

Zur Kenntnis des ersten Barium–Kalium-Oxo-Acetylenido-Aurats(III): $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$

O. Schrandt und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40–60, D-24098 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 12. November 1993)

Abstract

Single crystals of $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$ were prepared by oxidation of a carbide containing barium gold alloy by KO_2 in closed silver tubes. X-ray structure analysis led to a tetragonal symmetry, space group $D_{4h}^{17}\text{-I4/mmm}$, $a = 5.937$, $c = 15.242$ Å, $Z = 2$. Au^{3+} shows a square planar coordination by oxygen, the AuO_4 polygons are isolated to each other. K^+ is located in the centre of an octahedron of four O^{2-} in plane and two $\text{C}\equiv\text{C}$ groups in *trans* position. The crystal structure is discussed with respect to the isotypic oxo-peroxo aurat(III) $\text{NaBa}_4\text{AuO}_4(\text{O}_2)_2$.

Zusammenfassung

Einkristalle von $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$ wurden durch Oxidation einer carbidhaltigen Barium–Gold-Legierung durch KO_2 in geschlossenen Silberrohren erhalten. Die röntgenographische Untersuchung führte zu tetragonaler Symmetrie, Raumgruppe $D_{4h}^{17}\text{-I4/mmm}$, mit $a = 5.937$, $c = 15.242$ Å, $Z = 2$. Au^{3+} weist eine quadratisch planare Koordination durch Sauerstoff auf, die AuO_4 -Polygone treten zueinander isoliert auf. K^+ befindet sich in der Mitte eines Oktaeders aus vier in einer Ebene liegenden O^{2-} -Ionen und zwei $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppen in *trans*-Stellung. Die Kristallstruktur wird mit Blick auf die isotype Verbindung $\text{NaBa}_4\text{AuO}_4(\text{O}_2)_2$ diskutiert.

1. Einleitung

Die Alkalimetallverbindungen der Oxoaurate(III) sind die ältesten dieser Stoffgruppe. Untersucht wurden Li_3AuO_3 , Li_5AuO_4 , KAuO_2 und RbAuO_2 [1]. Vor kurzem wurde erstmals über die Erdalkalimetall–Oxoaurate(III) der Zusammensetzung $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$ [2] und $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$ [3] berichtet. Alle sechs Verbindungen zeichnen sich durch eine quadratisch planare Koordination von Au^{3+} durch O^{2-} aus. Die kristallchemischen Unterschiede liegen in der Verknüpfung der AuO_4 -Polygone. So zeigen Li_5AuO_4 , KAuO_2 und RbAuO_2 eindimensionale Ketten kantenverknüpfter AuO_4 -Quadrate. In Li_3AuO_3 treten isolierte, über Kanten verknüpfte Doppelquadrate und in der kürzlich veröffentlichten Substanz $\text{Ba}_4\text{AgAuO}_6$ [4] zueinander isolierte AuO_4 -Quadrate auf. Letztere wurden auch an $\text{Na}_4\text{AuCoO}_5$ [5], $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$, $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$, NdPrAuO_5 [6] und dem soeben beschriebenen Aurat(III) des Lanthans, LaAuO_3 [7], beobachtet. $\text{NaBa}_4\text{AuO}_4(\text{O}_2)_2$ [8] war das erste Alkali–Erdalkalimetall–Oxoaurat mit Peroxidgruppen im Kristallgitter.

Durch die Präparation einer Barium–Gold-Legierung in Graphittiegeln, die für die Synthese weiterer Oxo-

aurate eingesetzt wurde, erhielten wir ein Oxoaurat(III) mit $\text{C}\equiv\text{C}$ -Baugruppen, über das der folgende Beitrag berichtet.

