Tetra-*n*-butylammoniumdicyanoaurat(I), $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NAu(CN)}_2$

Tetra-*n*-butylammonium Dicyanoaurate(I), $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NAu(CN)}_2$

R. J. Schubert und K.-J. Range*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Herrn Prof. Dr. D. Babel zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 1118–1122 (1990); eingegangen am 12. Februar 1990

Tetra-*n*-butylammonium Dicyanoaurate(I), Crystal Growth, Crystal Structure

Single crystals of $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NAu(CN)}_2$ were obtained by crystallization using the temperature decreasing method in a newly developed computer-controlled apparatus. The colourless crystals are monoclinic, space group $A2/n$, with $a = 20.216(2)$ Å, $b = 13.130(1)$ Å, $c = 9.328(1)$ Å, and $\beta = 109.69(1)^\circ$. The measured density is 1.45 g/cm^3 , which agrees with the calculated density of 1.40 g/cm^3 for $Z = 4$. The structure was solved by Direct Methods using 674 independent reflections and refined by least-squares procedures to conventional and weighted R factors of 0.068 and 0.058, respectively. The nearly linear $[\text{Au(CN)}_2]^-$ -anions form pseudo-hexagonal layers, in which they are arranged parallel to each other. The shortest Au–Au distance is 8.05 Å. The stacking of the layers produces pseudo-trigonal channels, occupied by the cations. The tetra-*n*-butylammonium cation has four ordered *trans* chains with idealized D_{2d} symmetry ($\bar{4}2m$).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Einfluß unterschiedlich großer Kationen auf die Kristallstrukturen von Verbindungen mit annähernd linearen, stäbchenförmigen Anionen beschäftigen wir uns mit Dicyanoargentaten und -auraten. Nachdem wir eine Reihe von Kristallstrukturen mit Alkali- und Erdalkalitionen als Kationen aufklären konnten [1–4], waren für uns auch Verbindungen mit noch größeren Kationen interessant. Im folgenden berichten wir über die Darstellung, Kristallisation und Kristallstruktur von Tetra-*n*-butylammoniumdicyanoaurat(I).

Mason [5] teilte in einer Arbeit über Charge-Transfer-Effekte in $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NAu(CN)}_2$ unvollständige Kristalldaten für die Verbindung mit. Einzelheiten hierzu wurden jedoch nicht publiziert [6].

Experimentelles

Durch Zusammengeben äquimolarer Lösungen von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ und KAu(CN)_2 erhält man einen weißen, mikrokristallinen Niederschlag von Tetra-*n*-butylammoniumdicyanoaurat. Dieser wird abgenutscht und mit Eiswasser gewaschen. Das Produkt wird in Wasser oder Ethanol/Wasser (1:2) umkristallisiert. Anschließend wird über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute liegt bei

80%. Anschließend Guinieraufnahmen zeigten keine Reflexe von KAu(CN)_2 oder $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ im Produkt. Die Schmelzpunktbestimmung ergab einen Schmelzbereich von $65\text{--}69^\circ\text{C}$. DSC-Messungen (10 K min^{-1}) lieferten einen Schmelzpeak bei 73°C .

Elementaranalyse [%]

Ber.	Au 40,08	C 43,99	H 7,38	N 8,55,
Gef.	Au 38,76	C 42,78	H 7,42	N 8,21.

Um für Einkristalluntersuchungen geeignete Kristalle zu erhalten, wurde die Kristallisationsmethode nach dem Prinzip der Temperaturabsenkung gesättigter Lösungen angewandt. Mit Hilfe einer neu entwickelten, computergesteuerten Kristallisationsanlage erhielten wir klare Einkristalle von *ca.* $200 \times 300 \times 300 \mu\text{m}$ Größe. Das steuerbare Verfahren liefert auch dann noch brauchbare Einkristalle, wenn mit der sonst üblichen Verdunstungsmethode keine ausreichend guten Kristallisationsergebnisse zu erzielen sind. Die bestehende Konfiguration erlaubt bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,01^\circ\text{C}$ und einem Arbeitsbereich von $10\text{--}80^\circ\text{C}$ Abkühlzeiten von mehreren Monaten. Aufbau und Funktionsweise sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben [7].

