

Darstellung und Kristallstruktur von Gold(III)selenitchlorid, $\text{Au}(\text{SeO}_3)\text{Cl}$

Preparation and Crystal Structure of Gold(III) Selenite Chloride, $\text{Au}(\text{SeO}_3)\text{Cl}$

Peter G. Jones*, Martin Kraushaar, Einhard Schwarzmann und George M. Sheldrick

Institut für anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **37b**, 941–943 (1982); eingegangen am 23. März 1982

Crystal Structure, Gold(III), Selenite, Chloride

$\text{Au}(\text{SeO}_3)\text{Cl}$ was prepared in a sealed-tube synthesis from $\text{Au}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$, selenic acid and perchloric acid. The crystal structure was determined ($\text{P}\bar{1}$, $a = 418.5(1)$, $b = 975.6(4)$, $c = 1060.8(5)$ pm, $\alpha = 80.57(2)$, $\beta = 88.85(2)$, $\gamma = 87.66(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.06$ for 2273 observed reflections). There are three independent gold atoms in the structure, belonging to Au_4 , AuO_2Cl_2 and AuO_3Cl units respectively. The oxygen atoms bridge Au and Se, leading to a polymeric layer structure.

Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung und Struktur von $\text{Au}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [1], das durch Reaktion von Gold mit Selensäure gebildet wird. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Gold(III)-selenit-Verbindungen beschreiben wir jetzt das chlorierte Derivat $\text{Au}(\text{SeO}_3)\text{Cl}$.

Darstellung

$\text{Au}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [1] wurde mit frisch destillierter wasserfreier Selensäure und Perchlorsäure (70%) im Molverhältnis 1 : 1 : 1 in einem evakuierten Quarzrohr bei 553 K 3 Wochen lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es besteht aus Goldkristallen und gelben durchsichtigen Nadeln und Plättchen. Eine chemische Analyse der gelben Kristalle ergab die Zusammensetzung AuSeO_3Cl . Die Substanz ist an der Luft stabil.

Obwohl die Kristalle meist zusammengewachsen waren, konnten wir ein für Einkristalluntersuchungen geeignetes Plättchen finden und in einer Glaskapillare montieren.

Datensammlung und Strukturlösung

Mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069$ pm) wurden 6375 Reflexe im Bereich $7^\circ < 2\theta < 65^\circ$ gemessen. Nach Lp- und Absorptionskorrekturen ($\mu = 43.3 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße $0.17 \times 0.04 \times 0.01$ mm) wurden äquivalente Reflexe gemittelt; es verblieben 3092 unabhängige Reflexe, von denen 2273 mit $F > 4\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet wurden. Gitterkonstanten

wurden aus 2θ -Werten von 36 starken Reflexen im Bereich $20^\circ < 2\theta < 25^\circ$ berechnet.

Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und mit anisotropen Au-, Se- und Cl-Atomen sowie isotropen O-Atomen auf $R = R_w = 0,060$ verfeinert (Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,002 F^2$). Atomparameter sowie Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen zusammengestellt.

Kristalldaten

$\text{Au}(\text{SeO}_3)\text{Cl}$, Triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 418.5(1)$, $b = 975.6(4)$, $c = 1060.8(5)$ pm, $\alpha = 80.57(2)$, $\beta = 88.85(2)$, $\gamma = 87.66(2)^\circ$, $U = 0,4269 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\varrho_{\text{ber.}} = 5,61 \text{ Mg m}^{-3}$.

Diskussion

Die Struktur enthält drei unabhängige Goldatome. Au(1) (auf dem Inversionszentrum 0, 0, 0) ist von vier Sauerstoffatomen, Au(2) (auf dem Inversionszentrum 0, 0, 1/2) von zwei Sauerstoff- und zwei Chloratomen und Au(3) von drei Sauerstoffatomen und einem Chloratom umgeben. Die Bindungswinkel an Gold entsprechen den für Gold(III) erwarteten quadratisch-planaren Werten, jedoch weist Au(3), das 10 pm außerhalb der Least-Squares-Ebene seiner vier Liganden liegt, einige Verzerrungen auf; O(5)–Au(3)–O(6) 168.8° ist die größte Abweichung von idealer Geometrie.

Die Sauerstoffatome verbrücken jeweils ein Gold- und ein Selenatom und gehören damit zu Selenitionen; dies führt zu einer polymeren Schichtstruktur (s. Abb.) parallel zu der yz -Ebene, wobei die Selenitionen jeweils drei Goldatome verbrücken. Die Chloratome sind endständig.

