

Darstellung und Kristallstruktur des neuen Lanthanaurates $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ *

Martina Ralle und Martin Jansen**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard Domagk Str. 1, 5300 Bonn 1 (Deutschland)

(Eingegangen am 14. Mai 1993)

Abstract

Single crystals of $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ have been obtained by reacting $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ with $\text{La}(\text{OH})_3$ applying elevated oxygen pressures and hydrothermal conditions ($p(\text{O}_2) = 70$ MPa, $T = 873$ K). The title compound is tending strongly to mimetic twinning ($Pbcn$; $a = 1212.16(4)$, $b = 631.99(2)$, $c = 1210.67(4)$ (pm); $Z = 4$; 2024 unique reflections; $R = 0.027$). Approximately square planar AuO_4 units are stacked to form a columnar arrangement; they are connected to each other three-dimensionally by LaO_7 polyhedra. One of the oxygen atoms is connected exclusively to lanthanum atoms. There are structural relations to Bi_2CuO_4 .

Zusammenfassung

Einkristalle von $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ wurden durch Umsetzung von $\text{La}(\text{OH})_3$ mit $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ unter hohen Sauerstoffdrücken und hydrothermalen Bedingungen dargestellt ($p(\text{O}_2) = 70$ MPa, $T = 873$ K). Das neue Lanthanaurat(III) neigt bei pseudo-tetragonaler Metrik zu mimetischer Verzwilligung ($Pbcn$; $a = 1212,16(4)$, $b = 631,99(2)$, $c = 1210,67(4)$ pm; $Z = 4$; 2024 unabhängige Diffraktometerdaten; $R = 0,027$). Nahezu quadratisch-planare AuO_4 -Einheiten sind in einer kolumnarartigen Anordnung übereinander gestapelt. Ihre dreidimensionale Verknüpfung wird durch LaO_7 -Polyeder bewirkt. Ein Sauerstoffatom ist ausschliesslich durch Lanthan (tetraedrisch) koordiniert. Die Strukturverwandtschaft mit Bi_2CuO_4 wird diskutiert.

1. Einleitung

Während ternäre Oxide des Goldes mit Alkali- oder Erdalkalimetallen wie z.B. Li_3AuO_3 [1], Li_5AuO_4 [1], KAuO_2 [1], RbAuO_2 [1], $\text{Na}_6[\text{Au}_2\text{O}_6]$ [2], $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$ [3], $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$ [4] in Sauerstoff unter Normaldruck präparativ zugänglich sind, schlugen unsere bisherigen Versuche fehl, Au_2O_3 in Festkörperreaktion mit hochschmelzenden Oxiden wie La_2O_3 umzusetzen. Selbst Sauerstoffdrücke von 0,5 GPa reichten nicht aus, um die Zersetzung des bereits bei Raumtemperatur gegenüber dem Zerfall in die Elemente thermodynamisch instabilen Au_2O_3 bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur zu unterdrücken. Wir fanden, dass Alkalilaugen sehr wirksam die Reaktion zwischen äquimolaren Gemengen aus Au_2O_3 und La_2O_3 beschleunigen und überraschenderweise als Komponente mit der höchsten Basizität keine ternären bzw. multinären Phasen mit den Reaktanden bilden oder im nachweisbaren Umfang in das Produkt, z.B. LaAuO_3 [5], ein-

gebaut wurden. Auf dem gleichen Wege gelang uns die Darstellung eines weiteren neuen Lanthanaurates (III) $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$.

2. Experimentelles Bericht

2.1. Darstellung der Proben

Als Ausgangsstoffe zur Darstellung von $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ wurden $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ und reaktives $\text{La}(\text{OH})_3$ verwendet. $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Fällen von $\text{Au}(\text{OH})_3$ aus einer KAuCl_4 -Lösung mit Na_2CO_3 [6]. Hierzu wurde zunächst eine HAuCl_4 -Lösung durch Lösen von elementarem Gold (Heraeus 99,99%) in Königswasser und Abrauchen mit HCl bereitet. Dann wurde zu der Lösung eine äquimolare Menge KCl gegeben, bis zur Trockene eingengt und mit destilliertem Wasser aufgenommen. Das Hydroxid wurde im Exsikkator getrocknet, wobei es zu $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ dehydratisierte. Der Goldgehalt von $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ wurde über den Glühverlust (1072 K) zu 82,3% bestimmt (für $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ergibt sich ein berechneter Goldgehalt von 82,4% für $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ von 79,4%). Zur weiteren

*Herrn Professor H. Bock zum 65. Geburtstag gewidmet.

**Korrespondenzautor.

Prüfung der Reinheit wurde das röntgenamorph anfallende $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ im Autoklaven bei 573 K und 0,3 GPa Sauerstoffdruck über zwei Wochen entwässert und so in polykristallines Au_2O_3 überführt [7]. Das hiervon aufgenommene Pulverdiffraktogramm ist fremdlinienfrei.