2. Darstellung von $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$ -Einkristallen und deren röntgenographische Untersuchung

Für die Synthese von $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$ wurde eine Barium–Gold-Legierung durch Aufschmelzen von Barium (Riedel de Haën, 99,5%) und Gold (Degussa, 24 karat) in Argonatmosphäre im Verhältnis 4:1 präpariert. Die gängigen Tiegelmaterialien wurden von der Metallschmelze angegriffen, so daß versuchsweise auch Graphittiegel eingesetzt wurden. Hierbei bildete sich eine geringe Menge von BaC_2 , wie Elementaranalysen der Legierung zeigten. Die Ba/Au-Legierung wurde im Argonkasten pulverisiert, mit KO_2 im Verhältnis 1:1 innig vermischt und in einer abgeschmolzenen Silberbombe in O_2 -Atmosphäre fünf Tage auf 880°C erhitzt. Aus dem inhomogenen Reaktionsprodukt wurden rote, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle isoliert, die mit energiedispersiver standardfreier Röntgenspektroskopie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$ (Standardabweichungen in Klammern)

Gitterkonstanten (Å)	$a = 5,9366(31)$ $c = 15,2423(77)$
Zellvolumen (Å ³)	537,19
Auslöschungsbedingungen	$hkl: h+k+l=2n$ $0kl: k+l=2n$ $hk0: h+k=2n$ $h00: h=2n$ $00l: l=2n$
Raumgruppe	$D_{4h}^{17}-I4/mmm$
Diffraktometer	Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	MoK α , Feinfokus/Graphit
2 θ -Bereich	$5^\circ < 2\theta < 70^\circ$
Schrittweite ($^\circ 2\theta$)	0,03
Meßmodus	$\Omega/2\theta$
Korrekturen	Polarisations-u. Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur DIFABS [15]
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	680
Anzahl der verwendeten Reflexe	335 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)
Anzahl der Parameter	11
Gütefaktor	$R = 0,043$

Link AN 10000) analytisch untersucht wurden. Auf diesem Wege wurden K, Ba und Au nachgewiesen. Die Bestimmung des Kohlenstoffs (4,2 gew.%) erfolgte durch Elementaranalyse abgetrennter Kriställchen und erreicht knapp den errechneten Wert von 5,3 gew.%.
Mit Filmaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Tabelle 1 stellt diese mit den Meßbedingungen zusammen. Mit dem Programm SHELXS-86 [9] wurden die Schweratomlagen bestimmt. Die Positionen der leichten Atome ergaben sich aus Fourier- und Differenzfouriersynthesen, die mit dem Programm SHELX-76 [10] berechnet wurden. Die Verfeinerung der Parameter führte zu den in Tabelle 2 wiedergegebenen abschließenden Werten. Mit diesen Daten berechneten sich die in Tabelle 3 aufgelisteten interatomaren Abstände.

3. Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion
Die voranstehende Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$ mit dem Oxo-Peroxoaurat $\text{NaBa}_4\text{AuO}_4(\text{O}_2)_2$ isotyp ist. Es ist das erste Oxometallat des Goldes, welches C_2^{2-} -Baugruppen enthält. Abbildung 1 gibt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur wieder. Dieser charakterisiert die Verknüpfung von planaren AuO_4 -Polygonen mit $\text{KO}_4(\text{C}_2)_2$ -Oktaedern. Es ist zu erkennen, daß die Oktaeder um die K^+ -Ionen über Ecken mit AuO_4 -Polygonen zu Schichten parallel zur (110)-Ebene verbunden sind. Verknüpfende Anionen sind ausschließlich die O^{2-} -Ionen, d.h. die $(\text{C}_2)^{2-}$ -Gruppen zeigen keine Bindungen zu Au^{3+} . Mit Ausnahme der isotypen Substanz $\text{NaBa}_4\text{AuO}_4(\text{O}_2)_2$ [8] gibt es zu dieser Form der Verknüpfung von Quadraten

TABELLE 2. Atomparameter für $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$ (Standardabweichungen in Klammern). In der Raumgruppe $D_{4h}^{17}-I4/mmm$ sind folgende Punktlagen besetzt

Atom	Lage	x	y	z	B[Å ²]
Au	2a	0,0	0,0	0,0	0,21(2)
K	2b	0,0	0,0	0,5	2,26(12)
Ba	8g	0,0	0,5	0,1177(1)	1,10(2)
C1	4e	0,0	0,0	0,261(1)	0,85(14)
C2	4e	0,0	0,0	0,344(1)	0,95(14)
O	8h	0,237(1)	0,237(1)	0,0	0,64(12)

TABELLE 3. Interatomare Abstände (Å) für $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$ (Standardabweichungen in Klammern)

