

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

MARIO BONAMICO, GIULIA DESSY, ALESSANDRO  
VACIAGO

## Sulla struttura del cloroaurato(III) di sodio biidrato e di altri analoghi composti

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.6, p. 504–509.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1965\\_8\\_39\\_6\\_504\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_6_504_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Strutturistica chimica.** — *Sulla struttura del cloroaurato(III) di sodio biidrato e di altri analoghi composti.* Nota di MARIO BONAMICO (\*) GIULIA DESSY (\*\*) e ALESSANDRO VACIAGO (\*\*), presentata (\*\*\*) dal Corrisp. G. SARTORI.

Recenti ricerche di Caglioti *et al.* [1, 2] sulla risonanza di quadrupolo nucleare del  $^{35}\text{Cl}$  nei cloroaurati di ammonio, sodio e potassio hanno indicato l'opportunità di una più ampia e approfondita indagine strutturale sui tetraalogenoaurati, atta a continuare e completare le pionieristiche ricerche di Cox e Webster [3] e di Elliott e Pauling [4].

Noi abbiamo quindi iniziato lo studio roentgenocristallografico della struttura del cloroaurato(III) di sodio, di quello di potassio e di quello di ammonio. Dopo aver già comunicato verbalmente in altra sede i risultati preliminari ottenuti [5], riferiamo ora in questa Nota i risultati delle nostre ricerche a uno stadio tale da poter trarre le prime conclusioni.

Il cloroaurato di sodio è stato esaminato per primo, perché presenta minori difficoltà sperimentali rispetto a quelli di potassio e di ammonio.

*Cloroaurato(III) di sodio biidrato - Dati cristallografici.* —  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  $M = 397,801$ . Cristalli di colore giallo-arancione da soluzione acquosa. Stabili ai raggi X se tenuti in capillare. Sistema rombico. Abito prismatico, sviluppato in direzione parallela all'asse  $y$ .  $a = 12,818 \pm 0,005$ ;  $b = 7,067 \pm 0,005$ ;  $c = 8,993 \pm 0,005$  Å.  $a : b : c = 1 : 0,5513 : 0,7078$  (1).  $U = 814,6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  per  $D_c = 3,24$  gcm<sup>-3</sup> (2),  $F(000) = 712$ ,  $\mu = 515$  cm<sup>-1</sup>. Gruppo spaziale (dalle estinzioni)  $\text{Pn}2_1a$  ( $C_{2v}^9$ ) o  $\text{Pnma}$  ( $D_{2d}^{16}$ ), di cui il secondo confermato poi dall'analisi della struttura. Radiazione  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  Å). Fotogrammi Weissenberg di monocristallo. Costanti reticolari determinate con una versione migliorata della procedura di Christ [7].

(\*) Centro Nazionale di Chimica dei Composti di Coordinazione ed Elemento-Organici (C.N.R.) - Istituto di Chimica Generale e Inorganica dell'Università degli Studi, Roma.

(\*\*) Centro di Studio per la Strutturistica Chimica (C.N.R.) - Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università degli Studi, Roma.

(\*\*\*) Nella seduta dell'11 dicembre 1965.

(1) Cristalli di  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  simili ai nostri furono descritti per la prima volta da FIGURIER nel 1820 [6]. Il rapporto parametrico dato da DE MARIIGNAC nel 1885 [6] in base a misure goniometriche ( $a : b : c = 1 : 0,5462 : 0,7002$ , riorientando gli assi secondo la nostra orientazione) è in ottimo accordo con i nostri risultati roentgenografici.

(2) Non è stata misurata la densità  $D_m$ , ma è tuttavia possibile affermare che il valore di  $Z = 4$  è corretto, perché porta al valore calcolato di 3,24 per  $D_c$ , in accordo con l'approssimativa densità sperimentale (tra 3,3 e 3,9) data da COX e WEBSTER [3] per il cloroaurato di potassio.

TABELLA I.

