

**SYNTHESE UND  
KRISTALLSTRUKTURBESTIMMUNG  
NEUER GOLDVERBINDUNGEN**

**DISSERTATION**

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

**1999**

vorgelegt von

**JOANNIS PSILITELIS**

Tag der mündlichen Prüfung:

2. Juli 1999

Dekan:

Prof. Dr. U. Nagel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. J. Strähle

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. E. Lindner

Diese Arbeit wurde von Mai 1996 bis April 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

**Herrn Prof. Dr. Joachim Strähle**

danke ich herzlich für die Freiheit bei der Bearbeitung des Themas, für seine stete Diskussionsbereitschaft und für die angenehmen Arbeitsbedingungen.

Mein Dank gilt

allen Kolleginnen und Kollegen, die zu dem netten Arbeitsklima sowie der Unterstützung meiner Arbeit beigetragen haben.

dem Diffraktometerteam für die Unterstützung bei der Einkristallmessung und der Strukturlösung, sowie beim Umgang mit der Hard- und Software.

Herrn Dr. Thomas Biber, Dr. Teja Ertel und Herrn Prof. Dr. Helmut Bertagnolli für die Zusammenarbeit und Realisierung der EXAFS-Untersuchungen.

Herrn Heinz Jürgen Kolb für die Thermogravimetriemessungen.

Frau Rita Raus für die Hilfe im bürokratischen Dschungel.

*Lerne aus der Vergangenheit,  
lebe in der Gegenwart  
und blicke in die Zukunft*

meinen Eltern  
τους γονείς μου

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

|       |  |
|-------|--|
| abs.  | absolutes  |
| DW    | Debye-Waller- (Faktor)   |
| dtc   | Diethyldithiocarbamat ( $\text{Et}_2\text{NCS}_2$ ) <sup>-</sup> |
| Et    | Ethyl-   |
| EXAFS | <b>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</b>                  |
| FAB   | <b>Fast Atom Bombardement- Mass Spectroscopy</b>                 |
| FD    | <b>Field Desorption- Mass Spectroscopy</b>                       |
| konz. | konzentrierte/s  |
| Me    | Methyl-  |
| NBS   | N-Bromsuccinimid   |
| Ph    | Phenyl-  |
| PHT   | Phthalimid-  |
| SUC   | Succinimid-  |
| THF   | Tetrahydrofuran  |
| -TOS  | -Toluolsulfon-   |

# INHALTSVERZEICHNIS

|   |          |
|---|----------|
| <b><i>Einleitung</i></b>  | <b>1</b> |
| <b><i>Allgemeiner Teil</i></b>  | <b>3</b> |
| <b>1 Gold-Stickstoff-Verbindungen</b>   | <b>3</b> |
| 1.1 Synthesewege  | 3        |
| 1.2 Gold-Azido-Komplexe   | 5        |
| <b><i>Ergebnisse und Diskussionen</i></b>   | <b>6</b> |
| <b>2 Synthesen und Strukturbestimmungen</b>   | <b>6</b> |
| 2.1 Die Verbindung $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$   | 6        |
| 2.1.1 Synthese und Eigenschaften von $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$   | 6        |
| 2.1.2 Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung   | 6        |
| 2.1.3 Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse   | 8        |
| 2.1.4 Vergleich der Strukturen von $\text{NaAu}(\text{N}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$ | 10       |
| 2.2 Die Azidbrücke am Beispiel des $[\text{Cl}_3\text{Au}(\text{N}_3)\text{AuCl}_3]^-$ -Anions                          | 11       |
| 2.2.1 Synthese und Eigenschaften der Verbindung $[\text{Cl}_3\text{Au}(\text{N}_3)\text{AuCl}_3]^-$                     | 11       |
| 2.2.2 Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse   | 12       |
| 2.2.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Cl}_3\text{Au}(\text{N}_3)\text{AuCl}_3]^-$                                   | 14       |
| 2.3 Versuch der Darstellung einer $\text{N}_3$ -verbrückten Gold-Kupfer-Verbindung                                      | 15       |
| 2.3.1 Die Reaktion  | 15       |
| 2.3.2 Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung   | 15       |
| 2.3.3 Ergebnis der Strukturanalyse und Diskussion   | 16       |
| 2.4 Der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{N-TOS}]^+ \text{BF}_4^-$   | 17       |
| 2.4.1 Synthese und Eigenschaften von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{N-TOS}]^+ \text{BF}_4^-$                          | 17       |
| 2.4.2 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung   | 17       |
| 2.4.3 Reaktion mit $\text{Cu}^{2+}$ in Gegenwart von Kaliumhydroxid   | 18       |
| 2.5 Die Verbindungen $\text{Ph}_3\text{PAuPHT}$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{PHT}^+$                             | 20       |
| 2.5.1 Die Umsetzung von Kaliumphthalimid mit Triphenylphosphangoldchlorid   | 20       |
| 2.5.2 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung   | 20       |
| 2.5.3 Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse   | 22       |
| 2.6 Die Verbindung $[\text{K}(\text{THF})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Au}(\text{PHT})_2]$                              | 23       |
| 2.6.1 Synthese und Eigenschaften von $[\text{K}(\text{THF})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Au}(\text{PHT})_2]$            | 23       |
| 2.6.2 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung   | 23       |
| 2.6.3 Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse   | 24       |
| 2.6.4 Diskussion der Struktur von $[\text{K}(\text{THF})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Au}(\text{PHT})_2]$               | 26       |
| 2.7 Die Verbindung $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{AuI}_2(\text{PHT})_2]$   | 28       |
| 2.7.1 Synthese und Eigenschaften von $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{AuI}_2(\text{PHT})_2]$                             | 29       |
| 2.7.2 Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse   | 31       |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 2.7.3    | Diskussion der Struktur von $[K(THF)_2][AuI_2(PHT)_2]$                        | 32        |
| <b>3</b> | <b>EXAFS-Spektroskopie von Knallgoldproben</b>                                | <b>34</b> |
| 3.1      | EXAFS-Untersuchungen  | 34        |
| 3.2      | Knallgold   | 40        |
| 3.2.1    | Darstellung und Eigenschaften von Knallgold                                   | 40        |
| 3.2.2    | Probenpräparation   | 41        |
| 3.3      | Auswertung der IR-Spektren  | 42        |
| 3.4      | Auswertung der EXAFS-Spektren und Diskussion                                  | 43        |
| <b>4</b> | <b>Versuche zur Darstellung weiterer Gold-Stickstoff-Verbindungen</b>         | <b>46</b> |
| 4.1      | Umsetzungen   | 46        |
| 4.2      | Die Bildung von $Au \cdot NH_3$   | 49        |
| 4.2.1    | Untersuchung von Festkörper-Gas-Reaktionen                                    | 49        |
| 4.2.2    | Meßanordnung und Reaktionskammer  | 49        |
| 4.2.3    | Thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Untersuchung           | 53        |
| 4.2.4    | Auswertung des IR- Spektrums  | 53        |
| 4.3      | Die Verbindung $Ph_3PAuCH_2CN$  | 54        |
| 4.3.1    | Synthese und Eigenschaften von $Ph_3PAuCH_2CN$                                | 54        |
| 4.3.2    | Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung                                 | 54        |
| 4.3.3    | Diskussion der Ergebnisse   | 54        |
| 4.4      | Die Verbindung $[Ba(SUC)_5(H_2O)_3]_2[AuBr_4]_4 \cdot 2H_2O$                  | 55        |
| 4.4.1    | Synthese und Eigenschaften von $[Ba(SUC)_5(H_2O)_3]_2[AuBr_4]_4 \cdot 2 H_2O$ | 55        |
| 4.4.2    | Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung                                   | 55        |
| 4.4.3    | Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse                                       | 55        |
| 4.4.4    | Diskussion der Struktur von $[Ba(SUC)_5(H_2O)_3]_2[AuBr_4]_4 \cdot 2H_2O$     | 57        |
| 4.5      | Die Verbindung $AuBr_2dtc$  | 59        |
| 4.5.1    | Synthese und Eigenschaften von $AuBr_2dtc$                                    | 59        |
| 4.5.2    | Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung                                 | 60        |
| 4.5.3    | Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse                                       | 60        |
| 4.5.4    | Diskussion der Struktur von $AuBr_2dtc$                                       | 62        |
| 4.6      | Die Verbindung $AuI_2dtc$   | 64        |
| 4.6.1    | Synthese und Eigenschaften von $AuI_2dtc$                                     | 64        |
| 4.6.2    | Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen                               | 64        |
| 4.6.3    | Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse                                       | 65        |
| 4.6.4    | Diskussion der Struktur von $AuI_2dtc$  | 67        |
| 4.7      | Die Verbindung $(NH_4)_2AuCl_4ICl_2 \cdot 2H_2O$                              | 69        |
| 4.7.1    | Synthese und Eigenschaften von $(NH_4)_2AuCl_4ICl_2 \cdot 2H_2O$              | 69        |
| 4.7.2    | Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung                                   | 70        |
| 4.7.3    | Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse                                       | 70        |
| 4.7.4    | Diskussion der Struktur von $(NH_4)_2AuCl_4ICl_2 \cdot 2H_2O$                 | 72        |



---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Experimenteller Teil</b>   | <b>73</b> |
| <b>5 Analysenmethoden</b>   | <b>73</b> |
| 5.1 EXAFS- Untersuchungen   | 73        |
| 5.2 Temperatur-und zeitaufgelöste Pulverdiffraktometrie   | 73        |
| 5.3 Einkristallaufnahme   | 73        |
| 5.4 Massenspektren  | 73        |
| 5.5 IR- Spektren  | 74        |
| 5.6 Thermoanalyse   | 74        |
| 5.7 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR   | 74        |
| <b>6 Darstellung der Ausgangsverbindungen</b>   | <b>75</b> |
| <b>Zusammenfassung</b>  | <b>80</b> |
| <b>Anhang</b>   | <b>83</b> |
| <b>7 Definitionen</b>   | <b>83</b> |
| <b>8 Tabellen der Orts- und Temperaturparameter</b>   | <b>86</b> |
| 8.1 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$   | 86        |
| 8.2 Orts- und Temperaturparameter des Anions $\text{Cl}_3\text{AuN}_3\text{AuCl}_3^-$   | 86        |
| 8.3 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung $[\text{K}(\text{THF})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Au}(\text{PHT})_2]$                        | 87        |
| 8.4 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{AuI}_2(\text{PHT})_2]$   | 88        |
| 8.5 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{AuCl}_4\text{ICl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                           | 89        |
| 8.6 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung $[\text{Ba}(\text{SUC})_5(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{AuBr}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 90        |
| 8.7 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung $\text{AuBr}_2\text{dtc}$  | 91        |
| 8.8 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung $\text{AuI}_2\text{dtc}$   | 92        |
| <b>9 Verwendete Computerprogramme</b>   | <b>93</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>94</b> |



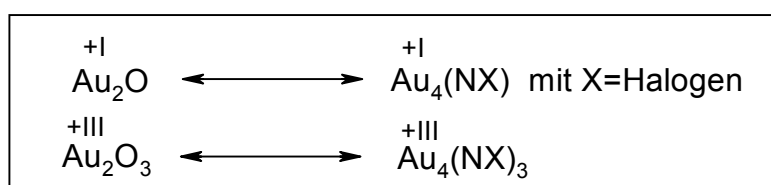
## EINLEITUNG

Seit über zwei Jahrzehnten wird auf dem Gebiet der Übergangsmetall-Stickstoff-Chemie erfolgreich geforscht und es zeigt sich, daß vor allem die schweren Elemente der 5.-7. Nebengruppe auch zur Knüpfung von Nitridobrücken geeignet sind. Diese sind mit den Metallen in hohen Oxidationsstufen besonders stabil und bilden oftmals gut kristallisierende Verbindungen, was eine Strukturbestimmung wesentlich erleichtert.

