

Zur Kristallstruktur von $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$, dem Anfangsglied der Reihe $\text{M}[\text{AuF}_4]_{3-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0,5$ und 1)**O. Graudejus und B. G. Müller***

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1995.

*In memoriam Professor Wilhelm Klemm***Inhaltsübersicht.** Gelbes $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$ wurde erstmals dargestellt und anhand von Einkristallen röntgenographisch untersucht.Es kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c-D_{3d}^5$ (Nr. 167) mit $a = 1056,2(2)$ pm, $c = 1633,7(8)$ pm, $Z = 6$.**On the Crystal Structure of $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$, the Final Link in the Series $\text{M}[\text{AuF}_4]_{3-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.5$ and 1)****Abstract.** Yellow $\text{La}(\text{AuF}_4)_3$ was prepared for the first time in form of single crystals and investigated by X-ray methods. It crystallizes in space group $R\bar{3}c-D_{3d}^5$ (Nr. 167) with $a = 1056.2(2)$ pm, $c = 1633.7(8)$ pm, $Z = 6$.**Keywords:** Lanthanum fluoroaurate(III); Single crystal structure**1 Einleitung**

Fluoroaurate(III) der Seltenen Erden mit unterschiedlicher Zusammensetzung bzw. Struktur sind bereits seit mehreren Jahren bekannt [1–3]. So kristallisieren Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ zum einen entweder tetragonal in der Raumgruppe $P4_2,2$ ($Z = 4$, $M = \text{La}–\text{Gd}$, aber auch In , Tl , Bi) oder, zum anderen, triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$, $M = \text{Tb}–\text{Er}$). Für $M = \text{Tm}$, Yb , Lu schließlich beobachtet man eine andere Formelzusammensetzung gemäß $\text{M}_2\text{F}_2[\text{AuF}_4]_4 = \text{MF}[\text{AuF}_4]_2$; diese kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe Pbcn ($Z = 12$).

Allen Verbindungen gemeinsam sind neben quadratisch planaren $[\text{AuF}_4]^-$ -Einheiten dreifach ($\text{La}–\text{Er}$) bzw. zweifach ($\text{Tm}–\text{Lu}$) überkappte trigonale Prismen um SE^{3+} .

2 Darstellung der Proben

Mikrokristalline Proben von $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$ wurden zunächst durch Umsetzung inniger Gemenge von LaF_3 (99,9%ig, J. Matthey Comp.) mit einem Überschuß an AuCl_3 (Molverhältnis 1:3,5) im verdünnten Fluorstrom ($\text{N}_2:\text{F}_2 = 10:1$; Kali-Chemie) bei 300°C (Aufheizrate ca. $40^\circ\text{C}/\text{d}$) innerhalb von sechs Tagen dargestellt.

AuCl_3 erhielt man dabei durch Auflösen von Goldresten (99,9%ig, Degussa) in konz. HNO_3/HCl (p. a. Merck), mehr-

fachem Abrauchen mit konz. HCl , Reduktion mit Oxalsäure (>98%ig, Carl Roth GmbH) und anschließender Umsetzung des mehrfach gewaschenen und getrockneten Goldpulvers im Cl_2 -Strom ($T = 300^\circ\text{C}$, $t = 2$ d; Messer-Griesheim).

Das braungelbe, noch inhomogene Rohprodukt wurde anschließend im Autoklaven (2 ml F_2 und 2 ml Ar , 250°C , 3 Tage) zu leuchtend gelben, mikrokristallinen Proben umgesetzt, die dann unter Schutzgas (Ar) in einseitig verschlossene Goldrohre überführt, verschweißt und getempert wurden.

Die Temperatur wurde dabei innerhalb von sieben Tagen von 150°C auf 500°C gesteigert. Nach drei Wochen wurde in Schritten von $50^\circ\text{C}/\text{d}$ bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltenen Einkristalle sind rein gelb, transparent und von unregelmäßigem Habitus. Da sie sich an der Luft sofort zersetzen, müssen sie unter sorgfältig getrocknetem Argon aufbewahrt werden.

