

## Synthese und Struktur von $M^{II}[AuF_4]_2$ ( $M^{II} = Cd, Hg$ )

H. Bialowons und B. G. Müller\*

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1997.

*Professor Rudolf Hoppe zum 75. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.**  $Cd[AuF_4]_2$  und das dazu isotype  $Hg[AuF_4]_2$ , beide gelb, kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe  $P4/mcc-D_{4h}^2$  (Nr. 124) mit  $a = 575.0$  bzw.

$575.6$  pm,  $c = 1034.8$  bzw.  $1042.3$  pm und  $Z = 2$ . Die Darstellung der Einkristalle erfolgte durch Festkörperreaktion der binären Fluoride im Goldrohr.

## Synthesis and Structure of $M^{II}[AuF_4]_2$ ( $M^{II} = Cd, Hg$ )

**Abstract.**  $Cd[AuF_4]_2$  and the isotypic compound  $Hg[AuF_4]_2$ , both are yellow, crystallize tetragonal in the space-group  $P4/mcc-D_{4h}^2$  (No. 124) with  $a = 575.0/575.6$  pm,  $c = 1034.8/1042.3$  pm and  $Z = 2$ . The single-crystals were obtained by solid-state reactions in goldtubes.

**Keywords:** Tetrafluoroaurates(III); single crystal investigation and structure determination

### 1 Einleitung

Nachdem im Rahmen systematischer Untersuchungen des Systems  $MF_x$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ )/ $AuF_3$  u. a. zunächst Verbindungen  $M[AuF_4]_2$  mit  $M = Mg, Zn, Ba$  [1] dargestellt und anhand von Einkristall-Daten auch strukturell charakterisiert werden konnten, wurden die entsprechenden Versuche mit  $M = Ca, Sr, Ni, Pd, Cd, Hg, Cu, Ag$  durchgeführt. Fast alle dieser Verbindungen konnten inzwischen auch in Form von Einkristallen erhalten werden, über einige wurde bereits ( $M = Cu, Ni, Pd$ ) [2, 3] bzw. wird in Kürze ( $M = Ag$ ) [4] berichtet.

Aufgrund des eigenen Strukturtyps werden die beiden Fluoroaurate  $M[AuF_4]_2$  ( $M = Cd, Hg$ ) im folgenden gesondert beschrieben.

### 2 Darstellung der Proben

**$Cd[AuF_4]_2$ .**  $CdCO_3$  (99.5%, Merck p. a.) wird mehrmals in einer Platinschale mit 40%iger HF (p. a. Merck) abgeraucht, das noch wasserhaltige  $CdF_2$  zerrieben, bei  $150^\circ C$  zwei Tage im verdünnten ( $N_2$ ) Fluorstrom getrocknet und anschließend im Monelautoklaven einen Tag lang bei etwa  $400^\circ C$  quantitativ durchfluoriert.

Elementares Gold (99.99%, DEGUSSA) wird in einem Quarzrohr im Chlorstrom (Messer-Griesheim) bei  $240^\circ C$  zu  $AuCl_3$  umgesetzt, welches sich in Form rotbrauner Nadeln an den kühleren Teilen des Quarzrohres niederschlägt. Dieses wird in einem Korundschiffchen bei  $250^\circ C$  im verdünnten Fluorstrom zu  $AuF_3$  umgesetzt ( $t = 5$  d).

Die binären Fluoride werden anschließend unter Argon im Verhältnis 1:2 gemischt, in ein Goldrohr eingeschweißt und in Schritten von  $100^\circ C/d$  auf  $400^\circ C$  geheizt. Nach 30tägigem Tempern wird um  $30^\circ C$  pro Tag abgekühlt.

