

Darstellung und Kristallstruktur von Rubidiumdicyanoaurat(I), $\text{RbAu}(\text{CN})_2$

Synthesis and Crystal Structure of Rubidium Dicyanoaurate(I), $\text{RbAu}(\text{CN})_2$

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

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

Herrn Prof. Dr. Dirk Reinen zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 629–634 (1990); eingegangen am 20. November 1989

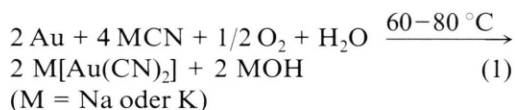
Rubidium Dicyanoaurate(I), Synthesis, Crystal Structure

Using a modified cyanide process $\text{RbAu}(\text{CN})_2$ was synthesized by the reaction of gold powder with RbOH , O_2 and liquid HCN . The colourless crystals are monoclinic, space group $C2/c$, with $a = 18.450(3)$, $b = 8.998(2)$, $c = 13.418(2)$ Å, $\beta = 108.0(9)^\circ$ and $Z = 16$. The structure could be solved by Patterson and standard direct methods and refined to $R = 0.035$ and $R_w = 0.034$, respectively, for 857 absorption-corrected unique reflections. The structure comprises layers of linear $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ groups, in which gold atoms are arranged in four- and eight-membered rings. The stacking of the layers with a sequence ABAB creates different kinds of holes which are occupied by the rubidium ions.

Über die Kristallstrukturen von Alkalidicyanoauraten und -argentaten ist überraschend wenig bekannt. Eindeutig charakterisiert sind bisher nur $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [1], $\text{K}_2\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$ [2] und $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ [3]. Die Strukturvorschläge für $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [4, 5] und $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [6] bedürfen der Überprüfung. Im Rahmen unserer Untersuchungen über diese Verbindungsklasse berichten wir in der vorliegenden Arbeit über $\text{Rb}[\text{Au}(\text{CN})_2]$.

Darstellung

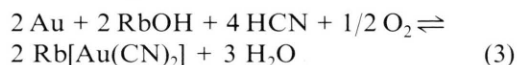
Es ist jetzt 100 Jahre her, seit das Cyanid-Verfahren („Cyanidlaugerei“) zur Gewinnung von Gold bzw. Silber 1888/89 durch R. W. Forrest, W. Forrest und J. S. McArthur patentiert wurde [7]. Dabei werden die Edelmetalle aus den Erzen mit Hilfe von Natrium- oder Kaliumcyanid in Gegenwart von Luft gelöst (Gl. (1)).



Die Reaktion gelingt nur mit NaCN oder KCN , da die übrigen Alkalicyanide in wässriger Lösung sehr leicht zu den entsprechenden Hydroxiden hydrolysieren (Gl. (2)).



Wir betrachteten dieses System als Gleichgewichtsreaktion, gaben Blausäure im Überschuß zu und ließen das Cyanid gleichzeitig mit Au/O_2 reagieren. Dabei verschiebt sich das Gleichgewicht in Gl. (2) nach links und begünstigt so die Bildung von $\text{Rb}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (Gl. (3)).



Dieses „modifizierte Cyanidverfahren“, mit dem wir auch $\text{Li}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ und $\text{Cs}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ darstellen konnten [8], erfordert einen gewissen apparativen Aufwand. Festes Gold reagiert mit gelöstem Rubidiumhydroxid und gasförmigem Sauerstoff in flüssigem Cyanwasserstoff. Abb. 1 zeigt die hierzu konstruierte Syntheseanlage [8].

Das thermostatisierbare, doppelwandige Reaktorgefäß (Abb. 2) aus Glas (a) kann über einen planparallelen Flansch (h) geöffnet werden und hat einen Inhalt von 50 ml. Über eine im Boden eingelassene Fritte G4 (c) kann der Sauerstoff in kleinen Blasen von unten her durch die Reaktionslösung gedrückt werden. Das Goldpulver wird zusätzlich durch einen Glasrührer (j) in Schwebe gehalten. Blausäure wird direkt in ein auf einen der beiden Reaktorstutzen aufsetzbares Vorratsgefäß (m) überdestilliert und hier bei 0°C flüssig gehalten. Über einen ebenfalls thermostatisierten Glasrohr (o) kann je nach Bedarf Blausäure ins Reaktorrinnere gelassen werden.