$\text{La}(\text{OH})_3$ wurde durch Stehenlassen von aktivem La_2O_3 (aus La_2O_3 (Aldrich, 99,99%) über das Nitrat) in feuchter Atmosphäre dargestellt. Die Identität wurde mittels Pulverdiffraktometrie überprüft, der Gehalt an Lanthan in der hierbei entstandenen Verbindung wurde komplexometrisch mit Titriplex[®]III-Lösung (Merck, $0,1 \text{ mol l}^{-1}$) nach einer Vorschrift von Merck [8] bestimmt. Der so ermittelte Lanthangehalt betrug 72,3% (berechnet für $\text{La}(\text{OH})_3$: 73,1%).

120 mg ($\approx 0,5 \text{ mmol Au}$) $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ werden mit 189,9 mg $\text{La}(\text{OH})_3$ ($\approx 1 \text{ mmol La}$) innig verrieben und mit 0,5 ml wässriger KOH-Lösung (50%) als Mineralisator in eine Goldampulle ($\phi=0,9 \text{ cm}$, $L=3 \text{ cm}$) gefüllt. Die Ampulle wird gasdurchlässig mit einem

Golddeckelchen versehen und in einen Stahlautoklaven eingebracht. Zur Druckerzeugung werden in den Autoklaven 5 ml flüssigen Sauerstoffs einkondensiert ($V_{\text{eff.}}=0,021 \text{ l}$, $T=873 \text{ K}$, $p=70 \text{ MPa}$). Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wird der Autoklav innerhalb von 12 Std. auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene Produkt wird zur Entfernung anhaftender KOH-Lösung mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers gewaschen.

$\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ entsteht hierbei in Form bis zu 5 mm langer, gelber, transparenter, nadelförmiger Kristalle.

2.2. Datensammlung und Strukturbestimmung

Alle getesteten Kristalle (ca. 10) erwiesen sich als mimetisch verzwillingt. Aufklärung und Verfeinerung der Struktur erfolgte an Zwillingen, bei denen das Verhältnis der Domänen $\approx 0,5:0,5$ (Kristall (a)) und $\approx 0,99:0,01$ (Kristall (b)) betrug (vgl. Tabelle 1).

Von einem Kristall (Zwilling des Typs (a)) mit den Abmessungen $0,2 \times 0,2 \times 1,0 \text{ mm}^3$ wurden Weissenberg-

TABELLE 1. Experimentelle Daten und Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung für $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ (Standardabweichungen in Klammern)

Molmasse [g mol^{-1}]	1093,57	
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)	
Gitterkonstanten (pm)	$a = 1212,16(4)$	
(aus Pulverdaten bestimmt)	$b = 631,99(2)$	
	$c = 1210,67(4)$	
V (pm^3)	927,46(4)	
Z	4	
D_{calc} [g cm^{-3}]	7,832	
F (000)	1832	
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm^{-1})	495,51	
verwendete Wellenlänge (pm)	Mo $K\alpha = 71,069$	
Monochromator	Graphit	
	(a) ^a	(b) ^b
θ -Bereich für die Datensammlung (°)	$1 \leq \theta \leq 35$	$1 \leq \theta \leq 40$
h, k, l -Bereich der Datensammlung	$-19 \leq h \leq 19$	$-21 \leq h \leq 21$
	$0 \leq k \leq 10$	$-10 \leq k \leq 10$
	$-19 \leq l \leq 19$	$-21 \leq l \leq 21$
scan-Modus	ω/θ	ω/θ
scan-Breite	$0,60 + 0,30 \cdot \tan \theta$	$0,70 + 0,35 \cdot \tan \theta$
max. Messzeit pro Reflex (s)	90	60
Korrekturen	Lorentz/Polarisation,	Lorentz/Polarisation,
		Extinktion,
	num. Absorptionskorr.	num. Absorptionskorr.
Anzahl gemessener Reflexe	8849	16098
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2024	2463
Anzahl der Parameter	70	71
Zwillingsmatrix	001 0-10 100	001 0-10 100
Anteile beider Individuen	0,52719:0,47281	0,99437:0,00563
interner Gütefaktor (R_{int})	0,011	0,015
ungewichteter Gütefaktor (R_1)	0,027	0,031
gewichteter Gütefaktor (wR_2)	0,064	0,080
Wichtungsschema ($\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)_2 + B \cdot P$) ⁻¹	$A = 0,0371$, $B = 11,6139$	$A = 0,0347$, $B = 20,7791$
($P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$)		
maximale Restelektronendichte ($e \text{ pm}^{-3}$)	$2,26 \times 10^{-6}$	$4,16 \times 10^{-6}$

^aErgebnisse aus dem Datensatz des verzwilligten Kristalls.