In diesem Zusammenhang galt unser Interesse dem "König der Metalle", dem Element Gold, und es sollten geeignete Reaktionsbedingungen zur Synthese neuer Gold-Stickstoff-Verbindungen untersucht werden, die eine Strukturanalyse ermöglichen.

Ausgehend von Gold-Halogen-Verbindungen und harten Stickstoffbasen richteten wir unser Augenmerk auch auf eine mögliche Bildung von Gold-Halogen-Nitriden und -Amiden, welche sowohl in der Arzneimittelforschung, wie auch in der Halbleitertechnik neue Türen aufstoßen könnten. Es sei darauf hingewiesen, daß die Koordination von Peptiden, Cytostatika und weiteren Arzneistoffen an Metallzentren oftmals über Stickstoffatome geschieht.

Das materialwissenschaftliche Interesse an den o.g. Verbindungen hängt mit der Substitution von Sauerstoff durch Nitrid-Halogenide zusammen. So kennt man zum Beispiel neben dem  $\text{HfO}_2$ , das isoelektronische  $\text{HfNCl}$ , welches gegenüber der sauerstoffhaltigen Verbindung eine andere Energiebandlücke aufweist. Auch für das Gold kommt die Existenz derart substituierter Verbindungen in Frage, wie ein Vergleich zeigt:



Eine weitere Methode, die EXAFS-Spektroskopie kam hier zum Zuge, um Erkenntnisse über den Aufbau amorpher, unlöslicher Gold-Stickstoff-Verbindungen zu erlangen.

Als Paradebeispiel einer derartigen Verbindung dient das aus dem Altertum bekannte Knallgold, dessen Struktur und Zusammensetzung die Wissenschaft auch heute noch in grundlegender Weise beschäftigt. Es ist unklar, ob es sich hierbei um  $\mu_2$ - oder sogar um  $\mu_3$ -verbrückende Stickstoffatome handelt und welche weiteren Atome sich in der Koordinationssphäre der Goldatome befinden. Die Untersuchung mehrerer Proben unterschiedlicher Zusammensetzung und der direkte Vergleich der Ergebnisse standen hierbei im Vordergrund.

## ALLGEMEINER TEIL

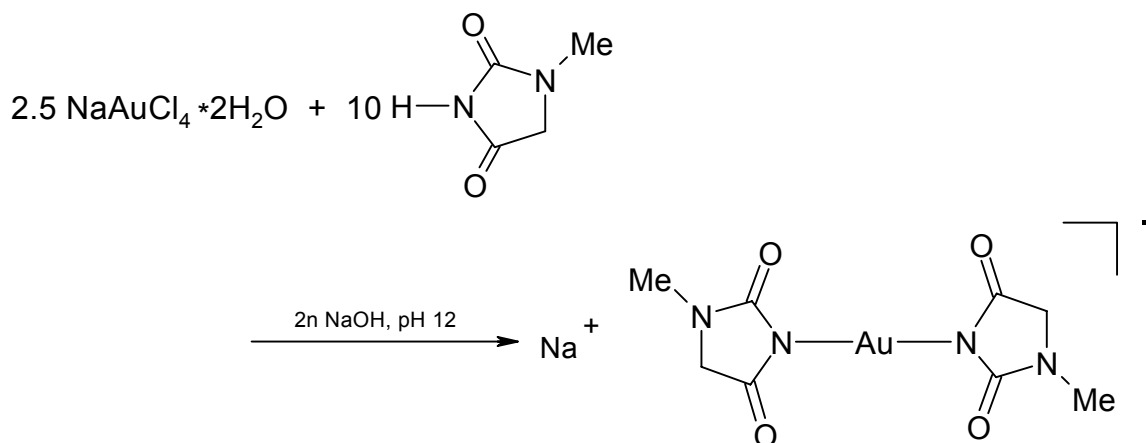
### 1 Gold-Stickstoff-Verbindungen

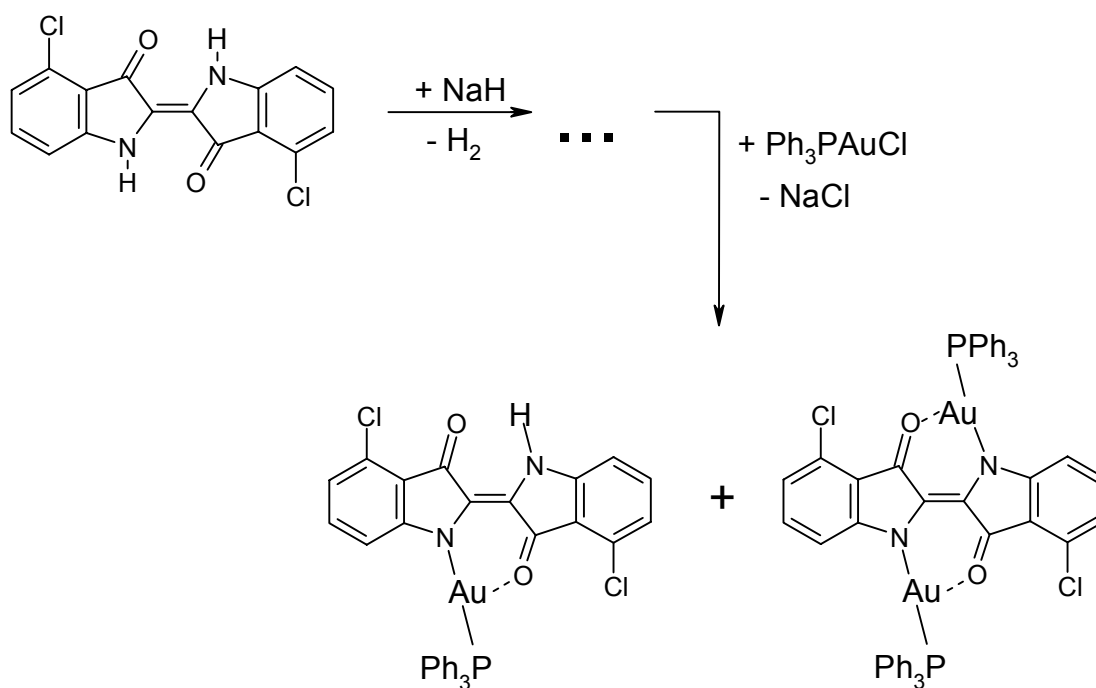
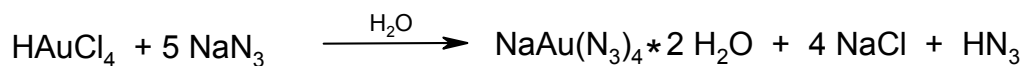
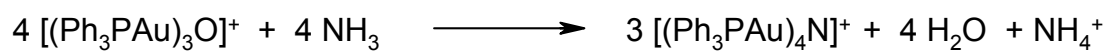
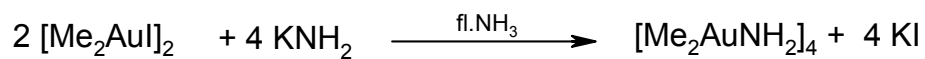
#### 1.1 Synthesewege

Bereits in den dreißiger Jahren, nachdem man erkannt hatte, daß Goldpräparate wirksam in der Rheumatherapie angewandt wurden war das Interesse an der Synthese neuer Gold-Stickstoff-Verbindungen sehr groß.

So gelang Kharrasch und Isbell unter anderem die Koordination von Saccharin an Gold, indem sie das Natriumsalz des Saccharins mit Gold(III)hydroxid umsetzten. Ausgehend von Gold(III)chlorid und Succinimid in Anwesenheit von Hydroxid-Ionen, erhielten sie das "Succinimidoaurat".

Auch wenn die von ihnen erhaltenen Verbindungen, die lediglich mit Hilfe der Elementaranalyse charakterisiert wurden, noch Fragen aufwerfen, steht die Bedeutung dieses Syntheseweges außer Zweifel, wie beispielsweise einige Reaktionen zeigen, denen ebenfalls Gold-Sauerstoff- und Gold-Halogen-Verbindungen als Edukte zu Grunde liegen:





## 1.2 Gold-Azido-Komplexe

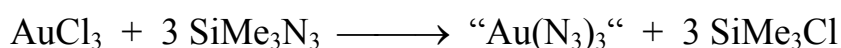
In der Gold-Stickstoff-Chemie stellen Azidoaurate die bislang explosivsten und am schwersten zu handhabenden Vertreter dar. Demzufolge bediente man sich bisher großer, stabilisierender Kationen, um derartige Substanzen kristallin zu erhalten.

So gelangen auch die Nachweise und Kristallstrukturbestimmungen der Tetraazidoaurat  $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$  - und Diazidoaurat  $[\text{Au}(\text{N}_3)_2]^-$  - Ionen, in welchen das Goldatom die Oxidationsstufe +III bzw. +I besitzt und die Azidgruppen in Abhängigkeit vom Kation um das Goldatom koordiniert sind.

Während das *sp*- hybridisierte, einwertige Gold eine lineare Koordination der Azidgruppen bedingt, setzt das im  $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$  -Ion vorliegende, *dsp*<sup>2</sup>- hybridisierte Goldatom eine quadratisch- planare Ligandensphäre voraus, wobei neben der  $D_{4h}$ - symmetrischen Anordnung der Azidgruppen, beim  $\text{NaAu}(\text{N}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1], auch die  $C_{2v}$ - symmetrische Variante auftritt.

