

## Zur Kenntnis von $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$

J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum

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

(Eingegangen am 17. Januar 1992)

### Abstract

The hitherto unknown compound  $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$  was prepared by the reaction of an Sr/Au alloy with  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  in closed silver tubes. The crystal structure was determined by means of an X-ray single-crystal investigation.  $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$  forms orthorhombic crystals: space group  $D_2^7-F222$ ;  $a = 11.7449 \text{ \AA}$ ;  $b = 11.7407 \text{ \AA}$ ;  $c = 6.5155 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ . The  $\text{O}^{2-}$  ions are coordinated in a quadratic planar arrangement around  $\text{Au}^{3+}$  and as a distorted cube around  $\text{Sr}^{2+}$ . The crystal structure is described and the crystal chemistry is discussed in comparison with that of other oxo-aurates.

### Zusammenfassung

Die bisher unbekannt Verbindung  $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$  wurde durch Reaktion von Sr/Au-Legierungen mit  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  in geschlossenen Silberrohren dargestellt. Die Kristallstruktur wurde röntgenographisch an Einkristallen aufgeklärt.  $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$  kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe  $D_2^7-F222$  mit  $a = 11,7449 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,7407 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,5155 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ .  $\text{Au}^{3+}$  ist quadratisch planar,  $\text{Sr}^{2+}$  deformiert würfelförmig von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert. Die Kristallstruktur wird beschrieben und die Kristallchemie mit der anderer Oxoaurate diskutiert.

### 1. Einleitung

Die Kristallchemie der Oxoaurate(III) wurde bisher nur an wenigen Beispielen studiert. Aus der Reihe der Alkalimetalle sind  $\text{Li}_3\text{AuO}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{AuO}_4$ ,  $\text{KAuO}_2$  und  $\text{RbAuO}_2$  [1] bekannt. Kürzlich erschien eine Untersuchungen an  $(\text{Nd}, \text{Pr})\text{AuO}_5$  [2] sowie ein Beitrag über das erste Erdalkalimetall-Oxoaurat(III)  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$  [3]. Alle aufgeführten Stoffe zeigen  $\text{Au}^{3+}$  in quadratischer Koordination von Sauerstoff, sie unterscheiden sich jedoch in der Verknüpfung dieser Polygone. In  $\text{KAuO}_2$ ,  $\text{RbAuO}_2$  und  $\text{Li}_5\text{AuO}_4$  liegen eindimensionale Ketten kantenverknüpfter  $\text{AuO}_4$ -Quadrate vor. In  $\text{Li}_3\text{AuO}_3$  treten isolierte über Kanten verknüpfte Doppelquadrate auf.  $(\text{Nd}, \text{Pr})\text{AuO}_5$  und  $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$  sind bisher die einzigen Verbindungen mit isolierten  $\text{AuO}_4$ -Quadraten. Es besteht ein Interesse, die Chemie der Oxoaurate(III) zu erweitern, mit dem Ziel eine den Oxocupraten analoge Systematik zu erstellen.

## 2. Darstellung von $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$ mit röntgenographischer Untersuchung an Einkristallen

Aufgrund der extrem leichten Zersetzlichkeit von Goldoxiden, ist es zweckmäßig bei der Synthese von Erdalkalimetall-Oxoauraten direkt vom metallischem Gold oder dessen Legierungen auszugehen.

Entsprechend den Untersuchungen intermetallischer Phasen von Gold mit Strontium [4] wurde eine Phase  $\text{Sr}:\text{Au} = 1,2:1$  durch Zusammenschmelzen von Sr und Au im Porzellantiegel unter Argon-Schutzgas hergestellt. Das

TABELLE 1

Kristallographische Daten\* und Meßbedingungen für  $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$

Gitterkonstanten ( $\text{Å}$ )	$a = 11,7449(26)$ $b = 11,7407(24)$ $c = 6,5155(19)$
Volumen ( $\text{Å}^3$ )	898,44
Auslöschungsbedingungen	$hkl: h+k, h+l, k+l=2n$ $OkI: k, l=2n$ $hOl: h, l=2n$ $h00: h=2n$ $Ok0: k=2n$ $00l: l=2n$
Raumgruppe	$D_{2h}^2-F222$
Diffraktometer	4-Kreis, Philips PW 1100 modifiziert durch Stoe
Strahlung/Monochromator	Mo $K\alpha$ , Feinfokus/Graphit
$2\theta$ -Bereich	$5^\circ < 2\theta < 70^\circ$
Schrittweite (Grad $2\theta$ )	0,04
Meßmodus	$\Omega/2\theta$
Korrekturen	Polarisations- u. Lorentzfaktor, empirische Absorption (EMPIR [7])
Anzahl der Reflexe	378 ( $F_0 > 3\sigma(F_0)$ )
Gütefaktor	$R = 0,069$

\*Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 2

Atomparameter\* für  $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$ : in der Raumgruppe  $D_{2h}^2-F222$  sind folgende Punktlagen besetzt

