

- [23] MOLPRO96 ist ein Paket von Ab-initio-Programmen von H.-J. Werner und P. J. Knowles mit Beiträgen von J. Almlöf, R. D. Amos, M. J. O. Deegan, S. T. Elbert, C. Hampel, W. Meyer, K. A. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor, R. Lindh, M. E. Mura und T. Thorsteinson.
- [24] C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 1.
- [25] M. J. O. Deegan, P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 321.
- [26] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**.

Ca₂AuN: ein Nitrid mit unendlichen Zickzack-Ketten aus Goldatomen*

Paul F. Henry und Mark T. Weller*

Bei Untersuchungen ternärer Phasen im System Calcium/Gold/Stickstoff^[1] konnte Ca₂AuN charakterisiert werden,^[2] das in der kubischen Perovskit-Struktur kristallisiert. Viele Nitride kristallisieren in diesem Strukturtyp, z. B. Ca₃XN (X = P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb).^[3] Die Stickstoffatome sind in diesen Verbindungen oktaedrisch von Calciumatomen umgeben. Diese Oktaeder weisen gemeinsame Ecken auf und sind zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden. Hier berichten wir über die Synthese des neuen ternären Calciumauridnitrids (Ca²⁺)₂Au⁻N³⁻, das durch eine Synthese unter hohem Druck erhalten wurde, sowie über dessen strukturelle Charakterisierung, die durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronen- und Röntgenpulverdaten möglich wurde. Die Details der Strukturbestimmung werden an anderer Stelle veröffentlicht.^[4]

Die Atomlageparameter sowie die thermischen Versetzungsparameter sind in Tabelle 1 bzw. 2 aufgeführt. Das

Tabelle 1. Verfeinerte Atomparameter von Ca₂AuN. Raumgruppe *Cmcm*; $a = 3.58139(4)$, $b = 18.06421(19)$, $c = 4.91905(5)$ Å.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$(U/U_{\text{eq}}) \times 100 [\text{\AA}^2]$
Au	4c	0	0.04026(6)	¼	2.06
Ca1	4c	0	0.39767(9)	¼	1.36
Ca2	4c	0	0.21499(8)	¼	0.95
N	4c	0	-0.19337(4)	¼	0.84

Tabelle 2. Anisotrope Versetzungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 100$].^[a]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au	3.96(7)	1.26(5)	0.96(5)	0	0	0
Ca1	1.39(7)	1.10(7)	1.59(8)	0	0	0
Ca2	0.90(7)	0.99(8)	0.96(7)	0	0	0
N	0.86(4)	0.66(4)	1.00(4)	0	0	0

[a] Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors hat die Form: $[h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots]$.

[*] Prof. M. T. Weller, Dr. P. F. Henry
Department of Chemistry, University of Southampton
Highfield, Southampton, SO17 1BJ (Großbritannien).
Fax: (+44) 1703-593592
E-mail: mtw@soton.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert (GR/J27059). Wir danken S. Hull von den Rutherford Appleton Laboratories für seine Hilfe beim Aufnehmen der Pulverneutronendiffraktogramme. Dr. M. Webster danken wir für seine Hilfe bei der Erstellung der Patterson-Karten.

hervorstechendste Merkmal der verfeinerten Struktur ist das Vorhandensein unendlicher, planarer Zickzack-Ketten aus Goldatomen parallel zur kristallographischen c -Achse (Abb. 1).

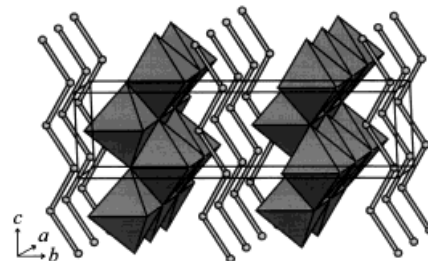


Abb. 1. Ansicht der verfeinerten Struktur von Ca₂AuN. Zu erkennen sind die Zickzack-Ketten aus Goldatomen, die parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufen sowie die kantenverknüpften Ca₂N-Oktaeder.

