

Darstellung und Kristallstruktur einiger Tetracarboxylatoaurate(III)

Preparation and Crystal Structure of Some Tetracarboxylatoaurates(III)

Peter G. Jones^{*,+}, Ralf Schelbach, Einhard Schwarzmann^{*}, Carsten Thöne und Andreas Vielmäder

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

Z. Naturforsch. **43b**, 807–812 (1988); eingegangen am 3. März 1988

Gold, Carboxylate, Alkaline Earths, Crystal Structure

Various salts $M(AuX_4)_2$ with $X = OCOCH_3$ or $OCOC_2H_5$ have been prepared by two methods: (i) the reaction of metal hydroxides $M(OH)_2$ with $HAuCl_4$, followed by treatment of the intermediate products with acetic or propionic acid, or (ii) the reaction of aurates $M\{Au(OH)_4\}_2$ with the carboxylic acids. The crystal structure of $Pb\{Au(OCOCH_3)_4\}_2 \cdot 2H_2O$ shows that it is isostructural to the strontium salt, consisting of molecular units $Pb\{Au(OCOCH_3)_4\}_2$ with crystallographic symmetry **2**. The water of crystallization forms neither coordinate bonds to a metal nor hydrogen bonds. In the analogous zinc salt the water is coordinated to the zinc atom, and the structure is a layer polymer. The two compounds that crystallize in anhydrous form, $Ba\{Au(OCOCH_3)_4\}_2$ and $Pb\{Au(OCOC_2H_5)_4\}_2$, have not yet yielded crystals suitable for X-ray analysis.

Gold weist eine geringe Tendenz auf, Komplexe mit Sauerstoffliganden zu bilden. In den letzten Jahren ist es uns jedoch gelungen, einige solche Verbindungen darzustellen und mittels Kristallstrukturanalysen zu charakterisieren (z. B. Strontium- und Calciumaurate [1, 2], $(Ph_3PAu)_2SO_4$ [3], $Ph_3PAu(OCOCH_3)$ [4] und $Au_2(SeO_3)_2O$ [5]). Fackler und Mitarbeiter haben über Gold(II)-Komplexe mit Acetat- [6] sowie Benzoatliganden [7] berichtet.

Bereits 1906 berichtete Weigand [8] über Metall-Tetraacetatoaurate(III). Er fällte die Metallaureate aus wässrigen Lösungen von Metallhydroxiden und Tetrachlorogoldsäure; dabei wurde der pH-Bereich, bei dem die Zugabe von Metallhydroxid beendet wurde, nicht explizit angegeben. Anschließend setzte er die Metallaureate mit siedendem Eisessig um. Die Produkte wurden anhand von Elementaranalysen charakterisiert.

Eine mögliche Störung bei der Methode von Weigand ist durch die vorhandenen Chloridionen gegeben. Wir haben festgestellt, daß z. B. bei Blei unter diesen Bedingungen ein Mischsalz $(Pb_3Cl_2ac_3)(AuCl_4)$ entsteht [9] (ac = Acetat). Eine Titration von 0,1 M $HAuCl_4$ gegen 0,1 M NaOH ergab, daß bei pH 7

noch ein Chlorid auszutauschen blieb [10]. Ein vollständiger Austausch von Cl^- gegen OH^- ist also nur im basischen Bereich gewährleistet. Mit dieser Methode konnten Einkristalle des Strontiumsalzes $Sr(Auac_4)_2 \cdot 2H_2O$ dargestellt werden; über die Kristallstruktur dieses Salzes haben wir schon berichtet [11].

In dieser Veröffentlichung beschreiben wir Versuche, kristalline Metalltetracarboxylatoaurate(III) darzustellen (Carboxylat = Acetat bzw. Propionat), sowie die Kristallstrukturen zweier Produkte.

Experimenteller Teil

Darstellung von $Zn(Auac_4)_2 \cdot 2H_2O$

Um Störungen durch Chloridionen zu vermeiden, wurde zuerst ein Zinkaurat nach der Methode von Jander und Krien [12] dargestellt. Aus einer etwa 0,05 M, neutralen $NaAu(OH)_4$ -Lösung wurde das Zinkaurat durch Zugabe von 0,1 M $Zn(ClO_4)_2$ -Lösung (Molverhältnis 1:2) gefällt, dreimal mit 30 ml destilliertem Wasser gewaschen und mit heißem Eisessig umgesetzt. Aus der klaren, farblosen Lösung kristallisierten nach einigen Tagen farblose Plättchen (Zersetzungspunkt 153 °C).