**$Hg[AuF_4]_2$ .**  $HgCl_2$  (99.5%, Merck p. a.) und elementares Gold (99.99%, DEGUSSA) werden im Verhältnis von 1:2 in Königswasser gelöst und mehrmals mit konz. HCl abgeraucht. Die entstandenen Chloride

\* Korrespondenzadresse:

werden im verdünnten Fluorstrom fünf Tage bei 250 °C anfluoriert und anschließend einen Tag lang im Autoklaven bei 400 °C und ca. 400 bar mit elementarem F<sub>2</sub> (Solvay, Bad Wimpfen) vollständig zu Hg[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> umgesetzt. Das gelbe Produkt wird in Goldrohre eingeschweißt, innerhalb von vier Tagen auf 400 °C geheizt, 30 Tage getempert und in Schritten von ca. 40 °C pro Tag abgekühlt.

### 3 Röntgenographische Untersuchungen

Nach Präzessions- (hk0, hk1, 0kl, 1kl mit den Auslöschungsbedingungen 0kl l = 2n und hhl l = 2n) und Laue-Aufnahmen (Laue-Symmetrie 4/mmm) kristallisieren beide Verbindungen in der Raumgruppe P4/mcc-D<sub>4h</sub><sup>2</sup> (Nr. 124) bzw. P4/cc-C<sub>4v</sub><sup>5</sup> (Nr. 103). Anschließende Strukturrechnungen verweisen auf die zen-

**Tabelle 1** Kristallographische Daten von Cd[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/mcc-D <sub>4h</sub> <sup>2</sup> (Nr. 124)
Gitterkonstanten	
AED2-Daten [pm]	a = 574,1; c = 1033,3
[Guinier-de Wolff-Daten] [pm]	[a = 575,0(1); [c = 1034,8(2)]
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Siemens AED2
Linearer Absorptionskoeffizient μ(MoK <sub>α</sub> , cm <sup>-1</sup> )	459,4
Strahlung	MoK <sub>α</sub> ; λ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 64°
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8; -8 ≤ k ≤ 8; -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl der gemessene Reflexe	4766, davon 664 systematisch ausgelöscht
Anzahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe; R <sub>m</sub>	321; 15,6%
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, Differenz-Fourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	17
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 12,4% R( F ) = 4,6%
Max. und min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	7,72/-4,64 (möglicherweise wegen fehlender Absorptionskorrektur)

**Tabelle 2** Kristallographische Daten von Hg[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/mcc-D <sub>4h</sub> <sup>2</sup> (Nr. 124)
Gitterkonstanten	
AED2-Daten [pm]	a = 576,9; c = 1044,0
[Guinier-de Wolff-Daten] [pm]	[a = 575,6(1); [c = 1042,3(2)]
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Siemens AED2
Linearer Absorptionskoeffizient μ(MoK <sub>α</sub> , cm <sup>-1</sup> )	646,4
Strahlung	MoK <sub>α</sub> ; λ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 56,1°
Indexbereich	-5 ≤ h ≤ 7; -5 ≤ k ≤ 7; -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der gemessene Reflexe	2266, davon 1012 systematisch ausgelöscht
Anzahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe; R <sub>m</sub>	229; 6,8%
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, Differenz-Fourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	17
Absorptionskorrektur	Numerisch, Optimierung der Kristallgestalt mittels HABITUS [9]
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 6,0% R( F ) = 5,3%
Max. und min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,24/-6,54

**Tabelle 3** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren (Å<sup>2</sup>) von Cd[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cd	0	0	,25	,0126 ,0006	,0126 ,0006	,0131 ,0006	0	0	0
Au	0	,5	0	,0132 ,0005	,0095 ,0005	,0157 ,0005	0	0	-,0001 ,0002
F	,8555 ,0008	,6922 ,0008	,1285 ,0004	,021 ,003	,018 ,002	,026 ,002	-,007 ,002	,001 ,002	,007 ,002

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

**Tabelle 4** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Hg}[\text{AuF}_4]_2$ . Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg	0	0	,25	,0131 ,0003	,0131 ,0003	,0095 ,0005	0	0	0
Au	0	,5	0	,0132 ,0004	,0091 ,0003	,0138 ,0004	0	0	,0023 ,0007
F	,852 ,002	,688 ,002	,1279 ,0006	,024 ,004	,020 ,004	,025 ,005	-,011 ,003	,002 ,003	-,0002 ,0028