Zur Darstellung von $\text{RbAu}(\text{CN})_2$ gibt man 2 g Goldpulver bei 0°C in den Reaktor und versetzt mit 14 ml fraktionierter Blausäure (aus NaCN und

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

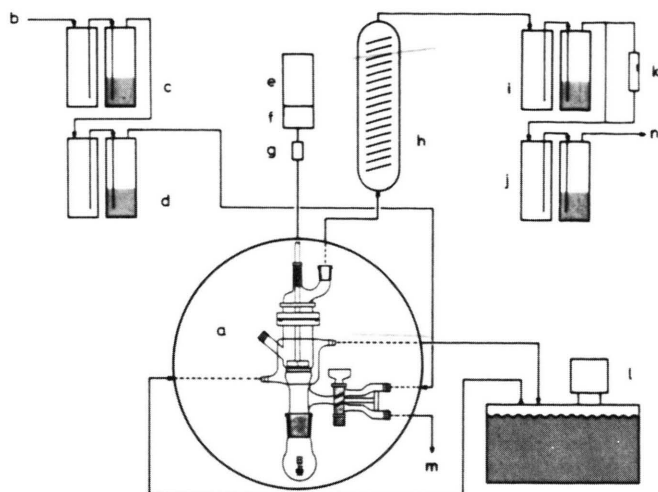


Abb. 1. Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur (ohne Vorratsbehälter für HCN). a Reaktionsgefäß aus Glas (Abb. 2); b Sauerstoffzufuhr; c, d Gaswaschflaschen für Sauerstoff; e, f, g Motor, Getriebe und Kupplung für Glasrührer; h Intensivkühler mit Doppelwandung; i, j Gaswaschflaschen für Abluft; k Dräger-Röhrchen für HCN-Detektion; l Thermostat bzw. Kryostat; m Vakuum; n Gasabfuhr zum Abzug.

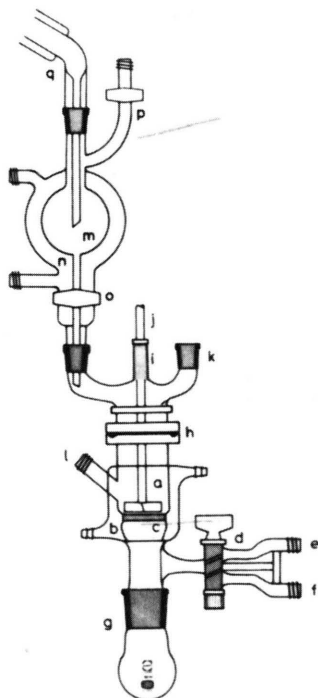


Abb. 2. Reaktorgefäß mit Vorratsbehälter für flüssige Blausäure. Reaktorgefäß aus Glas: a Reaktionsraum für max. 50 ml Reaktionslösung; b Doppelwand zur Thermostatisierung; c Frittenboden (G 4); d Zweiwegehahn; e, f Stützen für Gas bzw. Vakuum; g 50-ml-Kolben (NS 27); h Flansch mit O-Ring als Dichtung; i Tefloneinsatz mit Teflonband umwickelt zum Dichten des Rührerstützens; j Glasrührer; k Stützen (NS 14) zum Intensivkühler; l Stützen mit Schraubgewinde für Innenthermometer, Serpa o. ä.

H_2SO_4 [9]). Man beginnt Sauerstoff zu blasen und versetzt über ein Serpa (1) mit entsprechender Menge an 50-proz. RbOH -Lösung. Die Reaktion setzt sofort ein und ist nach 2 Stunden beendet. Zum Entfernen der überschüssigen Blausäure heizt man kurz auf 30°C und zieht die Reaktionslösung durch die Fritte in die eisgekühlte Vorlage. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser ergibt sich eine Reinausbeute von 85%.

Analyse:

Ber.	Rb 25,55	Au 58,89	C 7,18	N 8,31,
Gef.	Rb 27,34	Au 59,91	C 7,19	N 8,21.