	Lage	$x$	$y$	$z$	$B$ ( $\text{Å}^2$ )
Au1	(4a)	0,0	0,0	0,0	1,07(9)
Au2	(4b)	0,0	0,0	0,5	0,01(14)
Sr1	(4c)	0,25	0,25	0,25	0,89(10)
Sr2	(8i)	0,25	0,5268(4)	0,25	0,75(7)
Sr3	(8j)	0,0273(4)	0,25	0,25	0,73(7)
O1	(16k)	0,127(5)	0,124(6)	0,037(9)	1,71(95)
O2	(16k)	0,118(3)	0,877(3)	0,501(7)	0,01(39)

\*Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 3

Interatomare Abstände<sup>a</sup> (Å) für Sr<sub>5</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Au1–O2	2,002(35) (4×)
Au2–O1	2,098(65) (4×)
Sr1–O1	2,490(63) (4×)
Sr1–O2	2,694(39) (4×)
Sr2–O2	2,521(40) (2×); 2,851(39) (2×)
Sr2–O1	2,624(61) (2×); 2,674(64) (2×)
Sr3–O2	2,456(40) (2×); 2,787(39) (2×)
Sr3–O1	2,656(63) (2×); 2,720(63) (2×)

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

erstarrte, luftbeständige Präparat wurde fein zerrieben und mit Sr(OH)<sub>2</sub> innig vermennt. Die Reaktion erfolgt im geschlossenen Silberrohr. Während einer Reaktionszeit von fünf Tagen bei 650 °C kristallisierten aus einem inhomogenen Reaktionsprodukt hellgelbe, stäbchenförmige Kristalle, die mechanisch abgetrennt wurden. Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) wurden die Einkristalle analytisch untersucht. Das ermittelte Verhältnis Sr: Au beträgt 2,5:1. Ausgesuchte Kristalle von Sr<sub>5</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>8</sub> wurden mit Film- und Vierkreisdiffraktometermethoden untersucht. In Tabelle 1 sind die Meßbedingungen und kristallographischen Daten aufgeführt. Mit dem Programm SHELXS-86 [5] wurden die Metallatomlagen, mit Differenzfouriersynthesen die Positionen der O<sup>2-</sup>-Ionen bestimmt. Die Verfeinerung der Atomparameter erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [6]. Die abschließenden Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Mit diesen Werten berechnen sich die in Tabelle 3 aufgeführten wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände.

### 3. Beschreibung der Kristallstruktur von Sr<sub>5</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Die Röntgenstrukturanalyse von Sr<sub>5</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zeigt, daß dieses Oxoaurat(III) nicht mit Ba<sub>9</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>12</sub> isotyp ist. Es repräsentiert einen neuen Strukturtyp der ebenfalls Au<sup>3+</sup> (Elektronenkonfiguration 5d<sup>8</sup>) in quadratischer Umgebung von O<sup>2-</sup>-Ionen aufweist. Au<sup>3+</sup> besetzt zwei Punktlagen, die mit 2,00 Å und 2,10 Å praktisch gleich lange Abstände zu jeweils nur einer O<sup>2-</sup>-Punktlage aufweisen. In Abb. 1(a) wurden diese nicht planaren AuO<sub>4</sub>-Quadrate als weiße Flächen dargestellt. Sie treten zueinander isoliert auf und sind entlang der z-Achse, im Gegensatz zu den CuO<sub>4</sub>-Quadraten in Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [8] bzw. den PdO<sub>4</sub>-Quadraten in Bi<sub>2</sub>PdO<sub>4</sub> [9], zentral übereinander gestapelt. Die Ursache für diese weniger dichte Packung von AuO<sub>4</sub>-Polyedern ist in der Verknüpfung mit den Sr/O-Polyedern zu erkennen.

Sr<sup>2+</sup>, welches drei kristallographisch unterschiedliche Lagen besetzt, ist verzerrt würfelförmig von acht O<sup>2-</sup>-Ionen koordiniert. Die SrO<sub>8</sub>-Polyeder sind in Abb. 1 in offener Form dargestellt. (Sr<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)<sup>6-</sup> bildet ein dreidimensionales