^bErgebnisse aus dem Datensatz des nahezu unverzwilligten Kristalls.

aufnahmen der $hk0$, $hk1$, $hk2$ und $hk3$ -Schicht sowie Präzessionsaufnahmen der $0kl$, $1kl$ und $2kl$ -Schicht angefertigt. Aus den Aufnahmen wurde die Metrik (tetragonal: $a = 1210$ pm, $c = 632$ pm), und das Beugungssymbol ($P4_22_1$ -) bestimmt, die Raumgruppe wäre damit auf $P4_22_12$ festgelegt. Von einem weiteren Kristall des Typs (a) mit den Abmessungen $0,04 \times 0,04 \times 0,0186$ mm³ wurde am automatischen Vierkreisdiffraktometer ein Datensatz aufgenommen. Eine Strukturlösung gelang mit diesen Daten jedoch nicht.

Vom Rand der Goldampulle liessen sich plättchenförmige Kristalle von $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ isolieren, bei denen das Domänenverhältnis $\approx 0,99:0,01$ betrug (Kristall (b)). Von einem dieser Kristalle mit den Abmessungen $0,186 \times 0,2 \times 0,033$ mm³ wurden sowohl Filmaufnahmen als auch ein Datensatz am automatischen Vierkreisdiffraktometer aufgenommen. Aus den Weissenberg-aufnahmen der $h0l$ and $h1l$ -Schicht sowie Präzessionsaufnahmen der $hk0$, $hk1$, $0kl$, $1kl$ -Schicht liessen sich eindeutig die Metrik (orthorhombisch) und die Raumgruppe ($Pbcn$) bestimmen. Damit ist belegt, dass die zunächst gefundene tetragonale Symmetrie durch die Verzwilligung vorgetäuscht ist.

Für weitere Informationen bezüglich der Datensammlung und der Strukturbestimmung beider Kristalle siehe Tabelle 1.

Die Datenreduktion beider Datensätze erfolgte mit den Programmen SHELXS86 [9] und SHELX76 [10]. Die Schweratomlagen (Gold und Lanthan) wurden aus dem Datensatz vom Kristall (b) mit dem Programm SHELXS86 mittels Patterson Methoden bestimmt. Die Atomlagen für Sauerstoff wurden mit Hilfe einer Differenzfouriersynthese ermittelt. Die Verfeinerung des Strukturmodells erfolgte nach dem Least-Squares-Verfahren mit dem Programm SHELXL92 [11]. Es wurden die im Programm enthaltenen Streufaktoren verwendet. Nach Eingabe der vermuteten Zwillingsmatrix wurde das Strukturmodell auch anhand des Datensatzes von Kristall (a) verfeinert.

Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde von $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (STOE-Stadi P Diffraktometer mit ortsempfindlichem Detektor; $2\theta = 10$ – 120° , $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154,051$ pm)), wobei es aufgrund der pseudo-tetragonalen Metrik zahlreiche Koinzidenzen gibt. Die Gitterkonstanten wurden deshalb durch Profilanpassung nach Rietveld verfeinert. Dabei wurden die Atomkoordinaten aus der Einkristallstrukturanalyse vorgeben und festgehalten.

Experimentelle Daten sowie die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 aufgeführt, in Tabelle 2 sind berechnete und beobachtete d -Werte sowie beobachtete Intensitäten der Pulverdaten aufgeführt.

TABELLE 2. Pulverdaten von $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$; beobachtete, d_{obs} (Å), und berechnete, d_{calc} (Å), d -Werte, sowie Millersche Indizes (hkl) und beobachtete Intensitäten (I_{obs}/I_0)

d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}/I_0
6,060	6,061	2	0	0	54,2
	6,053	0	0	2	
4,284	4,283	2	0	2	6,2
4,113	4,112	1	1	2	4,8
3,2763	3,2772	3	1	1	100,0
	3,2748	1	1	3	
3,1603	3,1600	0	2	0	5,3
3,0577	3,0575	0	2	1	1,4
3,0286	3,0304	4	0	0	31,8
	3,0267	0	0	4	
2,9653	2,9672	3	1	2	49,3
	2,9661	2	1	3	
	2,9647	1	2	1	
2,9362	2,9365	1	0	4	6,6
2,8017	2,8020	2	2	0	30,1
	2,8012	0	2	2	
2,7088	2,7098	4	0	2	83,6
	2,7078	2	0	4	
2,6656	2,6655	4	1	1	4,3
2,5429	2,5428	2	2	2	27,2
2,4882	2,4890	2	1	4	7,4
	2,4880	0	2	3	
2,4378	2,4382	3	2	1	17,3
	2,4372	1	2	1	
2,3020	2,3021	3	2	2	1,8
	2,3016	2	2	3	
2,2631	2,2635	5	1	0	5,2
	2,2626	4	1	3	
2,2506	2,2506	5	0	2	4,0
2,2241	2,2250	5	1	1	1,8
2,1858	2,1858	0	2	4	1,5
2,1521	2,1524	4	2	1	2,5
2,1196	2,1201	5	1	2	14,6
	2,1186	3	2	2	
2,0760	2,0755	1	3	0	1,1
2,0558	2,0570	4	2	2	2,2
	2,0562	2	2	4	
2,0200	2,0203	6	0	0	2,9
	2,0178	0	0	6	
1,9737	1,9742	5	1	3	22,5
	1,9731	3	1	5	
1,9634	1,9635	2	3	1	2,5
	1,9633	1	3	2	
1,9228	1,9225	3	2	4	1,2
1,9154	1,9164	6	0	2	24,7
	1,9145	2	0	6	
1,8989	1,8996	5	2	1	14,2
	1,8983	1	2	5	