Im Gegensatz zu den Metallen Silber und Kupfer, von denen die Azide der Form  $\text{AgN}_3$ ,  $\text{CuN}_3$  und  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  bekannt sind, konnten bislang weder ein Gold(I)azid  $\text{AuN}_3$ , noch ein Gold(III)azid  $\text{Au}(\text{N}_3)_3$  nachgewiesen werden, sondern nur die entsprechend stabilen anionischen Komplexsalze.

Der Versuch, durch die Umsetzung von Gold(III)chlorid in Trimethylsilylazid bei Raumtemperatur und unter Schutzgas das "Goldtriazid" gemäß folgender Gleichung zu erhalten



führte nicht zum Erfolg, da die bei der Reaktion angefallene braunschwarze, zähe Masse bei Sauerstoffkontakt explodierte.

Ein ähnlicher Effekt trat bei der Umsetzung von  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  mit  $\text{NaAu}(\text{N}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Wasser/Isopropanol beim Verdunsten des Lösungsmittels auf, woraufhin keine weiteren Anstrengungen mehr diesbezüglich unternommen wurden.

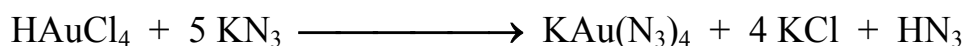
## ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

### 2 Synthesen und Strukturbestimmungen

#### 2.1 Die Verbindung $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$

##### 2.1.1 *Synthese und Eigenschaften von $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$*

Der sinnvollste Syntheseweg zur Darstellung von Kaliumtetraazidoaurat ist die Umsetzung von Kaliumazid mit verdünnter, wäßriger Tetrachlorogoldsäure-Lösung gemäß der Gleichung



Nach dem Verdunsten des Wassers fällt die Verbindung in Form weinroter, langer Kristallnadeln an, welche im Gegensatz zum Nebenprodukt KCl in Isopropanol gut löslich sind und quantitativ abgetrennt werden können. Die alkoholische Lösung beläßt man in einem offenen Gefäß im Dunkeln und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die reine Verbindung erneut kristallin.

Dieselbe Reaktion läßt sich auch mit Lithiumazid durchführen. Aus der roten Lösung kristallisieren beim Trocknen im Exsikkator über Natriumhydroxid rote, explosive Nadeln, die nicht weiter untersucht wurden.

In Analogie zu den bisher bekannten Azidoauraten ist die Lichtempfindlichkeit und Explosivität auch beim Kaliumtetraazidoaurat stark ausgeprägt. Dennoch gelang neben einer IR- spektroskopischen Untersuchung auch die Messung eines Einkristalls am Vierkreis-Diffraktometer [2].

##### 2.1.2 *Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung*

Die IR- Schwingungsfrequenzen erscheinen erwartungsgemäß bei  $720 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{N}_3)$ ) und  $2061 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ).



**Tab.1:** Kristallographische Daten der Verbindung  $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$ 

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| Summenformel                         | $\text{Au}_1\text{K}_1\text{N}_{12}$   |
| Molmasse                             | $404.19 \text{ g}\cdot\text{Mol}^{-1}$   |
| Kristallsystem                       | monoklin   |
| Raumgruppe                           | $C 2/m$ (no.12:b1)   |
| Formeleinheiten                      | $Z=2$  |
| Gitterkonstanten                     | $a=1016.5 \text{ pm}$<br>$b=1038.4 \text{ pm}$<br>$c=390.70 \text{ pm}$<br>$\beta=90.00^\circ$ |
| Zellvolumen                          | $412.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  |
| Dichte                               | $\rho_x = 3.255 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  |
| Strahlung                            | $\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ )  |
| Meßtemperatur                        | 208 K  |
| Linearer Absorptionskoeffizient      | $18.325 \text{ mm}^{-1}$   |
| F(000)                               | 364  |
| Kristallgröße                        | $0.8 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}^3$   |
| Meßmethode                           | $\omega$ -Scans  |
| Meßbereich                           | $\theta = 3.925\text{-}24.89^\circ$  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe        | 525  |
| Symmetrieunabhängige Reflexe         | 342  |
| Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$    | 335  |
| Verfeinerte Parameter                | 55   |
| Absorptionskorrektur                 | Psi-scan   |
| Max./min. Transmission               | 0.97462/0.4218   |
| Interner R-Wert ( $R_{\text{int}}$ ) | 0.1160   |
| Gütefaktor $R/wR2$                   | $R = 0.0794 / wR2 = 0.2003$  |
| Benutzte Programme                   | OMIT [3], SHELXS-97 [5],<br>SHELXL-97 [6]  |

### 2.1.3 Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse

Die oben beschriebene Synthesemethode ergab mehrere, für Einkristallmessungen geeignete Kristalle, von denen eine  $0.8 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}^3$  Nadel unter Stickstoffkühlung bei 208 K auf einem Einkristalldiffraktometer [2] vermessen wurde. Unter diesen Bedingungen wurde bei der Datensammlung eine Intensitätsabnahme von 3% festgestellt, die bei der Datenreduktion korrigiert wurde.

Anhand von 25 genau vermessenen Reflexen konnten die Gitterkonstanten durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt werden. Für die Strukturverfeinerung wurde aus der Laue-Symmetrie und den systematischen Auslöschungen die monokline Raumgruppe  $C2/m$  ermittelt. Die Struktur konnte mit Hilfe der Programme SHELXS-97 gelöst und mit SHELXL-97 verfeinert werden, dennoch nutzten wir die Vorteile des Programms OMIT [3], um den Teil der Reflexe zu ignorieren, der zu negativen „goodness of fit“-Beiträgen führte. Mit dem Ausschluß des Meßbereichs  $24.89\text{-}30.92^\circ$  wurde auch eine neue *hkl*-Liste erstellt und die endgültige Rechnung durchgeführt. Dabei verbesserte sich der interne R-Wert des Datensatzes von ursprünglich 12.88% auf 11.6% und die Gütefaktoren  $R/wR2$  von 8.69%/24.32% letztlich auf 7.94%/20.03%.

Die Auswertung der Einkristallstrukturanalyse ergab für das Kaliumtetraazidoaurat eine Schichtstruktur, in der vermutlich  $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ -Windräder gegenüberliegend übereinander angeordnet sind (Abbildung 1). Naheliegender ist hierbei die Annahme einer „komplexen“ Fehlordnung, der  $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ -Schichten, die als Stapelfehlordnung interpretiert werden kann.

Die Goldatome besetzen die Lage 2a mit der Symmetrie  $2/m$ , während die  $\text{K}^+$ -Ionen die Lage 4g nur zur Hälfte besetzen. Die Azidgruppen sind ebenfalls fehlgeordnet, und zwar sind die Lagen der Atome N2-N5 zu je 50% besetzt. Die Halbbesetzung der Kaliumlagen kommt daher, daß symmetrieverknüpfte Kaliumpaare mit dem Abstand von etwa 200 pm gebildet werden.

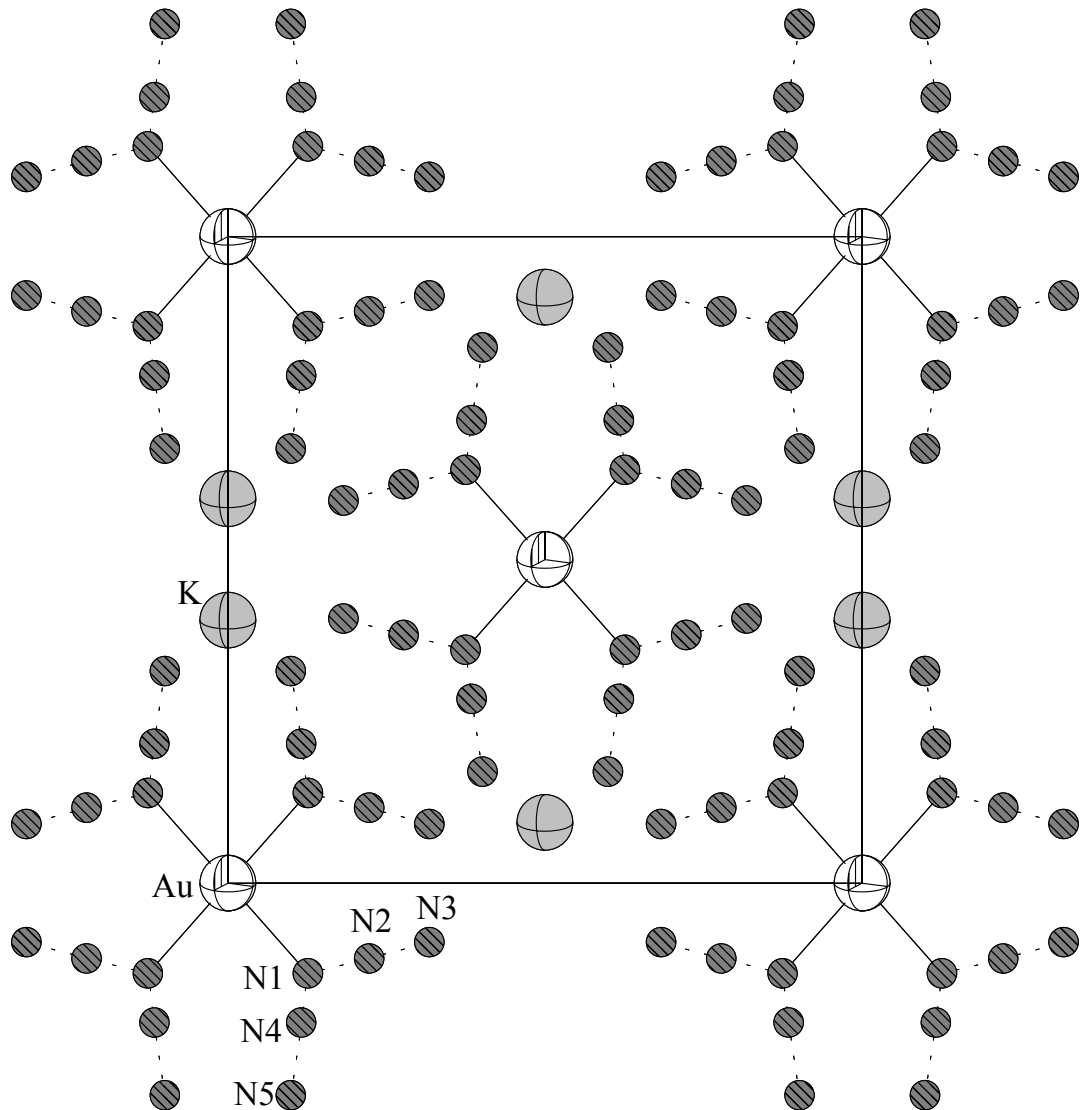


Abbildung 1: Ansicht entlang der kristallographischen c-Achse

Welchen Platz die Kaliumatome tatsächlich einnehmen, ist abhängig von der Schichtfolge, wobei Kalium-Stickstoff-Abstände unter 200 pm nicht auftreten dürfen. Der isotrope Temperaturfaktor von Kalium ist doppelt so hoch wie der von Gold, bedingt durch eine höhere Beweglichkeit der Kaliumionen entlang einer Richtung. Diese Annahme wird auch durch die anisotropen Temperaturfaktoren der koordinierenden Stickstoffatome bestätigt.