Au-O	1,990(6) (4 ×)
K-O	2,208(6) (4 ×)
K-C2	2,378(15) (2 ×)
Ba-O	2,763(5) (4 ×)
Ba-C2	3,025(3) (2 ×)
Ba-C1	3,497(8) (2 ×)
Ba-C1	3,685(9) (2 ×)
C1-C2	1,265(22)

und Oktaedern keine Analogie in der Kristallchemie planar koordinierter Cu^{3+} -, Cu^{2+} -, Pt^{2+} - und Pd^{2+} -Ionen. Isolierte planare MO_4 -Baugruppen sind an Oxocupraten(II), -platinaten(II) und -palladaten(II) einzeln beobachtet worden, sie sind jedoch im Vergleich zur Kristallchemie der Oxoaurate(III) relativ selten. Von den letzteren, wie zum Beispiel $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$ [2], $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$ [3], $\text{Ba}_4\text{AgAuO}_6$ [4], $\text{Na}_4\text{AuCoO}_5$ [5], NdPrAuO_5 [6] und LaAuO_3 [7], zeichnen sich die meisten durch zueinander isolierte AuO_4 -Polygone aus.

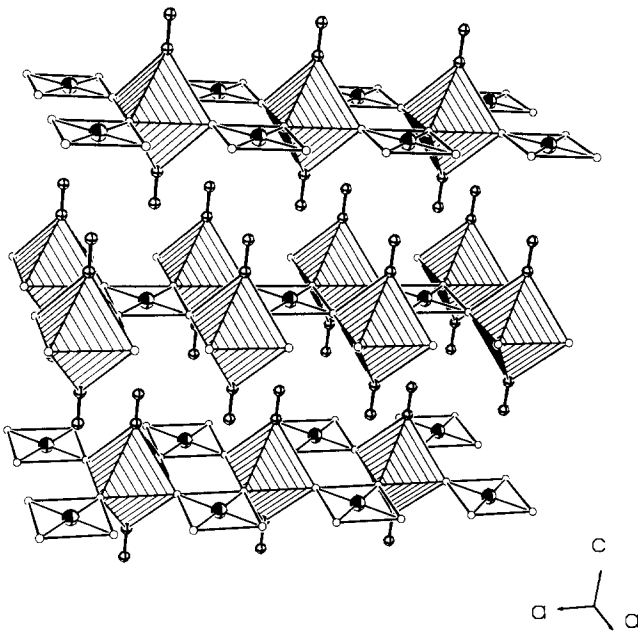


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von AuO_4 -Polygenen mit $\text{KO}_4(\text{C}_2)_2$ -Oktaedern (schraffiert). Große Kugel mit Segment = Au^{3+} , Kugeln mit Kreuz = C_2 -Gruppe, kleine offene Kugel = O^{2-} .

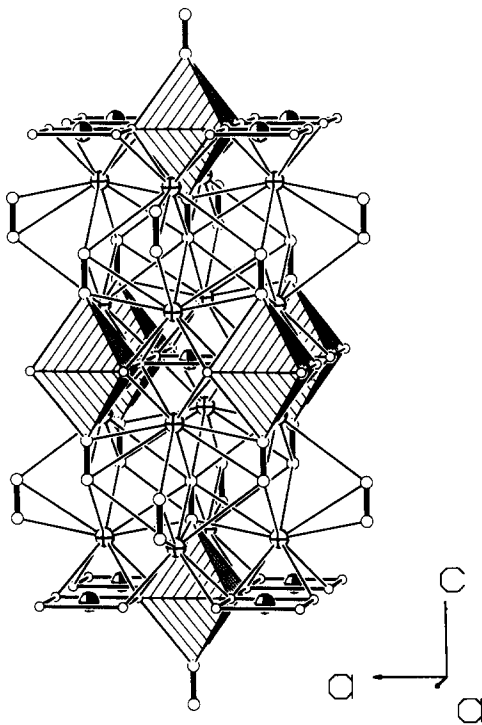


Abb. 2. Perspektivische Gesamtdarstellung der Verknüpfung aller Koordinationspolyeder. Große Kugel mit Kreuz = Ba^{2+} , große Kugel mit Segment = Au^{3+} , kleine offene Kugel = O^{2-} . Die C_2 -Gruppen wurden durch dickere Bindungen hervorgehoben.

Abbildung 2 gibt die Verknüpfung der $\infty^2[\text{KAuO}_4(\text{C}_2)_2]^{8-}$ -Schichten durch Ba^{2+} -Ionen wieder. Die Vernetzung erfolgt ausschließlich in Richtung der c -Achse.