TABELLE 2. (Fortsetzung)

d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}/I_0
1,8684	1,8680	3	3	0	2,2
1,8460	1,8462	3	3	1	14,8
	1,8457	1	3	3	
1,8327	1,8323	2	1	6	1,5
1,8130	1,8127	5	1	4	2,8
1,8051	1,8052	3	0	6	1,3
1,7851	1,7849	3	3	2	3,4
1,7729	1,7728	4	2	4	12,6
1,7362	1,7370	6	1	3	12,6
	1,7363	5	2	3	
	1,7358	3	1	6	
	1,7356	3	2	5	
1,7123	1,7124	4	3	1	1,2
1,7015	1,7021	6	2	0	22,6
	1,7006	0	2	6	
1,6850	1,6856	6	2	1	3,7
	1,6842	1	2	6	
1,6801	1,6803	6	0	4	2,2
	1,6795	4	0	6	
1,6702	1,6701	7	1	0	5,0
1,6233	1,6232	4	1	6	2,6
	1,6231	4	2	5	

2.3. Thermische Analysen

Der thermische Abbau der Substanz wurde mittels simultaner DTA/TG (Netzsch STA 429) in einem Temperaturbereich von 298 bis 1273 K (Spülgas: Ar, Tiegel: Korund, Referenz: Kaolin, Heizrate: 5 K min^{-1}) untersucht.

2.4. Analysen

Das Verhältnis von Gold zu Lanthan wurde an Einkristallen durch energiedispersive Mikroanalyse (EDAX, PV 9800, Mittel von vier Punktanalysen) bestimmt. Zur quantitativen Auswertung wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 25 keV die La-L und Au-L-Emissionslinien herangezogen. Auf eine eventuelle Verunreinigung durch Kalium wurde ebenfalls mittels EDX geprüft.

2.5. Magnetische Messungen

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design, Typ 130).

3. Ergebnisse

Nach dem oben beschriebenen Verfahren erhält man durch Umsetzung von $\text{La}(\text{OH})_3$ mit $\text{Au}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in

entsprechender Einwaage als gelbe, grobkristalline Substanz $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$. Trotz aufwendiger Versuchsreihen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ phasenrein darzustellen. Als Nebenprodukte fielen immer Au und $\text{La}(\text{OH})_3$ sowie bei einigen Ansätzen LaAuO_3 an, von denen $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ ohne Schwierigkeiten mechanisch abgetrennt werden konnte.

$\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ ist unempfindlich gegen äussere Einflüsse wie Licht, Luft und Feuchtigkeit. Von Säuren wie HNO_3 , HCl oder H_2SO_4 (jeweils konzentriert) wird es nur langsam in der Hitze angegriffen. Die thermische Stabilität ist vergleichbar mit der von LaAuO_3 [5] (Zersetzung bei 1064 K zu La_2O_3 und Au; Gewichtsverlust: gef.: $3,9 \pm 0,6\%$, ber.: 4,4%). Das Verhältnis La:Au wurde mittels EDX zu 2,3(5):1,0(5) bestimmt. Erwartungsgemäss zeigt $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ diamagnetisches Verhalten. Beobachtete ($\chi_{\text{gef.}}$: $-18,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) und berechnete ($\chi_{\text{ber.}}$: $-25,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [12]) magnetische Suszeptibilität stimmen gut überein.

Eine Verunreinigung durch Kalium konnte nicht nachgewiesen werden (bei der energiedispersiven Mikroanalyse lag der Kaliumgehalt unterhalb der Nachweisgrenze von 0,3(4)%).

Die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung (Atomkoordinaten, anisotrope Temperaturfaktoren, Winkel und Abstände) sind in Tabellen 3 und 4 zu-

TABELLE 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren (pm^2) für $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Wyckoff-Symbol	Atomparameter		
		x	y	z
Au	8d	0,22897(2)	0,07878(5)	0,01139(2)
La(1)	8d	0,15970(4)	0,30085(7)	0,26426(4)
La(2)	8d	0,48880(4)	0,24269(7)	0,08902(3)
O(1)	4c	0,5	0,0216(14)	0,25
O(2)	8d	0,3009(5)	0,1207(10)	0,1566(5)
O(3)	8d	0,0809(5)	0,1118(10)	0,0872(5)
O(4)	8d	0,3362(5)	0,4444(11)	0,3559(5)
O(5)	8d	0,1178(5)	0,4441(11)	0,4481(5)