### 2.1.4 Vergleich der Strukturen von $\text{NaAu}(\text{N}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$

Das analog zum  $\text{NaAu}(\text{N}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1] synthetisierte  $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$  zeigt im folgenden, welchen Einfluß das Anion auf die räumliche Anordnung der Azidgruppen besitzt.

Während sich das Kaliumion in einer quasi ikosaedrischen Lücke befindet, welche von 12 Stickstoffatomen im Abstand zwischen 291 pm und 321 pm aufgespannt wird und die  $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$  - Einheit vermutlich als typisches "Windrad" vorliegt, besetzt das Natriumion Oktaederlücken, koordiniert von vier  $\mu_2$ -verbrückenden Wassermolekülen und zwei Stickstoffatomen der nächsten Azidgruppen (Abbildung 2). Hierbei treten Natrium-Sauerstoff-Abstände zwischen 238 pm und 240 pm und Natrium-Stickstoff-Abstände zwischen 242 pm und 250 pm auf.

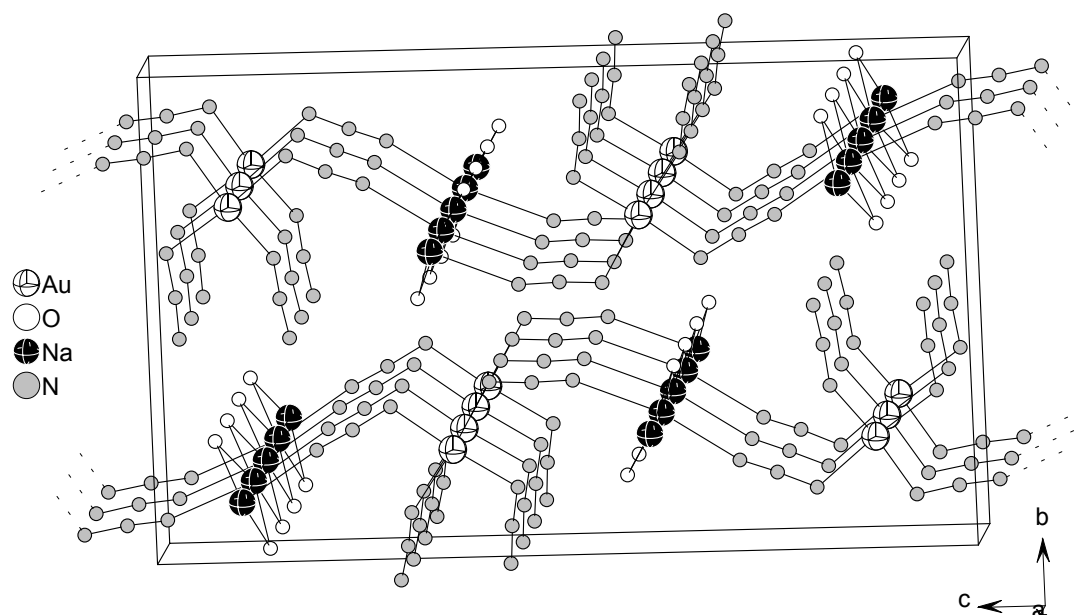
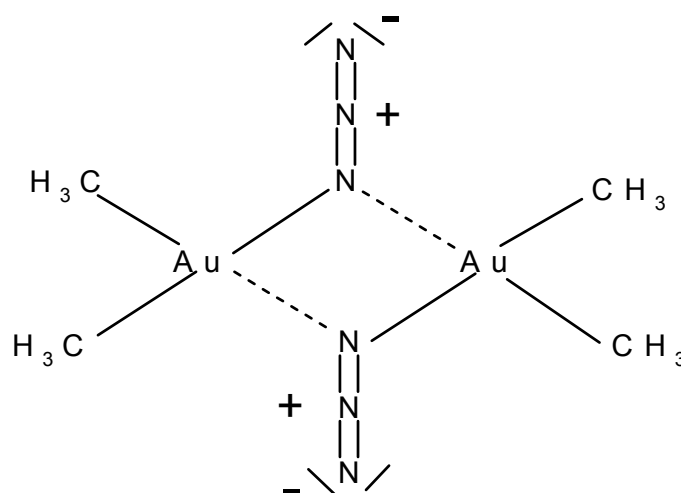


Abbildung 2: Die Elementarzelle des  $\text{NaAu}(\text{N}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## 2.2 Die Azidbrücke am Beispiel des $[\text{Cl}_3\text{Au}(\text{N}_3)\text{AuCl}_3]^-$ -Anions

Bereits 1968 gelang W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann und R.S. Tobias [4] die Synthese und der IR-spektroskopische Nachweis des Bisdimethylgold(III)azids, welches analog zum Di- $\mu$ -azido-bis-(Triphenylphosphan-Palladium(II)) und weiteren anionischen Polyazido-metallat-Komplexen über zwei  $\mu_2$ -verbrückende Azidgruppen als dimeres,  $D_{2h}$ -symmetrisches Molekül vorliegt.



Uns stellte sich die Frage, ob die Substitution der Methylgruppen gegen Chloratome in einer ähnlichen Reaktion ebenfalls derart verbrückte, symmetrische Moleküle liefert.

### 2.2.1 *Synthese und Eigenschaften der Verbindung* $[\text{Cl}_3\text{Au}(\text{N}_3)\text{AuCl}_3]^-$

Der Versuch  $\text{AuCl}_3$  in Anwesenheit von Wasser mit einem Unterschub an  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  umzusetzen, führte zu orangefarbenen, lichtempfindlichen und unbeständigen Kristallen, die im Gegensatz zu den bisher bekannten Gold-Azid-Verbindungen keine Tendenz zur Explosion beim Erhitzen aufwiesen. Trotz der geringen Ausbeute und der Tatsache, daß sich die Verbindung bei der Probenpräparation für die IR-Spektroskopie rasch zu elementarem Gold zersetzte, wurde mehrfach versucht, die Reaktion zu reproduzieren. Dies gelang jedoch nicht.

### 2.2.2 *Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse*

Aus dem o.g. Ansatz konnte nach dem Auftauen ein orange-gelber Kristallblock der Größe  $0.4 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$  isoliert werden, der mit Voltaleff<sup>®</sup>- Vakuumfett auf einem Glasfaden befestigt und bei 208K auf dem Einkristalldiffraktometer [2] gemessen wurde. Die unter diesen Bedingungen bei der Datensammlung festgestellte Intensitätsabnahme von 17.3% konnte bei der Datenreduktion korrigiert werden.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel nach einer Ausgleichsrechnung. Für die Strukturverfeinerung wurde aus der Laue-Symmetrie und den systematischen Auslöschungen die monokline Raumgruppe  $P 2_1/n$  ermittelt.

**Tab.2:** Kristallographische Daten des Anions  $[\text{Cl}_3\text{Au}(\text{N}_3)\text{AuCl}_3]^-$ 

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| Summenformel                         | $\text{Au}_2\text{N}_3\text{Cl}_6^-$  |
| Molmasse (des Anions)                | $652.672 \text{ g}\cdot\text{Mol}^{-1}$   |
| Kristallsystem                       | monoklin  |
| Raumgruppe                           | $P 2_1/n$ (no.14:2)   |
| Formeleinheiten                      | $Z=4$   |
| Gitterkonstanten                     | $a=1067.1(2) \text{ pm}$<br>$b=1049.31(18) \text{ pm}$<br>$c=1346.3(5) \text{ pm}$<br>$\beta=111.900(11)^\circ$ |
| Zellvolumen                          | $1398.7(7)\cdot 10^6 \text{ pm}^3$  |
| Dichte                               | $\rho_x = 3.252 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$   |
| Strahlung                            | $\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda= 71.073 \text{ pm}$ )  |
| Meßtemperatur                        | 208K  |
| Linearer Absorptionskoeffizient      | $22.067 \text{ mm}^{-1}$  |
| F(000)                               | 1196  |
| Kristallgröße                        | $0.4\times 0.4\times 0.2 \text{ mm}^3$  |
| Meßmethode                           | $\omega$ -Scans   |
| Meßbereich                           | $\theta = 3.07\text{-}26.07^\circ$  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe        | 3212  |
| symmetrieunabhängige Reflexe         | 2738  |
| Reflexe mit $F_o > 4 \sigma (F_o)$   | 2002  |
| verfeinerte Parameter                | 127   |
| Absorptionskorrektur                 | Psi-scan  |
| Max./min. Transmission               | 0.93097/0.22288   |
| interner R-Wert ( $R_{\text{int}}$ ) | 0.0702  |
| Gütefaktor R/wR2                     | $R = 0.0562 / wR2 = 0.1278$   |
| benutzte Programme                   | SHELXS-97 [5],<br>SHELXL-97 [6]   |

### 2.2.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Cl}_3\text{Au}(\text{N}_3)\text{AuCl}_3]^-$

Die letzte Verfeinerung der Struktur führte zu einem R-Wert von 5.62%. Dabei wurde eine Absorptionskorrektur mit Hilfe der Psi-scans durchgeführt und alle Parameter anisotrop verfeinert, ohne daß eine präzise Aussage über das Kation gemacht werden kann. In diesem Zusammenhang wurden drei Atome als Kohlenstoffatome verfeinert. Denkbar ist die Existenz eines kleineren Rests organischer Natur, der in einer Nebenreaktion aus  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  entsteht.

Das Anion besteht aus zwei, über eine Azideinheit verbrückte  $\text{AuCl}_3$ -Moleküle. Die Goldatome werden annähernd quadratisch-planar von drei Chloratomen und einem Stickstoffatom der Azideinheit koordiniert, wobei der Au-N-Au-Winkel  $124.7^\circ$  und die Au-N- Abstände 202.2 pm und 207.8 pm betragen. Der Diederwinkel zwischen den beiden  $\text{AuCl}_3$ -Einheiten beträgt etwa  $70.5^\circ$  und die beiden Goldatome haben einen Abstand von 363.2 pm.

