

MAu₂O₄ (M = Sr, Ba), die ersten Oxoaurate(III) mit dreidimensional vernetzter anionischer Teilstruktur

Gerd Krämer und Martin Jansen¹

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1, 53121 Bonn, Deutschland

Received December 29, 1994; in revised form March 14, 1995; accepted March 15, 1995

Two new aurates, BaAu₂O₄ and SrAu₂O₄, have been prepared as polycrystalline greenish-brown powders from alkaline earth peroxides and elemental Au by applying an elevated oxygen pressure (gold tubes, $T = 873\text{--}923\text{ K}$, $p(\text{O}_2) = 333\text{ MPa}$, 3 d). Single crystals of BaAu₂O₄ are obtained by adding a 3% aqueous hydrogen peroxide solution and decreasing the temperature to 823 K, with otherwise similar conditions. X-Ray single crystal structure determination on BaAu₂O₄ led to the tetragonal space group $I4_1/a$ (No. 88) with four formula units per unit cell, which has the dimensions $a = 6.4297(4)\text{ \AA}$ and $c = 10.251(2)\text{ \AA}$. The crystal structure was determined and refined to a final R value of 1.88% using 240 unique reflections. The crystal structure of the isotypic SrAu₂O₄ was refined by full profile analysis of powder X-ray diffraction data ($a = 6.1830(1)\text{ \AA}$, $c = 10.1704(2)\text{ \AA}$, $I4_1/a$, $Z = 4$, $R_1 = 5.88\%$, and $R_{pr} = 8.93\%$). Both aurates(III) are isostructural with LaPd₂O₄ and contain square planar AuO₄ units which are stacked along $[1\ 0\ 0]$ and $[0\ 0\ 1]$ and connected to a three-dimensional framework by common corners. The alkaline earth ions are coordinated by eight oxygen atoms to form slightly distorted dodecahedra. The aurates(III) are diamagnetic and decompose under normal atmosphere at temperatures above 773 K. © 1995 Academic Press, Inc.

Die beiden neuen Aurate BaAu₂O₄ und SrAu₂O₄ entstehen unter Anwendung hoher Sauerstoffdrucke aus den Erdalkaliperoxiden und elementarem Gold als polykristalline grünbraune Pulver (Goldampullen, $T = 873\text{--}923\text{ K}$, $p(\text{O}_2) = 333\text{ MPa}$, 3 d). Einkristalle des Bariumaurates sind durch Zusatz 3%iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung, Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 823 K und sonst gleichen Bedingungen erhältlich. Nach der Einkristallstrukturanalyse kristallisiert BaAu₂O₄ in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88) mit den Gitterkonstanten $a = 6,4297(4)\text{ \AA}$, $c = 10,251(2)\text{ \AA}$ und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle (verfeinert unter Verwendung von 240 symmetrieunabhängigen Reflexen auf einen R -Wert von 1,88%). Die Struktur der isotypen Verbindung SrAu₂O₄ wurde aus Röntgenpulverdaten nach der Rietveld-Methode verfeinert ($a = 6,1830(1)\text{ \AA}$, $c = 10,1704(2)\text{ \AA}$, $I4_1/a$, $Z = 4$, $R_1 = 5,88\%$, und $R_{pr} = 8,93\%$). Beide Aurate(III) sind isotyp mit LaPd₂O₄ und enthalten quadratisch

planare AuO₄-Einheiten die entlang $[1\ 0\ 0]$ und $[0\ 1\ 0]$ gestapelt, und über gemeinsame Ecken zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Die Erdalkalitionen sind von acht Sauerstoffatomen in Form eines leicht verzerrten Rhombendodekaeders umgeben. Die Aurate sind diamagnetisch und zersetzen sich unter Atmosphärendruck bei Temperaturen oberhalb 773 K. © 1995 Academic Press, Inc.

EINLEITUNG

Oxometallate mit niederdimensionalen Strukturen sind aufgrund ihrer anisotropen physikalischen Eigenschaften spätestens seit Entdeckung von HT_c -Supraleitung in substituierten Cupraten (1) von besonderem Interesse. In den keramischen Supraleitern beobachtet man eine deutliche Korrelation zwischen der kritischen Temperatur T_c und der Anzahl der Kupferoxidschichten pro Elementarzelle. So zeigt Bi₂Sr₂CuO_{6+x} ein T_c zwischen 7 und 22 K (2, 3), Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} mit zwei CuO₂-Schichten pro Elementarzelle ein T_c von 94 K und Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+x}, das drei CuO₂-Schichten pro Elementarzelle enthält, eine kritische Temperatur von 110 K (4). Als charakteristische Struktur motive treten hier elongierte Oktaeder, quadratisch pyramidale oder quadratisch planare Polygone auf. Mit diesen Erkenntnissen als Leitmotiv haben wir mit Untersuchungen von multinären Oxiden mit quadratisch planaren Baueinheiten begonnen und kürzlich über die Synthese und Kristallstruktur von LaPd₂O₄ (5) berichtet. Das gemischtvalente Palladat kristallisiert in einer dreidimensionalen Struktur mit kolumnarartigen Elementen, die aus PdO₄-Einheiten aufgebaut ist. Innerhalb dieser Säulen sind die PdO₄-Quadrate leicht gegeneinander verschoben, so daß die d_z -Orbitale benachbarter Palladiumatome kaum überlappen. Der Einbau größerer Kationen könnte hier zu einer stärkeren Überlappung führen und somit die elektrischen Eigenschaften stark beeinflussen. Einer experimentellen Überprüfung dieser Annahme steht das Fehlen von stabilen dreiwertigen Kationen mit größeren Ionenradien als La³⁺ entgegen. Mit dem Ziel, den Einfluß des Wirkungsradius der Ionensorte A auf die Anordnung der quadratischen Baugruppen MO_4 in Oxiden des Typs

¹ To whom correspondence should be addressed.