*Cloroaurato(III) di sodio biidrato: coordinate ( $\times 10^4$ ) degli atomi della unità asimmetrica.*

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Au . . . . .	610	2500	184
Cl(1) . . . . .	2059	2500	1669
Cl(2) . . . . .	— 425	2500	2219
Cl(3) . . . . .	— 846	2500	— 1278
Cl(4) . . . . .	1657	2500	— 1863
Na . . . . .	114	2500	5672
O . . . . .	1200	5012	4677

*Descrizione della struttura.* Dai dati cristallografici sopra riportati e dall'analisi tridimensionale delle intensità delle 846 riflessioni misurate per via fotografica, risulta che gli atomi di oro, cloro e sodio giacciono sui piani di riflessione a  $y/b = 1/4$ , e  $y/b = 3/4$ , e invece le molecole d'acqua sono la sola parte della struttura a essere in posizione generale <sup>(3)</sup>.

Una sezione della struttura, in corrispondenza al piano  $y/b = 1/4$  sul quale giacciono due delle quattro molecole, è rappresentata in figura. Le mole-

(3) La struttura è risultata regolarmente affinabile fino al valore attuale di  $R = 0,077$  effettuando i calcoli in base al gruppo spaziale Pnma. Nel gruppo spaziale Pnma si hanno otto posizioni generali. Le quattro posizioni speciali delle quattro molecole  $\text{NaAuCl}_4$ ,  $(x, 1/4, z)$   $(-x, 3/4, -z)$   $(1/2 - x, 3/4, 1/2 + z)$   $(1/2 + x, 1/4, 1/2 - z)$ , hanno simmetria  $m$  e non richiedono condizioni d'estinzione più restrittive di quelle generali. Gli atomi di cloro, anche se in numero di 16 nella cella elementare, sono in queste posizioni speciali, perché, dall'analisi della sintesi di Patterson, è possibile escludere fin dall'inizio della determinazione della struttura la sola altra scelta compatibile con le condizioni di simmetria imposte dal gruppo spaziale Pnma, e cioè due atomi di cloro in posizione generale, con i quattro atomi di cloro di ciascun ione  $[\text{AuCl}_4]^-$  disposti su un piano parallelo all'asse  $y$ . D'altra parte, se il gruppo spaziale fosse quello non centrosimmetrico  $\text{Pn}2_1a$ , l'unità asimmetrica conterrebbe un'intera unità  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  e tutti gli atomi di essa sarebbero in posizione generale. L'affinamento della struttura è stato di fatto condotto anche in questo gruppo spaziale, ottenendo però la convergenza dei valori delle generiche coordinate  $y/b$  degli atomi della molecola  $\text{NaAuCl}_4$  verso l'unico valore comune di 0,2500 e arrivando così alla conferma del gruppo spaziale Pnma. In questo affinamento anche i valori delle posizioni delle molecole d'acqua e i valori di tutti i parametri termici convergono verso valori compatibili con le condizioni di simmetria del gruppo spaziale Pnma.

cole d'acqua (o meglio, i loro atomi di ossigeno, che è quanto sperimentalmente vediamo) non giacciono su questo piano, ma la loro proiezione su di esso, fatta parallelamente a  $[010]$ , è indicata con un cerchietto tratteggiato.

Lo ione  $[\text{AuCl}_4]^-$  risulta quindi di necessità esattamente planare, ma i quattro atomi di cloro occupano in questo piano quattro posizioni  $(x, z)$  indi-

