Die Kristallstruktur des Silbertetrachloraurats(III) AgAuCl_4 und seine kristallchemische Verwandtschaft zum Rubidiumtetrachloraurat(III) RbAuCl_4

The Crystal Structure of Silver Tetrachloraurate(III) AgAuCl_4
and its Crystal Chemical Relationship
to the Rubidium Tetrachloraurate(III) RbAuCl_4

WALTHER WERNER und JOACHIM STRÄHLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **32b**, 741–744 [1977]; eingegangen am 20. April 1977)

Silver Tetrachloraurate(III), Crystal Structure

AgAuCl_4 crystallizes in the monoclinic space group $I2/c$ with $Z = 4$. The crystal structure is built up by Ag^+ cations and square planar AuCl_4^- anions with Au–Cl bond length of 228 pm. The Ag^+ ions have an octahedral coordination of Cl atoms. AgAuCl_4 is topologically related to RbAuCl_4 .

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Goldhalogenide^{1,2} und Halogenaurate³ haben wir jetzt auch die Struktur des Silbertetrachloraurats(III) AgAuCl_4 bestimmt, um unsere Kenntnis über die Kristallchemie der Tetrahalogenaurate(III) zu erweitern. Außerdem kann man AgAuCl_4 auch als Modells substanz für das in der Literatur bereits mehrfach diskutierte Au_2Cl_4 ^{4–6} ansehen. Denn es ist bekannt, daß man das einwertige Gold in Auraten durch Silber ersetzen kann, ohne die Struktur dabei zu ändern. So kristallisieren z. B. die Salze $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ und $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ in isotypen Strukturen⁷. Nach unserer Erfahrung kann man Au_2Cl_4 nicht aus Gold und Chlor oder durch thermische Zersetzung des Gold(III)-chlorids darstellen. Auch Versuche von CORBETT⁸, die Verbindung durch Umsetzung von AuCl mit AuCl_3 zu synthetisieren, waren erfolglos. In jüngster Zeit gelang es jedoch CALDERAZZO⁹ Au_2Cl_4 durch Reduktion von AuCl_3 mit CO als kristalline Substanz zu erhalten.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Bei der Darstellung von AgAuCl_4 nach Literaturangaben¹⁰ durch Zugabe einer salpetersauren AgNO_3 -Lösung zu Tetrachlorogoldsäure entsteht ein mikro-

Tab. I. Kristalldaten der Verbindungen AgAuCl_4 und RbAuCl_4 .

	AgAuCl_4	RbAuCl_4 ¹⁶
a [pm]	1322,3 (9)	976,0
b [pm]	410,1 (4)	590,2
c [pm]	1308,9 (8)	1411,6
β [Grad]	122,72(8)	120,05
Raumgruppe	$I2/c$	$I2/c$
z	4	4

kristallines Pulver. Einkristalle erhält man unter hydrothermalen Bedingungen bei 120 °C in verdünnter Salpetersäure. AgAuCl_4 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $I2/c$ (Nr. 15) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die in Tab. I aufgeführten Gitterkonstanten wurden mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer¹¹ anhand von 25 genau vermessenen Reflexen bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich aus einer Pattersonsynthese ableiten. Es wurde mit 723 symmetrieunabhängigen Reflexen¹¹ bis zu einem R -Wert von 0,068 verfeinert¹². Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Form der Ortskoordinaten und der Parameter für die anisotrope Temperaturbewegung der Atome in Tab. II und III angegeben.

Diskussion

Die Struktur des Silbertetrachloraurats(III) ist aus Ag^+ -Kationen und quadratisch planaren AuCl_4^- -

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. STRÄHLE, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen.

Tab. II. Ortskoordinaten der Atome im AgAuCl_4 (Verbindung I) und RbAuCl_4 (Verbindung II). Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Verbindung	Atom	Punktlage	x	y	z
I	Ag	4e	0,0	0,4915(17)	0,25
II	Rb	4e	0,0	0,4763	0,25
I	Au	4a	0,0	0,0	0,0
II	Au	4a	0,0	0,0	0,0
I	Cl(1)	8f	0,1179(6)	0,0272(33)	0,2067(5)
II	Cl(1)	8f	0,1161	—0,0210	0,1855
I	Cl(2)	8f	0,1383(7)	0,3126(23)	—0,0084(7)
II	Cl(2)	8f	0,1633	0,2943	0,0187

Tab. III. Isotrope und anisotrope Temperaturparameter der Atome im AgAuCl_4 . Die Parameter B beruhen auf dem Temperaturfaktor der Form $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$, die Parameter β_{ij} auf dem Ansatz $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Von den Komponenten β_{ij} sind die 10^4 -fachen Werte angegeben. Die Parameter B wurden nach HAMILTON¹⁸ aus den Komponenten β_{ij} berechnet.