3 Röntgenographische Untersuchungen

Mehrere Kristalle wurden unter einem Mikroskop mit Polarisationsaufsatz ausgesucht, als Sperrflüssigkeit diente dabei ein durch mehrstündiges Kochen über P_2O_5 und anschließender Destillation getrocknetes Perfluoralkan (C_8F_{18} , Bayer AG). Der nach Weissenberg-Schwenkaufnahmen beste Kristall wurde zur Datensammlung auf einem Vierkreisdiffraktometer herangezogen.

Aus der Darstellung des Reziproken Gitters aus dem Datensatz [4] erhält man die Auslöschungsbedingungen (hkl) mit $-h + k + l = 3n$ und ($h0l$) mit $l = 2n$, Strukturrechnungen führten nur in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ zu einem sinnvollen Ergebnis.

Tabelle 1 Kristallographische Daten von La[AuF₄]₃

Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch
Raumgruppe	R $\bar{3}c$; D $_{3d}^6$ (Nr. 167)
Gitterkonstanten	
1) Guinier Simon Daten	a = 1 056,0(2) pm c = 1 634,2(3) pm
2) Vierkreisdiffraktometer	a = 1 056,2(2) pm c = 1 633,7(8) pm
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	6,036
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	6
F (000)	2412
Molares Volumen (röntgenographisch)	158,44 cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Vierkreis (Siemens AED 2)
Linearer Absorptionskoeffizient μ (MoK α)	457,4 cm ⁻¹
Strahlung	MoK α ; $\lambda = 71,073$ pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	10° ≤ 2θ ≤ 25°
Anzahl der gemessenen I _o (hkl)	5 064, hieraus durch Mittelung
Anzahl der symmetrieunabhängigen I _o (hkl)	429
R _m	10,33%
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I _o (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	27
Absorptionskorrektur	numerisch; Beschreibung der Kristallgestalt mit Hilfe des Programms HABITUS [7]
Gütefaktor	wR(F ²) = 6,12% R(F) = 3,35%
Max. und min. Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	1,27/ -2,01

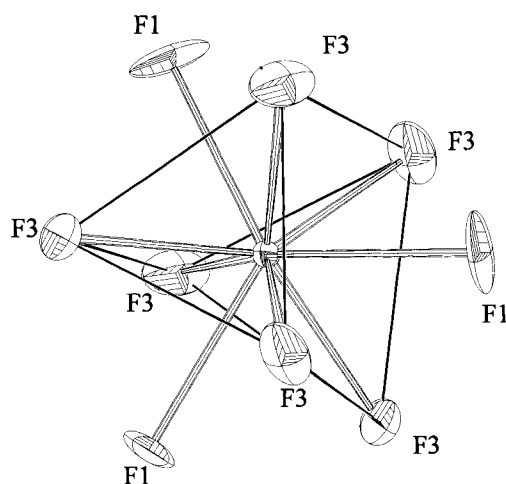
Die Gold- bzw. Lanthanpositionen wurden mit Hilfe der Patterson-Synthese (Shell-X86) [5] lokalisiert, die Fluor-Lagen anschließend durch Differenzfouriersynthesen (Shell-X 93) [6].

Die Einkristalldaten stimmen mit den anhand von Guinier-Pulveraufnahmen abgeleiteten Gitterkonstanten von a = 1 055,99 pm, c = 1 634,24 pm gut überein.