AM_2O_4 besser zu verstehen, haben wir versucht, in $LaPd_2O_4$ die Erdalkalielemente Sr und Ba anstelle von La und Gold anstelle von Palladium einzusetzen.

EXPERIMENTELLES

Darstellung, Ausgangsverbindungen. Als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von MAu_2O_4 ($M = Sr, Ba$) wurden elementares Gold und BaO_2 bzw. SrO_2 verwendet. Fein verteiltes Gold entsteht beim Erhitzen von Hydrazinhydrat (Bayer AG) und einer salzsauren Lösung von $HAuCl_4$ (6), die durch Lösen von elementarem Gold (Heraeus, 99,9%) in Königswasser und anschließendem Abrauchen mit konz. HCl bereitet wurde. Die Darstellung von BaO_2 erfolgt durch vorsichtige Entwässerung von $BaO_2 \cdot 8H_2O$ bei 373 K und einem Druck von 0,2 Pa innerhalb von 3 Tagen. Das Oktahydrat ist durch Fällung aus einer gesättigten $Ba(OH)_2$ -Lösung durch Zugabe einer 3%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung erhältlich (7). SrO_2 wird nach Holtermann und Laffitte (8) aus hydroxid- und carbonatfreiem Oxid und getrocknetem Sauerstoff bei 673 K unter einem Druck von 25 MPa erhalten.

Alle Ausgangsverbindungen wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie (Stoe-Stadi P Diffraktometer, Germanium Monochromator am Primärstrahl und $CuK\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)) auf ihre Reinheit geprüft.

Zur Darstellung von Pulverproben werden Au (465,3 mg, 2,36 mmol) und BaO_2 (200 mg, 1,18 mmol) bzw. SrO_2 (141,2 mg, 1,18 mmol) unter Schutzgas (Glove-Box) innig verrieben und in gasdurchlässige Goldampullen (Länge: 30 mm, Durchmesser: 3 mm) gefüllt. Die Umsetzung erfolgt im Stahlautoklaven, in den zur Druckerzeugung flüssiger Sauerstoff einkondensiert wird ($V_{\text{eff}} = 21 \text{ ml}$, $T = 923 \text{ K}$, $11,3 \text{ ml fl. } O_2$, $p = 333 \text{ MPa}$). Der Autoklav wird 3 Tage auf Reaktionstemperatur gehalten und anschließend innerhalb von 12 Std. auf Raumtemperatur abgekühlt.

Einkristalle von $BaAu_2O_4$ sind durch Zusatz einer 3%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung darstellbar. Hierzu werden 0,5 ml der H_2O_2 -Lösung unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff in eine Goldampulle (Länge: 32 mm, Durchmesser: 9 mm) eingefroren, mit 70 mg (0,413 mmol) BaO_2 und 162,45 mg (0,826 mmol) Au versetzt und gasdicht verschlossen. Die Ampulle wird in einen Stahlautoklaven eingebracht und bei einem externen Druck von ca. 400 MPa auf 823 K erhitzt ($V_{\text{eff}} = 20 \text{ ml}$, $12 \text{ ml fl. } O_2$). Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen wird mit 50 K/Std. auf Raumtemperatur abgekühlt, die Probe mit dest. Wasser ausgewaschen und im Exsikkator 2 Tage über P_2O_5 getrocknet.

Strukturbestimmung von $BaAu_2O_4$. Die Einkristallstrukturanalyse erfolgte an einem Kristall der Größe $0,017 \times 0,017 \times 0,035 \text{ mm}$, dessen Habitus durch

eine tetragonale Dipyramide $\{101\}$ und das Pinakoid $\{001\}$ beschrieben werden kann. Zur Datensammlung wurde ein automatisches Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD 4, $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator) eingesetzt. Die in allen Berechnungen verwendeten Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten (siehe Tabelle 1, Stoe-Stadi P Diffraktometer, Software: Programmpaket CSD (9)) ermittelt. Mit dem Programm SHELX-76 (10) wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte durch direkte Methoden mittels des Programmes SHELXS-86 (11). Die Positionen der Sauerstoffatome ergaben sich aus der Differenzfouriersynthese, die mit dem Programm SHELXL-93 (12) berechnet wurde. Letzteres diente ebenfalls zur abschließenden Strukturverfeinerung. Tabelle 2 stellt die kristallographischen Daten mit den Meßbedingungen zusammen.