Atom	Temperaturfaktoren (pm^2) ^a					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Au	68(1)	55(1)	38(1)	1(1)	2(1)	2(1)
La(1)	72(2)	55(2)	46(2)	1(1)	-1(1)	7(1)
La(2)	69(2)	53(2)	45(2)	3(1)	1(1)	1(1)
O(1)	80(30)	90(30)	50(30)	0	-10(20)	0
O(2)	80(20)	90(30)	50(20)	-10(2)	10(20)	10(20)
O(3)	80(20)	90(30)	60(20)	-10(20)	30(20)	-10(20)
O(4)	90(20)	100(30)	70(20)	10(20)	40(20)	-40(20)
O(5)	70(20)	160(30)	50(20)	20(20)	-10(20)	10(20)

^aDer allgemeine Ausdruck für den Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors lautet: $U_{ij} = 2\pi[h_1 a_i^2 U_{11} + k^2 b^2 U_{22} + l^2 c^2 U_{33} + k l b^* c^* U_{23} + h l a^* c^* U_{13} + h k a^* b^* U_{12}]$.

TABELLE 4. Winkel und Abstände in $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ (Standardabweichungen in Klammern)

Gold-Umgebung:			
$\text{Au}^a\text{-O}(2)^a$	198,0(6)	$\text{O}(2)^a\text{-Au}^a\text{-O}(5)^b$	86,7(2)
$\text{Au}^a\text{-O}(5)^b$	201,5(6)	$\text{O}(2)^a\text{-Au}^a\text{-O}(3)^a$	88,5(3)
$\text{Au}^a\text{-O}(3)^a$	202,7(6)	$\text{O}(3)^a\text{-Au}^a\text{-O}(4)^b$	94,7(3)
$\text{Au}^a\text{-O}(4)^b$	204,7(6)	$\text{O}(5)^b\text{-Au}^a\text{-O}(4)^b$	90,0(3)
$\text{Au}^a\text{-Au}^{c,d}$	320,08(1)	$\text{Au}^c\text{-Au}^a\text{-Au}^d$	161,67(2)
$\text{Au}^a\text{-La}(2)^h$	335,06(5)	$\text{Au}^a\text{-La}(2)^d$	351,61(6)
$\text{Au}^a\text{-La}(1)^b$	336,92(5)	$\text{Au}^a\text{-La}(1)^d$	377,87(5)
$\text{Au}^a\text{-La}(2)^a$	344,61(5)	$\text{Au}^a\text{-La}(1)^i$	392,59(5)
$\text{Au}^a\text{-La}(1)^a$	347,09(5)	$\text{Au}^a\text{-La}(2)^j$	416,05(6)
Lanthan-Umgebung:			
$\text{La}(1)^a\text{-O}(1)^c$	239,2(5)	$\text{La}(2)^a\text{-O}(1)^a$	240,2(5)
$\text{La}(1)^a\text{-O}(2)^a$	243,4(6)	$\text{La}(2)^a\text{-O}(5)^b$	244,4(6)
$\text{La}(1)^a\text{-O}(2)^c$	245,2(6)	$\text{La}(2)^a\text{-O}(3)^c$	248,1(6)
$\text{La}(1)^a\text{-O}(5)^a$	245,5(6)	$\text{La}(2)^a\text{-O}(5)^c$	249,1(6)
$\text{La}(1)^a\text{-O}(4)^d$	251,2(7)	$\text{La}(2)^a\text{-O}(2)^a$	254,0(6)
$\text{La}(1)^a\text{-O}(4)^a$	257,5(6)	$\text{La}(2)^a\text{-O}(4)^f$	256,3(7)
$\text{La}(1)^a\text{-O}(3)^a$	263,4(6)	$\text{La}(2)^a\text{-O}(3)^g$	257,7(6)
$\text{O}(2)^a\text{-La}(2)^a\text{-O}(5)^b$	66,7(2)	$\text{O}(4)^b\text{-La}(1)^b\text{-O}(5)^b$	69,6(2)
$\text{O}(2)^a\text{-La}(1)^a\text{-O}(3)^a$	66,9(2)	$\text{O}(3)^a\text{-La}(2)^b\text{-O}(4)^b$	71,3(2)
$\text{La}(1)^a\text{-La}(1)^{c,d}$	384,40(7)	$\text{La}(1)^j\text{-La}(2)^f$	394,18(6)
$\text{La}(1)^d\text{-La}(2)^j$	388,69(7)	$\text{La}(1)^d\text{-La}(2)^a$	394,18(6)
$\text{La}(1)^a\text{-La}(2)^k$	390,42(6)	$\text{La}(2)^a\text{-La}(2)^j$	375,86(6)
Sauerstoff-Umgebung:			
$\text{O}(1)^a\text{-O}(2)^a$	273,8(7)	$\text{O}(2)^c\text{-O}(3)^a$	362,0(9)
$\text{O}(1)^c\text{-O}(2)^c$	273,8(7)	$\text{O}(3)^g\text{-O}(4)^f$	299,6(8)
$\text{O}(1)^a\text{-O}(5)^e$	283,3(6)	$\text{O}(3)^c\text{-O}(3)^g$	320,8(9)
$\text{O}(1)^c\text{-O}(5)^a$	283,3(6)	$\text{O}(3)^g\text{-O}(5)^b$	322,3(9)
$\text{O}(1)^c\text{-O}(3)^a$	340,0(9)	$\text{O}(3)^c\text{-O}(4)^f$	322,4(9)
$\text{O}(1)^a\text{-O}(4)^f$	356,7(9)	$\text{O}(3)^g\text{-O}(5)^c$	330,3(9)
$\text{O}(2)^a\text{-O}(5)^b$	274,1(9)	$\text{O}(3)^a\text{-O}(4)^d$	356,6(9)
$\text{O}(2)^a\text{-O}(3)^a$	279,6(9)	$\text{O}(3)^c\text{-O}(5)^b$	392,0(9)
$\text{O}(2)^a\text{-O}(4)^d$	313,4(9)	$\text{O}(4)^a\text{-O}(5)^a$	287,3(9)
$\text{O}(2)^c\text{-O}(4)^a$	313,4(9)	$\text{O}(4)^d\text{-O}(5)^a$	339,5(9)
$\text{O}(2)^a\text{-O}(4)^a$	319,1(9)	$\text{O}(4)^f\text{-O}(5)^c$	339,8(9)
$\text{O}(2)^a\text{-O}(2)^c$	339,1(9)	$\text{O}(4)^a\text{-O}(4)^d$	378,7(10)
$\text{O}(2)^a\text{-O}(3)^c$	352,0(9)	$\text{O}(5)^c\text{-O}(5)^b$	319,9(9)
$\text{La}(1)^d\text{-O}(1)^a\text{-La}(1)^c$	108,7(3)	$\text{Au}^a\text{-O}(3)^a\text{-La}(2)^d$	102,1(3)
$\text{La}(2)^a\text{-O}(1)^a\text{-La}(2)^f$	108,9(3)	$\text{Au}^a\text{-O}(2)^a\text{-La}(1)^d$	116,6(3)
$\text{La}(1)^d\text{-O}(1)^a\text{-La}(2)^f$	109,1(1)	$\text{Au}^a\text{-O}(4)^b\text{-La}(1)^j$	118,6(3)
$\text{La}(1)^d\text{-O}(1)^a\text{-La}(2)^a$	110,6(1)	$\text{Au}^a\text{-O}(5)^b\text{-La}(1)^j$	134,6(3)