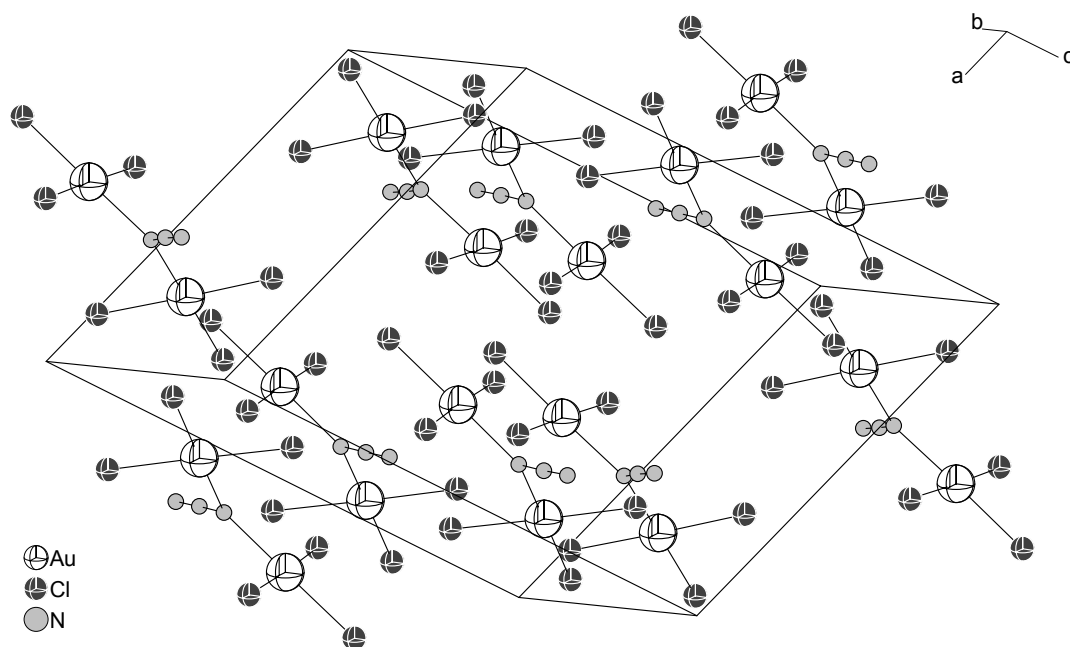


Abbildung 3: Ausschnitt aus der Elementarzelle von  $[\text{Cl}_3\text{Au}(\text{N}_3)\text{AuCl}_3]^-$



## 2.3 Versuch der Darstellung einer N<sub>3</sub>-verbrückten Gold-Kupfer-Verbindung

### 2.3.1 Die Reaktion

Ausgehend von Kupfer(II)fluorid, Gold(III)chlorid und 1,10-Phenanthrolin in Trimethylsilylazid/THF, sollte durch Abspaltung von Trimethylsilylhalogenid und „Blockierung“ der cis-Positionen der Metallatome, die Bildung eines azidverbrückten Systems erfolgen.

Nach 24 stündigem Rühren zieht man die Lösungsmittel im Hochvakuum ab, extrahiert mit abs. Aceton und erhält nach dem Verdunsten desselben orangerote Kristallnadeln.

### 2.3.2 Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung

Gemäß der erwarteten Reaktion sollte das IR-Spektrum des Produkts Absorptionen für die Schwingungen Au-N, Cu-N, N<sub>3</sub> und C=C, sowie C-H (Aromaten) zeigen. Dies konnte auch teilweise bestätigt werden.

Auswertung des IR-Spektrums:

|   |  |   |
|---|--|---|
| 3444 cm <sup>-1</sup> ?                             | 1519 cm <sup>-1</sup> $\nu(\text{C}=\text{N})$     | 844 cm <sup>-1</sup> $\nu(\text{C}=\text{C})$   |
| 3056 cm <sup>-1</sup> $\nu(\text{C}-\text{H})$      | 1431 cm <sup>-1</sup> $\nu(\text{C}=\text{C})$     | 715 cm <sup>-1</sup> $\delta(\text{N}_3)$       |
| 2036 cm <sup>-1</sup> $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ | 1242 cm <sup>-1</sup> $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ | 357 cm <sup>-1</sup> $\nu(\text{Au}-\text{Cl})$ |

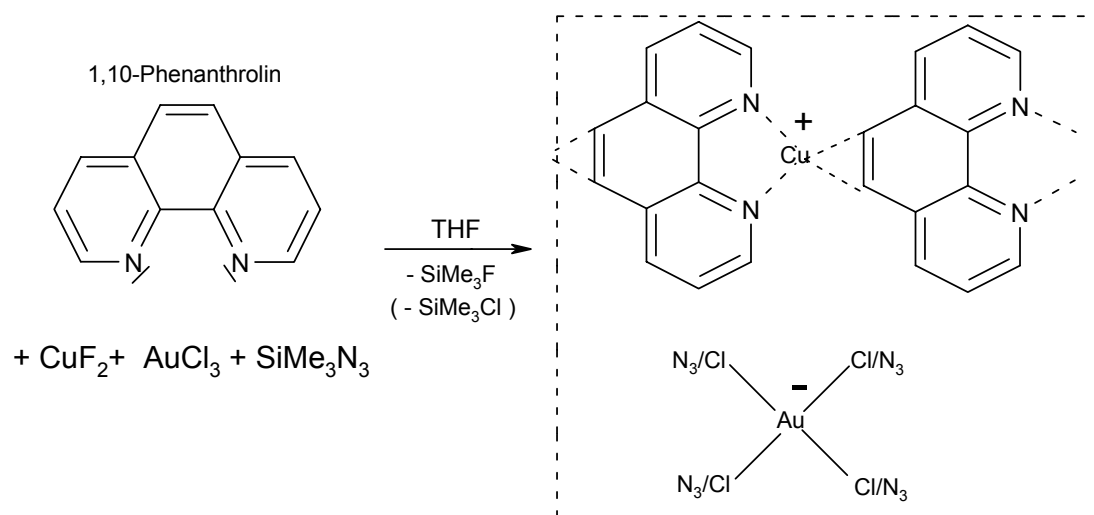
Entscheidend ist vor allem das Auftreten der Au-Cl- Schwingung neben den, für die Azid- Einheit typischen Absorptionen. Eine unvollständige Reaktion könnte hierfür genauso einen Erklärung sein, wie die Bildung einer Verbindung, in der ein „Chloroaurat“ neben einem „Azidoaurat“ vorliegt.

### 2.3.3 Ergebnis der Strukturanalyse und Diskussion

Das bisherige Ergebnis der Strukturanalyse lieferte die Gitterkonstanten

$$a = 956.079 \text{ pm}, b = 1164.590 \text{ pm}, c = 889.439 \text{ pm} \text{ und } \beta = 114.776^\circ$$

in der monoklin C-zentrierten Aufstellung. Strukturlösungsversuche erfolgten in den Raumgruppen C2/m (no.12), Cm (no.8) und  $P\bar{1}$  (no.2) und ergaben lediglich ein unvollständiges Bild der asymmetrischen Einheit, das zusammen mit der infrarotspektroskopischen Untersuchung auf folgenden Reaktionsverlauf hindeutet:



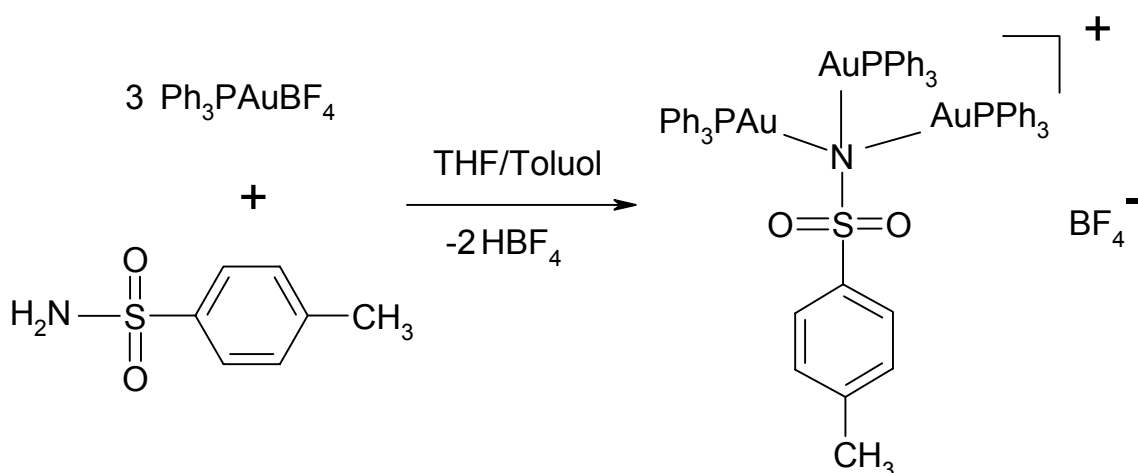
Die für das vermutlich einwertige Kupfer ermittelte Umgebung ist vergleichbar mit den Untersuchungsergebnissen anderer Arbeiten [7] und somit plausibel.

Für die chemische Umgebung des Goldatoms lassen sich zwei Möglichkeiten diskutieren. Zum einen kann das Zentralatom mit der Oxidationsstufe +III quadratisch-planar an vier Chloratomen gebunden sein; im zweiten Fall liegen vier Azid-Einheiten auf den Positionen der Chloratome. Vermutlich liegen aber beide Anionen nebeneinander oder fehlgeordnet vor.

## 2.4 Der Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{N-TOS}]^+ \text{BF}_4^-$

### 2.4.1 Synthese und Eigenschaften von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{N-TOS}]^+ \text{BF}_4^-$

Die Synthese des Clusters gelang durch die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäureamid mit Triphenylphosphangold(I)tetrafluoroborat gemäß der Gleichung:



Der Reaktionsansatz wurde in Argonatmosphäre 4h am Rückflußkühler erhitzt und anschließend 1 Woche lang bei 4°C aufbewahrt.

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{N-TOS}]^+ \text{BF}_4^-$  fällt als weißes, mäßig stabiles Pulver an. Es löst sich in Ethanol sowie in Chloroform und fällt bei Zugabe von Petrolether 60/90 erneut pulverförmig aus.