Elementaranalyse

Ber.	Au 42,28	Zn 7,02	C 20,63	H 2,91,
Gef.	Au 41,42	Zn 6,77	C 20,49	H 2,86.

Raman-Spektrum: Typisch für Tetraacetatoaurate(III) sind drei Banden im Bereich ca. 300–700 cm^{-1} . Beim Zinksalz liegen diese Banden bei 300, 532, 702 cm^{-1} .

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. G. Jones oder Prof. Dr. E. Schwarzmann.

+ Neue Anschrift: Prof. Dr. P. G. Jones, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig.

Darstellung von Pb(Auac₄)₂ · 2H₂O

Die Umsetzung von 5 ml einer neutralen, 0,05 M NaAu(OH)₄-Lösung mit 2 ml einer 1 M Pb(ClO₄)₂-Lösung ergab einen hellgelben Niederschlag, der mit destilliertem Wasser gewaschen und in 10 ml heißem Eisessig gelöst wurde. Aus der schwach graugrünen, klaren Lösung kristallisierte nach 5 Tagen das Produkt als farblose Würfel und Prismen (Zersetzungspunkt 202 °C; die Verbindung verfärbt sich jedoch bereits bei 118 °C).

Raman-Spektrum: 314, 542, 710 cm⁻¹.

Die Methode nach Weigand führt zu (Pb₃Cl₂ac₃)(AuCl₄) [9].

Darstellung von Ca(Auac₄)₂ · 2H₂O

(Nach der Methode von Weigand.) Zu 300 mg (0,76 mmol) HAuCl₄ in 20 ml destilliertem Wasser wurde eine Aufschlammung von Ca(OH)₂ zugefügt. Das Ca(OH)₂ löste sich beim Kochen vollständig. Bei ca. pH 5 fiel ein oranger Festkörper aus. Bei weiterer Zugabe von Calciumhydroxid bis ca. pH 7 wurde der Niederschlag voluminöser. Zu diesem Bodensatz wurden dann 10 ml heißen Eisessigs gegeben; selbst in der Siedehitze löste er sich nur zögernd. Nach zweistündigem Kochen wurde die gelbgrüne Lösung vom noch ungelösten Bodensatz abpipettiert und in einer Petrischale über konz. H₂SO₄ und 4-Å-Molekularsieb in einem Exsikkator im Dunkeln aufbewahrt. Nach 2 Wochen bildeten sich farblose Würfel und Prismen (Zersetzungspunkt 182 °C).

Raman-Spektrum: Die charakteristischen Banden sind etwas verschoben; 342, 514, 746 (schwach), 820 cm⁻¹.

Die auf einem Vierkreisdiffraktometer ermittelten Gitterkonstanten [*a* 1223, *b* 1146, *c* 1909 pm, β 102,1°, Raumgruppe C2/c] zeigten, daß die Verbindung mit dem Strontiumsalz [11] isostrukturell ist.

Darstellung von Sr(Auac₄)₂ · 2H₂O und Ba(Auac₄)₂ · 2H₂O

Diese Salze wurden analog dem Calciumsalz dargestellt.

Ba-Salz: farblose Quader und Balken, Zersetzungspunkt 161 °C. Raman-Spektrum: 308, 534, 706 cm⁻¹.

Elementaranalyse

Ber. Ba 13,68 Au 39,25 C 19,15 H 2,41 O 25,51,
Gef. Ba 13,69 Au 39,3 C 19,20 H 2,43 O 25,50.

Sr-Salz: s. Lit. [11].

Darstellung von Zn(Auprop₄)₂ · 2H₂O (prop = Propionat)

Zinkaurat wurde wie oben dargestellt und in heißer Propionsäure gelöst. Nach einigen Tagen bildeten sich farblose, würfelförmige Kristalle (Zersetzungspunkt 154 °C). Eine Elementaranalyse ließ auf eine Verunreinigung mit etwas Zinkpropionat schließen. Über die Kristallstruktur [*I*4, *a* 909,2(2), *c* 2254,0(8) pm] haben wir bereits berichtet [13].

Raman-Spektrum: Starke Banden bei 220, 270, 524, 684, 734, 894, 1078 cm⁻¹. Die für Acetatoaurate(III) typischen Banden im Bereich 300–700 cm⁻¹ fehlen.