^ax, y, z. ^b1/2-x, 1/2-y, -1/2+z. ^c1/2-x, 1/2+y, z. ^d1/2-x, -1/2+y, z. ^e1/2+x, -1/2+y, 1/2-z. ^f1-x, y, 1/2-z.
^g1/2+x, -1/2+y, -z. ^h-1/2+x, 1/2-y, -z. ⁱ1-x, -y, -z. ^jx, -y, -1/2+z. ^k-1/2+x, 1/2+y, z. ^lx, -1/2+y, 1/2-z.

sammengefasst. (Weitere Informationen zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftliche Technische Zusammenarbeit m.b.H., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57282, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.) Aufgrund des erzielten besseren Gütefaktors sind in den Tabellen die bei der Verfeinerung von Kristall (a) erhaltenen Ergebnisse aufgeführt.

4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Struktur von $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ enthält ein kristallographisch unabhängiges Goldatom, das die allgemeine Lage 8d besetzt. Es ist annähernd quadratisch planar von Sauerstoff koordiniert (Abb. 1), was bestätigt, dass Gold in dieser Verbindung dreiwertig vorliegt. Während die einzelnen Au-O-Abstände relativ stark streuen (d_{\min} : $\text{Au}^a\text{-O}(2)^a$: 198,0 pm; d_{\max} $\text{Au}^a\text{-O}(4)^b$: 204,7 pm), stimmt die durchschnittliche Au-O-Bindungslänge (201,7 pm)

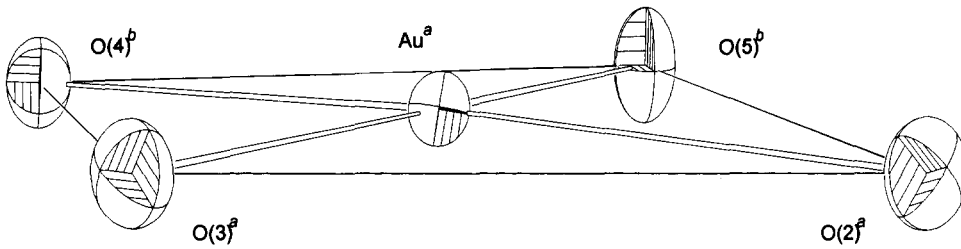


Abb. 1. Ortep-Plot der annähernd quadratisch-planaren Sauerstoffkoordination um Gold. Bezüglich der Symmetriecodes vgl. Tabelle 4.