Ba^{2+} erhält durch die O^{2-} und C_2^{2-} -Nachbarn der $^2[\text{KAuO}_4(\text{C}_2)_2]^{8-}$ -Schichten ein ungewöhnliches Koordinationspolyeder. Abbildung 3a verdeutlicht, daß dieses von einem quadratischen Antiprisma abgeleitet werden kann. Eine Vierecksfläche des Antiprismas ist aus O^{2-} aufgebaut, die gegenüber liegende und deutlich größere wird von vier $(\text{C}_2)^{2-}$ -Gruppen aufgespannt. Die $-\text{C}\equiv\text{C}-$ Hanteln liegen nicht in einer Ebene, so daß die große Fläche des quadratischen Antiprismas verzerrt ist. Abbildung 3a zeigt ferner, daß in dieser Ebene zwei Acetylenidgruppen mit beiden C-Atomen, zwei weitere mit nur einem zur Koordinationssphäre von Ba^{2+} gehören. Das Polyeder um Ba^{2+} zeigt somit die Nachbarn $4 \times \text{O}^{2-} + 2 \times \text{C}_2^{2-} + 2 \times \text{C}^-$.

Mit Blick auf Abb. 2 ist zu sehen, daß die aus vier O^{2-} -Ionen aufgespannte Vierecksfläche des $\text{BaO}_4(\text{C}_2)_2$ -Polyeders über Kanten an zwei AuO_4 -Polygone geknüpft ist. Ba^{2+} liegt oberhalb der in Abb. 1 erkennbaren quadratischen Flächen, die aus zwei AuO_4 -Polygenen und zwei $\text{KO}_4(\text{C}_2)_2$ -Oktaedern gebildet werden.

Von besonderem Interesse ist die Umgebung der K^+ -Ionen. Diese wird durch Abbildung 3b veranschaulicht. Sie ist wie in $\text{NaBa}_4\text{AuO}_4(\text{O}_2)_2$ [8] eine oktaedrische, allerdings hier mit zwei $-\text{C}\equiv\text{C}-$ Hanteln in *trans*-Stellung. Die (C_2) -Gruppen stehen anstelle der Peroxogruppen in $\text{NaBa}_4\text{AuO}_4(\text{O}_2)_2$. Wie zu erwarten war, sind die Abstände $\text{C}\equiv\text{C}$ mit 1,26 Å deutlich kürzer als die $\text{O}-\text{O}$ -Abstände der Peroxogruppe in $\text{NaBa}_4\text{AuO}_4(\text{O}_2)_2$ (1,43 Å). Diese Abstandsverkürzung wirkt sich unmittelbar auf die Länge der c -Achse aus, die einerseits durch die kleinen $\text{C}\equiv\text{C}$ - Abstände verkürzt, jedoch durch den Einbau von K^+ anstelle von Na^+ gestreckt wird. Die Ausdehnung eines $\text{KO}_4(\text{C}_2)_2$ -Oktaeder längs [001] ist im Vergleich zu einem $\text{NaO}_4(\text{O}_2)_2$ -Oktaeder um 0,195 Å kürzer. Die Differenz der c -Achsen von $\text{NaBa}_4\text{AuO}_4(\text{O}_2)_2$ und $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$ (0,151 Å) wird jedoch nicht ausschließlich von den $-\text{O}-\text{O}-$ und $-\text{C}\equiv\text{C}-$ Abständen bestimmt.

Eine Durchsicht der Literatur zeigt, daß Oxidcarbide praktisch nicht untersucht sind. Im Vergleich mit $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$ kann $\text{La}_2(\text{C}_2)\text{O}_2$ [11] diskutiert werden. Hier ist in erster Sphäre La^{3+} in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas von vier Sauerstoff- und drei Kohlenstoffatomen koordiniert. Der überkappende Nachbar ist Kohlenstoff. Geringfügig größere Abstände von La^{3+} zu den O^{2-} und C_2^{2-} -Nachbarn ergänzen den das trigonale Prisma überkappenden Kohlenstoff zu einer C_2 -Gruppe. Der $\text{C}\equiv\text{C}$ - Abstand beträgt in $\text{La}_2(\text{C}_2)\text{O}_2$ 1,21 Å und entspricht sehr gut den Werten, die aus kohlenwasserstoffverbrückten Metallkomplexen bekannt sind. Werden Metallionen side on an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung gebunden, wie zum Beispiel in CaC_2 , so verkürzt sich der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstand auf 1,19 Å [12].