### 2.4.2 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung

Die fortschreitende Reaktion läßt sich mittels mehrfacher Probennahme IR-spektroskopisch verfolgen. Die das Edukt p-Toluolsulfonsäureamid kennzeichnenden IR-Schwingungen bei  $1327 \text{ cm}^{-1}$  und  $1574 \text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{NH}_2)$ , nehmen hierbei an Intensität ab. Des weiteren beobachtet man eine Verschiebung des Peaks von  $1152 \text{ cm}^{-1}$  auf  $1138 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{SO}_2)$ . Das Ende der Reaktion wird durch das Auftreten der Schwingungen bei  $3404 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1639 \text{ cm}^{-1}$  und des für Gold-Stickstoff-Cluster markanten Peaks bei  $1280 \text{ cm}^{-1}$  angezeigt.

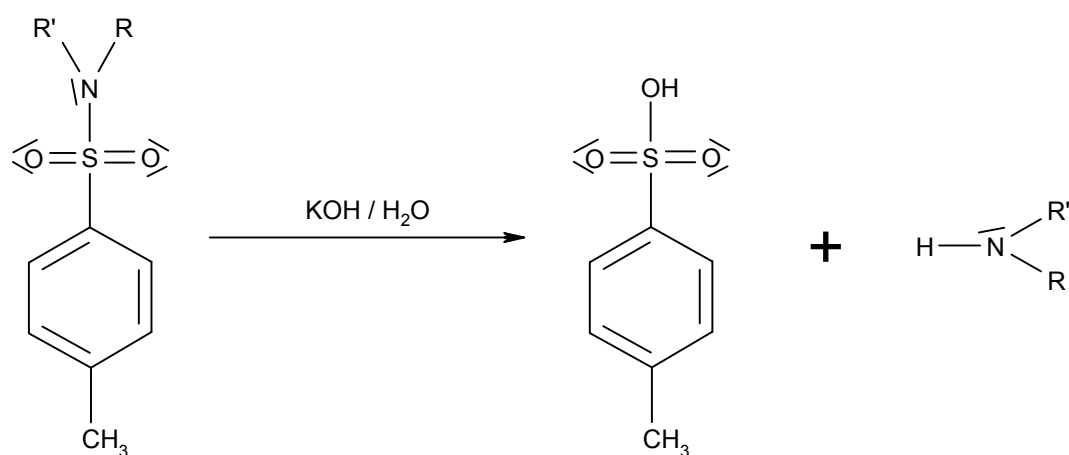
Die aus dem FAB(5000)-Massenspektrum erhaltenen Fragmente konnten wie folgt zugeordnet werden:

| m/z    | Intensität[%] | Molekülfragment   |
|--------|---------------|---|
| 459.2  | 100           | $\text{Ph}_3\text{PAu}^+$   |
| 721.2  | 45.7          | $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}^+$                              |
| 1087.9 | 5.7           | $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{HN-TOS}^+$                        |
| 1390.8 | 2.1           | $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{N}^+$                             |
| 1545.8 | 93.6          | $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{N-TOS}^+$                         |
| 1562.0 | 5.0           | $(\text{Ph}_3\text{POAu})(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{N-TOS}^+$ |

Das Auftreten des  $\text{M}^+$ - Peaks bei  $m/z = 1545.8$  ist ein eindeutiges Indiz für die Existenz des Clusters.

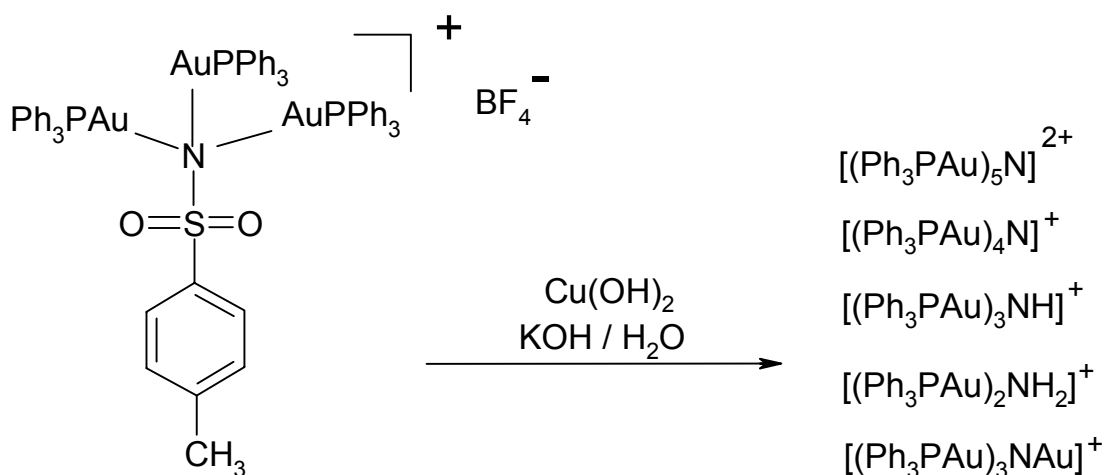
#### 2.4.3 Reaktion mit $\text{Cu}^{2+}$ in Gegenwart von Kaliumhydroxid

Die hier angeführte Reaktion ist aus der organischen Chemie bekannt und dient der Bildung von Aminen:



Diese reagieren in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$  zu intensiv blauen Kupfer-Ammin-Komplexen.

Unter diesem Gesichtspunkt sollte der von uns hergestellte Gold-Stickstoff-Cluster ebenfalls einer alkalischen Hydrolyse unterworfen werden, um entsprechende Kupfer-Komplexe nachzuweisen:



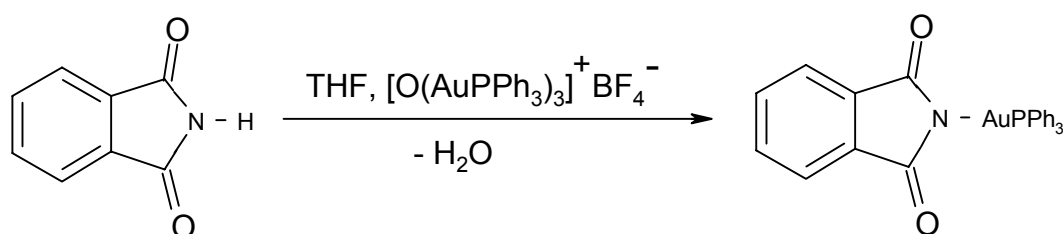
Die hier gezeigten Fragmente konnten im FAB(5000)- Massenspektrum zugeordnet werden. Auch das IR-Spektrum bestätigte die Bildung der Gold-Stickstoff-Cluster. Es gab jedoch keine Anzeichen für die Existenz der entsprechenden Kupfer-Ammin-Verbindungen.

## 2.5 Die Verbindungen $\text{Ph}_3\text{PAuPHT}$ und $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{PHT}^+$

(PHT = Phthalimid)

### 2.5.1 Die Umsetzung von Kaliumphthalimid mit Triphenylphosphangoldchlorid

Wie Schmidbaur et al. [8] vor kurzem zeigen konnten, gelingt die Synthese von  $\text{Ph}_3\text{PAuPHT}$  auch durch die Umsetzung von Phthalimid mit dem Gold-Sauerstoffcluster gemäß der Reaktion,



obwohl derartige Systeme auch über Kaliumphthalimid und  $\text{R}_3\text{PAuCl}$  zugänglich sind [9].

Auch wir bedienten uns des letztgenannten Syntheseweges und setzten das Gemisch  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$ /Kaliumphthalimid (1:1) in abs. THF durch 24-stündiges Rühren um. Nach dem Abtrennen vom ebenfalls ausgefallenen Kaliumchlorid erfolgte die Umkristallisation aus Diethylether. Es bildeten sich weiße, luftbeständige Kristalle.

### 2.5.2 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung

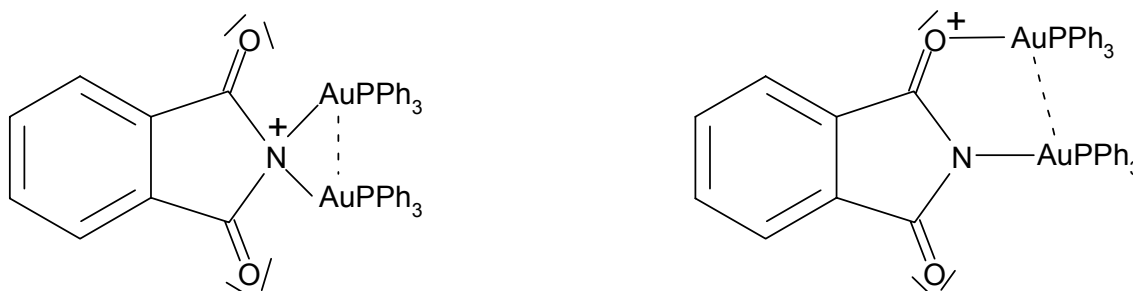
Der direkte Vergleich der IR-Spektren des  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  [10] und des Produktes zeigt die Abnahme der Intensität der Gold-Chlor-Schwingungsbande ( $329 \text{ cm}^{-1}$ ). Gleichzeitig treten zusätzliche Absorptionen bei  $516 \text{ cm}^{-1}$  und  $526 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{Au-N})$ , sowie bei  $802 \text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{C-H})$  und  $1262 \text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{C-H})$  auf.

Die Auswertung der im FAB(5000)-Massenspektrum erscheinenden Peaks ergab die Existenz der Fragmente:

| m/z    | Intensität[%] | Molekülfragment   |
|--------|---------------|---|
| 459.2  | 100           | $\text{Ph}_3\text{PAu}^+$   |
| 606.0  | 26.8          | $\text{H}[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$ ( <b>1</b> ) |
| 643.9  | 10.4          | $\text{K}[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$ ( <b>2</b> ) |
| 721.2  | 21.6          | $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}^+$  |
| 1064.0 | 2.2           | $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)]^+$ ( <b>3</b> )     |

Interessant ist nun die Frage nach dem Aufbau der Fragmente **1-3**, da sich prinzipiell zwei chemisch sinnvolle Strukturmodelle für die positiven Molekülonen aufstellen lassen.

Ausgehend von der Verbindung Triphenylphosphangoldphthalimid kann eine Addition von  $\text{Ph}_3\text{PAu}^+$  sowohl am substituierten Stickstoffatom, als auch an einem der benachbarten Sauerstoffatome stattfinden, wie hier am Beispiel des Fragments **3** gezeigt ist:



Es kann jedoch keine allgemeine Aussage darüber gemacht werden, ob nun die Protonierung des Sauerstoffatoms stattfindet oder aber die ammoniumanaloge Verbindung entsteht. Ein mögliches Kriterium hierfür ist in der Affinität des jeweiligen Atoms zum Stickstoff bzw. Sauerstoff zu suchen, sowie in seiner Koordinationssphäre, da Kaliumionen zum Beispiel oftmals in Polyederlücken sitzen, die von Sauerstoffatomen aufgespannt werden.