Strukturanalyse

Mit Hilfe einer computergesteuerten Kristallisationsanlage nach der Methode der Temperaturabsenkung [8] erhielten wir klare, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von ca. $150 \times 30 \times 30 \mu\text{m}$ Größe. Aus Weissenbergaufnahmen konnte die Laueklasse $2/m$ abgeleitet werden, die beobachteten Auslöschungen $h+l \neq 2n$ für hkl und $l \neq 2n$ für $h0l$ führten zu den möglichen monoklinen Raumgruppen Cc und $C2/c$. Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte an einem Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer (Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, $T = 23^\circ\text{C}$). Die aus Guinierdaten durch eine Kleinst-Quadrat-Verfeinerung erhaltenen Gitterkonstanten konnten am Vierkreisdiffraktometer bestätigt werden. Insgesamt wurden 1436 Reflexe registriert [$2^\circ < \theta < 21^\circ$; $\omega/2\theta$ -scan-Technik; scan-Breite $(0,8 + 0,34 \tan \theta)^\circ$], von de-

Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten	
a [Å]	18,450(3)
b [Å]	8,998(2)
c [Å]	13,418(2)
β [°]	108,0(9)
Volumen der EZ [Å ³]	2118,5
Formeleinheiten/EZ	16
Dichte _{calc} [g·cm ⁻³]	4,19
Kristallgröße [µm]	150 × 30 × 30
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung, Monochromator	MoK α (λ = 0,71073 Å), Graphit
Meßgeometrie	$\omega/2\theta$ -scan
Abtastwinkel [°]	(0,8 + 0,34 tan θ)
(sin θ/λ) _{max} [Å ⁻¹]	0,504
hkl -Grenzen	–19 < h < 17, –1 < k < 10, –1 < l < 14
Intensitätsverlust	–0,2%
Gemessene Reflexe	1436
Beobachtete Reflexe [$I > 1\sigma(I)$]	1147
Unabhängige Reflexe [$F > 3\sigma(F)$], R_{int}	857, 0,024
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	381,9
Absorptionskorrektur	DIFABS
Variable, (Δ/σ) _{max}	70, 0,003
R , R_w	0,035, 0,034
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	+1,1, –2,1

Tab. I. Kristallographische Daten und Daten zur Strukturanalyse von RbAu(CN)₂. (Standardabweichungen der letzten Stelle sind wie in allen Tabellen in Klammern angegeben.)

nen 1147 als beobachtet ($I > 1\sigma(I)$) angesehen wurden (sin $\theta_{\text{max}}/\lambda$ = 0,5042 Å⁻¹, –19 < h < 17, –1 < k < 10, –1 < l < 14). Die Datenreduktion ergab 857 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ (R_{int} = 0,0245).

Die Struktur konnte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c gelöst werden. Die Lagen der Gold- und Rubidiumatome wurden mit Patterson- und Direkten Methoden gefunden (Programm SHELXS-86 [11]). Alle weiteren Atomlagen konnten mittels Fourier- und Differenzfouriersynthesen abgeleitet werden (Programm SHELX-76 [12]). Die anschließende Verfeinerung der Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren konvergierte nach einigen Zyklen bei R_w = 0,088. An dieser Stelle wurde eine numerische Absorptionskorrektur gerechnet (Programm DIFABS [13]). Nach der endgültigen, gleichzeitigen Verfeinerung aller Parameter (anisotrop für Gold und Rubidium) resultierten ohne Korrelationen R = 0,035 und R_w = 0,034. Einzelheiten zur Strukturanalyse können der Tab. I entnommen werden. Die Atomformfaktoren, sowie f' - und f'' -Werte wurden den International Tables for X-ray Crystallography [14] entnommen. Bindungslängen und -winkel wurden mit dem Programm SADIAN [15] berechnet. Wichtige Kristallstrukturdaten sind in Tab. II und III zusammengestellt*.

Tab. II. Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren [Å²] von RbAu(CN)₂*.