Die mittlere Au–O-Bindungslänge der AuO_4 -Einheit ist mit 199 pm gleich dem entsprechenden

* Sonderdruckanforderungen an Dr. P. G. Jones.
0340–5087/82/0800–0941/\$ 01.00/0

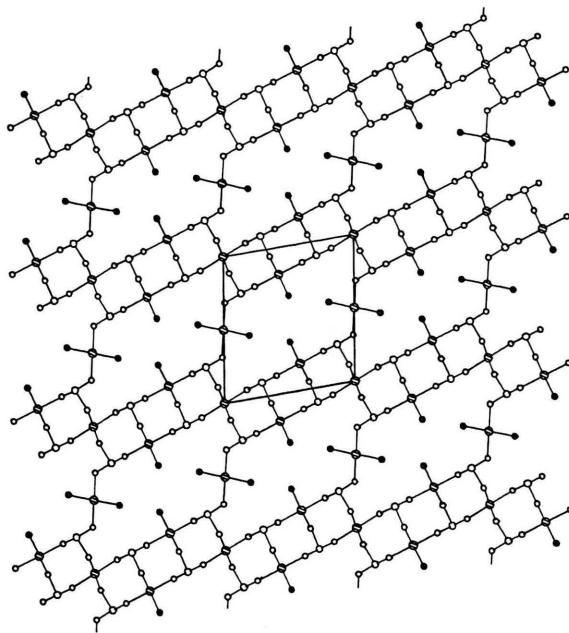


Abbildung. Die Projektion einer $\text{Au}(\text{SeO}_3)\text{Cl}$ -Schicht entlang x . Offene Kreise: groß Se, klein O. Schraffierte Kreise: groß Au, klein Cl.

Mittelwert in $\text{Au}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [1]. Eine AuO_3Cl -Einheit ist in AuOCl [2] schon bekannt. Obwohl dessen Sauerstoffatome jeweils drei Goldatome verbrücken, sind wesentliche Ähnlichkeiten in beiden AuO_3Cl -Gruppen zu erkennen; der Au–Cl-Abstand in AuOCl beträgt 224,4 pm und die längste Au–O-Bindung ist ebenfalls *trans* zu Cl. Unseres Wissens ist keine andere Verbindung bekannt, bei der AuO_2Cl_2 -Einheiten vorhanden sind.

| | | | |
|--|-----------|--|-----------|
| $\text{Au}(1)-\text{O}(1)$ | 197,5(13) | $\text{Au}(1)-\text{O}(2)^a$ | 199,8(13) |
| $\text{Au}(2)-\text{Cl}(1)$ | 227,7(5) | $\text{Au}(2)-\text{O}(3)$ | 199,8(16) |
| $\text{Au}(3)-\text{O}(4)$ | 202,5(13) | $\text{Au}(3)-\text{O}(5)$ | 198,4(14) |
| $\text{Au}(3)-\text{O}(6)$ | 197,1(14) | $\text{Au}(3)-\text{Cl}(2)^b$ | 225,0(5) |
| $\text{Se}(1)-\text{O}(1)^c$ | 171,9(12) | $\text{Se}(1)-\text{O}(4)^d$ | 170,4(14) |
| $\text{Se}(1)-\text{O}(6)^g$ | 171,4(14) | $\text{Se}(2)-\text{O}(2)$ | 170,9(14) |
| $\text{Se}(2)-\text{O}(3)$ | 171,1(15) | $\text{Se}(2)-\text{O}(5)^b$ | 171,3(13) |
| $\text{O}(1)-\text{Au}(1)-\text{O}(1)^c$ | 180,0 | $\text{O}(2)^a-\text{Au}(1)-\text{O}(2)^e$ | 180,0 |
| $\text{O}(1)-\text{Au}(1)-\text{O}(2)^e$ | 92,9(5) | $\text{O}(1)-\text{Au}(1)-\text{O}(2)^a$ | 87,1(5) |
| $\text{Cl}(1)-\text{Au}(2)-\text{Cl}(1)^e$ | 180,0 | $\text{Cl}(1)-\text{Au}(2)-\text{O}(3)$ | 92,5(4) |
| $\text{Cl}(1)-\text{Au}(2)-\text{O}(3)^e$ | 87,5(4) | $\text{O}(3)-\text{Au}(2)-\text{Cl}(1)^e$ | 87,5(4) |
| $\text{O}(4)-\text{Au}(3)-\text{O}(5)$ | 86,8(6) | $\text{O}(3)-\text{Au}(2)-\text{O}(3)^e$ | 180,0 |
| $\text{O}(5)-\text{Au}(3)-\text{O}(6)$ | 168,8(5) | $\text{O}(4)-\text{Au}(3)-\text{O}(6)$ | 85,7(6) |
| $\text{O}(5)-\text{Au}(3)-\text{Cl}(2)^b$ | 92,5(4) | $\text{O}(4)-\text{Au}(3)-\text{Cl}(2)^b$ | 177,0(4) |
| $\text{O}(2)-\text{Se}(2)-\text{O}(3)$ | 95,3(7) | $\text{O}(6)-\text{Au}(3)-\text{Cl}(2)^b$ | 94,5(4) |
| $\text{O}(3)-\text{Se}(2)-\text{O}(5)^b$ | 93,7(7) | $\text{O}(2)-\text{Se}(2)-\text{O}(5)^b$ | 101,3(6) |
| $\text{Se}(2)-\text{O}(2)-\text{Au}(1)^e$ | 118,9(7) | $\text{Au}(1)-\text{O}(1)-\text{Se}(1)^f$ | 121,8(7) |
| $\text{Au}(3)-\text{O}(4)-\text{Se}(1)^d$ | 118,3(7) | $\text{Au}(2)-\text{O}(3)-\text{Se}(2)$ | 121,5(8) |
| $\text{Au}(3)-\text{O}(6)-\text{Se}(1)^f$ | 127,6(7) | $\text{Au}(3)-\text{O}(5)-\text{Se}(2)^b$ | 123,9(7) |
| $\text{O}(1)^e-\text{Se}(1)-\text{O}(6)^g$ | 88,3(6) | $\text{O}(1)^e-\text{Se}(1)-\text{O}(4)^d$ | 102,6(6) |
| $\text{O}(4)^d-\text{Se}(1)-\text{O}(6)^g$ | 103,7(6) | | |

