	(6×)
Na-Na	4,242(1)	(2×)	K-K	4,872(2)	(2×)
<i>RbAuTe</i>			<i>CsAuTe</i>		
Innerhalb der Gold-Tellur-Zickzackketten					
Au-Au	2,968(1)	(2×)	Au-Au	3,106(1)	(2×)
Au-Te	2,601(2)	(2×)	Au-Te	2,600(2)	(2×)
Au-Te-Au	69,57(6)		Au-Te-Au	73,35(8)	
Te-Au-Te	180		Te-Au-Te	180	
Zwischen Zickzackketten einer Schicht					
Te-Te	4,172(3)	(2×)	Te-Te	4,319(4)	(2×)
Zwischen Schichten bestehend aus Zickzackketten					
Te-Te	5,078(2)	(2×)	Te-Te	5,327(1)	(2×)
Koordination der Alkalimetallatome					
Rb-Te	3,900(3)	(2×)	Cs-Te	4,021(3)	(2×)
Rb-Te	3,906(1)	(4×)	Cs-Te	4,091(1)	(4×)
Rb-Te	4,947(4)	(2×)	Cs-Te	4,939(4)	(2×)
Rb-Au	3,619(2)	(4×)	Cs-Au	3,716(2)	(4×)
<i>RbAuS</i>			<i>CsAuSe</i>		
Innerhalb der Gold-Chalkogen-Zickzackketten					
Au-S	2,311(6)	(2×)	Au-Se	2,411(3)	(2×)
Au-Au	3,298(1)	(2×)	Au-Au	3,431(1)	(2×)
Au-S-Au	90,7(7)		Au-Se-Au	90,7(2)	
S-Au-S	180		Se-Au-Se	180	
Zwischen Zickzackketten					
Au-S	4,433(5)	(4×)	Au-Se	4,758(3)	(4×)
Koordination der Alkalimetallatome					
Rb-Au	3,462(2)	(2×)	Cs-Au	3,639(3)	(2×)
Rb-S	3,375(2)	(2×)	Cs-Se	3,631(3)	(2×)
Rb-S	3,447(9)	(1×)	Cs-Se	3,722(6)	(1×)
Rb-S	3,585(3)	(2×)	Cs-Se	3,751(2)	(2×)
Rb-S	4,669(9)	(1×)	Cs-Se	4,903(6)	(1×)

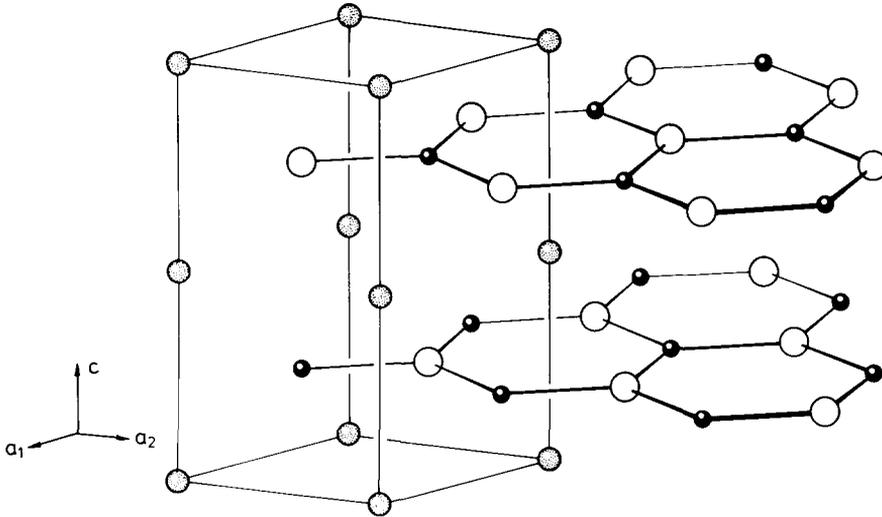


Abb. 1. NaAuTe und KAuTe, Atomanordnung. Die dunklen Kugeln markieren die Positionen der Goldatome, die hellen die der Chalkogenatome und die gepunkteten die der Alkalimetallatome. Diese Symbole gelten auch für die folgenden Abbildungen.