Atom	x/a	y/b	z/c	$R_{\text{eq}}/R_{\text{iso}}$
Au1	0,5	0,5997(2)	0,75	2,62(4)
Au2	0,0	0,4878(2)	0,75	2,74(4)
Au3	0,0190(1)	0,8482(1)	0,5773(1)	2,84(4)
Rb1	0,3291(2)	0,1000(3)	0,0229(2)	2,70(8)
Rb2	0,2493(1)	0,7588(3)	0,1828(2)	2,89(8)
N11	0,176(1)	0,886(2)	0,350(2)	3,1(5)
N21	0,355(1)	0,998(2)	0,319(2)	3,2(5)
N31	0,189(1)	0,078(2)	0,103(2)	2,7(5)
N32	0,854(1)	0,280(2)	0,050(2)	3,5(5)
C11	0,888(1)	0,105(3)	0,689(2)	2,0(5)
C21	0,407(1)	0,005(2)	0,284(2)	2,3(5)
C31	0,124(1)	0,099(3)	0,091(2)	2,2(5)
C32	0,910(2)	0,226(3)	0,057(2)	3,3(5)

* Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor B_{eq} für Au und Rb ist definiert als $B_{\text{eq}} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54404, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Au-Koordination und Anion

Au(1)–Au(3) (2×)	3,334(2)	C(11)–N(11)	1,13(2)
Au(1)–Au(2)	3,492(3)	C(21)–N(21)	1,18(2)
Au(2)–Au(3) (2×)	4,063(2)	C(31)–N(31)	1,16(2)
Au(3)–Au(3)	3,370(2)	C(32)–N(32)	1,12(2)
Au(1)–Rb(1) (2×)	4,538(3)	C(11)–Au(1)–C(11)	177,5(9)
Au(1)–Rb(2) (2×)	5,114(1)	C(21)–Au(2)–C(21)	175,9(9)
Au(2)–Rb(1) (2×)	3,730(3)	C(31)–Au(3)–C(32)	174,7(9)
Au(2)–Rb(2) (2×)	4,983(2)		
Au(3)–Rb(1)	4,112(3)		
Au(3)–Rb(2)	4,589(2)		
Au(1)–C(11)	1,98(2)	N(11)–C(11)–Au(1)	176(2)
Au(2)–C(21)	1,91(2)	N(21)–C(21)–Au(2)	171(2)
Au(3)–C(31)	1,96(2)	N(31)–C(31)–Au(3)	175(2)
Au(3)–C(32)	2,06(2)	N(32)–C(32)–Au(3)	172(2)

Rb(1)-Koordination

Rb(1)–N(32)	2,92(2)
Rb(1)–N(21)	3,05(2)
Rb(1)–N(11)	3,05(2)
Rb(1)–N(31)	3,10(1)
Rb(1)–N(11')	3,11(2)
Rb(1)–N(31')	3,32(2)
Rb(1)–N(21')	3,96(2)