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

**Tabelle 5** Motive der gegenseitigen Zuordnung [10] und Koordinationszahlen C. N. von  $\text{Cd}[\text{AuF}_4]_2$  [Abstände in pm]

Atom	F	C. N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Cd	8/1 232,5(4)	8	8,0	99,5
Au	4/1 191,8(4)	4	4,0	58,8
C. N.	2			
ECoN <sup>b)</sup>	2,0			
MEFIR <sup>b)</sup>	133,0			

<sup>a)</sup> nur  $\text{F}^-$  als Ligand; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach den ECoN-Konzept [11] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Cd}^{2+}) = 99,5$  pm;  $r(\text{Au}^{3+}) = 58,8$  pm.

**Tabelle 6** Motive der gegenseitigen Zuordnung [10] und Koordinationszahlen C. N. von  $\text{Hg}[\text{AuF}_4]_2$  [Abstände in pm]

Atom	F	C. N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Hg	8/1 236,0(6)	8	8,0	103,0
Au	4/1 191,9(6)	4	4,0	58,7
C. N.	2			
ECoN <sup>b)</sup>	2,0			
MEFIR <sup>b)</sup>	133,0			

<sup>a)</sup> nur  $\text{F}^-$  als Ligand; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach den ECoN-Konzept [11] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Hg}^{2+}) = 103,0$  pm;  $r(\text{Au}^{3+}) = 58,7$  pm.

trosymmetrische Raumgruppe. Die Lagen der Schweratome wurden mit Hilfe von Patterson-Methoden (SHELXS-86 [5]) bestimmt, die Punktlagen für  $\text{F}^-$  ergaben sich aus der Differenzfouriersynthese mittels SHELXL-93 [6]. Die aus Guinier-de Wolff-Aufnahmen ( $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung, innerer Standard  $\text{SiO}_2$ ) abgeleiteten Gitterkonstanten stimmen sehr gut mit den Einkristalldaten überein (vgl. Tab. 1 und 2), sie wur-

den auch den entsprechenden Abstandsberechnung zugrunde gelegt (vgl. Tab. 5 und 6). Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

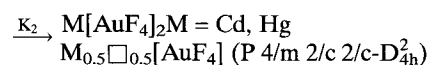
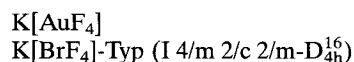
## 4 Strukturbeschreibung

### Primärstruktur

Wie für Tetrafluoroaurate nicht anders zu erwarten ist Gold in beiden Verbindungen – wenn auch schwach verzerrt – quadratisch planar von vier  $\text{F}^-$  umgeben. Die vier Abstände  $d_{\text{Au-F}}$  sind jeweils von gleicher Länge (Vgl. Tab. 5, 6).  $\text{Cd}^{2+}$  bzw.  $\text{Hg}^{2+}$  ist in Form eines archimedischen Antiprismas von jeweils acht  $\text{F}^-$  umgeben, auch hier sind die jeweils acht Abstände  $d_{\text{M-F}}$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$ ) untereinander gleich (vgl. Tab. 5, 6).