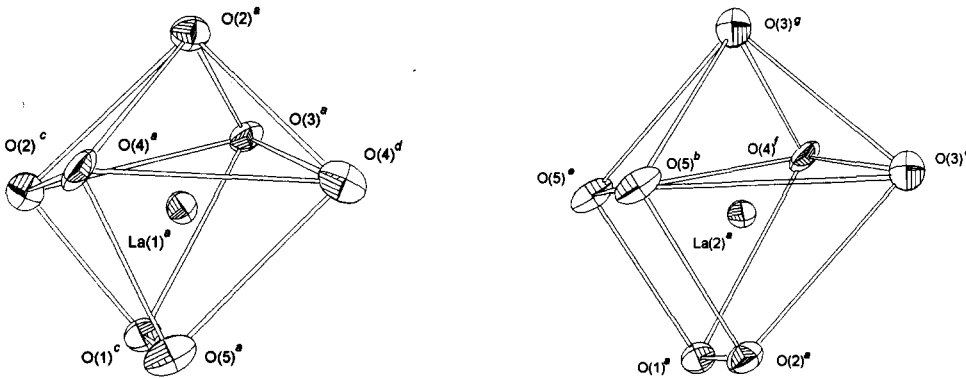


Abb. 2. Ortep-Plots der Sauerstoffkoordinationspolyeder um La(1) und La(2). Bezüglich der Symmetriecodes vgl. Tabelle 4.

gut mit den in Au_2O_3 beobachteten durchschnittlichen Au–O–Abständen (201,3 pm) [13] überein. Die O–Au–O–Winkel im AuO_4 -Polyeder sind nahe 90° ($\angle_{\min} = 86,7^\circ$, $\angle_{\max} = 94,7^\circ$), als Winkelsumme ergibt sich $359,9^\circ$. Die Gold- und Sauerstoffatome liegen im AuO_4 -Polyeder fast in einer Ebene.

Lanthan besetzt zwei kristallographisch unabhängige, allgemeine Lagen. Beide Lanthanatome sind mit jeweils sieben Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 2). Trotz der stark unterschiedlichen einzelnen La–O-Bindungslängen (Tabelle 4) stimmt der beobachtete mittlere La–O-Abstand (La(1)–O: 249,4 pm, La(2)–O: 250,0 pm) gut mit den in anderen Verbindungen, in denen La siebenfach mit Sauerstoff koordiniert ist, gefundenen Bindungslängen überein (in $\text{A-La}_2\text{O}_3$: 252,6 pm [14]). Eine weitere Bestätigung hierfür liefert die Betrachtung der Valenzsummen [15]. Für La(1) ergibt sich als Valenzsumme 3,000, für La(2) 2,925. Sowohl das Sauerstoffkoordinationspolyeder um La(1) als auch um La(2) kann als verzerrtes, überkappetes Prisma beschrieben werden. Die Lanthanatome sind jeweils aus der Mitte des Prismas in Richtung des überkappenden Sauerstoffatoms herausgerückt.

Sauerstoff besetzt fünf kristallographisch unabhängige Lagen, von denen vier die Punktsymmetrie 1 (O(2)–O(5)) und eine die Punktsymmetrie 2 (O(1)) besitzen. O(1) ist annähernd tetraedrisch von La(1) und La(2), nicht aber von Gold koordiniert.

Die AuO_4 -Polyeder sind untereinander nicht verknüpft, sie sind entlang [010] geringfügig versetzt ge-

stapelt, ablesbar an dem $\text{Au}^c\text{–Au}^a\text{–Au}^d$ -Winkel ($161,67^\circ$). Die Versetzung der einzelnen AuO_4 -Polyeder erfolgt in der x - z -Ebene. Die Polyeder sind in Stapelrichtung jeweils um $\approx 45^\circ$ gegeneinander verdreht.

Die LaO_7 -Polyeder sind über Kanten und über Ecken einerseits untereinander, andererseits mit den AuO_4 -Gruppen verknüpft (Abb. 3). Die sich aus dieser Verknüpfung ergebende dreidimensionale La–Au–O-Raumnetzstruktur ist stereographisch in Abb. 4 dargestellt.

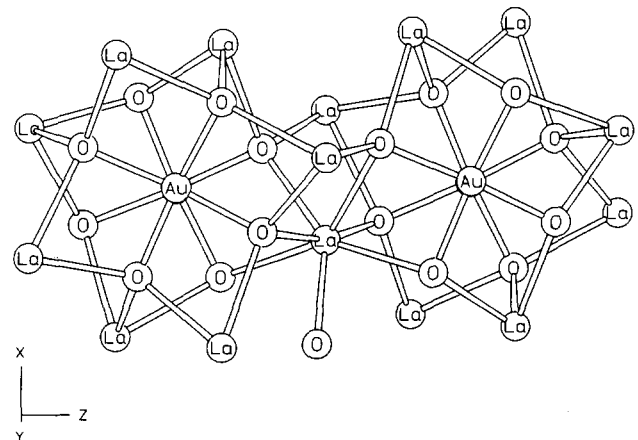


Abb. 3. Verknüpfung der LaO_7 -Polyeder über Kanten und Ecken untereinander, und mit den AuO_4 -Polyedern. Die Koordinationssphäre nur eines Lanthanatoms ist vollständig dargestellt.