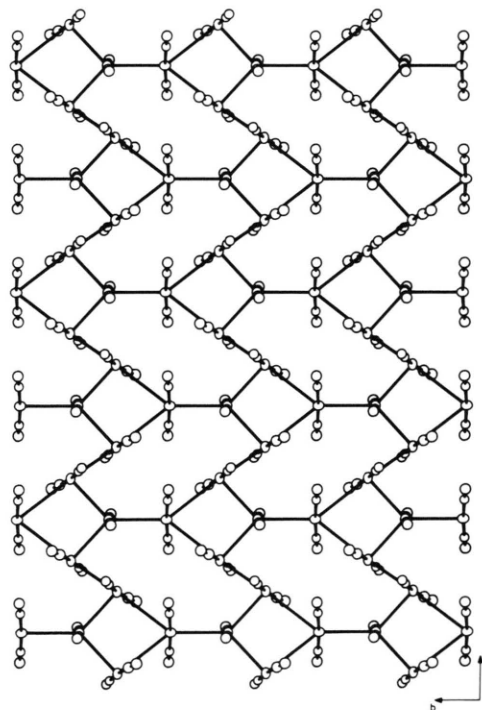
Rb(2)-Koordination

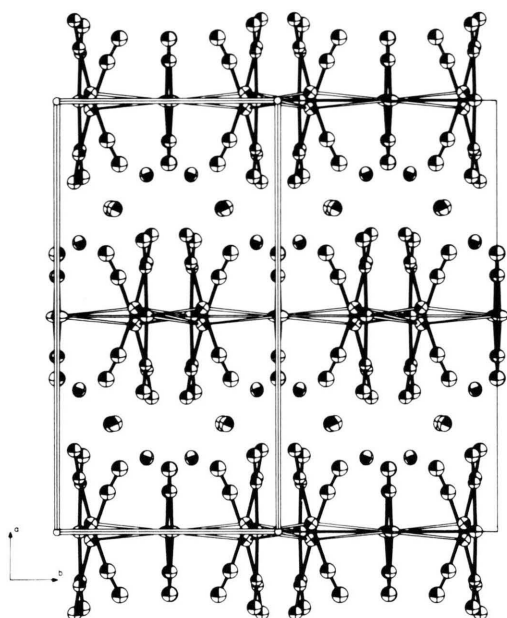
Rb(2)–N(32')	3,00(2)
Rb(2)–N(21)	3,03(2)
Rb(2)–N(21')	3,10(2)
Rb(2)–N(32)	3,14(1)
Rb(2)–N(31)	3,15(1)
Rb(2)–N(11)	3,17(2)
Rb(2)–N(31')	3,20(2)
Rb(2)–N(11')	3,70(2)

Tab. III. Wichtige Atomabstände [$\text{\AA}$] und Winkel [$^\circ$] in $\text{RbAu}(\text{CN})_2$.

Diskussion

$\text{RbAu}(\text{CN})_2$ besitzt wie alle Alkalidicyanoaurate eine Schichtstruktur. Der Au–Au-Schichtabstand beträgt $8,77 \text{ \AA}$. Die $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ -Anionen sind linear gebaut ($\langle \text{C–Au–C} \rangle 176,0^\circ$; $\langle \text{Au–C–N} \rangle 173,5^\circ$) und bilden Schichten mit leicht gewellten Vier- und Achtringen aus Goldatomen (Abb. 3) und einer Schichtabfolge ABAB in Richtung der a -Achse (Abb. 4). Eine ähnliche Anordnung der Hanteln findet man bei $\text{Ca}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und der analogen Strontium-Verbindung [16] mit Schichten aus Drei- und Achtringen. Der kürzeste Gold–Gold-Abstand ist mit $3,33 \text{ \AA}$ deutlich geringer als beim $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ($3,65 \text{ \AA}$) [5]. Drei $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Stäbchen sind innerhalb eines Vierrings zyklisch-gleichgerichtet zur Normalen der b,c -Ebene verkippt (Kippwinkel 35° , 17° , 17°). Das vierte Stäbchen steht nahezu senkrecht zur Schicht (Kippwinkel 6°). Durch die gleichzeitige Verschiebung der darüber liegenden (identischen) Schicht um $b/2$ entstehen dabei Lücken unterschiedlicher Koordinationen für die Kationen. Rb(1) rutscht in eine Hantelschicht und sitzt in der Fläche eines annähernd planaren Fünfrings aus N-Atomen. Zusätzlich wird es noch von

Abb. 3. Leicht gewellte Vier- und Achtringe aus $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Hanteln in $\text{Rb}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Blickrichtung $[100]$. Rb^+ -Ionen sind nicht abgebildet.



zwei weiteren N-Atomen der nächsten Schicht koordiniert (Abb. 5). Wie aus Tab. III zu entnehmen ist, ist der Abstand zu einem Stickstoffatom bereits so groß, daß nur von einer $[6+1]$ -Koordination gesprochen werden kann. Ähnliches gilt auch für Rb(2). Es sitzt zwischen den Schichten im Zentrum eines verzerrten quadratischen Antiprismas aus N-Atomen mit KZ $[7+1]$ (Abb. 5).

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.

Abb. 4. Zwei Elementarzellen von $\text{Rb}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ mit Au–Au-Koordination und Au–C–N-Bindungen. Blickrichtung $[00\bar{1}]$. Deutlich erkennbar ist die Stapelung der Hantelschichten entlang $[100]$.