Der anisotrope thermische Versetzungsparameter U_{11} des Goldatoms ist allerdings recht groß ($0.0396(7) \text{\AA}^2$), was auf geringe Abweichungen der Ketten von der Planarität hinweist. Alle Versuche, die Lagen der Goldatome auf fehlgeordneten Lagen zu verfeinern, mißlingen aber. Die Ketten sind regelmäßig und weisen Au-Au-Abstände von $2.857(1) \text{\AA}$ auf, die etwas kleiner sind als die in metallischem Gold (2.884\AA). Der Au-Au-Au-Bindungswinkel beträgt $118.80(7)^\circ$. Die Koordinationssphäre der Goldatome wird von jeweils sieben Calciumatomen vervollständigt, die zwischen $3.137(2)$ und $3.242(7) \text{\AA}$ entfernt sind (Abb. 2). Innerhalb einer

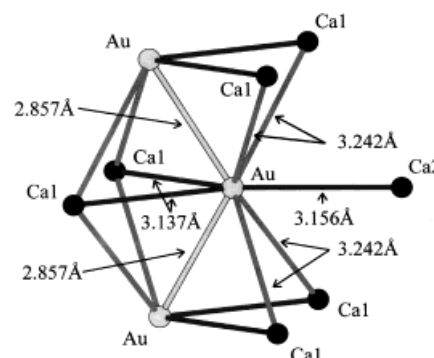


Abb. 2. Umgebung eines Goldatoms in Ca₂AuN. Zu erkennen ist die neunfache Koordination durch zwei Gold- und sieben Calciumatome.

Goldschicht liegen die einzelnen Ketten auf Deckung hintereinander, wobei der Abstand hintereinander liegender Atome die Gitterkonstante a ist. Die Goldketten in aufeinander folgenden Schichten sind um $\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$ gegeneinander verschoben. Die Ca-N-Abstände von $2.431(1) - 2.490(1) \text{\AA}$ ähneln stark denen in $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ ($2.451(1) - 2.482(2) \text{\AA}$).^[5]

Von Feststoffen mit aneinander gebundenen Goldatomen sind bisher folgende Strukturmodelle bekannt: lineare Ketten (z. B. KAuO₂),^[6] zweidimensionale Schichten (z. B. Au₂Th),^[7] dimere Einheiten (z. B. EuAuGe)^[8] sowie komplexe dreidimensionale Gerüste (z. B. eckenverknüpfte Doppeltetraeder in K₄Au₂Ge₂).^[9] Es ist postuliert worden, daß Zick-Zack-Ketten in der binären Legierung CaAu vorhanden sind,^[10] die Struktur wurde aber nicht vollständig charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, daß einige Au-Ionen enthaltende

Materialien sich wie Pseudohalogenide verhalten (z. B. $\text{Cs}_3\text{AuO}^{[11]}$ und $\text{CsAu}^{[12]}$); daher wurde angenommen, daß Ca_2AuN isotyp zu Ca_2NCl ist.^[13] Die verfeinerte Struktur von Ca_2AuN ähnelt allerdings eher der von CaAu , da die Goldatome in diesen beiden Verbindungen nahezu identisch umgeben sind. Ca_2AuN kann am besten als aus CaN -Zickzack-Ketten bestehend beschrieben werden, die in die CaAu -Struktur eingeschoben wurden. Daher ist Ca_2AuN die erste ternäre Verbindung mit einer Zickzack-Kette aus Goldatomen und erst das zweite Goldnitrid.

Darüber hinaus stellten wir fest, daß die bekannte kubische Perovskit-Phase Ca_3AuN nicht durch eine Hochdrucksynthese hergestellt werden kann. Alle Synthesversuche führten zu Ca_2AuN , Ca_3N_2 und einer kleinen Menge einer kubischen Phase, die mit Ca_3AuN über eine Verdopplung der a -Achse in Beziehung steht.

Experimentelles

Polykristallines Ca_2AuN wurde durch Umsetzung von Ca_3N_2 -Pulver (Aldrich, 99 + %) und Goldfolie (99.99 + %) im korrekten stöchiometrischen Verhältnis in Stickstoff (BOC, 99.999 %) unter hohem Druck erhalten. Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Nitriden wurden die Materialien unter trockenem Stickstoff gehandhabt. Ca_3N_2 sowie kleine Stücke der Goldfolie wurden intensiv gemischt und in einen Aluminiumtiegel gegeben. Dieser wurde dann in einen Druckreaktor (Nimonic) überführt,^[14] der verschlossen wurde. Der Reaktor wurde dann an eine Hochdruck-Stickstoffversorgung angeschlossen, mit Stickstoff gespült und anschließend mit dem benötigten Stickstoffdruck beaufschlagt (zwischen 100 und 200 bar). Das die Probe enthaltende Ende der Bombe wurde in einem Rohröfen 3 d auf 820 °C erhitzt. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und mörserte die Probe. Bei der Reaktionstemperatur war der Druck in der Bombe etwa doppelt so groß wie nach der Stickstoffbeaufschlagung. Die Probe wurde unter denselben Bedingungen nochmals 16 h erhitzt und dann mit 3 °C min⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt reagierte nicht mit dem Aluminiumtiegel, und das erhaltene Pulver war dunkelgrau. Einige Experimente mit Anfangsdrücken zwischen 100 und 200 bar führten zu identischen Produkten.