Darstellung von Pb(Auprop₄)₂

Die Umsetzung von Bleiaurat (s. o.) mit Propionsäure führte in der Siedehitze zu einer leichten Zersetzung. Die hell gelbgrüne Lösung wurde von einem braunen Niederschlag durch Zentrifugieren befreit. Nach einigen Tagen wuchsen farblose, balkenförmige Kristalle (Zersetzungspunkt 189 °C).

Raman-Spektrum: Starke Banden bei 228, 328, 520, 686, 740, 892, 1080 cm⁻¹ (dem Zinksalz sehr ähnlich).

Die Verbindung kristallisiert triklin, mit Gitterkonstanten *a* 884,3(4), *b* 940,3(5), *c* 1039,5(5) pm, α 80,91(4), β 78,11(4), γ 89,06(4)°, *Z* 1. Die Kristallstruktur konnte jedoch wegen schwerer Fehlordnungsprobleme nicht zufriedenstellend bestimmt werden.

Kristallstrukturanalysen

Kristalle wurden in Glaskapillaren montiert und auf einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Stoe-Siemens mit monochromatisierter MoKα-Strahlung vermessen (Profile-Fitting-Verfahren [14]). Gitterkonstanten wurden aus 2θ-Werten von ca. 40 starken Reflexen im Bereich 20–24° verfeinert. Absorptionskorrekturen wurden mittels ψ-Scans durchgeführt.

Die Strukturen wurden mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop verfeinert (volle Matrix; Programmsystem SHELX-76, vom Autor G. M. Sheldrick modifiziert). Gewichtsschemata der Form

$$w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$$

wurden verwendet.

Alle Einzelheiten der Kristallstrukturanalysen sowie endgültige Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen zusammengestellt. Weitere Tabellen (Strukturfaktoren, Thermalparameter) sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, deponiert worden; diese können unter

Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52969, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Tab. I–IV, Abb. 1, 2)

Die drei unabhängigen Metallatome (2Au, 1Zn) liegen auf kristallographischen Symmetriezentren. Damit ist die Koordinationsgeometrie an den Goldatomen exakt planar. Die Au–O-Bindungslängen (Mittelwert 198,2 pm) stimmen gut mit denen in verwandten Komplexen überein (vgl. 197,9 pm in $\text{Zn}(\text{Auprop}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9] und $\text{Sr}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11]). Das Zinkatom weist eine oktaedrische Geometrie auf, mit vier Acetat-Sauerstoffen und zwei *trans*-Wassermolekülen als Liganden. Zink hat offensichtlich eine hohe Affinität zu Wasser; die formelanaloge Strontiumstruktur [11] enthält Kristallwasser, das nicht am Strontiumatom gebunden ist. Wir haben bereits festgestellt, daß ein vermeintlich wasserfreies

$\text{Zn}(\text{AuCl}_4)_2$ trotz Darstellung in AsCl_3 zwei Wasserliganden am Zink enthält [15]. Die Zn–O-Abstände in $\text{Zn}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind fast gleich (209,5 pm zu Wasser, 209,1 und 209,9 pm zu Acetat); im Propionatkomplex ist die Bindung zu Wasser kürzer (201,7 pm), zu Propionat länger (214,0 pm) [13].

Zwei Acetatliganden verbrücken Gold und Zink ($\text{Au1-O31} \cdots \text{O32-Zn}$ und $\text{Au2-O11} \cdots \text{O12-Zn}$); die anderen zwei sind nur am Gold gebunden (Au2-O21 und Au1-O41). Die Verbrückung führt zu einer polymeren Schichtstruktur. Innerhalb der Schichten entspricht der Abstand $\text{O22} \cdots \text{O1}$ (271 pm, O1 bei $x, y, 1-z$) wahrscheinlich einer Wasserstoffbrücke. Dies könnte auch für $\text{O41} \cdots \text{O1}$ 281 pm gelten. Der Propionatkomplex besitzt eine sehr ähnliche polymere Schichtstruktur, allerdings mit wesentlich höherer kristallographischer Symmetrie (das Zinkatom besetzt eine spezielle Lage mit $\bar{4}$ -Symmetrie). Die Strukturen unterscheiden sich durch ein etwas anderes Wasserstoffbrückensystem und durch die relative Verschiebung der Schichten zueinander. Aus der Elementarzelle des Propionats