Der mittlere Se–O-Abstand beträgt 172 pm (vgl. 171 pm in den Selenitionen des $\text{Au}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [1]). Die O–Se–O-Winkel zeigen eine große Streuung (88,3–103,7, Mittelwert 97,5°).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

| | x | y | z | U |
|----------------|----------|----------|----------|------------|
| $\text{Au}(1)$ | 0 | 0 | 0 | 12(1)* |
| $\text{Au}(2)$ | 0 | 0 | 5000 | 15(1)* |
| $\text{Au}(3)$ | 70(2) | 5789(1) | 1847(1) | 14(1)* |
| $\text{Se}(1)$ | 7848(4) | 2860(2) | 996(2) | 17(1)* |
| $\text{Se}(2)$ | 2923(4) | 1354(2) | 7298(2) | 15(1)* |
| $\text{Cl}(1)$ | 2794(14) | 1948(5) | 4336(6) | 33(2)* |
| $\text{Cl}(2)$ | 3434(12) | 4968(5) | 6581(5) | 27(1)* |
| $\text{O}(1)$ | 866(28) | 1702(12) | 699(13) | 15(2) |
| $\text{O}(2)$ | 3673(30) | 467(13) | 8796(14) | 21(3) |
| $\text{O}(3)$ | 672(33) | 99(14) | 6842(15) | 25(3) |
| $\text{O}(4)$ | 3408(30) | 6454(13) | 501(14) | 22(3) |
| $\text{O}(5)$ | 342(30) | 7620(13) | 2414(14) | 19(2) |
| $\text{O}(6)$ | 719(31) | 3965(13) | 1294(14) | 22(3) |

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Anisotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{Au}(1)$ | 12(1) | 14(1) | 12(1) | —3(1) | —3(1) | —2(1) |
| $\text{Au}(2)$ | 18(1) | 17(1) | 12(1) | —5(1) | —2(1) | —2(1) |
| $\text{Au}(3)$ | 13(1) | 15(1) | 15(1) | —4(1) | —3(1) | —3(1) |
| $\text{Se}(1)$ | 16(1) | 18(1) | 17(1) | —5(1) | 0(1) | —5(1) |
| $\text{Se}(2)$ | 14(1) | 19(1) | 13(1) | —4(1) | —1(1) | —4(1) |
| $\text{Cl}(1)$ | 44(3) | 28(2) | 26(3) | 2(2) | —7(2) | —20(2) |
| $\text{Cl}(2)$ | 24(2) | 34(2) | 23(2) | —4(2) | 1(2) | —4(2) |

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:
 $2\pi^2(h^2a^*{}^2\text{U}_{11} + \dots + 2\hbar ka^*b^*\text{U}_{12})$.

Tab. II. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°).

Symmetrioperatoren:
^a $x, y, -1+z$;
^b $-x, 1-y, 1-z$;
^c $-x, -y, -z$;
^d $1-x, 1-y, -z$;
^e $-x, -y, 1-z$;
^f $-1+x, y, z$;
^g $1+x, y, z$.

- [1] P. G. Jones, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick und H. Timpe, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1050 (1981).
- [2] P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **35**, 2380 (1979).