

# Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub>, eine Schichtstruktur im System Rubidium–Gold\*

Uwe Zachwieja

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, D-44221 Dortmund 50 (Deutschland)

(Eingegangen am 13. November, 1993)

## Abstract

Silver-coloured brittle single crystals of a hitherto unknown Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub> were synthesized by the reaction of RbN<sub>3</sub> and gold powder at 450 °C. The structure was determined from X-ray single-crystal diffractometry data: space group *Immm*;  $Z = 2$ ;  $a = 4.942(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 5.442(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 10.601(6) \text{ \AA}$ ;  $R/R_w(w = 1) = 0.057/0.066$ ;  $Z(F_0^2) \geq 3\sigma(F_0^2) = 152$  and  $Z(\text{var.}) = 12$ .

Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub> crystallizes in a layer structure. The gold atoms form plane 3.6.3.6.+3<sup>2</sup>6<sup>2</sup>(1:2)-nets. These layers are separated by rubidium atoms along [001]. The stacking sequence is characterized by A<sub>Rb</sub>B<sub>Rb</sub>A<sub>Rb</sub>B. The structural relationships between Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub> (Ca<sub>2</sub>GaCu<sub>2</sub>-type) and the K<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>- and W<sub>2</sub>CoB<sub>2</sub>-type are discussed.

## Zusammenfassung

Silberfarbene, spröde Einkristalle eines bislang unbekanntes Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub> wurden durch Umsetzung von RbN<sub>3</sub> und Goldpulver bei 450 °C hergestellt. Die Struktur wurde aus Röntgen-Einkristall-Diffraktometerdaten bestimmt: Raumgruppe *Immm*,  $Z = 2$ ,  $a = 4,942(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,442(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,601(6) \text{ \AA}$ ,  $R/R_w(w = 1) = 0,057/0,066$ ,  $Z(F_0^2) \geq 3\sigma(F_0^2) = 152$  und  $Z(\text{Var.}) = 12$ .

Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub> kristallisiert in einer Schichtstruktur. Die Goldatome bilden ebene 3.6.3.6.+3<sup>2</sup>6<sup>2</sup>(1:2)-Netze, die in Richtung [001] von Rubidiumatomen separiert sind. Die Schichtabfolge lautet A<sub>Rb</sub>B<sub>Rb</sub>A<sub>Rb</sub>B. Strukturbeziehungen zwischen Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub>(Ca<sub>2</sub>GaCu<sub>2</sub>-Typ) und dem K<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>- und W<sub>2</sub>CoB<sub>2</sub>-Typ werden diskutiert.

## 1. Einleitung

Im Rahmen unserer Strukturuntersuchungen am System Rubidium–Gold haben wir kürzlich über Einkristallzucht und Strukturverfeinerung von RbAu [1], Rb<sub>3</sub>Au<sub>7</sub> [2] und RbAu<sub>5</sub> [3] berichtet. Nach den von uns durchgeführten präparativen Untersuchungen tritt im System Rb–Au außerdem ein Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub> auf, dessen Darstellung und Struktur hier mitgeteilt wird. Die Synthese dieser Verbindung erfolgte nach einem bereits mehrfach von uns angewandten Verfahren [1–4], bei dem Alkalimetallazid und Goldpulver bei relativ niedriger Temperatur miteinander umgesetzt werden.

## 2. Darstellung

RbN<sub>3</sub> wurde aus HN<sub>3</sub> und Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Fa. Fluka) gemäß Lit. 5 hergestellt und mehrfach aus Wasser umkristallisiert. Gold–Schwamm erhielt man durch Reduktion von H[AuCl<sub>4</sub>]-Lösungen mit Oxalsäure nach Lit. 6. Die