### 2.5.3 Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse

Aus dem, in Kap. 2.5.1 beschriebenen Ansatz wurde ein Kristall entnommen und eine Einkristallmessung mit anschließender Strukturanalyse durchgeführt. Alle Daten und das Ergebnis gleichen im wesentlichen dem bereits beschriebenen Triphenylphosphan-goldphthalimid [8]. Die Verbindung ist beständig gegenüber Luft, Wasser und Licht.  $\text{Ph}_3\text{AuPHT}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (no.14:1) mit den Gitterkonstanten  $a=989.91(7)$  pm,  $b=1562.0(2)$  pm,  $c=1458.9(2)$  pm und  $\beta=103.45(1)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit zeigt eine annähernd lineare Anordnung der Atome P-Au-N mit dem Winkel  $170.6^\circ$ . Es treten die Bindungslängen  $222.6$  pm (Au-P) und  $204.3$  pm (Au-N) auf.

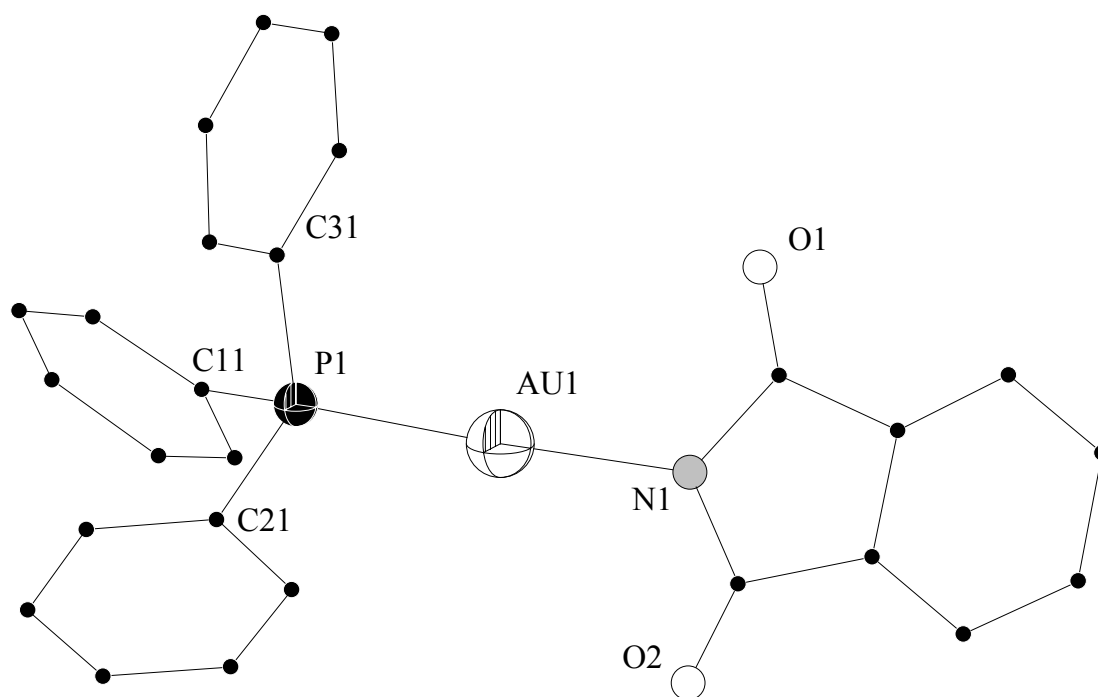


Abbildung 4: Ansicht der asymmetrischen Einheit von  $\text{Ph}_3\text{PAuPHT}$



## 2.6 Die Verbindung $[K(THF)(H_2O)_2][Au(PHT)_2]$

(PHT = Phthalimid)

### 2.6.1 Synthese und Eigenschaften von $[K(THF)(H_2O)_2][Au(PHT)_2]$

Methode A:

Ausgehend von Gold(III)chlorid und Kaliumphthalimid erhält man in THF  $[K(THF)(H_2O)_2][Au(PHT)_2]$  als Hauptprodukt, welches nach Zusatz von etwas Wasser und Überschichten mit Toluol als weißes, schwerlösliches Salz am Gefäßboden vorliegt.

Methode B:

Die Umsetzung von Gold(I)iodid mit Kaliumphthalimid erfolgt im Verhältnis 1:2 in Tetrahydrofuran bei  $-10^\circ\text{C}$ . Nach dem Überschichten der Lösung mit Toluol und Zugabe von etwas Wasser, beläßt man das Reaktionsgefäß zur Kristallisation bei  $4^\circ\text{C}$  im Kühlschrank. Bereits nach 24-48h bilden sich am Gefäßboden weiße, schwerlösliche Kristalle.

### 2.6.2 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung

Spektroskopisch untersucht wurden nach Methode A erhaltene Proben.

Aus dem IR-Spektrum konnten folgende Schwingungsbanden zugeordnet werden (in  $\text{cm}^{-1}$ ):

|   |              |   |                      |                              |      |
|---|--------------|---|----------------------|------------------------------|------|
| $\nu(\text{Au-Cl})$   | 356          | $\delta(\text{CH}_2)$ (THF)               | 1187                 | $\nu(\text{CH}_2)$<br>(THF)  | 2925 |
| $\nu(\text{Au-N})$  | 534          | $\delta(\text{C-H})$ (arom.)              | 1299<br>1313         | $\nu(\text{C-H})$<br>(arom.) | 3043 |
| $\rho(\text{CH}_2)$ (THF) /<br>$\delta(\text{C-H})$ (arom.) | 687<br>716   | $\nu(\text{C-N})?$                        | 1376                 | $\nu(\text{O-H})$            | 3448 |
| $\nu(\text{C-O})$ (THF) /<br>$\delta(\text{C-H})$           | 1128<br>1138 | $\nu(\text{C=O})$ / arom.<br>Oberton-Vib. | 1644<br>1668<br>1706 |                              |      |

Für die Anwesenheit der Gold-Chlor-Schwingung bei  $356\text{ cm}^{-1}$  kommen nicht umgesetztes Edukt  $\text{AuCl}_3$  und die Bildung von  $\text{KAuCl}_2$  in Frage. Als weiteres Nebenprodukt läßt sich jedoch auch ein  $[\text{AuCl}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_3]^-$ -Ion diskutieren, wie die Auswertung des FAB(5000)-Massenspektrums zeigt.

| m/z   | Intensität[%] | Molekülfragment   |
|-------|---------------|---|
| 345.0 | 88.1          | $\text{K}_2\text{AuCl}_2^+$   |
| 566.8 | 100           | $\text{K}_2[\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^+$            |
| 729.8 | 28.5          | $\text{K}_2[\text{Au}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_3]^+$ |
| 747.9 | 18.8          | $\text{K}_2[\text{AuCl}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_3]^+$          |
| 858.8 | 27.7          | $\text{K}_2[\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_4]^+$            |

Während das Hauptprodukt als  $\text{K}_2[\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^+$ -Ion bei  $m/z = 566.8$  erscheint, konnte ein weiteres interessantes Fragment bei  $m/z = 858.8$  als  $\text{K}_2[\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_4]^+$  zugeordnet werden. Die Bedeutung dieser Verbindung hängt mit einer möglichen Bildung von Phthalocyaninen direkt zusammen, da dieses Fragment als Tetraphthalimidoaurat(III) quasi eine Vorstufe zur Synthese von Gold-Phthalocyaninkomplexen darstellt.

### 2.6.3 Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse

Die nach Methode **B** erhaltenen Kristalle wurden mit wenig kaltem THF von Iodresten befreit und ein weißer Kristallblock der Größe  $0.6 \times 0.5 \times 0.1\text{ mm}^3$  auf einen Glasfaden aufgeklebt. Während der Messung auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer [2] konnte eine Intensitätsabnahme von 5.5% festgestellt werden, die bei der Datenreduktion korrigiert wurde. Die systematischen Auslöschungen führten zu der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$ , in der mit Hilfe des Programms SHELXS-97, die Strukturlösung erfolgte. Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL-97 durchgeführt, was schließlich einen R-Wert von 2.83% ergab. Von den 18 Wasserstoffatomen konnten 16 in einer Differenzfouriersynthese aufgefunden werden. Die Lagen der restlichen 2 Wasserstoffatome wurden mit der Option "HFIX" berechnet.

**Tab.3:** Kristallographische Daten der Verbindung  
[K(THF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Au(PHT)<sub>2</sub>]

|  |  |
|--|--|
| Summenformel                                       | Au <sub>1</sub> C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> K <sub>1</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
| Molmasse   | 636.45 g·Mol <sup>-1</sup>   |
| Kristallsystem                                     | monoklin   |
| Raumgruppe   | P2 <sub>1</sub> /n (no.14:2)   |
| Formeleinheiten                                    | Z=4  |
| Gitterkonstanten                                   | a=808.17(7) pm<br>b=2471.7(8) pm<br>c=1086.71(16) pm<br>β=96.487(9)°                         |
| Zellvolumen  | 2156.9(8)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>  |
| Dichte   | ρ <sub>x</sub> = 1.960 g·cm <sup>-3</sup>  |
| Strahlung  | MoK <sub>α</sub> (λ= 71.073 pm)  |
| Meßtemperatur                                      | 208K   |
| Linearer Absorptionskoeffizient                    | 7.058 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)   | 1232   |
| Kristallgröße                                      | 0.6x0.5x0.1 mm <sup>3</sup>  |
| Meßmethode   | ω-Scans  |
| Meßbereich   | θ = 3.025-26.994°  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                      | 5696   |
| symmetrieunabhängige Reflexe                       | 4698   |
| Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> ) | 3771   |
| verfeinerte Parameter                              | 336  |
| Absorptionskorrektur                               | Psi-scan   |
| Max./min. Transmission                             | 0.97462/0.42182  |
| interner R-Wert (R <sub>int</sub> )                | 0.0210   |
| Gütefaktor R/wR2                                   | R = 0.0283 / wR2 = 0.0642  |
| benutzte Programme                                 | SHELXS-97 [5],<br>SHELXL-97 [6]  |

### 2.6.4 Diskussion der Struktur von $[K(THF)(H_2O)_2][Au(PHT)_2]$

Das Goldatom wird linear von den beiden Stickstoffatomen der Phthalimidmoleküle koordiniert, mit den Abständen 199 pm und 200 pm. In der Mitte eines leicht verzerrten Oktaeders befindet sich das Kaliumatom, umgeben von Sauerstoffatomen der beiden  $H_2O$ -Moleküle, dem  $\mu_2$ -verbrückenden THF und den Sauerstoffatomen der Phthalimidmoleküle. Bei Kalium-Kalium-Abständen von 411 pm ist eine Wechselwirkung ausgeschlossen.