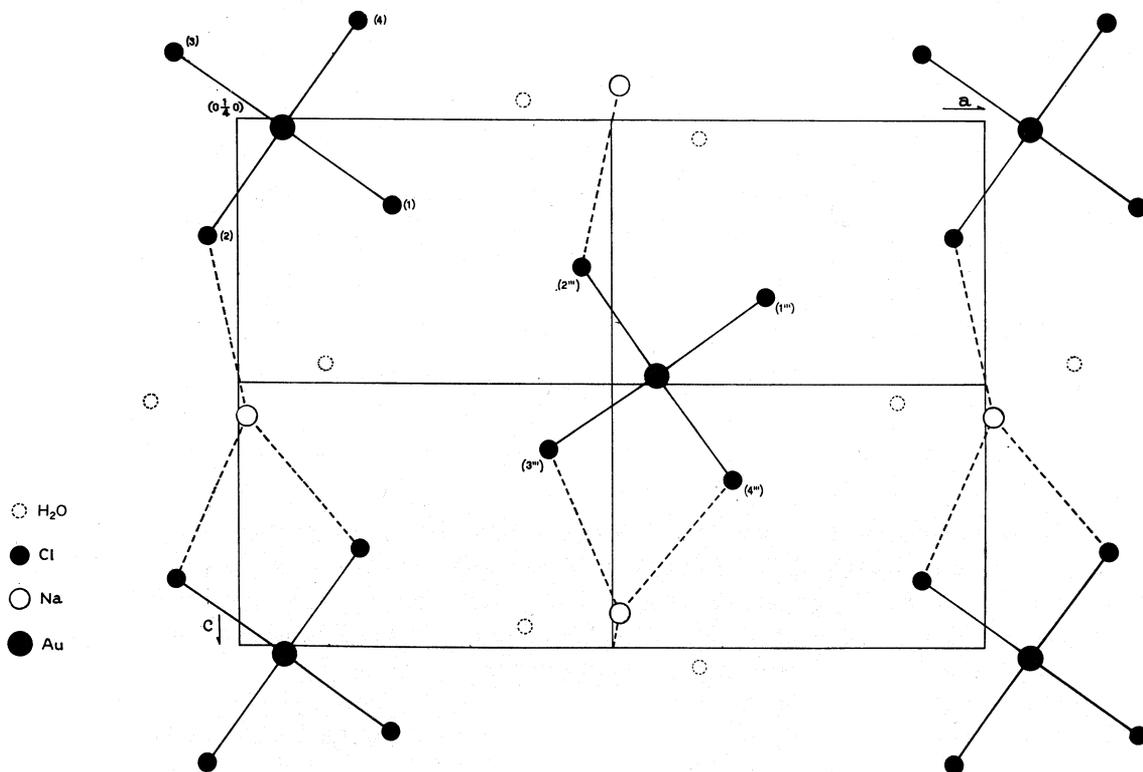


Fig. 1. - Sezione a  $y/b = 1/4$  della cella elementare del cloroaurato(III) di sodio biidrato.

Sono indicate le due molecole  $\text{NaAuCl}_4$  in posizione  $(x, 1/4, z)$  e  $(1/2+x, 1/4, 1/2-z)$ . Le molecole d'acqua non giacciono in questo piano, ma è indicata la proiezione dei loro atomi di ossigeno fatta parallelamente a  $[010]$ .

pendenti, da determinare attraverso l'affinamento, e quindi in linea di principio le quattro distanze di legame Au-Cl e i quattro angoli di valenza attorno all'atomo d'oro possono essere tutti uno diverso dall'altro.

L'affinamento dei parametri di posizione e di temperatura con il metodo dei minimi quadrati ha portato alle coordinate di Tabella I. Queste definiscono, con i parametri termici anisotropi ricavati al presente stadio dell'affinamento, un fattore di disaccordo  $R = 0,077$ , tra le ampiezze osservate (4) e quelle calcolate (5) dei fattori di struttura. Queste coordinate definiscono

(4) Approssimativamente corrette anche per l'assorbimento, oltre che per i fattori usuali di Lorentz, polarizzazione e forma macchia.

(5) Corrette per la dispersione anomala.

anche le distanze e angoli di legame dello ione  $[\text{AuCl}_4]^-$  elencati in Tabella II e le distanze nella sfera di coordinazione del sodio elencate in Tabella III. Riteniamo legittimo dare questi risultati quantitativi sulla struttura del cloroaurato di sodio, perché è improbabile che i parametri di posizione vengano alterati in modo significativo nello ulteriore affinamento che, a conclusione di queste ricerche, stiamo conducendo parallelamente alla determinazione della struttura dei cloroaurati di potassio e di ammonio.

TABELLA II.