zuvor im Vakuum bei 150 °C getrockneten und danach unter Argon innig verriebenen Edukte wurden in Korundtiegel überführt, die von unvollständig verschlossenen Silberrohren umgeben wurden. Diese wurden in evakuierten Quarzglasampullen auf die gewünschte Temperatur gebracht. Bei 450 °C erhielt man bei Stoffmengenverhältnissen  $n(\text{Rb})/n(\text{Au}) = 3/4$  und Reaktions- sowie Abkühlzeiten von jeweils 1 d grobkristallines, röntgenographisch phasenreines Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub>. Das überschüssige Rb–Metall befand sich nach Beendigung der Reaktion am kälteren Ende der Quarzglasampullen. Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub> ist spröde und bildet silberfarbene, plättchenförmige Kristalle. Bei Ansätzen oberhalb von 450 °C entstanden Gemenge aus Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub> und dem kürzlich von uns beschriebenen Rb<sub>3</sub>Au<sub>7</sub> [2]. Bei rubidiumreicheren Ansätzen wurden bei  $T < 450 \text{ °C}$  Gemenge aus Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub> und RbAu [1] erhalten. Neben den bereits genannten Verbindungen ließen sich über röntgenographische Phasenanalysen keine weiteren nachweisen. Die Zellparameter von Rb<sub>2</sub>Au<sub>3</sub> sind in allen Produktgemischen stets gleich groß. Die Titelverbindung hat demnach keine merkliche Phasenbreite. Die Handhabung der Produkte erfolgte wegen ihrer Luft-

\*Professor Friedo Huber zum 65. Geburtstag gewidmet.

empfindlichkeit in mit Argon gefüllten Handschuhkästen [7].

### 3. Röntgenographische Strukturbestimmung

An Einkristallen wurden Präzessionsaufnahmen mit  $MoK\alpha$ -Strahlung angefertigt. Diese ließen sich ebenso wie Guinier-Diagramme (Vakuum-Guinier-Kamera FR 552 der Fa. Enraf-Nonius,  $CuK\alpha_1$ -Strahlung und Si als Standard) mit einer orthorhombisch  $I$ -zentrierten Elementarzelle vollständig interpretieren:  $a = 4,943(2)$  Å,  $b = 5,461(4)$  Å und  $c = 10,552(8)$  Å. Die Sammlung von Intensitätsdaten erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius mit  $AgK\alpha$ -Strahlung. Meßtechnische und kristallographische Daten sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt. Die Strukturlösung gelang mit "direkten Methoden" im Programmsystem SHELXTL PLUS [8]. Zur Strukturrechnung diente das Programmsystem SDP [9]. Die Verfeinerung der jeweils einzeln freigegebenen Besetzungsparameter zeigte bei gleich bleibenden  $R$ -Werten keine signifikante Abweichung von der idealen 2:3-Stöchiometrie (vgl. Tabelle 2).

TABELLE 1. Meßtechnische und kristallographische Daten zur röntgenographischen Einkristall-Strukturbestimmung von  $Rb_2Au_3$

Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,1 × 0,025 × 0,1
Zellparameter (Å)	$a = 4,942(2)$ $b = 5,442(3)$ $c = 10,601(6)$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	285,4
$D_x$ (g cm <sup>-3</sup> )	8,864
Formeleinheiten	2
Raumgruppe	<i>Immm</i> (Nr. 71)
$1/\mu(AgK\alpha)$ (mm)	0,020
Absorptionskorrektur	empirisch ("psi-scan") 20,0% min. rel. Transmission
Strahlung	$AgK\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Abtastung	$\Omega/2\theta$
$\theta_{max}/^\circ$	30
$h, k, l$	$\pm 8, \pm 9, \pm 18$
$R_{intern}$ (%)	9,2
$F_o$ asymm. Einheit	513
davon $F_o^2 \geq 3\sigma F_o^2$	152
$Z(Var.)$	12
$R/R_w(w=1)$	0,057/0,066
maximale Restelektronendichte (e Å <sup>-3</sup> )	3,2