TABELLE 1

Pulverdaten von MAu_2O_4 ($M = Sr, Ba$); Millersche Indizes (hkl), beobachtete ($2\theta_{\text{beo}}$) und berechnete ($2\theta_{\text{ber}}$) 2θ -Werte sowie beobachtete (I_{beo}) und berechnete Intensitäten (I_{ber}) ($CuK\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)

h	k	l	$SrAu_2O_4$				$BaAu_2O_4$			
			$2\theta_{\text{beo}}$	$2\theta_{\text{ber}}$	I_{beo}	I_{ber}	$2\theta_{\text{beo}}$	$2\theta_{\text{ber}}$	I_{beo}	I_{ber}
0	1	1	16,7730	16,7732	75,32	73,20	16,2640	16,2638	38,64	39,57
1	1	2	26,8810	26,8807	11,63	9,87	26,1850	26,1855	21,77	21,97
0	2	0	28,8670	28,8674	1,42	1,40	27,7330	27,7335	4,68	4,73
0	1	3	30,0470	30,0470	58,78	55,00	29,5880	29,5877	68,32	67,40
2	1	1	33,5720	33,5717	40,59	40,53	32,3170	32,3169	81,42	82,37
1	2	1	33,5720	33,5717	68,04	67,94	32,3170	32,3169	51,43	52,03
0	2	2	33,9200	33,9198	100,00	100,00	32,8670	32,8672	100,00	100,00
0	0	4	35,2820	35,2818	13,54	12,68	34,9920	34,9916	7,92	8,27
1	1	4	41,0450	41,0452	1,40	0,97	39,6240	39,6243	11,49	12,10
2	2	0	41,2810	41,2813	21,19	17,45	40,3770	40,3771	1,25	1,01
2	1	3	42,1530	42,1530	6,42	4,94	40,9990	40,9989	2,29	24,0
1	2	3	42,1530	42,1530	6,19	4,77	40,9990	40,9989	2,60	2,73
0	3	1	44,8520	44,8517	7,33	5,63	43,0950	43,0947	3,09	3,38
0	2	4	46,2060	46,2065	1,99	1,91	45,2220	45,2223	4,31	4,51
0	1	5	47,0050	47,0047	27,42	21,52	46,4620	46,4618	26,16	25,45
3	1	2	49,9520	49,9519	1,53	1,13	48,1170	48,1169	3,30	3,46
1	3	2	49,9520	49,9519	5,16	3,81	48,1170	48,1169	6,70	7,04
0	3	3	51,8950	51,8956	23,42	16,88	50,2200	50,2198	21,49	21,85
3	2	1	54,2200	54,2199	17,08	13,23	52,0230	52,0228	17,15	17,60
2	3	1	54,2200	54,2199	12,15	9,42	52,0230	52,0228	12,83	13,17
2	2	4	55,4030	55,4029	50,81	39,21	53,8800	53,8799	4826	48,39
2	1	5	56,1040	56,1046	3,43	2,87	54,9730	54,9732	2,72	2,65
1	2	5	56,1040	56,1046	5,02	4,20	54,9730	54,9732	1,72	1,68
1	1	6	58,3590	58,3590	1,74	1,16	57,2830	57,2832	19,54	19,65
0	4	0	59,8040	59,8039	18,02	15,02	57,5990	57,5989	2,71	2,58
2	3	3	60,4730	60,4728	3,56	2,78	58,3340	58,3340	1,89	1,93
3	2	3	60,4730	60,4728	4,42	3,46	58,3340	58,3340	2,38	2,43

TABELLE 2

Kristallographische Daten und Meßbedingungen für BaAu₂O₄
(Standardabweichungen in Klammern)

Raumgruppe	<i>I</i> 4 ₁ /a (Nr. 88)
Gitterkonstanten (Å)	<i>a</i> = 6,4297(4)
(aus Pulverdaten)	<i>c</i> = 10,251 (2)
Volumen (Å ³)	423,77(7)
Z	4
Dichte (mg · m ⁻³)	9,330
Meßtemperatur (K)	293
Wellenlänge (Å)	0,71070
Meßbereich (°)	3,74 ≤ θ ≤ 27,45 -5 ≤ <i>h</i> ≤ 5 0 ≤ <i>k</i> ≤ 8 0 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Meßmodus	Ω/(2(<i>n</i> /6)θ) mit <i>n</i> = 2
Schrittweite	0,5 + 0,35 · tan θ
F(000)	984
μ _(MoKα) (mm ⁻¹)	78,136
Kristallgröße (mm)	0,017 × 0,017 × 0,035
Korrekturen	Polarisations- und Lorentzkorrektur numerische Absorptionskorrektur (SHELX (10))
Anzahl der gemessenen Reflexe	732
Symmetrieunabhängige Reflexe	240
Anzahl der Parameter	10
Gütefaktoren	<i>R</i> = 0,019 <i>wR</i> = 0,043
Extinktionskoeffizient	0,0047(2)
Wichtungsschema	(σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0,0242 · <i>P</i>) ²) ⁻¹ mit <i>P</i> = (Max(<i>F</i> _o ² , 0) + 2 · <i>F</i> _o ²) ⁻³
Restelektronendichte (e · Å ⁻³)	1,665 und -1,634

TABELLE 3

Kristallographische Daten und Meßbedingungen für SrAu₂O₄
(Standardabweichungen in Klammern)