*Cloroaurato(III) di sodio biidrato: distanze e angoli di legame, e loro deviazioni standard (in parentesi)*

Au—Cl(1)	= 2,288 Å	(0,005)
Au—Cl(2)	= 2,260	(0,006)
Au—Cl(3)	= 2,283	(0,006)
Au—Cl(4)	= 2,278	(0,006)
Cl(1)—Au—Cl(2)	= 90,2°	(0,2°)
Cl(1)—Au—Cl(4)	= 89,6°	(0,2°)
Cl(2)—Au—Cl(3)	= 89,2°	(0,2°)
Cl(3)—Au—Cl(4)	= 90,9°	(0,2°)

TABELLA III.

*Distanze nella sfera di coordinazione del sodio, e loro deviazioni standard (in parentesi)*

Na—Cl(2)	= 3,181 Å	(0,014)
Na—Cl(3)	= 3,006	(0,014)
Na—Cl(4)	= 2,971	(0,014)
Na—O	= 2,427	(0,018)
Na—O <sup>vi</sup>	= 2,427	(0,018)
Na—O <sup>ii</sup>	= 2,455	(0,018)
Na—O <sup>iv</sup>	= 2,455	(0,018)

*Nota.* — La numerazione degli atomi di ossigeno appartenenti a diverse unità asimmetriche segue l'ordine dato nelle *International Tables for X-Ray Crystallography*.

Lo ione  $[\text{AuCl}_4]^-$  risulta dunque, oltre che planare, anche quasi esattamente quadrato, con deviazioni appena significative dalla regolarità, in accordo con il fatto che l'oro trivalente ha configurazione elettronica  $(5d)^8$  e forma

nei complessi diamagnetici di questo tipo quattro legami covalenti  $dsp^2$ . In direzione perpendicolare al piano dello ione  $[\text{AuCl}_4]^-$  le distanze di contatto più corte sono quelle Au—Cl(3) di 3,68 Å.

Dei quattro atomi di cloro, tre entrano a far parte della sfera di coordinazione del sodio, a una distanza da esso di circa 3 Å. Il quarto atomo di cloro, Cl(1), è invece a 4,379 Å ( $\sigma = 0,013$ ) dal sodio e non è quindi equivalente agli altri tre. Le distanze dei diversi atomi di cloro dalle molecole d'acqua sono invece più regolari, perché tutte comprese nell'intervallo tra 3,36 e 3,63 Å.

In definitiva, gli atomi di cloro, oro e sodio si dispongono su piani paralleli tra di loro, perpendicolari all'asse  $y$  e distanti  $1/2 b$ . In ciascuno di tali piani gli ioni sodio e gli ioni  $[\text{AuCl}_4]^-$  formano delle « catene », che si allungano nella direzione di  $c$ . Tra questi piani si dispongono le molecole di acqua di cristallizzazione. Ciascuno ione sodio coordina, oltre ai tre atomi di cloro di due diversi ioni  $[\text{AuCl}_4]^-$ , anche quattro molecole di acqua, gli atomi di ossigeno delle quali giacciono, per motivi di simmetria, su un piano parallelo all'asse  $y$ . L'atomo di sodio dista da questo piano 0,6 Å, formando così insieme ai quattro atomi di ossigeno una piramide a base rettangolare e di altezza molto piccola.

Sulla base di questo modello dovrebbe ora essere possibile discutere alcune proprietà fisiche e chimiche [1, 2, 6] del cloroaurato di sodio biidrato in funzione della sua struttura.

Dell'indagine roentgenocristallografica sul cloroaurato di potassio e su quello di ammonio riportiamo qui i primi risultati.

*Cloroaurato(III) di potassio. - Dati cristallografici.* -  $\text{KAuCl}_4$ .  $M = 311,881$ . Monoclino.  $a = 8,671 \pm 0,010$ ;  $b = 6,386 \pm 0,005$ ;  $c = 12,263 \pm 0,010$  Å;  $\beta = 95^\circ 22' \pm 5'$ .  $U = 675,0$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  per  $D_c = 3,72$  gcm<sup>-3</sup>.  $\mu = 606$  cm<sup>-1</sup>. Gruppo spaziale (dall'analisi della struttura)  $Pc(C_2^2)$ , con estinzioni accidentali tali da simulare il gruppo spaziale  $P2_1/c$  (6). Condizioni sperimentali identiche a quelle date per il cloroaurato di sodio.