Strukturanalyse

Für die Strukturanalyse wurden geeignete Kristalle mit *ca.* $130 \times 290 \times 300 \mu\text{m}$ Größe ausgewählt. Weissenbergaufnahmen ergaben die Laueklasse $2/m$. Unter Berücksichtigung der Donnay-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K.-J. Range.

Konvention $c < a$ verwiesen integrale Auslöschungen ($hkl : k + \ell \neq 2n$) auf eine A-Zentrierung, zonale Auslöschungen ($h0l : \ell + h \neq 2n$) führten zu den monoklinen Raumgruppen $A1n1$ bzw. $A12/n1$ (Nicht-Standard-Aufstellung von Cc, Nr. 9, bzw. C2/c, Nr. 15). Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Graphitmonochromator, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, $T = 25^\circ \text{C}$). Im Bereich $2^\circ < \theta < 20^\circ$ wurden 3064 Reflexe in ω - 2θ -scan registriert. Drei in regelmäßigen Abständen gemessene Referenzreflexe zeigten einen deutlichen Zerfall des Kristalls an, der Intensitätsverlust während der Messung betrug 27%. Weitere Einzelheiten zur Datensammlung finden sich in Tab. I.

Ein N(Z)-Test machte das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe $A2/n$ wahrscheinlich. Das Ergebnis der Strukturrechnung bestätigte diese Annahme. Nach der Datenreduktion verblieben 674 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$. Die Lage der Edelmetallatome konnte mit Direkten Methoden (Programm SHELXS-86 [8]) gefunden werden. Anschließende Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen (Programm

SHELX-76 [9]) zeigten die C- und N-Atome. Absorptionseffekte wurden numerisch korrigiert (Programm DIFABS [10]). Least-Squares-Verfeinerungen der Ortsparameter und Temperaturfaktoren (anisotrop für Au, isotrop für C und N) konvergierten bei $R = 0,068$ bzw. $R_w = 0,058$. H-Atome wurden nicht berücksichtigt.

Nach Kenntnis der Einkristalldaten konnte das entsprechende Guinierdiagramm (Huber-Guinier-System 600, Quarzmonochromator, CuK α_1 , Ge als Standard) vollständig indiziert werden. Die in Tab. I aufgeführten Gitterkonstanten wurden durch eine Least-Squares-Verfeinerung der Guinierdaten erhalten. Ortsparameter, Temperaturfaktoren, wichtige Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tab. II und III zusammengestellt*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54653, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Raumgruppe	$A12/n1$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten*	
a [Å]	20,216(2)
b [Å]	13,130(1)
c [Å]	9,328(1)
β [°]	109,69(1)
Volumen der EZ [Å ³]	2331
Formeleinheiten/EZ	4
Dichte _{exp.} [g·cm ⁻³]	1,45
Dichte _{önt.} [g·cm ⁻³]	1,40
Kristallgröße [µm]	130 × 290 × 300
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung, Monochromator	MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), Graphit
Meßgeometrie	$\omega/2\theta$ -scan
Abtastwinkel [°]	(1,0 + 0,34 tan θ)
(sin θ/λ) _{max} [Å ⁻¹]	0,481
hkl -Grenzen	$-9 < h < 7, -12 < k < 13, -10 < \ell < 20$
Intensitätsverlust	–27,1%
Gemessene Reflexe	3064
Beobachtete Reflexe [$I > 1\sigma(I)$]	1147
Unabhängige Reflexe [$F > 3\sigma(F)$], R_{int}	674, 0,054
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6,56
Absorptionskorrektur	DIFABS
Variable, (Δ/σ) _{max}	49, 0,01
R, R_w	0,068, 0,058
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	+1,62, –1,18

Tab. I. Kristallographische Daten und Daten zur Strukturanalyse von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Au}(\text{CN})_2$. (Standardabweichungen der letzten Stelle sind wie in allen Tabellen in Klammern angegeben.)