Verbindung	$\text{Zn}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
M	967,5	1108,8
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
Gitterkonstanten:		
<i>a</i> (pm)	806,3(2)	1245,6(3)
<i>b</i> (pm)	933,9(2)	1154,0(2)
<i>c</i> (pm)	985,2(2)	1936,2(6)
α (°)	90,89(2)	90
β (°)	111,57(2)	103,27(2)
γ (°)	90,63(2)	90
<i>V</i> (nm ³)	0,6898	2,7089
<i>Z</i>	1	4
<i>D_c</i> (Mg m ⁻³)	2,31	2,72
<i>F</i> (000)	456	2032
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	11,6	17,1
Kristallgröße (mm)	0,2×0,15×0,08	0,12×0,08×0,08
Durchlässigkeitsfaktoren	0,46–0,99	0,40–0,60
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	55	55
Reflexe:		
gemessen	4467	3330
unabhängig	3160	3093
<i>R_{int}</i>	0,034	0,046
$>4\sigma(F)$	2569	1538
<i>R</i>	0,039	0,060
<i>R_w</i>	0,039	0,056
<i>g</i>	0,0002	0,0007
max. Δ/σ	<0,001	0,013
max. $\Delta\rho$ (10 ⁶ e pm ⁻³)	1,8	2,0
<i>S</i>	2,1	1,5
Parameter	172	169

Tab. I. Kristalldaten, Datensammlung, Strukturverfeinerung.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Zn}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

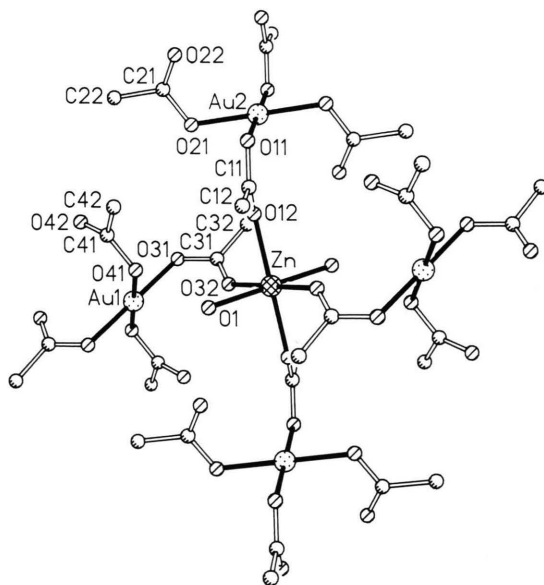
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)*
Au(1)	0	0	0	30(1)
Au(2)	0	5000	5000	32(1)
Zn	0	5000	0	23(1)
O(1)	2252(7)	3848(6)	91(6)	33(2)
O(11)	2169(7)	5562(7)	4611(6)	41(2)
O(12)	793(6)	4963(6)	2281(5)	29(2)
C(11)	2133(10)	5469(8)	3293(10)	34(3)
C(12)	3792(11)	5968(10)	3105(10)	40(3)
O(21)	691(8)	2951(7)	5104(7)	45(2)
O(22)	2435(9)	3407(8)	7427(7)	54(3)
C(21)	1796(12)	2574(11)	6419(12)	48(3)
C(22)	2190(18)	975(12)	6472(15)	75(5)
O(31)	-1706(8)	896(6)	756(7)	43(2)
O(32)	-1158(7)	2974(6)	-58(6)	32(2)
C(31)	-1907(10)	2267(9)	572(9)	31(3)
C(32)	-3134(13)	2880(13)	1260(16)	73(5)
O(41)	1965(8)	1202(6)	1329(7)	39(2)
O(42)	2459(13)	-434(8)	3032(9)	80(4)
C(41)	2832(12)	714(9)	2614(10)	38(3)
C(42)	4181(15)	1754(12)	3632(12)	55(4)