### 4. Strukturbeschreibung und Diskussion

$Rb_2Au_3$  ist isotyp mit dem von Krieger-Beck *et al.* beschriebenen  $K_2Au_3$  [10]. Es kristallisiert in einer Schichtstruktur. Die Goldatome bilden ebene  $3.6.3.6 + 3^2.6^2(1:2)$ -Netze (Schläfli Symbolik nach Lit. 11, vgl. Abb. 1), die in Richtung [001] durch Alkalimetall gemäß der Stapelabfolge  $A_M B_M A_M B$  separiert sind (vgl. Abb. 2). Die Abstände  $d(Au-Au)$  innerhalb der Schichten sind kürzer als im Goldmetall und zeigen nur eine geringe Abhängigkeit vom jeweils vorhandenen Alkalimetall (vgl. Tabelle 4). Beim Übergang von der K- zur Rb-Verbindung erfolgt lediglich eine Aufweitung der Abstände zwischen den Schichten mit  $c/2 = 5,00$  Å für  $K_2Au_3$  und  $c/2 = 5,30$  Å für  $Rb_2Au_3$ . Die Rb-Atome werden von 2 Au(1)- und 6 Au(2)-Atomen umgeben (vgl. Abb. 3). Die Abstände  $d(Rb-Au)$  sind deutlich kürzer als die Summe der Metallradien mit  $d(Rb-Au) = 3,91$  Å (nach Lit. 12 für  $KZ=8$  bei Rb und  $KZ=12$  bei Au). Die Abstände  $d(Rb-Rb) = 3,85$  Å liegen zwischen denjenigen der ionogen aufgebauten Verbindungen RbF ( $d(Rb-Rb) = 3,99$  Å [13]) und  $Rb_2O$  ( $d(Rb-Rb) = 3,37$  Å [13]).

Die experimentellen Molvolumina von  $K_2Au_3$  [10] von  $Rb_2Au_3$  zeigen eine beträchtliche Schrumpfung von 32% bzw. 37% gegenüber den Summen der Molvolumina der ungeladenen Atome nach Biltz [14] (in cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>):  $V(\text{exp})/V(\text{Biltz}) = 80,1/117,2$  für  $K_2Au_3$  und  $V(\text{exp})/V(\text{Biltz}) = 85,9/136,6$  für  $Rb_2Au_3$ . Die Differenz der experimentellen Molvolumina beider Verbindungen liegt mit 5,8 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> in der Größenordnung der Differenz der Alkalimetallkationen-Rauminkremente [14],  $2 \times (V(Rb^+) - V(K^+)) = 8$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. Die Differenz der Element-Volumina ist mit 19,4 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> deutlich größer. Die Alkalimetalle scheinen daher aus volumenchemischer Sicht als Kationen vorzuliegen.

An Schmelzen der schon lange bekannten Verbindung CsAu, dem sogenannten Caesiumaurid, sind zahlreiche Untersuchungsergebnisse bekannt [15], die das Vorliegen von Cs<sup>+</sup>-Kationen und Hg<sup>0</sup>-isoelektronischen Auridionen, Au<sup>-</sup>, belegen. Auch für das von uns kürzlich an Einkristallen untersuchte feste CsAu [1], das im geordneten CsCl-Typ kristallisiert, ist die ionogene Grenzformulierung "Cs<sup>+</sup>Au<sup>-</sup>" wegen seiner Halbleitereigenschaften [16, 17] und der starken Volumenkontraktion gegenüber der Summe der Molvolumina der Elemente eine gute Näherung. Dieses stark ver-

TABELLE 2. Punktlagen, Besetzungen, Besetzungsparameter ( $f$ ) sowie Lage- und isotrope Temperaturparameter (Å<sup>2</sup>) für  $Rb_2Au_3$

Lage	Besetzung	$f$	$x$	$y$	$z$	$B$
2a	2 Au(1)	1,01(1)	0	0	0	1,50(7)
4h	4 Au(2)	1,00(1)	1/2	0,2525(7)	0	1,06(3)
4j	4 Rb	1,00(2)	0	1/2	0,1968(9)	1,8(1)

TABELLE 3. Koeffizienten anisotroper Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  ( $\times 10^3 \text{ \AA}^2$ ) für  $Rb_2Au_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Au(1)	12(1)	14(2)	31(3)	0	0	0
Au(2)	14,2(8)	11,5(8)	15(1)	0	0	0
Rb	22(3)	27(3)	18(4)	0	0	0