Raumgruppe	<i>I</i> 4 ₁ /a (Nr. 88)
Gitterkonstanten (Å)	<i>a</i> = 6,18230(1)
	<i>c</i> = 10,1704(2)
Volumen (Å ³)	388,34
F(000)	912
Z	4
Dichte (mg · m ⁻³)	9,297
μ _(CuKα) (mm ⁻¹)	159,44
Meßtemperatur (K)	293
Diffraktometer	STOE-Stadi P Transmissions-Pulver- diffraktometer
Detektor	"MINI PSD", Fa. Stoe, Öffnung- swinkel: 6,7°
Wellenlänge (Å)	1,54051
Monochromator	Germanium
Meßbereich	9,92° ≤ 2θ ≤ 109,49°
Schrittweite (°2θ)	0,02
Korrekturen	Absorptionskorrektur: μ · <i>t</i> = 0,318 Texturachse [1 1 1] und-parameter (1,3357(4))
Profilfunktion	Pseudo-Voigt-Funktion
Anzahl der Parameter	17
Anzahl der Reflexe	122
Gütefaktoren	<i>R</i> _{int} = 0,059 ^a <i>R</i> _{pr} = 0,089 ^a Goodness of fit = 0,410

$${}^a R_{\text{int}} = \frac{\sum |C \cdot I_{oi} - \sum I_{ci}|}{\sum C \cdot I_{oi}} \quad R_{\text{pr}} = \frac{\sum |(Y_{oi} - UG_i) - (1/C) \sum Y_{ci}|}{\sum |Y_{oi} - UG_i|}$$

mit *C* = Skalierungsfaktor, *I*_{oi} = beo. integrierte Intensitäten, *I*_{ci} = ber. integrierte Intensitäten, *Y*_{oi} = beo. Punkttintensitäten, *Y*_{ci} = ber. Punkttintensitäten, *UG* = Intensität des Untergrundes.

Strukturverfeinerung von SrAu₂O₄. Die Strukturverfeinerung wurde unter Verwendung von Röntgenpulverdaten ausgeführt. Diese wurden an einem Stoe-Stadi P Transmissionsdiffraktometer, ausgerüstet mit einem linearen ortsempfindlichen Proportionaldetektor (MINI-PSD, Fa. Stoe, Öffnungswinkel: 6,7°), unter Verwendung von CuKα₁ Strahlung (λ = 1,54051 Å) im Winkelbereich von 9,92 bis 109,49° (2θ) in Schritten von 0,02° registriert. Die Daten wurden anschließend mit Silicium als externem Standard (*a* = 5,4308(1) Å) bezüglich des Nullpunktes im Glanzwinkel korrigiert. Die Verfeinerung erfolgte nach der Rietveld Methode (13) mit dem Programmpaket CSD (9). Zur Profilanpassung wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion verwendet. Die Ortskoordinaten aus der Einkristallstrukturbestimmung von BaAu₂O₄ wurden aufgrund der Ähnlichkeit der Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden Erdalkaliaurate (siehe Abb. 1) als Startparameter für die Verfeinerung eingesetzt. Im letzten Schritt der Verfeinerung wurden alle Struktur- und Profilparameter gleichzeitig verfeinert. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse und Meßbedingungen aufgelistet. Abbildung 1 zeigt das

gemessene und das Differenzpulverdiffraktogramm von SrAu₂O₄ im Vergleich mit denen von BaAu₂O₄.

Die Zeichnungen der Kristallstruktur wurden unter Verwendung der Programme KPLOTT (14) und ORTEP (15) angefertigt.

Analysen. Das Verhältnis von Gold zu Strontium bzw. Barium wurde durch energiedispersive standardfreie Röntgenspektroskopie (Rasterelektronenmikroskop: Zeiss DSM940, EDX-System: EDAX PV9800) analysiert. Die EDX-Spektren von verschiedenen Punktanalysen der Proben wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 25 kV aufgenommen. Die Auswertung erfolgte durch Integration über die L-Linien von Gold, Strontium bzw. Barium. Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde ein SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS, 1 Tesla, 5–300 K) verwendet. Der thermische Abbau der Aurate wurde mittels simultaner DTA/TG (Netsch STA 429) in einem Temperaturbereich von 298 K