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

Tab. III. Bindungsabstände (pm) für $\text{Zn}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Au(1)–O(31)	197,7(7)	Au(1)–O(41)	196,8(5)
Au(2)–O(11)	199,0(7)	Au(2)–O(21)	199,2(6)
Zn–O(1)	209,5(6)	Zn–O(12)	209,9(5)
Zn–O(32)	209,1(6)	O(11)–C(11)	128,9(12)
O(12)–C(11)	125,2(8)	C(11)–C(12)	148,7(13)
O(21)–C(21)	133,0(11)	O(22)–C(21)	120,3(12)
C(21)–C(22)	152,8(15)	O(31)–C(31)	130,0(10)
O(32)–C(31)	121,0(12)	C(31)–C(32)	150,3(18)
O(41)–C(41)	129,4(10)	O(42)–C(41)	122,7(13)
C(41)–C(42)	150,9(13)		

kann man mit der Matrix $0 \ -0,5 \ 0,5/100/010$ eine Zelle mit Gitterkonstanten 1215, 909, 909 pm, 90, 112, 90° erhalten; diese entspricht ungefähr der Zelle des Acetats, außer daß die *a*-Achse wesentlich länger ist (schlechtere Packung der Ethylketten). In der I-zentrierten Zelle entspricht jedoch die Translation $0 \ -0,5 \ 0,5$ keiner Gittertranslation; sie müßte $0,5 \ -0,5 \ 0,5$ usw. sein. Dies zeigt, daß die Schichten der beiden Strukturen eine unterschiedliche Beziehung zueinander haben.

Abb. 1. Ausschnitt aus der polymeren Schichtstruktur von $\text{Zn}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Atomradien sind willkürlich. Die Atome der asymmetrischen Einheit sind gekennzeichnet.

O(31)–Au(1)–O(41)	90,9(3)	O(31)–Au(1)–O(31a)	180,0
O(31)–Au(1)–O(41a)	89,1(3)	O(41)–Au(1)–O(41a)	180,0
O(11)–Au(2)–O(21)	90,5(3)	O(11)–Au(2)–O(11b)	180,0
O(21)–Au(2)–O(11b)	89,5(3)	O(21)–Au(2)–O(21b)	180,0
O(1)–Zn–O(12)	91,0(2)	O(1)–Zn–O(32)	84,3(2)
O(12)–Zn–O(32)	87,4(2)	O(1)–Zn–O(1c)	180,0
O(12)–Zn–O(1c)	89,0(2)	O(32)–Zn–O(1c)	95,7(2)
O(12)–Zn–O(12c)	180,0	O(32)–Zn–O(12c)	92,6(2)
O(32)–Zn–O(32c)	180,0	Au(2)–O(11)–C(11)	119,0(5)
Zn–O(12)–C(11)	132,4(6)	Zn–O(32)–C(31)	141,3(6)
Au(2)–O(21)–C(21)	113,7(6)	Au(1)–O(41)–C(41)	117,3(5)
Au(1)–O(31)–C(31)	115,8(6)		

Symmetrieoperatoren:

- (a) $-x, -y, -z$
- (b) $-x, 1-y, 1-z$
- (c) $-x, 1-y, -z$

Tab. IV. Bindungswinkel (°) für $\text{Zn}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

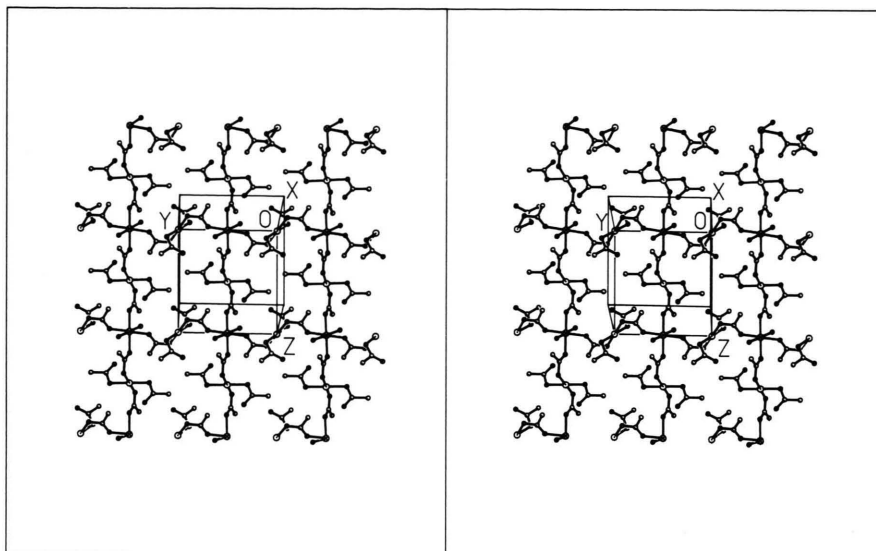


Abb. 2. Stereographische Darstellung einer polymeren Schicht von $\text{Zn}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Kristallstruktur von $\text{Pb}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Tab. I, V–VII, Abb. 3)