Atom	B [$10^4 \cdot \text{pm}^2$]	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ag	5,29	212(7)	492(29)	90(4)	0,0	112(5)	0,0
Au	1,89	44(1)	336 (9)	36(1)	11 (4)	28(1)	29 (4)
Cl(1)	2,77	62(5)	482(49)	43(4)	—24(20)	29(4)	7(21)
Cl(2)	2,79	56(5)	515(56)	55(6)	17(15)	37(5)	—37(15)

Anionen aufgebaut, die in alternierenden Schichten parallel zu (001) angeordnet sind (Abb. 1a). Aufgrund der Symmetrie der Punktlage der Goldatome sind die AuCl_4^- -Ionen streng eben. Darüber hinaus ist auch die für eine quadratisch planare Anordnung ideale Symmetrie D_{4h} recht gut erfüllt, da die Au—Cl-Abstände (Tab. IV) praktisch gleich lang sind und

der Bindungswinkel Cl(1)—Au—Cl(2) mit $88,8^\circ$ nahe bei 90° liegt. Die Au—Cl-Abstände betragen 228,1 und 228,4 pm. Sie stimmen mit bereits früher in AuCl_4^- -Gruppen gemessenen Werten überein. So liegt der mittlere Au—Cl-Abstand im RbAuCl_4 ³ bei 228,0 pm. Demgegenüber ist die Summe der Kovalenzradien¹² von Gold und Chlor mit 233 pm etwas

Abb. 1. Darstellung der Kristallstruktur von a) AgAuCl_4 und b) RbAuCl_4 in Projektion parallel zu [010]. Die Chloratome Cl(1''') und Cl(2'''), auf die in den Tab. IV und V Bezug genommen wird, befinden sich translatorisch identisch längs [010] über den Atomen Cl(1) bzw. Cl(2'').

Tab. IV. Wichtige interatomare Abstände (pm) und Winkel (Grad) in AgAuCl_4 . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.

Au - Cl(1)	228,1(6)	Cl(1) - Au - Cl(2)	88,8(3)
Au - Cl(2)	228,4(7)	Cl(1) - Au - Cl(2''')	87,5(3)
Au - Cl(2''')	339,4(7)	Cl(2) - Au - Cl(2''')	89,7(3)
Cl(1) - Cl(2)	319,3(7)		
Cl(1) - Cl(2'')	326,3(7)		

größer. Offensichtlich muß an diesem Wert noch eine Korrektur für die Elektronegativitätsdifferenz berücksichtigt werden. Ähnlich wie im RbAuCl_4 und anderen Verbindungen des dreiwertigen Golds wird auch im AgAuCl_4 die quadratische planare Koordination durch zwei deutlich weiter entfernte Cl-Atome benachbarter Baugruppen zu einem stark gestreckten Oktaeder ergänzt. Der zugehörige Abstand $\text{Au} \dots \text{Cl}(2''')$ beträgt 339,4 pm (Tab. IV).

Die nächsten Nachbarn des Silbers sind sechs Cl-Atome im Abstand 270,8 bis 292,1 pm (Tab. V). Diese bilden ein verzerrtes Oktaeder der Symmetrie C_2 (Abb. 2). Damit ist das Silber ähnlich wie im AgCl koordiniert (Abstand $\text{Ag}-\text{Cl} = 277,4$ pm) und wohl als Ag^+ -Ion aufzufassen, wenn auch der mitt-

Tab. V. Wichtige Silber-Chlor-Abstände (pm) im AgAuCl_4 und Vergleich mit entsprechenden Werten im RbAuCl_4 .