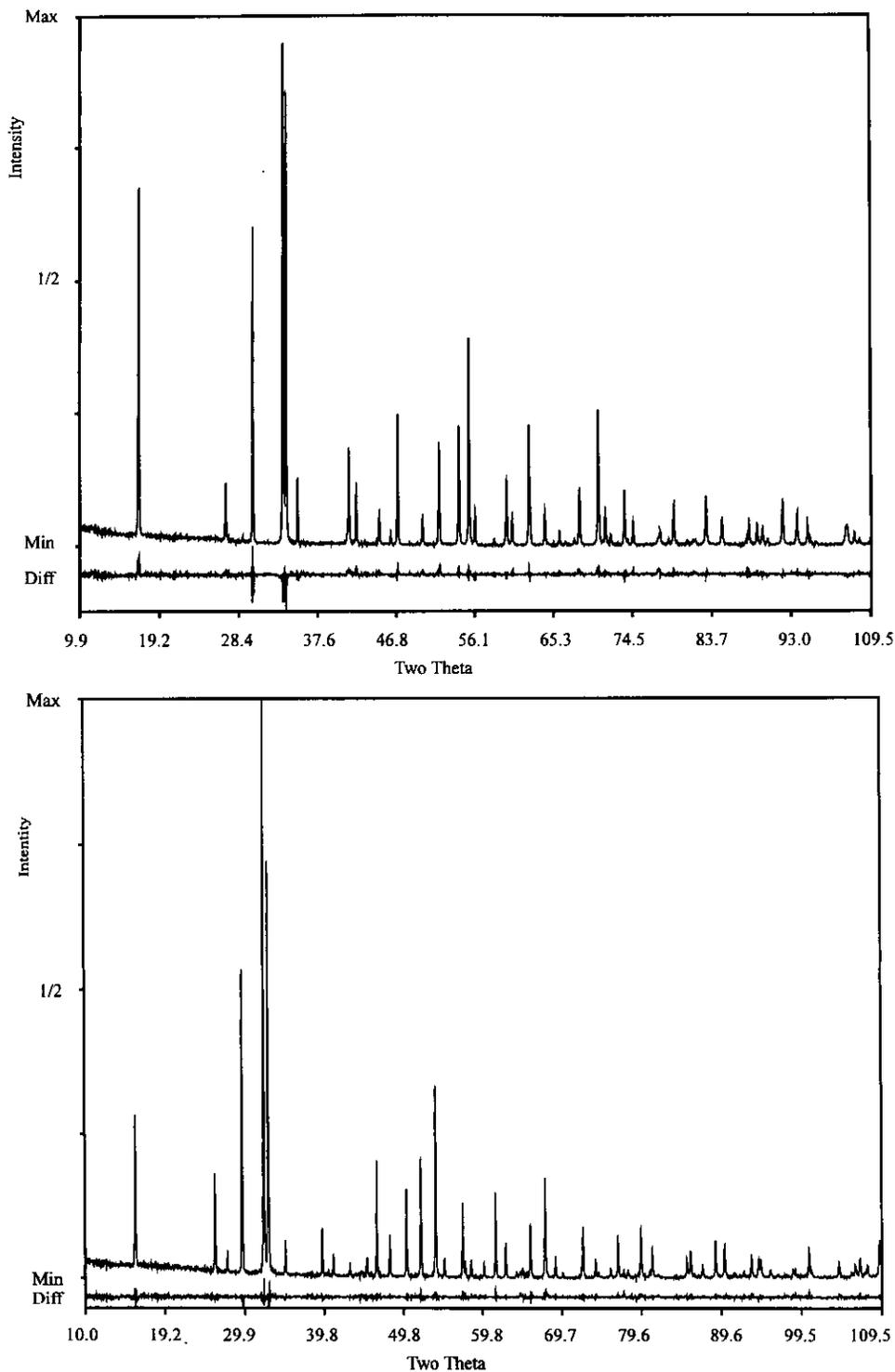


ABB 1. Gemessene und Differenzpulverdiffraktogramme von SrAu₂O₄ (oben) und BaAu₂O₄ (unten).

bis 1273 K (Spülgas: Ar, Tiegel: Korund, Referenz: Korund, Heizrate: 5 K/min) verfolgt, die Zersetzungsprodukte durch Röntgenpulverdiffraktometrie (Stoe-Stadi P Diffraktometer, Germanium Monochromator am Primärstrahl und CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$)) charakterisiert.

ERGEBNISSE

Die beiden neuen Aurate SrAu₂O₄ und BaAu₂O₄ sind unter Anwendung von hohen Sauerstoffdrücken durch Festkörperreaktion zwischen elementarem Gold und den Peroxiden der Erdalkalimetalle als grünbraune polykri-

TABELLE 4
Atomkoordinaten und isotrope atomare Verschiebungsparameter^a für BaAu₂O₄
und SrAu₂O₄

Atom	Wykoff symbol	Atomkoordinaten			Isotrope atomare Verschiebungsparameter V _{eq} (Å ²)
		x	y	z	
BaAu ₂ O ₄					
Ba	4a	0	0,25	0,125	0,009(1)
Au	8d	0	0	0,5	0,007(1)
O	16f	0,1476(10)	0,0165(10)	0,3282(6)	0,011(1)
SrAu ₂ O ₄					
Sr	4a	0	0,25	0,125	0,011(1)
Au	8d	0	0	0,5	0,007(1)
O	16f	0,1375(4)	0,0231(4)	0,3233(3)	0,011(1)

$$^a U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

stalline Substanzen erhältlich. Unter Zusatz von wässriger 3% iger H₂O₂-Lösung können bis zu 40 µm große Kristalle der Bariumverbindung dargestellt werden. Die Aurate sind gegenüber atmosphärischen Einflüssen wie Licht, Luft und Feuchtigkeit beständig. Sie zersetzen sich unter Sauerstoffabgabe exotherm zu elementarem Gold und den Oxiden der Erdalkalimetalle (SrAu₂O₄: 823 K, Gewichtsverlust: ber.: 8,8%, gef.: 8,7%; BaAu₂O₄: 773 K, Gewichtsverlust: ber.: 8,0%, gef.: 7,6%). Das Verhältnis der Kationen wurde durch Mittelwertbildung aus 20 EDX-Analysen ermittelt (SrAu₂O₄ Sr: Au = 1:1,96; BaAu₂O₄: Ba: Au = 1:1,98). Die magnetischen Messungen zeigen erwartungsgemäß ein diamagnetisches Verhalten. Die beobachteten Suszeptibilitäten stimmen mit denen aus Inkrementen berechneten (16) befriedigend überein (SrAu₂O₄: χ_{ber.}: -127 × 10⁻⁶ cm³ · mol⁻¹, χ_{gef.}: -78,1 ×

