Die Kristallstruktur von Rubidium-tetrachloro-aurat(III) RbAuCl_4

J. STRÄHLE und H. BÄRNIGHAUSEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
(TH)(Z. Naturforsch. **25 b**, 1186—1187 [1970]; eingegangen am 3. August 1970)

Im Anschluß an die Bestimmung der Kristalldaten einiger Alkalihalogeno-aurate(III) ¹ haben wir für das Beispiel RbAuCl_4 eine vollständige röntgenographische Strukturbestimmung durchgeführt (Ergebnisse in Tab. 1). Wir gingen dabei von einem „trial and error“-

Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle:

$$a=9,760(2) \text{ \AA}; \quad b=5,902(1) \text{ \AA}; \quad c=14,116(3) \text{ \AA}; \\ \beta=120,05^\circ(5).$$

Raumgruppe: $I2/c$ (No. 15). Aus schon früher dargelegten Gründen ¹ wurde hier von der Normaufstellung $C2/c$ abgewichen.

Ortsparameter und Konstante B des Debye-Waller-Faktors $\exp(-B \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2)$:

Au in Punktlage (4a):

$$0, 0, 0; \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0. \quad B=2,50(2) \text{ \AA}^2.$$

Rb in Punktlage (4e):

$$\pm(0, y, \frac{1}{4}); \quad \pm(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{4}). \\ y=0,4802(6). \quad B=3,93(7) \text{ \AA}^2.$$

Cl(1) und Cl(2) in Punktlage (8f):

$$\pm(x, y, z); \quad \pm(\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z); \quad \pm(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z); \\ \pm(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}).$$

$$\text{Cl}(1): \quad x=0,1157(10); \quad y=-0,0211(11); \quad z=0,1855(6). \\ B=3,7(1) \text{ \AA}^2.$$

$$\text{Cl}(2): \quad x=0,1650(11); \quad y=0,2934(12); \quad z=0,0194(7). \\ B=4,3(1) \text{ \AA}^2.$$

Tab. 1. Gitterkonstanten, Raumgruppe, Atomlagen und Temperaturparameter von RbAuCl_4 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen sind entsprechend ihrer Stellenzahl den letzten Ziffern der Funktionswerte zuzuordnen.

Strukturmodell aus und verfeinerten dieses nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ² an Hand von dreidimensionalen Intensitätsdaten, die mit dem automatischen Zweikreisdiffraktometer der Firma Stoe (Darmstadt) gemessen wurden (MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, 445 Reflexe, $R=5,6\%$).

Erwartungsgemäß baut sich die Kristallstruktur von RbAuCl_4 aus isolierten AuCl_4^- -Ionen und Rb^+ -Ionen auf (Abb. 1). In den AuCl_4^- -Ionen ist das dreiwertige Gold entsprechend seiner Elektronenkonfiguration ($5d^8$) quadratisch-planar koordiniert. Die Planarität folgt

zwangsläufig aus der Tatsache, daß die Goldatome eine spezielle Punktlage der Symmetrie $\bar{1}$ besetzen (Tab. 1); die Abweichungen der Cl-Lagen von der exakt quadratischen Anordnung sind minimal [Au-Cl- und Cl-Cl-Abstände in Tab. 2, Winkel $\text{Cl}(1) - \text{Au} - \text{Cl}(2) = 89,4$

Au — Cl(1)	2,278(7)	Rb — Cl(1'')	3,396(8)
Au — Cl(2)	2,286(8)	Rb — Cl(1''')	3,434(7)
Au — Cl(2')	3,627(8)	Rb — Cl(1)	3,448(7)
		Rb — Cl(2''')	3,565(8)
Cl(1) — Cl(2)	3,210(9)	Rb — Cl(2')	3,638(9)
Cl(1) — Cl(2'')	3,243(12)	Rb — Cl(2)	4,433(7)

Tab. 2. Wichtige interatomare Abstände (Å) in RbAuCl_4 . Die Bezifferung der Atome verweist auf Abb. 1. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen sind entsprechend ihrer Stellenzahl den letzten Ziffern der Zahlenwerte zuzuordnen.

$\pm 0,3^\circ$. Das AuCl_4^- -Ion hat übrigens innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Abmessungen wie in den unlängst bestimmten Kristallstrukturen von

Das Rb^+ -Ion ist von 10 Cl-Atomen koordiniert; die zugehörigen Rb-Cl-Abstände liegen in dem relativ schmalen Bereich zwischen 3,40 und 3,64 Å (Tab. 2). Man beachte, daß die Rb-Cl-Abstände paarweise

Abb. 1. Schematische Darstellung der Kristallstruktur von RbAuCl_4 in Projektion längs $[010]$. Um auf bestimmte interatomare Abstände verweisen zu können, wurden bei zwei Chlorlagen die längs $[010]$ translatorisch identischen Atome $\text{Cl}(1''')$ und $\text{Cl}(2''')$ gezeichnet.

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. STRÄHLE, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univers. D-7500 Karlsruhe, Englerstr. 11.

¹ G. SLEATER, H. BÄRNIGHAUSEN u. G. BRAUER, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 9 [1970].

² Rechenprogramm ORFLS von W. R. BUSING, K. O. MARTIN u. H. A. LEVY, ORNL-TM-305, Oake Ridge, Tennessee 1962. Durchführung der Rechnungen an der Anlage IBM 360/65 des Kernforschungszentrums Karlsruhe.