Diese Verbindung ist mit dem Strontiumsalz [11] isostrukturell; sie besteht aus molekularen Einheiten $\text{Pb}(\text{Auac}_4)_2$, wo das Bleiatom eine spezielle Lage mit Symmetrie 2 besetzt. Jedes Acetat verbrückt Gold

Tab. V. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Pb}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)*
Au	6337,2(7)	2560(1)	4264,5(4)	34(1)
Pb	5000	2516(1)	2500	29(1)
O(11)	5027(14)	3050(15)	4575(7)	51(6)
O(12)	4066(13)	3327(18)	3492(9)	60(7)
C(11)	4131(19)	3415(20)	4128(12)	38(8)
C(12)	3240(23)	3830(22)	4428(12)	53(10)
O(21)	5971(14)	911(12)	4411(8)	44(6)
O(22)	4826(17)	807(16)	3349(9)	68(8)
C(21)	5313(21)	378(20)	3905(12)	41(8)
C(22)	5061(24)	– 860(21)	4077(14)	58(11)
O(31)	7745(13)	2054(16)	4068(8)	49(6)
O(32)	7006(15)	1626(23)	2975(11)	95(11)
C(31)	7795(19)	1691(25)	3441(14)	47(10)
C(32)	8929(19)	1344(22)	3368(14)	49(10)
O(41)	6813(13)	4152(14)	4212(8)	47(7)
O(42)	6282(19)	4224(17)	3080(9)	84(9)
C(41)	6680(17)	4695(23)	3636(12)	40(8)
C(42)	7160(21)	5902(21)	3673(13)	47(9)
O(1 W)	1532(25)	3786(23)	2725(13)	125(13)

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

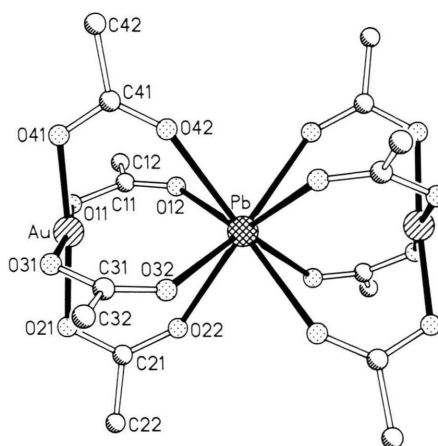


Abb. 3. Das monomere $\text{Pb}(\text{Auac}_4)_2$ im Kristall des Dihydrats. Atomradien sind willkürlich. Die Atome der asymmetrischen Einheit sind gekennzeichnet. Das Kristallwasser, das Lücken im Kristallgitter besetzt, ist weggelassen.

Tab. VI. Bindungsabstände (pm) für $\text{Pb}(\text{Auac}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Au–O(11)	194,8(17)	Au–O(21)	199,2(14)
Au–O(31)	196,6(17)	Au–O(41)	194,1(16)
Pb–O(12)	263,5(19)	Pb–O(22)	260,8(19)
Pb–O(32)	266,2(20)	Pb–O(42)	262,2(20)
O(11)–C(11)	131,4(25)	O(12)–C(11)	122,0(29)
C(11)–C(12)	144,7(38)	O(21)–C(21)	128,0(26)
O(22)–C(21)	121,5(28)	C(21)–C(22)	151,6(35)
O(31)–C(31)	130,0(32)	O(32)–C(31)	117,4(28)
C(31)–C(32)	150,6(36)	O(41)–C(41)	125,8(28)
O(42)–C(41)	120,5(28)	C(41)–C(42)	151,1(35)