10⁻⁶ cm³ · mol⁻¹; BaAu₂O₄: χ_{ber.}: -144 × 10⁻⁶ cm³ · mol⁻¹, χ_{gef.}: -113,7 × 10⁻⁶ cm³ · mol⁻¹). Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse (Atomkoordinaten, isotrope atomare Verschiebungsparameter und die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel) sind in Tabelle 4 und 5 zusammengestellt. Weitere Informationen zur Kristallstrukturbestimmung können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58893 beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Information mbH D-76012 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland angefordert werden.

DISKUSSION

Die Röntgenstrukturanalysen belegen, daß die Erdalkaliaurate SrAu₂O₄ und BaAu₂O₄ isotyp sind. In der Kristallstruktur ist Gold, entsprechend der Elektronenkonfiguration des 3-wertigen Ions (5d⁸), von vier Sauerstoffatomen nahezu quadratisch planar umgeben. Gold liegt entsprechend der Lagesymmetrie $\bar{1}$ ideal in der Ebene, die durch die Sauerstoffatome gebildet wird. Die O-Au-O-Winkel sind nahe 90° und die beobachteten Au-O-Bindungslängen korrespondieren gut mit denen in anderen Oxoauraten. Exemplarisch seien hier die Alkali-metallaurate KAuO₂, RbAuO₂, Li₃AuO₃, und Li₅AuO₄ (17) sowie LaAuO₃ (18) und Bi₄Au₂O₉ (19) erwähnt. Lediglich in SrAu₂O₄ sind die Au-O-Bindungslängen mit 1,97 und 1,99 Å etwas kleiner. Dies kann aufgrund des kleineren Daten/Parameter-Verhältnisses und auf die bei Pulververfeinerungen größeren Fehlerbreiten zurückgeführt werden. Die AuO₄-Einheiten sind entlang [1 0 0] und [0 1 0] zu einer kolumnarartigen Anordnung gestapelt, wobei die quadratischen Einheiten jeweils um 45° gegeneinander verdreht sind. Abbildung 2 zeigt eine dieser Säulen entlang [0 1 0], deren Aufbau alternativ als leicht verzerrte quadratische Antiprismen aus Sauerstoffato-

TABELLE 5
Bindungslängen (Å) und-winkel (°) für BaAu₂O₄ und SrAu₂O₄

BaAu ₂ O ₄		SrAu ₂ O ₄		
Ba-O	2,737(6)	Sr-O	2,599(3)	×4
Ba-O	2,760(6)	Sr-O	2,695(2)	×4
Ba-Au	3,8159(2)	Sr-Au	3,681(1)	×4
Au-O	2,002(6)	Au-O	1,972(2)	×2
Au-O	2,002(6)	Au-O	1,992(3)	×2
Au-Au	3,2148(2)	Au-Au	3,092(1)	×2
O-Ba-O	160,0(2)	O-Sr-O	157,5(1)	
O-Ba-O	140,5(2)	O-Sr-O	140,4(1)	
O-Ba-O	125,4(2)	O-Sr-O	127,0(2)	
O-Ba-O	91,73(4)	O-Sr-O	92,2(1)	
O-Ba-O	83,2(2)	O-Sr-O	81,8(2)	
O-Ba-O	81,6(2)	O-Sr-O	80,8(1)	
O-Ba-O	80,9(3)	O-Sr-O	78,2(1)	
O-Ba-O	59,6(1)	O-Sr-O	62,1(2)	
O-Au-O	180,0(1)	O-Au-O	180,0(1)	
O-Au-O	94,1(2)	O-Au-O	92,8(1)	
O-Au-O	85,9(2)	O-Au-O	92,8(1)	
O-Au-O	94,1(2)	O-Au-O	87,2(1)	

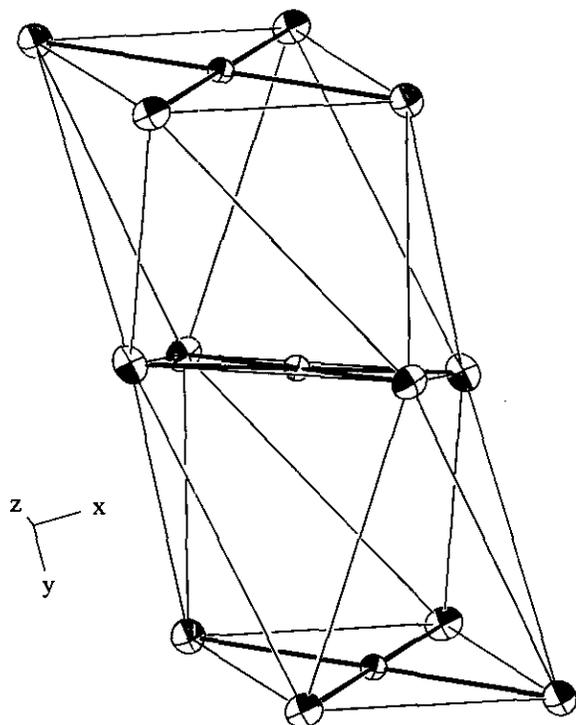


ABB 2. Die Koordination von Gold durch Sauerstoff in BaAu_2O_4 und die Stapelung entlang $[0\ 1\ 0]$.

men beschrieben werden kann. Die Basisflächen dieser Antiprismen sind mit Gold besetzt.