4 Strukturbeschreibung

Primärstruktur

Wie in allen anderen bislang bekannten Fluoroauraten(III) ist Gold – es liegt kristallographisch nur eine Sorte Au³⁺ vor – planar quadratisch von vier F⁻ umgeben. Alle drei kristallographisch unterschiedlichen F⁻ sind an der Koordinationssphäre beteiligt: F(1) und F(2) einfach, F(3) zweifach. Hierbei ist F(2) terminal, d. h. ausschließlich an ein Au gebunden, die relativ großen Auslenkungsparameter U₂₂ bzw. U₃₃ sowie der kürzeste

**Abb. 1** Koordinationspolyeder um La³⁺**Tabelle 2** Lageparameter und ‚anisotrope Temperaturfaktoren‘ (Å²) von La[AuF₄]₃; Standardabweichungen zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
La	6b	0,00000	0,00000	0,25000	0,00821	0,00821	0,01484	0,00000	0,00000	0,00410
		0,00000	0,00000	0,00000	0,00028	0,00028	0,00052	0,00000	0,00000	0,00014
Au	18e	0,41065	0,00000	0,25000	0,01361	0,02443	0,02460	0,01433	0,00716	0,01222
		0,00003	0,00000	0,00000	0,00020	0,00025	0,00028	0,00016	0,00008	0,00012
F1	18e	0,22975	0,00000	0,25000	0,02176	0,06914	0,04890	0,03625	0,01812	0,03457
		0,00057	0,00000	0,00000	0,00195	0,00550	0,00539	0,00442	0,00221	0,00275
F2	18e	0,58977	0,00000	0,25000	0,03219	0,08899	0,08227	0,05273	0,02636	0,04449
		0,00065	0,00000	0,00000	0,00312	0,00740	0,00935	0,00601	0,00300	0,00370
F3	36f	0,50167	0,18111	0,19198	0,03050	0,03558	0,05772	0,02989	0,01706	0,01893
		0,00029	0,00045	0,00036	0,00254	0,00260	0,00428	0,00275	0,00242	0,00212

Der ‚anisotrope Temperaturfaktor‘ hat die Form : $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Abstand $d(\text{Au}^{3+}-\text{F}^-) = 189,2 \text{ pm}$ finden damit eine Erklärung. Das Koordinationspolyeder um Lanthan – auch hier liegt kristallographisch nur eine Sorte La^{3+} vor (Abb. 1) – ist analog zu $\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ ein dreifach über den Rechteckflächen bekapptes trigonales Prisma. F(3) bildet hierin die sechs Ecken, F(1) die drei Überkapungen.

Tabelle 3 $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder

	F(1)	F(2)	F(3)	C.N.	ECoN		MEFIR	
					a)	b)	a)	b)
La	3/1		6/1	9	9,0	9,0	110,5	108,1
	242,7		244,3					
Au	1/1	1/1	2/1	4	4,0	4,0	57,6	55,7
	191,1	189,2	190,9					
C.N.	2	1	2					
a)	1,99	1,00	2,00					
ECoN								
b)	9,75	7,31	9,15					
a)	132,9	131,6	133,5					
MEFIR								
b)	136,9	143,1	140,1					

a) nur gegensinnig geladene Nachbarn werden berücksichtigt

b) alle Nachbarn werden berücksichtigt

Als Startwerte dienen $r_{\text{F}} = 133 \text{ pm}$, $r_{\text{La}} = 116 \text{ pm}$, $r_{\text{Au}} = 65 \text{ pm}$

Sekundärstruktur

Ebenso wie in den übrigen Tetrafluoroauraten(III) sind die planar quadratischen $[\text{AuF}_4]^-$ -Baugruppen voneinander isoliert. Im vorliegenden Fall gilt dies jedoch auch für das $[\text{LaF}_9]$ -Polyeder, d.h. diese sind ausschließlich über $[\text{AuF}_4]^-$ -Einheiten miteinander verknüpft. Im Gegensatz dazu sind bei den anderen Tetrafluoroauraten der Seltenen Erden die SE^{3+} -Polyeder zusätzlich entweder über gemeinsame F^- -Ionen zu Doppelprismen (wie in $\text{M}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$, $\text{M} = \text{La}—\text{Gd}$ bzw. $\text{M} = \text{Tb}—\text{Er}$) oder zu Ketten (wie in $\text{MF}[\text{AuF}_4]_2$, $\text{M} = \text{Tm}—\text{Lu}$) verbrückt.