* Die angegebenen Gitterkonstanten wurden durch Least-Squares-Verfeinerung von Guinierdaten erhalten.

Tab. II. Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$] von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NAu}(\text{CN})_2$.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Au	0	3/4	1/4	0,100(1)*
C(CN)	0,088(2)	0,716(2)	0,413(4)	0,14(2)
N(CN)	0,136(2)	0,706(2)	0,496(3)	0,17(2)
N(Amm)	1/4	0,951(2)	1/4	0,09(1)
C 11	0,194(1)	0,877(2)	0,146(3)	0,070(8)
C 12	0,131(2)	0,937(2)	0,031(3)	0,078(9)
C 13	0,084(2)	0,852(2)	0,930(3)	0,12(1)
C 14	0,016(2)	0,897(2)	0,834(3)	0,16(5)
C 21	0,217(2)	0,024(2)	0,342(3)	0,085(9)
C 22	0,181(2)	0,966(2)	0,433(3)	0,11(1)
C 23	0,163(2)	0,064(2)	0,528(3)	0,19(2)
C 24	0,117(2)	0,013(3)	0,601(5)	0,22(2)

* U_{eq} für Au ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Diskussion

Jedes Goldatom bildet mit zwei Cyanogruppen ein nahezu lineares Anion ($\text{C}-\text{Au}-\text{C}$ 180° , $\text{Au}-\text{C}-\text{N}$ $174(3)^\circ$). Die $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Hanteln bilden pseudohexagonale Schichten (Abb. 1), in denen sie parallel zueinander angeordnet sind. In den so entstehenden pseudotrigonalen Kanälen längs der *a*-Achse (Abb. 2) finden zwischen den Goldschichten die Tetra-*n*-butylammonium-Kationen Platz (Abb. 3).

Der kürzeste Au–Au-Abstand beträgt $8,05 \text{ \AA}$ [9]. Er ist damit erheblich größer als die Au–Au-Abstände in Alkalidicyanoauraten ($3,1\text{--}3,7 \text{ \AA}$) [4, 11–13]. Die Ladungsschwerpunkte von Kation und Anion sind $5,70(1) \text{ \AA}$ voneinander entfernt.

Au-Koordination und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Anion

Au–Au	8,053 (4 ×)	
–Au	9,328 (2 ×)	
–Au	10,108 (2 ×)	
Au–N(Amm)	5,70(1) (2 ×)	
–N(Amm)	6,84(2) (2 ×)	
Au–C(CN)	1,96(4) (2 ×)	Au–C(CN)–N(CN) 174(3)
C(CN)–N(CN)	1,03(4)	C(CN)–Au–C(CN) 180,0

$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ -Kation

N(Amm)–C 11	1,56(3) (2 ×)	C 11–N(Amm)–C 11'	103(2)
–C 21	1,58(3) (2 ×)	–C 21	112(1) (2 ×)
C 11–C 12	1,58(3)	–C 21'	113(1) (2 ×)
C 12–C 13	1,57(4)	C 21–N(Amm)–C 21'	105(2)
C 13–C 14	1,50(4)		
C 21–C 22	1,50(3)		
C 22–C 23	1,67(5)		
C 23–C 24	1,49(5)		

Tab. III. Wichtige Atomabstände [$\text{\AA}$] und Winkel [$^\circ$] in $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NAu}(\text{CN})_2$. Abb. 1. Pseudohexagonale Schicht aus $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Hanteln. Die Kationen unter der Schicht sind der Übersicht halber nur angedeutet.

Abb. 2. Pseudotrigonale Kanäle entlang der *a*-Achse.

Der Zusammenhalt des Kristallgitters sollte daher wesentlich durch van-der-Waals-Kräfte bedingt sein.