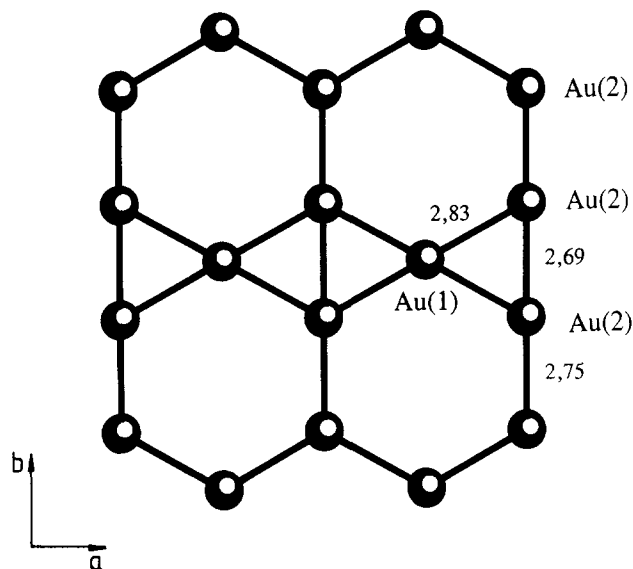


Abb. 1. Ebene 3.6.3.6.+ $3^26^2(1:2)$ -Gold-Netze.

einfache Bild der chemischen Bindung wird durch die Existenz des von Jansen *et al.* kürzlich vorgestellten  $Cs_3AuO$  [18] gestützt, das transparente Kristalle bildet und somit recht gut als ionogen aufgebautes Caesiumauridoxid, " $(Cs^+)_3Au^-O^{2-}$ ", angesehen werden kann. In diesem Zusammenhang ist auch ein von Jäger *et al.* [19] beschriebenes  $Ca_3AuN$  interessant, das basierend auf quantenmechanischen Rechnungen als Calciumauridsubnitrid, " $(Ca^{2+})_3Au^-N^{3-} + 2e$ ", formuliert wird.

Die Sprödigkeit und die geringen Molvolumina von  $K_2Au_3$  und  $Rb_2Au_3$  lassen sich ebenfalls in Form einer ionogenen Formulierung, " $(M^+)_2[Au_3]^{2-}$ ", deuten. Sie stehen somit den Zintl-Klemm-Verbindungen [20, 21] nahe. Die vorgefundenen kurzen Gold-Gold-Abstände weisen auf ein  $[Au_3]^{2-}$ -Polyanion hin. Der vorliegende Elektronenmangel (" $5$  Valenzelektronen") erlaubt jedoch keine Zuordnung von zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen.

**5. Strukturbeziehungen zwischen  $Rb_2Au_3$  ( $Ca_2GaCu_2$ -Typ) und dem  $K_2PtS_2$ - und  $W_2CoB_2$ -Typ**

$Rb_2Au_3$  und  $K_2Au_3$  sind entsprechend der Formulierung  $M_2Au(1)Au(2)_2$  isotyp mit  $Ca_2GaCu_2$  [22]. Dieser Strukturtyp ist nahezu punktlagengleich mit dem

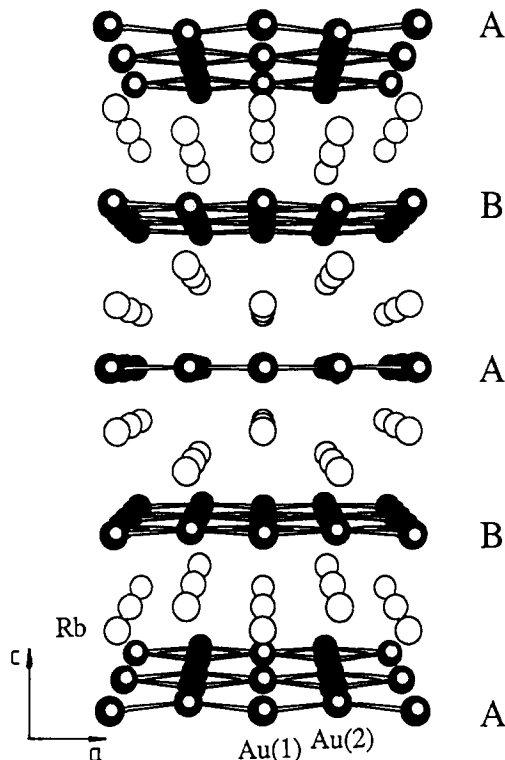


Abb. 2. Zentralperspektivische Darstellung von  $Rb_2Au_3$  längs  $[010]$ .