O(11)–Au–O(21)	89,9(7)	O(11)–Au–O(31)	173,4(6)
O(21)–Au–O(31)	89,3(7)	O(11)–Au–O(41)	91,6(7)
O(21)–Au–O(41)	174,0(5)	O(31)–Au–O(41)	88,6(7)
O(12)–Pb–O(22)	72,2(6)	O(12)–Pb–O(32)	115,0(6)
O(22)–Pb–O(32)	72,4(7)	O(12)–Pb–O(42)	75,4(6)
O(22)–Pb–O(42)	115,4(5)	O(32)–Pb–O(42)	73,2(7)
O(12)–Pb–O(12a)	138,4(9)	O(22)–Pb–O(12a)	147,4(6)
O(32)–Pb–O(12a)	81,5(6)	O(42)–Pb–O(12a)	73,6(6)
O(12)–Pb–O(22a)	147,4(6)	O(22)–Pb–O(22a)	81,7(8)
O(32)–Pb–O(22a)	73,7(6)	O(42)–Pb–O(22a)	135,1(7)
O(12)–Pb–O(32a)	81,5(6)	O(22)–Pb–O(32a)	73,7(6)
O(32)–Pb–O(32a)	134,7(11)	O(42)–Pb–O(32a)	150,3(7)
O(12)–Pb–O(42a)	73,6(6)	O(22)–Pb–O(42a)	135,1(7)
O(32)–Pb–O(42a)	150,3(7)	O(42)–Pb–O(42a)	82,5(9)
Au–O(11)–C(11)	122,3(14)	Pb–O(12)–C(11)	145,8(15)
Pb–O(22)–C(21)	140,4(17)	Au–O(21)–C(21)	118,5(14)
Au–O(31)–C(31)	120,9(13)	Pb–O(32)–C(31)	142,6(22)
Pb–O(42)–C(41)	143,8(19)	Au–O(41)–C(41)	122,6(15)

Symmetrieoperator: (a) 1–x, y, 0,5–z

Tab. VII. Bindungswinkel (°) für Pb(Auac₄)₂ · 2H₂O.

und Blei, wobei der Au...Pb-Abstand 344 pm beträgt. Die Wassermoleküle besetzen Lücken im Kristallgitter, ohne Wasserstoffbrücken oder koordinative Wechselwirkungen einzugehen.

Die Geometrie am Blei ist quadratisch antiprismatisch. Die Pb–O-Bindungslängen sind 260,8–266,2 pm (Mittelwert 263,0 pm). Die Genauigkeit der Strukturbestimmung ist allerdings nur mäßig, weil wegen der starken Absorption ein kleiner, schwach streuender Kristall verwendet werden mußte.

Alle Tetracarboxylatoaurat(III)-Strukturen zeigen eine deutliche Differenzierung zwischen C–O-Bindungslängen; die Sauerstoffatome, die am Gold ge-

bunden sind, weisen eine wesentliche längere C–O-Bindung auf als diejenigen, die am zweiwertigen Metall gebunden sind. Somit kann die Au–O-Bindung als mehr kovalent, die M–O-Bindung als mehr ionisch aufgefaßt werden. Mittelwerte: Pb(Auac₄)₂ · 2H₂O C–O(–Au) 128,8, C–O(M) 120,4; Sr(Auac₄)₂ · 2H₂O [11] 130,1, 122,0; Zn(Auac₄)₂ · 2H₂O (diese Arbeit) 130,3, 123,1; Zn(Auprop₄)₂ · 2H₂O [13] 130,8, 123,2 pm.

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

- [1] P. G. Jones und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **C40**, 1776 (1984).
- [2] P. G. Jones, R. Schelbach und E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.* **42b**, 522 (1987).
- [3] R. Hohbein, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, E. Schwarzmann und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1029 (1985).
- [4] P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **C40**, 1320 (1984).
- [5] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Schwarzmann und A. Vielmäder, *Z. Naturforsch.* **38b**, 10 (1983).
- [6] L. C. Porter und J. P. Fackler (Jr.), *Acta Crystallogr.* **C42**, 1646 (1986).
- [7] L. C. Porter und J. P. Fackler (Jr.), *Acta Crystallogr.* **C42**, 1128 (1986).
- [8] F. Weigand, *Z. Angew. Chem.* **19**, 139 (1906).
- [9] P. G. Jones, R. Schelbach, E. Schwarzmann und C. Thöne, *Acta Crystallogr.* **C44**, im Druck (1988).
- [10] R. Schelbach, Dissertation, Göttingen (1988); E. Freymy, *Liebigs Ann. Chem.* **79**, 45 (1851).
- [11] P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **C40**, 804 (1984).
- [12] G. Jander und G. Krien, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **304**, 164 (1960).
- [13] P. G. Jones, R. Schelbach, E. Schwarzmann und C. Thöne, *Acta Crystallogr.* **C44**, im Druck (1988).
- [14] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **A37**, 22 (1981).
- [15] P. G. Jones, R. Schelbach, E. Schwarzmann und C. Thöne, *Acta Crystallogr.* **C44**, im Druck (1988).