Wie Abb. 4 zeigt, bildet das Tetra-*n*-butylammonium-Kation in $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NAu}(\text{CN})_2$ keine kugelförmige Konformation aus, sondern ein planares Kreuz mit D_{2d} -Symmetrie ($\bar{4}2m$). Alle Butylketten haben *trans*-Konformation (4t). Denkbar wäre auch eine angenähert tetraedrische Anordnung der Butylketten um das Zentralatom Stickstoff (S_4 -Symmetrie ($\bar{4}$)). Sie entsteht bei der Rotation aller Butylketten um die jeweilige N–C_α-Bindung um 120° und in gleicher Richtung. Dadurch behalten die Wasserstoffatome den maximal möglichen Abstand zueinander. Beide Konformatio-

nen sollten deshalb auf ähnlichen Energieniveaus liegen [14]. Dennoch sind überwiegend Tetra-*n*-butylammonium-Verbindungen bekannt, die ein Kation mit (zumindest angenäherter) D_{2d} -Symmetrie besitzen [15]. In allen Tetra-*n*-butylammonium-Verbindungen treten relativ große Temperaturschwingungen im Kation auf. Sie steigen vom Zentralatom Stickstoff bis zu den Enden der Butylketten auf meist mehr als das Doppelte an. U_{eq} -Werte $>0,20 \text{ \AA}^2$ sind bekannt [16]. Dies bedeutet eine relativ freie Beweglichkeit der Butylketten, das zentrale Stickstoffatom sitzt dagegen fest, der Schwerpunkt des Kations ist also definiert.

Wegen der starken Temperaturschwingungen der Kohlenstoffatome ist es unwahrscheinlich, daß

Abb. 3. Elementarzelle von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NAu}(\text{CN})_2$.

Abb. 4. Das $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ -Kation in D_{2d} -Konformation.

das jeweilige Anion einen Teil des Raumes beanspruchen kann, der zwischen den Butylketten verbleibt.

Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß der Platzbedarf eines $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ -Kations mit D_{2d} -Symmetrie etwa um 15% geringer ist als für S_4 -Symmetrie. Mit entsprechend großen Anionen kann so eine dichtere Packung verwirklicht werden.

Herrn Dr. U. Klement danken wir für die Sammlung der Diffraktometerdaten. Der Fonds der Chemischen Industrie und die Degussa AG förderten unsere Arbeiten durch eine Forschungsbeihilfe.

- [1] K.-J. Range, M. Zabel, H. Meyer und H. Fischer, Z. Naturforsch. **40b**, 1618 (1985).
- [2] K.-J. Range, S. Kühnel und M. Zabel, Acta Crystallogr. **C 45**, 1419 (1989).
- [3] M. Zabel, S. Kühnel und K.-J. Range, Acta Crystallogr. **C 45**, 1619 (1989).
- [4] R. J. Schubert und K.-J. Range, Z. Naturforsch. **45b**, 629 (1990).
- [5] W. R. Mason, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5182 (1976).
- [6] W. R. Mason, persönliche Mitteilung (1987).
- [7] R. J. Schubert, Dissertation, Regensburg (1989).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. A Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1986).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76. A Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976).
- [10] N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr. **A 39**, 159 (1983).
- [11] A. Rosenzweig und D. T. Cromer, Acta Crystallogr. **B 12**, 705 (1959).
- [12] N. Blom, A. Ludi, H.-B. Bürgi und K. Tichy, Acta Crystallogr. **C 40**, 1767 (1984).
- [13] N. Blom, A. Ludi und H.-B. Bürgi, Acta Crystallogr. **C 40**, 1770 (1984).
- [14] M. R. Snow und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **12**, 249 (1973).
- [15] Zusammenstellungen strukturell charakterisierter Tetra-*n*-butylammonium-Verbindungen finden sich bei Snow und Ibers [14] sowie Schubert [7].
- [16] J. D. Forester, A. Zalkin und D. H. Templeton, Inorg. Chem. **3**, 1507 (1964).