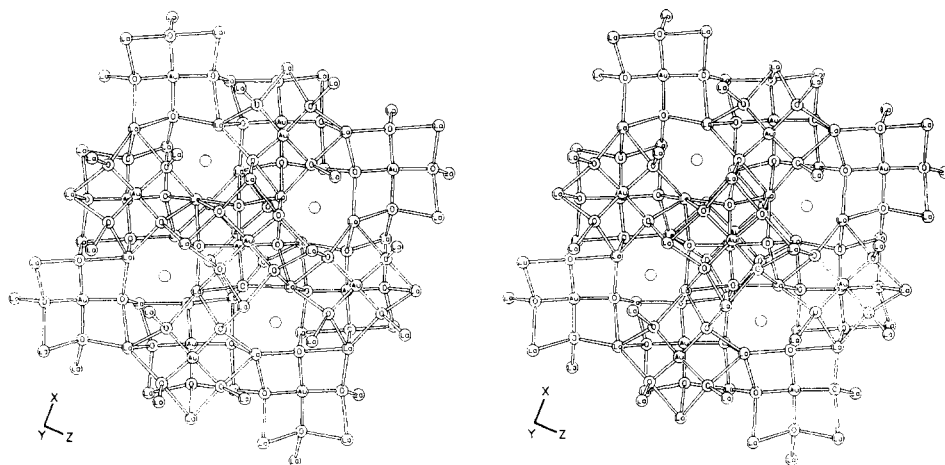


Abb. 4. Dreidimensionaler Ausschnitt aus der Struktur von $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ in einer Stereoprojektion. Die leeren Kreise stellen O(1)-Atome dar.

Bei näherer Betrachtung der Abb. 4 wird deutlich, dass die Struktur von $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ der von Bi_2CuO_4 [16] ähnelt. In der Struktur von Bi_2CuO_4 sind in Stapelrichtung der CuO_4 -Polyeder Tunnel vorhanden, die bei $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ mit den O(1)-Atomen besetzt sind. Dies wird auch in der für $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ berechneten besseren Raumerfüllung deutlich ($\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$: 53,3%; Bi_2CuO_4 : 45,3%). Aufgrund der Ähnlichkeit der Strukturen kann man die Summenformel der Verbindung $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ auch als $(\text{La}_2\text{AuO}_4)_2\text{O}$ formulieren.

Das zur Ladungsausgleich in $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ notwendige zusätzliche Sauerstoffatom fände in der Struktur von Bi_2CuO_4 trotz der vorhandenen Tunnel und der schlechteren Raumerfüllung, wegen der gegenüber den La-O Abständen (249,4 pm) in $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ kürzeren Bi-O-Abständen (241,6 pm) sowie den kürzeren Cu-O-Abständen (193,7 pm) gegenüber den Au-O-Abständen in $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ (201,7 pm) keinen Platz. Bi_2CuO_4 kristallisiert in einer tetragonalen Raumgruppe. Cu besetzt in der Struktur eine kristallographisch unabhängige Lage der Punktsymmetrie 4.

Aus der Ähnlichkeit der Struktur mit der von $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$, lässt sich eine mögliche Erklärung für die mimetische Verzwilligung von $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ ableiten. Die in Bi_2CuO_4 vorhandene vierzählige Achse ist in $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ näherungsweise ausgebildet. Sie verläuft durch den Schwerpunkt dreier Goldatome in Richtung von [010]. An 26 um ein Goldatom herum gruppierte Schweratome (La und Au) wurde geprüft, inwieweit sie erfüllt ist: die mittlere Abweichung der Atomlagen gegenüber den Idealpositionen beträgt 39 pm.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H.-D. Wasel-Nielen und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 375 (1970) 43.
- 2 H. Klassen und R. Hoppe, *Z. Naturforsch.*, 36b (1981) 1395.
- 3 J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 184 (1992) 187.
- 4 J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 186 (1992) 105.
- 5 M. Ralle und M. Jansen, *J. Solid State Chem.*, 105 (1993) 378.
- 6 G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, 1978, S. 1015.
- 7 E. Schwarzmann und G. Graumann, *Z. Naturforsch.*, 25b (1970) 1308.
- 8 E. Merck, *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex®*, Merck, Darmstadt, 1984, S. 44.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELXS86 Program for Structure Solution, Universität Göttingen, Germany, 1986.
- 10 G.M. Sheldrick, SHELX-76 Program for Structure Determination, University of Cambridge, England, 1976.
- 11 G.M. Sheldrick, SHELXL-92 Program for Structure Determination, Universität Göttingen, Germany, 1992.
- 12 P.W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publishers Inc., New York, 2nd edn., 1956, p. 78.
- 13 P.G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G.M. Sheldrick und H. Paulus, *Acta Cryst.*, B35 (1979) 1435.
- 14 Hk. Müller-Buschbaum und H.G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 340 (1965) 232.
- 15 N.E. Brese und M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*, B47 (1991) 192.
- 16 M.T. Weller und D.R. Lines, *J. Solid State Chem.*, 82 (1987) 21.