Tertiärstruktur

Die $[\text{LaF}_9]$ -Polyeder sind längs $[001]$ übereinander gestapelt und, in gleicher Projektionsrichtung, nach dem Motiv einer hexagonal dichtesten Packung angeordnet. Die Dreiecksflächen hintereinanderliegender dreifach bekappter trigonaler Prismen sind dabei um je 60° gegeneinander gedreht (Abb. 2).

Jedes $[\text{AuF}_4]^-$ -Ion verbrückt stets drei $[\text{LaF}_9]$ -Polyeder: Die beiden in trans-Stellung befindlichen F(3) verknüpfen über die Ecken des trigonalen Prismas, das hierzu in cis-Position stehende F(1) über die Bekappung (Abb. 3). Umgekehrt ist jede $[\text{LaF}_9]$ -Einheit zunächst mit sechs weiteren über drei $[\text{AuF}_4]^-$ -Baugruppen (mit F(1) als Brückenatom) verknüpft. Zusätzlich wird das „zentrale“ LaF_9 -Polyeder über sechs weitere $[\text{AuF}_4]^-$ -Einheiten (mit F(3) als Brückenatom) mit insgesamt 12 $[\text{LaF}_9]$ -Gruppen weiter verbrückt – vgl. Abb. 3.

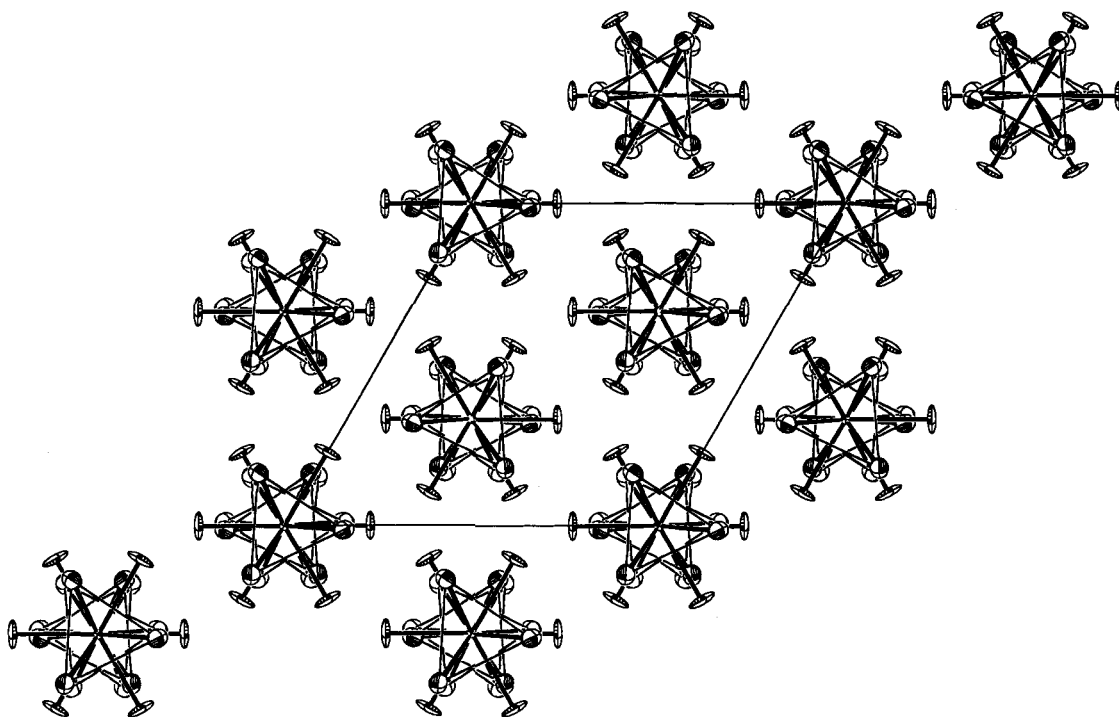


Abb. 2 Anordnung der $[\text{LaF}_9]$ -Polyeder

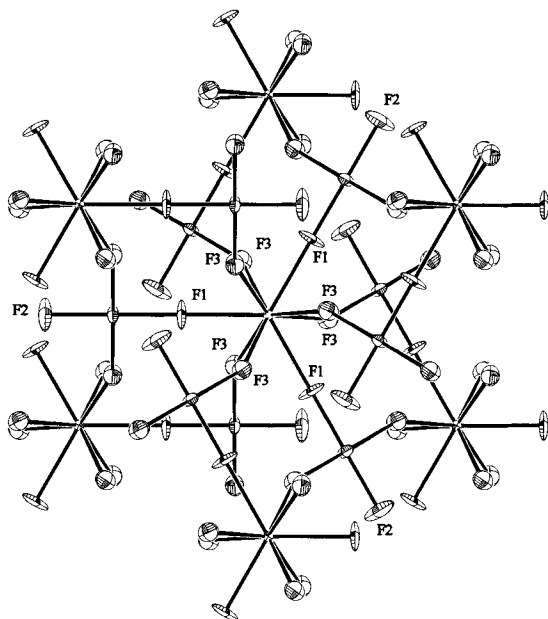


Abb. 3 Verknüpfung der $[\text{LaF}_9]$ -Prismen über $[\text{AuF}_4]^-$ -Baupruppen

5 Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$ beträgt 5489,0 kcal/mol, die Summe der binären Verbindungen LaF_3 und AuF_3 5458,5 kcal/mol. Die Differenz des MAPLE-Wertes aus der Summe der binären und der ternären Verbindung ist mit 30,5 kcal/mol (das entspricht 0,56%) zufriedenstellend.

Tabelle 4 MAPLE-Werte von $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$; Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	$n \cdot \Delta$
La	1	936,3	957,5	-21,2	-21,2
Au	3	969,2	975,2	-6,0	-18,0
F1	3	110,2	132,9	-22,7	-68,1
F2	3	158,6	134,0	24,6	73,8
F3	6	134,7	134,2	0,5	3,0
		$\Sigma = 5458,5$	$\Sigma = 5489,0$		$\Sigma = -30,5$ = 0,56%

6 Schlußbemerkung