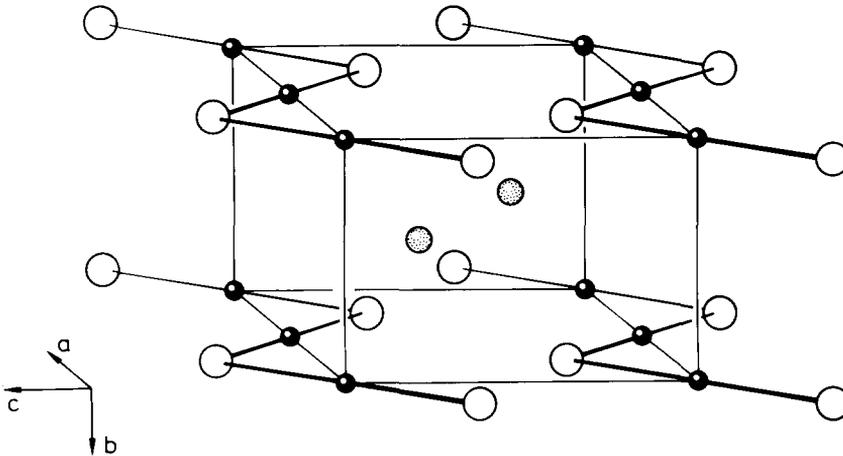


Abb. 2. RbAuTe und CsAuTe, Atomanordnung. Die Symbole entsprechen denen in Abb. 1.

werden von sechs Telluratomen koordiniert, die ein verzerrtes trigonales Prisma bilden, dessen eine Rechteckseite durch das Alkalimetall zentriert wird. Dabei sind die Abstände zu den sechs Liganden jeweils etwa gleich lang. Die Koordinationssphäre wird ergänzt durch vier nächste Goldliganden. Die Telluratome haben entsprechend sechs Alkalimetallatome als nächste Nachbarn, wobei hier die Koordinationssphäre durch zwei Goldatome vervollständigt wird (vergleiche Abb. 2). Die Gold–Gold-Abstände in den Zickzackketten betragen  $2,968(1) \text{ \AA}$  im RbAuTe und  $3,106(1) \text{ \AA}$  im CsAuTe und

sind somit nur wenig größer als im elementaren Gold (2,844 Å). Die unterschiedlichen Gold–Gold-Abstände sind dadurch bedingt, daß der Winkel Gold–Tellur–Gold in der Rubidiumverbindung mit  $69,57(6)^\circ$  deutlich kleiner ist als in der Cäsiumverbindung mit  $73,35(8)^\circ$ .

Die anionische Gold–Tellur-Teilstruktur entspricht der des isoelektronischen Gold(I)iodids – das Zintl-Prinzip übernimmt die Patenschaft.

### 3.2. Sulfide und Selenide

RbAuS, CsAuS, RbAuSe und CsAuSe sind zu den bekannten Verbindungen KAuS und KAuSe [1] isotyp. Die Gitterkonstanten wurden aus Guinierdiagrammen ermittelt (vergleiche Tabelle 1). Die Lage- und Temperaturparameter der Atome von RbAuS und CsAuSe wurden über röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen ermittelt. Diese Ergebnisse sind mit denen der Tellurverbindungen in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Von CsAuS und RbAuSe konnten keine geeigneten Einkristalle isoliert werden. Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren ergaben jedoch, daß sie dem gleichen Strukturtyp angehören. Bestimmend für diese rhombische Struktur sind wiederum Gold–Chalkogen-Zickzackketten, die hier versetzt entsprechend der C-Zentrierung angeordnet sind (vergleiche Abb. 3). Die Alkalimetallatome sind quadratisch pyramidal von Chalkogenatomen umgeben. Der Kristallstruktur entspricht der deutlich erkennbare faserige Habitus. In Abhängigkeit von der Größe der Alkali- und Chalkogenatome beobachtet man eine Zunahme der Gold–Gold-Abstände innerhalb der Zickzackketten. Den kürzesten Abstand findet man im KAuS mit  $3,260(1)$  Å, den längsten im CsAuSe mit  $3,431(1)$  Å. Die kontinuierliche Zunahme dieser Abstände spricht hier für eine untergeordnete Bedeutung möglicher Gold–Gold-Wechselwirkungen.