Die Erdalkaliatome sind von acht Sauerstoffatomen in Form eines leicht verzerrten Rhombendodekaeders umgeben. Die Ba–O- und Sr–O-Bindungslängen stimmen gut mit denen in $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$ (20) und $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$ (21) überein. Die Dodekaeder sind über gemeinsame Kanten zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Abbildung 3 zeigt die Verknüpfung der MO_8 -Polyeder ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$). Die resultierenden Tunnel entlang $[1\ 0\ 0]$ und $[0\ 1\ 0]$ sind durch Goldatome besetzt.

Ein größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abb. 4 dargestellt. Man erkennt deutlich die Verknüpfung der AuO_4 -Quadrate in drei Raumrichtungen, wobei jede AuO_4 -Einheit mit 4 weiteren über gemeinsame Ecken verknüpft ist. Während alle bisher beschriebenen ternären Aurate isolierte (in $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ (22), $\text{Bi}_4\text{Au}_2\text{O}_9$, $\text{NaBi}_2\text{AuO}_5$ (23), $\text{Sr}_5\text{Au}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_9\text{Au}_2\text{O}_{12}$, und Li_5AuO_4) oder eindimensional verknüpfte (in KAuO_2 und RbAuO_2) AuO_4 -Einheiten aufweisen, stellen BaAu_2O_4 und SrAu_2O_4 die ersten Vertreter von Gold(III)-verbindungen mit dreidimensional verknüpften Quadraten dar.

Auffallend im Vergleich zu dem isotypen Palladat LaPd_2O_4 ist die anisotrope Änderung der Zellmetrik. Die Gitterkonstanten entlang der vierzähligen Achse der Aurate sind nur geringfügig kleiner, die a - und b -Achse jedoch deutlich größer als in LaPd_2O_4 (LaPd_2O_4 : $a =$

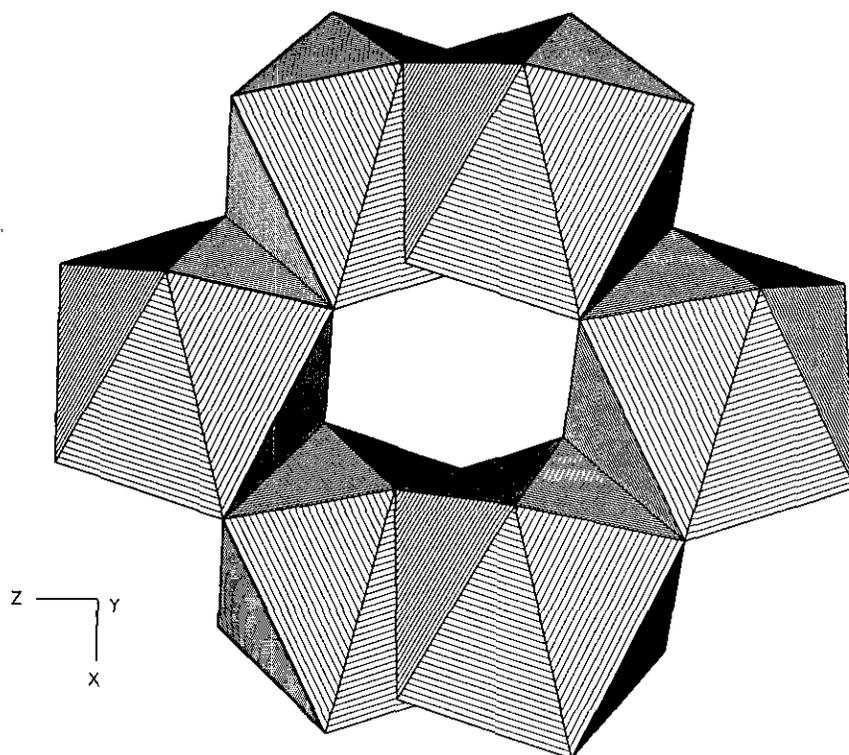


ABB 3. Koordinationspolyeder von Sauerstoff um Barium und deren Verknüpfung in BaAu_2O_4 .