TABELLE 4. Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Koordinationsverhältnisse in (a)  $Rb_2Au_3$  und (b)  $K_2Au_3$  [10]

(a) $Rb_2Au_3$		(b) $K_2Au_3$	
Au(1)-4 Au(2)	2,827(2)	Au(1)-4 Au(2)	2,802(1)
-4 Rb	3,429(6)	-4 K	3,365(6)
Au(2)-1 Au(2)	2,694(6)	Au(2)-1 Au(2)	2,688(4)
-1 Au(2)	2,748(6)	-1 Au(2)	2,766(4)
-2 Au(1)	2,827(2)	-2 Au(1)	2,802(1)
-2 Rb	3,495(9)	-2 K	3,332(8)
-4 Rb	3,503(6)	-4 K	3,410(8)
Rb-2 Au(1)	3,429(6)	K-2 Au(1)	3,365(6)
-2 Au(2)	3,495(9)	-2 Au(2)	3,332(8)
-4 Au(2)	3,503(6)	-4 Au(2)	3,410(8)
-4 Rb	3,845(4)	-4 K	3,810(6)

$K_2PtS_2$ - [23] und  $W_2CoB_2$ -Typ [24]. Diese  $A_2BX_2$ -Verbindungen kristallisieren alle im Raumgruppentyp *Immm* mit praktisch gleich großen bzw. identischen Lageparametern für die A und B-Atome (vgl. Tabelle 5). Die Unterschiede zwischen den Strukturtypen werden im wesentlichen durch den  $y$ -Parameter der X-Atome bestimmt. Im  $K_2PtS_2$  liegen mit  $y=0,216 < 1/4$  isolierte, ebene  $[PtS_{4/2}]$ -Quadratketten vor (Abb. 4(a)). Im  $Rb_2Au_3$  ( $Ca_2GaCu_2$ -Typ) werden die  $[Au(1)-Au(2)_{4/2}]$ -Quadratketten mit  $y=0,2525 \approx 1/4$  zu ebenen 3.6.3.6.+ $3^26^2(1:2)$ -Netzen verknüpft, in denen die Au(2)-Atome längs  $[010]$  annähernd äquidistant sind

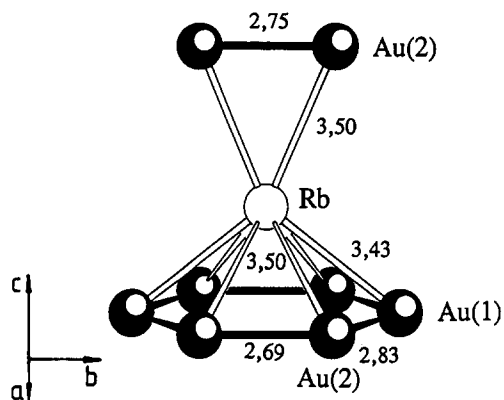
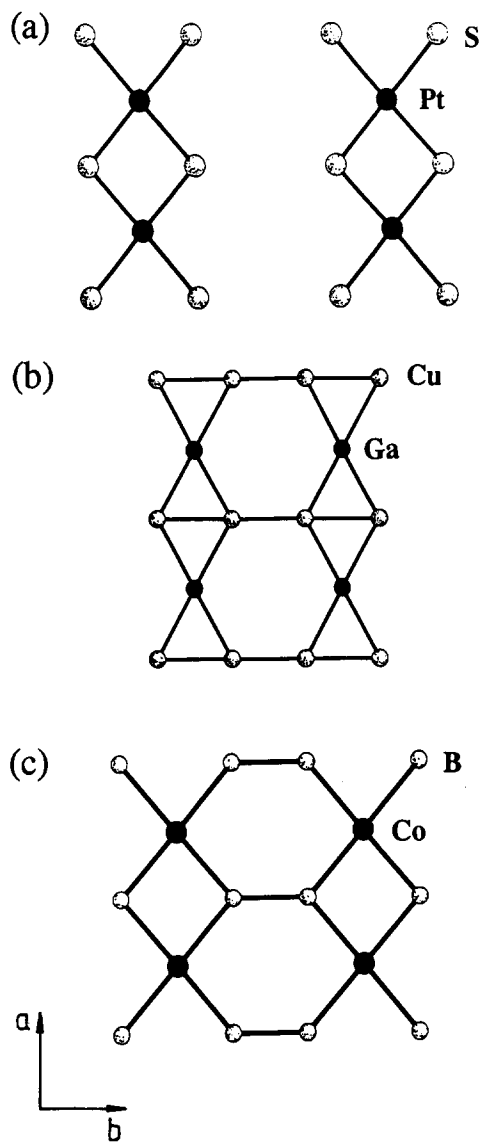
Abb. 3. Umgebung von Rb in  $Rb_2Au_3$ .