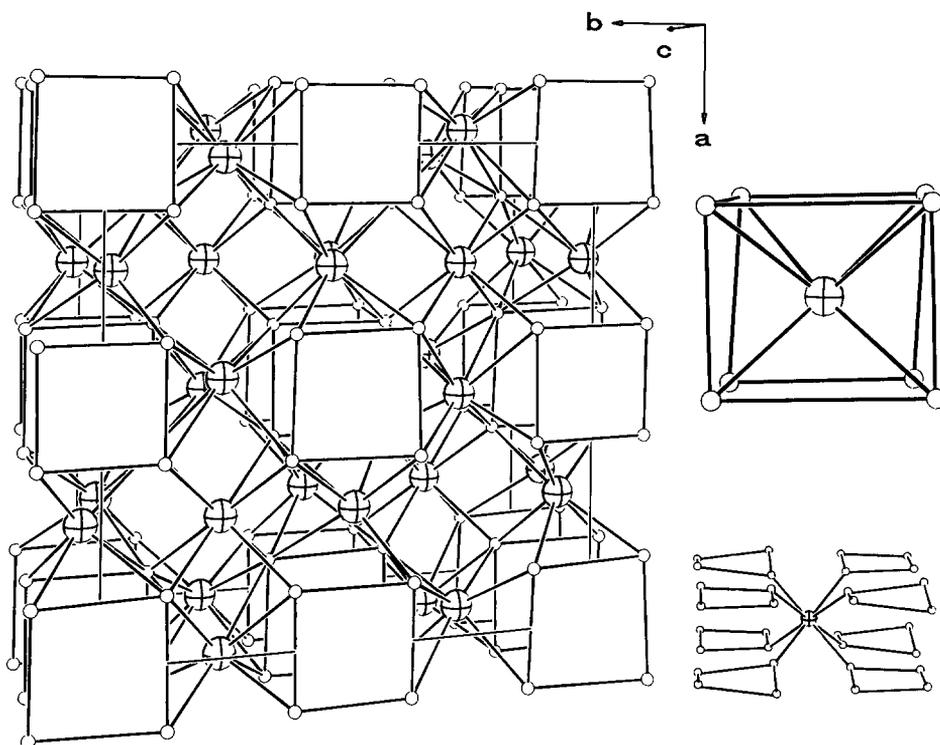


Abb. 1. (a) Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung in  $\text{Ba}_5\text{Au}_2\text{O}_8$ : weiße quadratische Flächen, Polygone um Au(1) und Au(2); große Kugel mit Kreuz, Sr(1)–Sr(3); kleine offene Kugel,  $\text{O}^{2-}$ ; (b)  $\text{SrO}_8$ -Einzelpolyeder; (c) Anordnung von acht  $\text{AuO}_4$ -Polyedern an einem  $\text{SrO}_8$ -Polyeder mit Torsion der  $\text{AuO}_4$ -Ebenen.

Gerüst welches aus eindimensionalen Strängen flächenverknüpfter  $\text{SrO}_8$ -Würfel um die Lagen Sr(2) und Sr(3) aufgebaut werden kann. Je vier dieser  $\frac{1}{\infty}[\text{SrO}_2]$ -Polyederketten verknüpfen über Kanten zu einer Tunnelstruktur. Ein Tunnel wird mit Sr(1), die anderen mit Au(1) und Au(2) besetzt. Somit zeigt das Polyeder um Sr(1) zu sich selbst keine Verknüpfung, der Kontakt zu  $\text{Sr(2)O}_8$  und  $\text{Sr(3)O}_8$  erfolgt ausschließlich über Würfelkanten. Die Besetzung der Tunnelstruktur längs [001] mit  $\text{Au}^{3+}$  jeweils auf der Höhe der Würfelflächen führt zu den erwähnten großen Abständen der  $\text{AuO}_4$ -Quadrate zueinander. In Abb. 1(b) ist ein  $\text{SrO}_8$ -Würfel getrennt gezeichnet, um die Verzerrung dieses Polyeders zu demonstrieren. Das Teilbild Abb. 1(c) zeigt die Verknüpfung von acht  $\text{AuO}_4$ -Polyedern mit den Ecken eines  $\text{SrO}_8$ -Würfels und die erhebliche Torsion der quadratischen  $\text{Au}^{3+}$ -Umgebung. Die Abweichungen von der Planarität sind so groß, daß bereits ein Übergang zu einer tetraedrischen Koordination angedeutet ist.

Die Kristallchemie der Oxoaurate(III) läßt an den wenigen Beispielen bereits erkennen, daß von den hier beschriebenen isolierten  $\text{AuO}_4$ -Quadraten über die Doppelquadrate in  $\text{Li}_3\text{AuO}_3$  zu den isolierten Ketten in  $\text{KAuO}_2$ ,  $\text{RbAuO}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{AuO}_4$  ebenso eine Zunahme an Vernetzung zu beobachten ist,

wie dies die weit umfangreichere Kristallchemie der Oxocuprate [10] zeigt.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifiziertem ORTEP-Programm [11, 12] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Zusammenarbeit mbH., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56126, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

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

## Literatur

- 1 H.-D. Wasel-Nielen und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 375 (1970) 43.
- 2 C. Weigel und K.-J. Range, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 3 J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, im Druck.
- 4 M. Feller-Kniepmeier und Th. Heumann, *Z. Metallk.*, 51 (1960) 404.
- 5 G. M. Sheldrick, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, 1986.
- 6 G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.1976*, Cambridge.
- 7 *Programm zur empirischen (Psi-scan) Absorptionskorrektur*, Firma Stoe u. Cie., Darmstadt, 1987.
- 8 R. Arpe und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 1.
- 9 R. Arpe und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch., Teil B*, 31 (1977) 1708.
- 10 Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 741.
- 11 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, TN).
- 12 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.