*Cloroaurato(III) di ammonio - Dati cristallografici.*  $\text{NH}_4\text{AuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Esiste una forma labile molto simile a quella del sale di potassio sopra descritta e una forma più stabile, ottenuta per lenta ricristallizzazione da acqua-etanolo, per la quale risulta: sistema monoclino;  $a = 14,054 \pm 0,010$ ;  $b = 11,519 \pm 0,005$ ;  $c = 14,496 \pm 0,010$  Å;  $\beta = 102^\circ 35' \pm 5'$ ;  $U = 2290,4$  Å<sup>3</sup>; gruppo

(6) Tenendo conto della diversa orientazione degli assi e della simulazione del gruppo spaziale  $P2_1/c$ , i nostri risultati concordano bene con quelli di COX e WEBSTER [3]. Il rapporto parametrico  $a : b : c = 1,3610 : 1 : 1,9180$  e il valore di  $\beta = 95^\circ 24' 1/2'$  trovati per via goniometrica su cristalli monoclini di composizione  $\text{KAuCl}_4$  [6] e qui riportati riorientando gli assi secondo la nostra orientazione, sono in ottimo accordo con il nostro rapporto (roentgenocristallografico) di  $a : b : c = 1,3594 : 1 : 1,9209$ .

spaziale (dalle estinzioni)  $Cc (C_2^4)$  o  $C2/c (C_{2h}^6)$  (7). Condizioni sperimentali identiche a quelle per il cloroaurato di sodio.

Ringraziamo il dott. Vincenzo Brandani per il valido aiuto dato a questa indagine, nel quadro della sua attività pre-laurea.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] V. CAGLIOTI, C. FURLANI, F. ORESTANO e F. M. CAPECE, « Rend. Acc. Lincei », ser. VIII, 35, 10 (1963).
- [2] V. CAGLIOTI, G. SARTORI e C. FURLANI, *Proceedings 8th I.C.C.C.*, Wien 1964.
- [3] E. G. COX e K. C. WEBSTER, « J. Chem. Soc. », 1635 (1936).
- [4] N. ELLIOTT e L. PAULING, « J. Am. Chem. Soc. », 60, 1846 (1938).
- [5] M. BONAMICO, G. DESSY e A. VACIAGO, *Crystal and Molecular Structure of Sodium Chloroaurate(III) and Related Compounds*, Comunicazione al Symposium on the Structure and Properties of Coordination Compounds, Bratislava 2-4 settembre 1964.
- [6] J. W. MELLOR, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. III, Longmans, London 1960, pp. 593, 594.
- [7] G. MAZZONE, A. VACIAGO e M. BONAMICO, « Ric. Sci », 33 (IIA), 1113 (1963).

SUMMARY. — The crystal structure of sodium chloroaurate(III),  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , at room temperature, has been determined by three-dimensional methods. There are four formula units in the orthorhombic unit cell,  $a = 12.818$ ,  $b = 7.067$ ,  $c = 8.993$  Å, with space group  $Pnma$ . The structure consists of square planar  $[\text{AuCl}_4]^-$  units with an average gold-chlorine bond length of 2.28 Å. Three of the chlorine atoms are close to the sodium ions, approximately at the same distance (2.97, 3.01, 3.18 Å), whereas the fourth chlorine atom is 4.37 Å from the nearest sodium ion. Each sodium ion is surrounded by seven neighbours, three chlorine atoms just mentioned and four oxygen atoms from the water molecules. Crystal data on potassium and ammonium chloroaurates are also reported.

(7) Già nel 1874 TOPSÖE [6] aveva dato per cristalli monoclino di composizione  $\text{NH}_4\text{AuCl}_4 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$  il valore di  $\beta = 102^\circ 33'$  e il rapporto parametrico (goniometrico)  $a : b : c = 1,2190 : 1 : 1,2492$ , in ottimo accordo con il nostro (roentgen cristallografico) di  $a : b : c = 1,2200 : 1 : 1,2411$ .