TABELLE 5. Kristallographische Daten von  $K_2PtS_2$  [23],  $Ca_2GaCu_2$  [22] und  $W_2CoB_2$  [24]. Die Literaturwerte von  $K_2PtS_2$  und  $W_2CoB_2$  wurden jeweils mit der Matrix (001/010/100) transformiert

$K_2PtS_2$ , <i>Immm</i> , $a = 3,59 \text{ \AA}$ , $b = 7,08 \text{ \AA}$ , $c = 9,37 \text{ \AA}$				
Lage	Besetzung	$x$	$y$	$z$
2a	2 Pt	0	0	0
4h	4 S	1/2	0,216	0
4j	4 K	0	1/2	0,192
$Ca_2GaCu_2$ , <i>Immm</i> , $a = 4,274 \text{ \AA}$ , $b = 5,484 \text{ \AA}$ , $c = 8,994 \text{ \AA}$				
Lage	Besetzung	$x$	$y$	$z$
2a	2 Ga	0	0	0
4h	4 Cu	1/2	0,2537	0
4j	4 Ca	0	1/2	0,1961
$W_2CoB_2$ , <i>Immm</i> , $a = 3,177 \text{ \AA}$ , $b = 4,561 \text{ \AA}$ , $c = 7,075 \text{ \AA}$				
Lage	Besetzung	$x$	$y$	$z$
2a	2 Co	0	0	0
4h	4 B	1/2	0,3	0
4j	4 W	0	1/2	0,205

Abb. 4. Ebene  $[BX_{4/2}]$ -"Quadratketten" in (a)  $K_2PtS_2$ , (b)  $Ca_2GaCu_2$  und (c)  $W_2CoB_2$ .

(Abb. 4(b)). Im  $W_2CoB_2$  bilden die B-Atome mit  $y = 0,3 > 1/4$  zwischen den  $[CoB_{4/2}]$ -Quadratketten  $B_2$ -Hanteln (Abb. 4(c)).

## Dank

Der Autor dankt Herrn Professor Dr. H. Jacobs für sein stetiges Interesse an diesen Arbeiten und für deren Unterstützung mit Institutsmitteln.

## Literatur

- 1 U. Zachwieja, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 1095.
- 2 U. Zachwieja, *J. Alloys Comp.*, 199 (1993) 115.
- 3 U. Zachwieja, *J. Alloys Comp.*, 196 (1993) 187.

- 4 U. Zachwieja, *J. Alloys Comp.*, 196 (1993) 171.
- 5 R. Suhrmann und K. Clusius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 152 (1926) 52.
- 6 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978.
- 7 H. Jacobs und D. Schmidt, *Curr. Top. Mater. Sci.*, 8 (1982) 381.
- 8 G.M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS*, Release 4.21/V, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, USA, 1990.
- 9 B.A. Fenz, *Structure Determination Package*, College Station, Texas, USA und Enraf-Nonius, Delft, NL, 1978.
- 10 P. Krieger-Beck, A. Brodbeck und J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, 44b (1989) 237.
- 11 W.B. Pearson, *The Crystal Chemistry of Metals and Alloys*, J. Wiley, New York, 1972.
- 12 U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1992.
- 13 R.W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Bd. 1, J. Wiley, New York, 1962.

- 14 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1934.
- 15 F. Hensel, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 154 (1987) 201.
- 16 W.E. Spicer, A.H. Sommer und J.G. White, *Phys. Rev.*, 115 (1959) 57.
- 17 F. Wooten und G.A. Condas, *Phys. Rev.*, 131 (1963) 657.
- 18 C. Feldmann und M. Jansen, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1107.
- 19 J. Jäger, D. Stahl, P.C. Schmidt und R. Kniep, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 738.
- 20 H. Schäfer, B. Eisenmann und W. Müller, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 742.
- 21 R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.*, 20 (1990) 1.
- 22 M.L. Fornasini und F. Merlo, *J. Less-Common Met.*, 142 (1988) 289.
- 23 W. Bronger und O. Günther, *J. Less-Common Met.*, 27 (1972) 73.
- 24 W. Rieger, H. Nowotny und Benesovsky, *Mh. Chem.*, 97 (1966) 378.