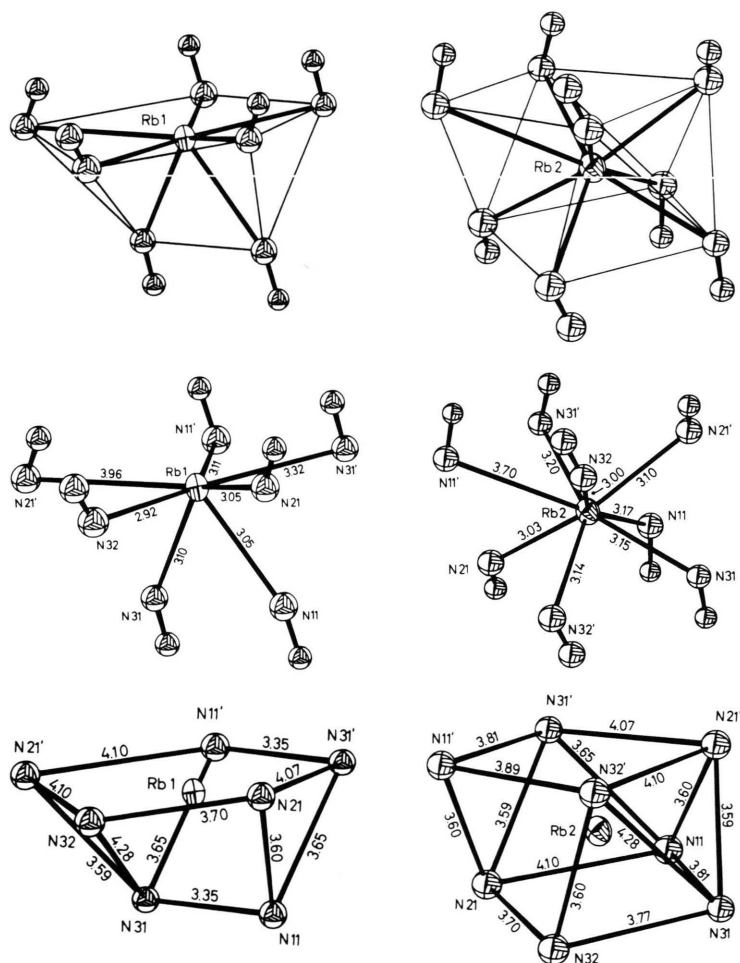


Abb. 5. Koordination von Rb1 und Rb2. a) Koordinationspolyeder, b) Rb–N-Abstände, c) N–N-Abstände.

- [1] K.-J. Range, S. Kühnel und M. Zabel, *Acta Crystallogr.* **C45**, 1419 (1989).
- [2] M. Zabel, S. Kühnel und K.-J. Range, *Acta Crystallogr.* **C45**, im Druck (1989).
- [3] N. Blom, A. Ludi und H.-B. Bürgi, *Acta Crystallogr.* **C40**, 1770 (1984).
- [4] A. Rosenzweig und D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **B12**, 705 (1959).
- [5] E. Staritzky, *Anal. Chem.* **28**, 419 (1956).
- [6] J. L. Hoard, *Z. Kristallogr.* **84**, 231 (1933).
- [7] R. W. Forrest, W. Forrest und J. S. McArthur, *Brit. Pat.* 10233/1888 (1888/89).
- [8] R. J. Schubert, Dissertation, Univ. Regensburg (1989).
- [9] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Aufl., Band 1, S. 584, Enke, Stuttgart (1982).
- [10] Auf die Wiedergabe von d-Wert-Tabellen wird aus Platzgründen verzichtet. Sie werden bei JCPDS hinterlegt und können auch bei den Autoren (K.-J. R.) angefordert werden.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Univ. Göttingen (1986).
- [12] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge (1976).
- [13] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 159 (1983).
- [14] *International Tables for Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [15] W. H. Baur und G. Wenninger, SADIAN. A program for calculation of atomic distances and angles in crystal structures. Univ. of Illinois, Chicago (1969).
- [16] K.-J. Range, M. Zabel, H. Meyer und H. Fischer, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1618 (1985).