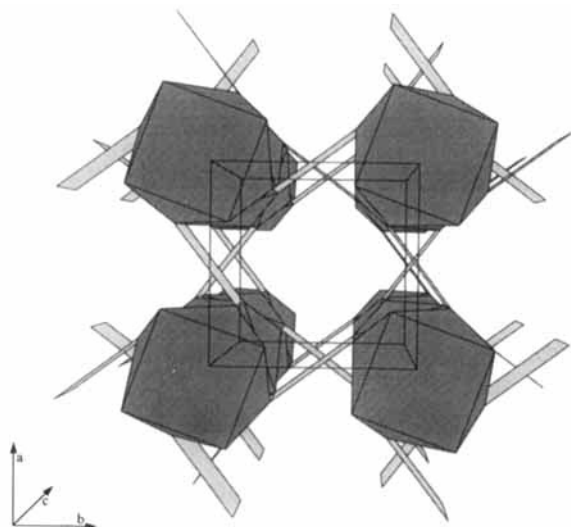
### Sekundärstruktur

Die Struktur von  $\text{M}[\text{AuF}_4]_2$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$ ) leitet sich in sehr einfacher Weise von der  $\text{K}[\text{BrF}_4]$ -Struktur ab.  $\text{K}^+$  weist exakt die gleiche Umgebung auf wie  $\text{Cd}^{2+}$  bzw.  $\text{Hg}^{2+}$  und auch die Anordnung der  $[\text{AuF}_4]$ -Baupropen ist die gleiche, allerdings bleibt die Hälfte der  $\text{K}^+$ -Positionen unbesetzt. Daher kann man gemäß  $\text{M}_{0,5}\square_{0,5}[\text{AuF}_4]$  diese beiden Verbindungen auch als geordnete Defektstruktur des  $\text{K}[\text{BrF}_4]$ -Typs auffassen. Diesen Zusammenhang kann man ferner mittels Gruppe-Untergruppebeziehung in ebenfalls einfacher Weise wiedergeben:



Infolge der Teilbesetzung der  $\text{K}^+$ -Lagen resultiert ein auffälliges Strukturmerkmal, nämlich die ungewöhnlich großen Kanäle längs  $[001]$  inmitten der Elementarzelle (Innendurchmesser ca. 480 pm) – vgl. Abb. 1.

Die gute Übereinstimmung der MAPLE-Werte [7, 8] der ternären Verbindung mit der Summe der binären (vgl. Tab. 7) ist eine weitere Bestätigung für den Strukturvorschlag.



**Abb. 1** Blick durch den „Kanal“ im Zentrum der Elementarzelle längs [001]

**Tabelle 7** MAPLE-Werte [7, 8]

	MAPLE (binär) [kcal/mol]	MAPLE (ternär) [kcal/mol]	Abweichung [%]
Cd[AuF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	3510,9	3508,5	0,07
Hg[AuF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	3491,8	3484,3	0,2

## 5 Schlußbemerkung

Nach der erfolgreichen Darstellung von M[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> M = Cd, Hg (sowie kürzlich) Ni, Pd, Ag fehlen mit zweiwertigem Gegenkation lediglich noch die Verbin-

dungen M[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit M = Ca, Sr und Pb, deren Strukturaufklärung aufgrund schlechter Kristallqualität bzw. Kristallhabitus (schieferartig verwachsene, vielfach verzwilligte Plättchen) bisher nicht möglich war. Vorläufige Ergebnisse aus Pulveraufnahmen sowie schlechten Einkristallen deuten im Falle des Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> auf eine monokline Elementarzelle hin.

Wir danken der DFG, dem Fonds der Chemie und Prof. Dr. Dr. hc. mult. Hoppe für die Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln. Außerdem danken wir Herrn Dr. W. Herrendorf für die Kristallgestaltoptimierung mittels des Programms HABITUS [9] und die anschließende Absorptionskorrektur des Hg[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>-Datensatzes. Schließlich gilt unser Dank den Herren Dr. M. Serafin und G. Koch für die Datensammlung am AED-Vierkreisdiffraktometer.

## Literatur

- [1] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 555, 57.
- [2] B. G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 685.
- [3] H. Bialowons, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1223.
- [4] R. Fischer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1729.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen **1986**.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXS-93, *Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen **1993**.
- [7] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52.
- [8] R. Hoppe, *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, Amsterdam **1975**, 127.
- [9] W. Herrendorf, HABITUS, *Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur*, Dissertation, Universität Karlsruhe **1993**.
- [10] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 106.
- [11] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7.