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden auf einem Siemens-D5000-Diffraktometer mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen. Die Gitterparameter wurden durch Indizieren des Diffraktogramms mit dem Programm TREOR90 erhalten.^[15] Pulverneutronendiffraktogramme wurden auf dem POLARIS-Diffraktometer an der ISIS-Spallations-Neutronenquelle des Rutherford-Appleton-Laboratoriums bei Raumtemperatur erhalten. Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem GSAS-Programmpaket^[16] an den Daten durchgeführt, die an der hochauflösenden 145°-Detektorbank erhalten wurden. Der durch CHN-Analysen bestimmte Stickstoffgehalt betrug unter der Annahme eines Ca/Au -Verhältnisses von 2/1 1.01(3).

Eingegangen am 20. April,
veränderte Fassung am 25. Juni 1998 [Z11753]

Stichwörter: Calcium • Festkörperstrukturen • Gold • Neutronenbeugung • Nitride

- [6] H.-D. Wasel-Nielen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 375, 43–54.
- [7] A. Brown, *Acta. Crystallogr.* **1961**, 14, 860–865.
- [8] R. Pöttgen, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 505–508.
- [9] U. Zachwieja, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 975–978.
- [10] F. Merlo, *J. Less Common Met.* **1982**, 86, 241–246.
- [11] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 201–206.
- [12] G. A. Tinelli, D. F. Holcomb, *J. Solid State Chem.* **1978**, 25, 157–160.
- [13] C. Hadenfeldt, H. Herdejürgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 545, 177–183.
- [14] D. B. Currie, S. E. Dann, P. F. Henry, M. T. Weller, *J. Mater. Chem.* **1998**, im Druck.
- [15] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367–370.
- [16] A. C. Larson, R. B. von Dreele, General Structural Analysis System, Los Alamos National Laboratory, **1994**, LAUR 86–748.

Nachweis von Kaliumionen durch Lumineszenz auf der Basis schwacher Gold-Gold-Wechselwirkungen in zweikernigen Gold(II)-Komplexen**

Vivian Wing-Wah Yam,* Chi-Kwan Li und Chui-Ling Chan

Die Suche nach Wirtverbindungen, die an ihrer Rezeptorregion bestimmte Gastmoleküle selektiv erkennen und dabei eine meßbare physikalische Veränderung hervorrufen können, ist gegenwärtig von großem Interesse. Der spektroskopische Nachweis von Metallionen sowie Anionen ist sehr wichtig sowohl für die klassische analytische Chemie als auch für die Entwicklung von Ionensensoren mit optischer Signalamwandlung. Die Verwendung der empfindlichen Lumineszenz zur Indikation war schon immer eine attraktive und populäre Möglichkeit, insbesondere in Kombination mit einer selektiven und spezifischen Komplexierung der Zielspezies. Ionenabhängige Lumineszenzsonden sind sowohl für die Ionendetektion als auch für den Aufbau molekularer optoelektronischer Schalter von Interesse.^[1–3] Eine Reihe ionenbindender organischer Rezeptoren, von denen die meisten auf polyaromatischen Luminophoren^[2a,c, 4] unter Nutzung photoinduzierter Elektronentransfers (photoinduced electron transfer, PET) beruhen, wurden bereits untersucht.^[1–3] Obwohl dem Design von Metallrezeptoren in den letzten Jahren zunehmend mehr Beachtung geschenkt wurde, konzentrierten sich die Arbeiten im wesentlichen auf Systeme mit angeregten Metall-Ligand-Ladungstransferzuständen (metal-to-ligand charge-transfer, MLCT),^[5] und nur wenige Untersuchungen beschäftigten sich mit anderen Systemen.^[5a,b, 6]

- [1] „Nitride und Nitridverbindungen in Systemen Li – (Ca, Sr, Ba) – (Cu, Ag, Au) – N“: J. Jäger, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1995**.
- [2] J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 709–710; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 738–739.
- [3] M. Y. Chern, D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1992**, 96, 415–425.
- [4] P. F. Henry, M. T. Weller, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] Y. Laurent, J. Lang, M. T. Le Bihan, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 494–499.

[*] Prof. V. W.-W. Yam, C.-K. Li, C.-L. Chan
Department of Chemistry, The University of Hong Kong
Pokfulam Road, Hong Kong (Volksrepublik China)
Fax: (+852) 28571586
E-mail: wwyam@hkucc.hku.hk

[**] V.W.-W.Y. dankt dem Research Grants Council, der Croucher Foundation und der University of Hong Kong für Unterstützung. C.L.C. dankt der Croucher Foundation und dem Sir Edward Youde Memorial Fund Council für Stipendien.