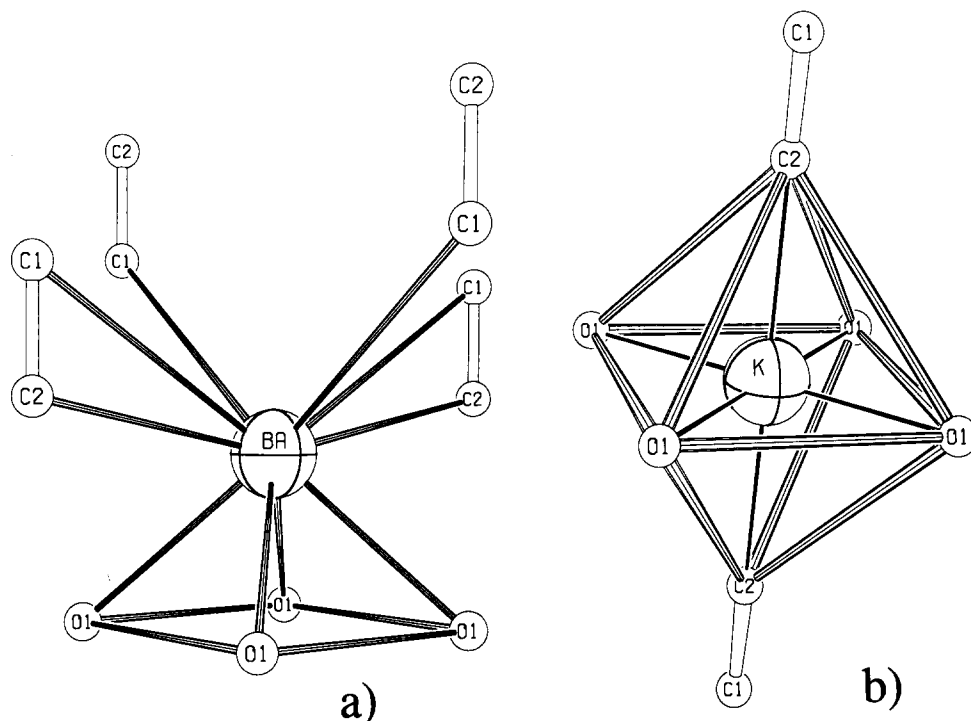


Abb. 3. Koordinationspolyeder (a) um Ba^{2+} und (b) um K^+ , die verschiedenen Koordinationspartner sindbeschriftet.

Es ist weiterhin interessant, daß auch in $\text{La}_2(\text{C}_2)\text{O}_2$ La^{3+} einmal von beiden Kohlenstoffatomen und zweimal nur von je einem C-Atom der C_2 -Gruppen koordiniert wird. Dies ist eine Parallele zum Polyeder um die Ba^{2+} -Ionen im hier untersuchten Oxid-Acetylenid $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [13,14] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57891 angefordert werden.

Dank

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

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Preetz und Frau Cornelissen vom Institut für Anorganische Chemie, der Universität Kiel, für elementaranalytische Unter-

suchungen der Ba/Au-Legierungen und von $\text{KBa}_4\text{AuO}_4(\text{C}_2)_2$.

Literatur

- 1 H.D. Wasel-Nielen und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 375 (1970) 43.
- 2 J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 184 (1992) 187.
- 3 J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 186 (1992) 105.
- 4 J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 617 (1992) 27.
- 5 K. Mader und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 612 (1992) 89.
- 6 C. Weigel und K.J. Range, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 7 M. Ralle und M. Jansen, *J. Solid State Chem.*, 105 (1993) 378.
- 8 J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 619 (1993) 537.
- 9 G.-M. Sheldrick, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, 1986.
- 10 G.-M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Version 1.1, Cambridge, 1976.
- 11 R. Seiver und H. Eick, *J. Less-Comm. Met.*, 44 (1976) 1.
- 12 M. Atoji, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 3514.
- 13 C.K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- 14 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.
- 15 N. Walker und D. Stuart, Empirical absorption program, *Acta Crystallogr.*, 39A (1983) 158.