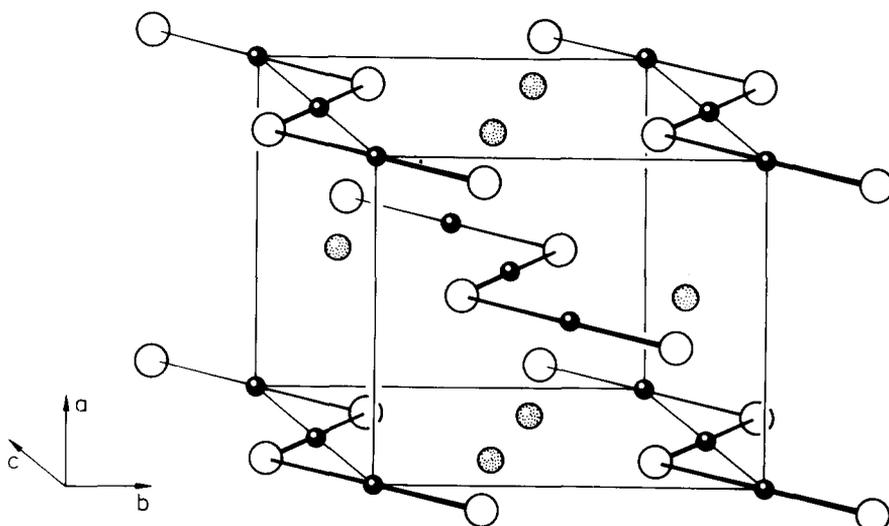


Abb. 3. RbAuS, CsAuS, RbAuSe und CsAuSe, Atomanordnung. Die Symbole entsprechen denen in Abb. 1.

#### 4. Abschließende Bemerkungen

Die beobachteten Gold–Gold-Abstände in den beschriebenen ternären Goldchalkogeniden lassen zumindest in den Atomanordnungen des RbAuTe und des CsAuTe, für die die kürzesten Abstandswerte gemessen wurden, bindende Wechselwirkungen vermuten. Um diesem Phänomen nachzugehen, wurden Messungen des  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-effektes durchgeführt, über die wir in einer späteren Mitteilung berichten werden.

Der in der Reihe der Telluride zwischen KAuTe und RbAuTe beobachtete Strukturwechsel ist mit einer Erniedrigung der Koordinationszahl der Goldatome von drei nach zwei verbunden und ergibt eine Volumenzunahme von der Kalium- zur Rubidiumverbindung, die größer ist als es die Rauminkremente erwarten lassen. Dies läßt Hochdruckexperimente interessant erscheinen, mit denen unter anderem versucht werden soll, eine dem KAuTe isotype Hochdruckmodifikation des RbAuTe zu erhalten und den Übergang näher zu studieren. Entsprechende Experimente sind geplant.

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1 K. O. Klepp und W. Bronger, *J. Less-Common Met.*, 128 (1987) 65.
- 2 W. Bronger und H. U. Kathage, *J. Less-Common Met.*, 160 (1990) 181.
- 3 W. Bronger, Alkalimetall–Gold(I)–Chalkogenide und Alkalimetall–Palladium(0)–Hydride, in B. Krebs (Hrsg.), *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, p. 432.
- 4 G. Savelsberg und H. Schäfer, *Z. Naturforsch., Teil B*, 33 (1978) 370.
- 5 K. O. Klepp, *8th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Wien, 1985*, Extended abstracts, 1985, P1 A11.
- 6 CsAuTe wurde parallel zu unseren Arbeiten auch von K. O. Klepp dargestellt, persönliche Mitteilung.