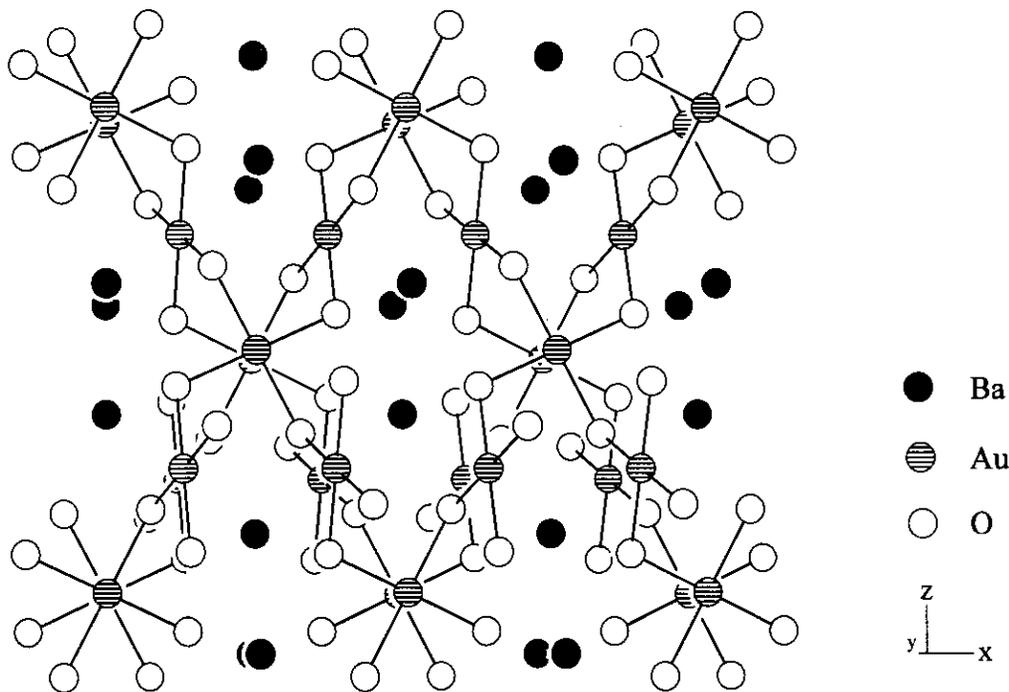


ABB 4. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $BaAu_2O_4$ entlang $[0\ 1\ 0]$.

5,9104(7) Å, $c = 10,275(1)$ Å). Bei vergleichbaren Edelmetall-Sauerstoff-Bindungslängen (Pd-O: 2,001 und 2,009 Å; Au-O: 1,98–2,002 Å) deutet dies auf eine stärkere gegenseitige Coulomb-Abstoßung der Gold(III)-Ionen innerhalb der Säulen hin, daß noch durch Bandstrukturberechnungen zu belegen ist. Der Einbau der größeren Erdalkalitionen wirkt sich weiterhin stark auf die Verkippung der MO_4 -Quadrate und somit auf die Ausrichtung der d_z -Orbitale der Edelmetallionen aus. Dies kann durch den Winkel (β), der von der a/b -Ebene und der Ebene durch die quadratisch planare MO_4 -Einheit ($M = Pd, Au$) eingeschlossen ist, ausgedrückt werden. Dieser Winkel nimmt mit ansteigendem Ionenradius zu ($LaPd_2O_4$: $\beta = 24,1^\circ$, $SrAu_2O_4$: $\beta = 24,7^\circ$, $BaAu_2O_4$: $\beta = 26,2^\circ$), die Überlappung der d_z -Orbitale der Edelmetallionen wird folglich vermindert.

DANK

Wir danken der Hoechst AG und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung, E. Hägele für seine Beiträge zur Durchführung der experimentellen Arbeiten, sowie Dipl. Ing. N. Wagner für die magnetischen Messungen.

LITERATUR

- J. B. Bednorz und K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost und B. Raveau, *Z. Phys. B* **68**, 421 (1987).
- C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry und A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* **38**, 225 (1988).
- H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukotomi, T. Asano, K. Togano, H. Kumakura, M. Uehara, S. Ikeda, K. Ogawa, S. Horiuchi und Y. Matsui, *Physica C* **602**, 153 (1988).
- G. Krämer und M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **114**, 206 (1995).
- A. Gutbier und F. Resenscheck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **39**, 112 (1904).
- G. Brauer, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie." III. Bd., S. 828, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978.
- C. Holtermann und P. Laffitte, *C. R. Acad. Sci.* **208**, 517 (1939).
- Firma Stoe & Cie, "Programmpaket CSD-V. 4.10," Darmstadt, 1987.
- G. M. Sheldrick, "SHELX-76 Program for Crystal Structure Determination." Cambridge, Großbritannien, 1976.
- G. M. Sheldrick, "SHELXS-86 Program for Structure Solution." Universität Göttingen, 1986.
- G. M. Sheldrick, "SHELXL-93 Program for Structure Determination." Universität Göttingen, 1993.
- H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- R. Hund, "KPLOTT Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen." Universität Bonn, 1979.
- C. K. Johnson, "ORTEP Program for Plotting Crystal Structures on a Plotter." Oak Ridge National Laboratory, TN, 1970.
- P. W. Selwood, "Magnetochemistry." 2. Auflage, S. 78, Interscience, New York, 1956.
- H.-D. Wasel-Nielsen und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **375**, 43 (1970).
- M. Ralle und M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **105**, 378 (1993).
- J. Geb und M. Jansen, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compounds* **184**, 187 (1992).
- J. Weinreich und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compounds* **186**, 105 (1992).
- M. Ralle und M. Jansen, *J. Alloys Compounds* **203**, 7 (1994).
- J. Geb und M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 48 (1994).