AgAuCl_4	RbAuCl_4
Ag - Cl(1)	270,8(11)
Ag - Cl(2''')	278,2(10)
Ag - Cl(1''')	292,1(11)
Ag - Cl(2')	428,7(11)
Ag - Cl(1'')	477,1(11)
Rb - Cl(1)	342,9(5)
Rb - Cl(2''')	356,5(6)
Rb - Cl(1''')	345,6(5)
Rb - Cl(2')	364,2(7)
Rb - Cl(1'')	339,5(6)

Abb. 2. Koordinationspolyeder des Silbers im AgAuCl_4 .

lere $\text{Ag}-\text{Cl}$ -Abstand mit 280,3 pm deutlich kleiner als die Summe der Ionenradien¹³ (307 pm) ist. Bei kovalenten $\text{Ag}-\text{Cl}$ -Bindungen würde man jedoch eine kleinere Koordinationszahl und wesentlich kürzere Abstände erwarten, die eher mit der Summe der Kovalenzradien¹³ (233 pm) vergleichbar sind. So findet man z. B. im gasförmigen AgCl -Molekül¹⁴ einen Abstand von 228 pm und im $(\text{NH}_4)_6(\text{AuCl}_4)_3(\text{Ag}_2\text{Cl}_5)$ ¹⁵, in dem das Silber die Koordinationszahl drei hat eine Bindungslänge zu den endständigen Cl-Atomen von 246 pm.

Die Koordination des Silbers und die Tatsache, daß das AgAuCl_4 weitgehend ionisch aufgebaut ist, sprechen gegen eine Isotopie mit dem eingangs erwähnten Au_2Cl_4 ; denn das einwertige Gold bevorzugt erfahrungsgemäß die Koordinationszahl zwei und kovalente Bindungen.

AgAuCl_4 ist in bezug auf seine Struktur mit dem in derselben Raumgruppe kristallisierenden RbAuCl_4 ³ eng verwandt (Abb. 1a und b). Letzteres besitzt eine Struktur, die auch bei den Salzen CsAuCl_4 ¹⁶, CsAuBr_4 ¹⁶ und NH_4AuCl_4 ¹⁷ gefunden wird. Im AgAuCl_4 und RbAuCl_4 stimmen die Ortskoordinaten entsprechender Atome gut überein. Demgemäß ist die Anordnung der Ladungsschwerpunkte und die relative Orientierung der AuCl_4 -Gruppen in beiden Strukturen analog. Trotzdem sollte man AgAuCl_4 und RbAuCl_4 nur als topologisch verwandte und nicht als isotype Verbindungen ansehen. Denn bei einer strengen Auslegung des Isotypiebegriffs muß man neben einer Analogie der Ortskoordinaten auch ähnliche Achsenverhältnisse und für alle Atome die gleiche Koordination fordern. Das Rubidium hat jedoch im RbAuCl_4 10 Cl-Atome als nächste Nachbarn, während das kleinere Silber im AgAuCl_4 nur die Koordinationszahl sechs aufweist (Tab. V). Diese Änderung der Koordinationsverhältnisse wird im wesentlichen durch eine drastische Verlängerung der Gitterkonstanten a beim AgAuCl_4 um ca. 350 pm erreicht (Tab. I).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ J. STRÄHLE u. K.-P. LÖRCHER, Z. Naturforsch. **29b**, 266 [1974].

² K.-P. LÖRCHER u. J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. **30b**, 662 [1975].

³ J. STRÄHLE u. H. BÄRNIGHAUSEN, Z. Naturforsch. **25b**, 1186 [1970]; Z. Kristallogr. **134**, 471 [1971].

⁴ J. THOMSEN, J. Prakt. Chem. **37**, 105 [1888].

⁵ C. DUVAL, Bull. Soc. Chim. Fr. **5**, 1026 [1938].

⁶ W. FISCHER u. W. BILTZ, Z. Anorg. Chem. **176**, 88 [1928].

⁷ N. ELLIOTT u. L. PAULING, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1846 [1938].

- ⁸ J. D. CORBETT u. L. F. DRUDING, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 20 [1959].
- ⁹ D. B. DELL'AMICO, F. CALDERAZZO u. F. MARCHETTI, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1829.
- ¹⁰ N. PARRAVANO u. G. MALQUORI, *Gazz. Chim. Ital.* **56**, 13 [1926].
- ¹¹ Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius, Delft; MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator.
- ¹² SHEL X-76, Programmsystem für Kristallstrukturbestimmungen von G. SHELDRICK, Cambridge, 1976. Durchführung der Rechnungen auf der Anlage TR440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
- ¹³ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, New York 1960.
- ¹⁴ L. C. KRISHER u. W. G. NORRIS, *J. Chem. Phys.* **44**, 391 [1966].
- ¹⁵ J. C. BOWLES u. D. HALL, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 2149 [1975].
- ¹⁶ G. SLEATER, H. BÄRNIGHAUSEN u. G. BRAUER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **372**, 9 [1970].
- ¹⁷ J. STRÄHLE u. M. KÖLMEL, unveröffentlicht.
- ¹⁸ W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 [1959].