³ M. BONAMICO, G. DESSY u. A. VACIAGO, Rend. Acad. Lincei, ser. VIII, **39**, 504 [1965].

⁴ J. M. WILLIAMS u. S. W. PETERSON, J. Amer. chem. Soc. **91**, 776 [1969].

⁵ R. J. GILLESPIE, Angew. Chem. **79**, 885 [1967].

gleich sind, da durch das $\text{Rb}^\oplus$ -Ion eine zweizählige Achse verläuft. Das Rb-Koordinationspolyeder läßt sich im Sinne von GILLESPIE⁵ durch das Symbol 3:4:3 charakterisieren. Es trägt zum Verständnis der Geometrie dieses Polyeders bei, wenn man zusätzlich die zwei Cl-Nachbarn im Abstand von 4,43 Å mit in Betracht zieht. Dann ergibt sich nämlich eine Anordnung, die an die Nachbarschaftsverhältnisse der hexagonal-dichtesten Kugelpackung erinnert (Symbol 3:6:3).

Der Aufbau der Kristallstruktur aus $\text{Rb}^\oplus$ -Ionen und isolierten $\text{AuCl}_4^\ominus$ -Ionen legt es nahe, die Struktur mit

den einfachen AB-Typen zu vergleichen. Wie Abb. 1 erkennen läßt, bilden sowohl die $\text{Rb}^\oplus$ -Ionen als auch die $\text{AuCl}_4^\ominus$ -Ionen äquidistante Schichten parallel zu (001). Diese Schichten haben eine pseudo-hexagonale Symmetrie und sind nach dem Schema $A\gamma B\alpha C\beta$, A... alternierend gestapelt. Die gleiche Stapelfolge hexagonaler Schichten liegt im NaCl-Typ parallel zur Ebene (111) vor.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Sachbeihilfen.

Bildung und Eigenschaften von Hochdruck-Defektphasen mit NaCl-Struktur im System $\text{Ag}_2\text{Te} - \text{In}_2\text{Te}_3$

KLAUS-JÜRGEN RANGE, G. ENGERT und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. **25 b**, 1187—1188 [1970]; eingegangen am 31. Juli 1970)

In früheren Arbeiten haben wir über die Darstellung und das Umwandlungsverhalten einer Hochdruckphase des AgInTe_2 mit NaCl-Struktur ($\text{AgInTe}_2\text{-II}$) berichtet^{1, 2}. Bei den Druckversuchen fiel auf, daß die Gitterkonstante dieser NaCl-Phase mit dem Druck geringfügig variierte, ohne daß Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen der Debye-Scherrer-Interferenzen auftraten. Eine genaue Untersuchung des p, T -Diagrammes ergab nun, daß der Existenzbereich der stöchiometrischen Hochdruckphase $\text{AgInTe}_2\text{-II}$ sehr eng ist. Bei wesentlicher Überschreitung des Umwandlungsdruckes bilden sich Defektphasen mit NaCl-Struktur, deren Gitterkonstanten von denen der stöchiometrischen Hochdruckphase abweichen.

Die Darstellung der Ausgangsverbindung mit Chalkopyritstruktur³ ($\text{AgInTe}_2\text{-I}$) sowie die Durchführung der Druckversuche in einer Zweistempel-Apparatur wurden bereits an anderer Stelle beschrieben¹. Vorversuche ergaben, daß die Hochdruckumwandlungen selbst bei 400 °C kinetisch noch stark gehemmt sind. Deshalb wurden abweichend vom normalen Arbeitsgang die Druckstempel während des Versuchs oszillierend gegeneinander verdreht. Hierbei wirken starke Scherkräfte auf die Probe ein, die die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich erhöhen, die Umwandlungsdrucke dagegen nicht verändern⁴. In unserem Fall konnte die kinetische Grenze auf 200 °C herabgesetzt werden.

Nach dem Abschrecken auf Zimmertemperatur und Atmosphärendruck wurden die mikrokristallinen Reaktionsprodukte in Markröhrchen eingeschmolzen und röntgenographisch untersucht.

Die auftretenden Phasen und ihre Zusammenhänge sind in dem Reaktionsschema (Abb. 1) dargestellt. Die Normaldruckphase $\text{AgInTe}_2\text{-I}$ mit Chalkopyritstruktur ist bis zu 16 kbar stabil. Oberhalb dieses Druckes erfolgt bei Temperaturen über 200 °C Umwandlung in eine Hochdruckphase mit NaCl-Struktur und der Gitter-

Abb. 1. Phasenumwandlungen des AgInTe_2 .

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. K.-J. RANGE oder Prof. Dr. A. WEISS, Institut für Anorgan. Chemie d. Univ. München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1.

¹ K.-J. RANGE, G. ENGERT, J. ENGELS u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **23 b**, 1008 [1968].

² K.-J. RANGE, G. ENGERT u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **24 b**, 813 [1969].

³ H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. MEYER u. G. STÖRGER, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 153 [1953].

⁴ F. DACHILLE u. R. ROY, in: J. H. DE BOER (Hrsg.), Reactivity of Solids, Elsevier, Amsterdam 1961, p. 502.