$\text{La}[\text{AuF}_4]_3$ ist das erste Fluoroaurat in der Reihe $\text{M}[\text{AuF}_4]_{3-x}\text{F}_x$ mit $x = 0$, d.h. alle F^- in LaF_3 sind formal durch $[\text{AuF}_4]^-$ ersetzt. Bekannt sind weiterhin die bereits oben erwähnten Fluoride $\text{M}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ ($\text{M} = \text{La}-\text{Gd}$ bzw. $\text{M} = \text{Tb}-\text{Er}$) mit $x = 0,5$ und $\text{M}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_2$ ($\text{M} = \text{Tm}-\text{Lu}$) mit $x = 1$. Versuche, Verbindungen gleicher Formelzusammensetzung mit anderen Lanthaniden (z. B. Praseodym) unter analogen Bedingungen zu erhalten, blieben bislang erfolglos. Es wurde stets $\text{Pr}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ [1] und nicht „ $\text{Pr}[\text{AuF}_4]_3$ “ gebildet.

Herrn G. Koch und Herrn Dr. W. Herrendorf danken wir für die freundliche Unterstützung bei der Datensammlung am IPDS.

Literatur

- [1] U. Engelmann, B. G. Müllert, Z. anorg. allg. Chem. **589** (1990) 51
- [2] U. Engelmann, B. G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **618** (1992) 43
- [3] U. Engelmann, B. G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **619** (1993) 1661
- [4] F. Schrötter, M. Serafin, Programm zur Darstellung des Reziproken Gitters anhand des Datensatzes, Gießen 1991
- [5] G. M. Sheldrick, SHEL-X 86, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen 1986
- [6] G. M. Sheldrick, SHEL-X 93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen 1993
- [7] W. Herrendorf, Habitus, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur, Dissertation Karlsruhe 1993

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. B. G. Müller
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Universität
 Heinrich-Buff-Ring 58
 D-35392 Gießen