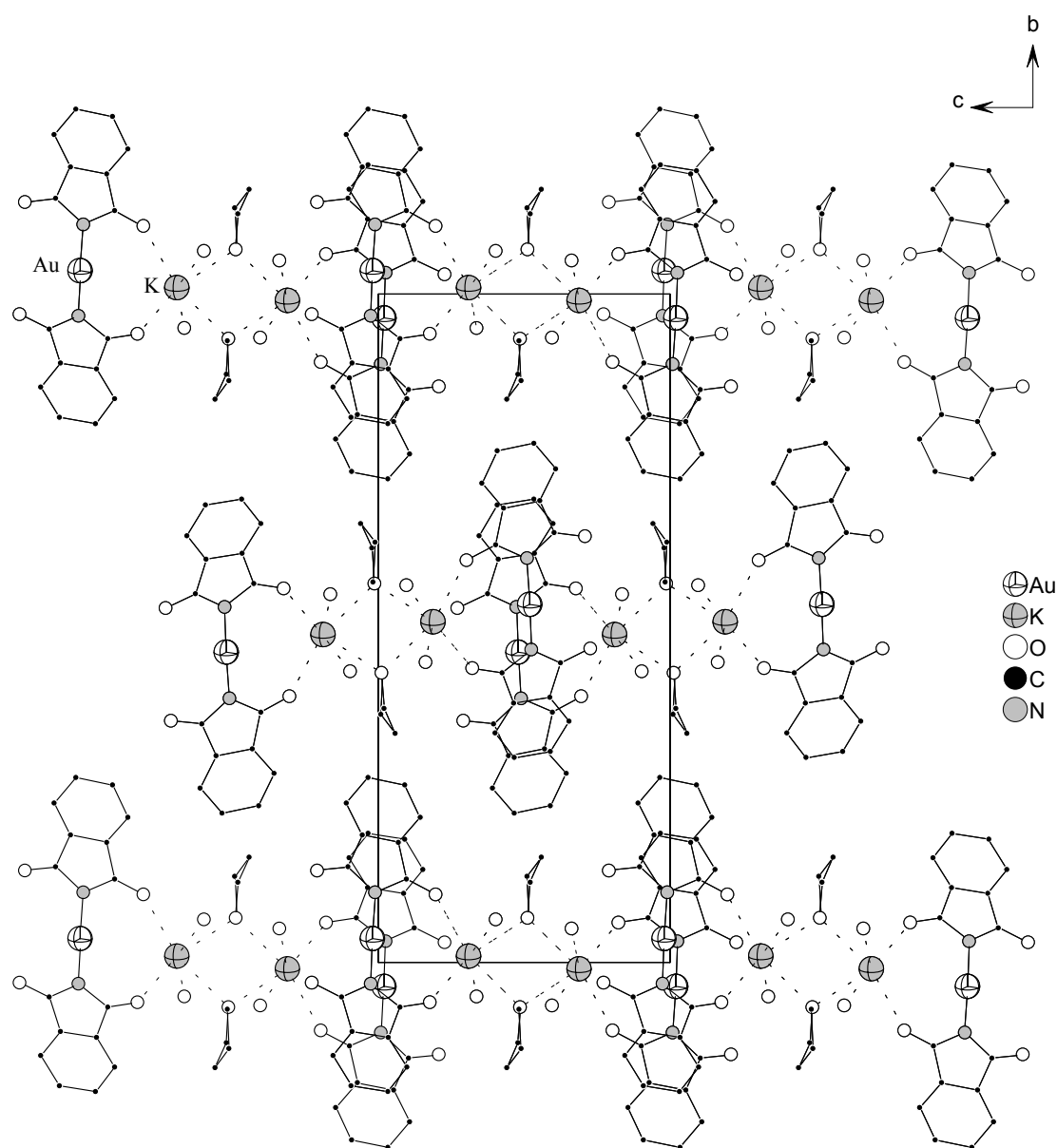


Abbildung 5: Ansicht der Elementarzelle entlang der  $a$ - Achse

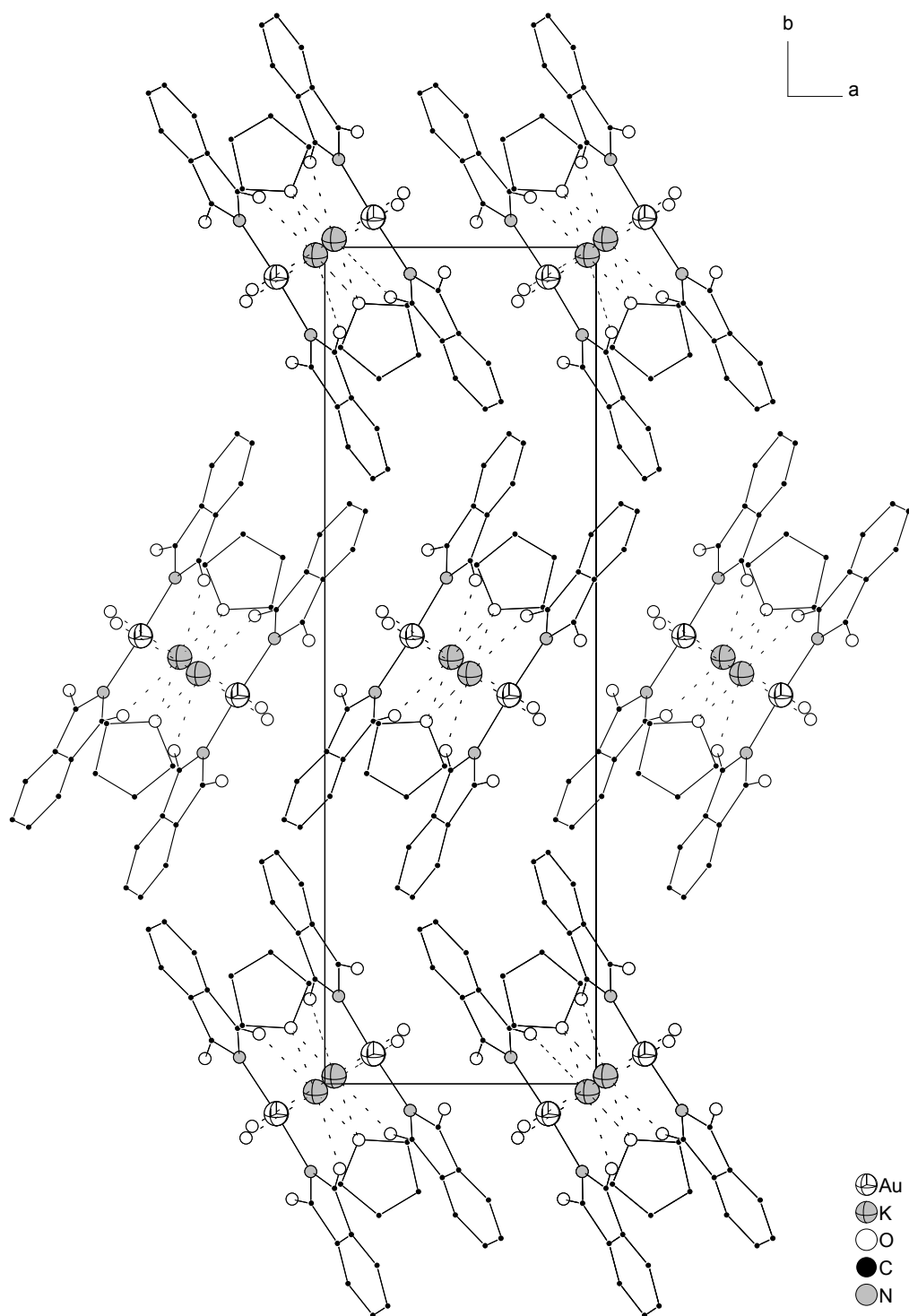


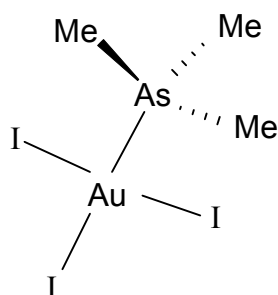
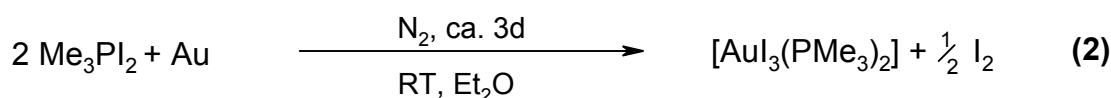
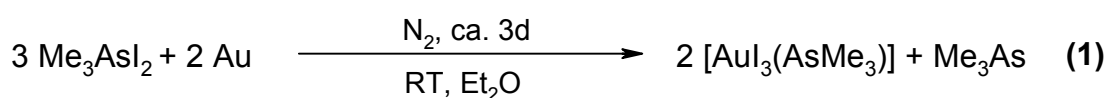
Abbildung 6: Ansicht der Elementarzelle entlang der c- Achse

Entscheidend für die Kristallisation ist die Vervollständigung der Koordinationssphäre des Kaliumatoms durch die beiden Wassermoleküle. Im Gegensatz hierzu fällt die Verbindung aus abs. THF als weißes Pulver aus.

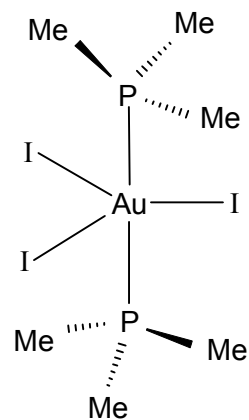
## 2.7 Die Verbindung $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{AuI}_2(\text{PHT})_2]$

(PHT = Phthalimid)

Die von McAuliffe et al. [11] vor kurzem beschriebene Halogenierung von  $\text{R}_3\text{PAuX}$ - Verbindungen (mit  $\text{X}=\text{Halogen}$ ) zu  $\text{R}_3\text{PAuX}_3$  und  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{AuX}_3$  zeigt in eindrucksvoller Weise, daß das Reaktionsvermögen ligandensubstituierter Gold(I)verbindungen bei weitem noch nicht erschöpft ist und durchaus neue Verbindungen mit interessanten Strukturen entstehen können:

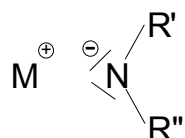


(1)



(2)

Auf der Suche nach neuen Synthesewegen für Goldhalogen-Stickstoff-Verbindungen konzentrierten wir uns auf die Edukte Gold(I)iodid, Gold(III)chlorid, Kaliumphthalimid und andere harte Stickstoffbasen vom Typ:

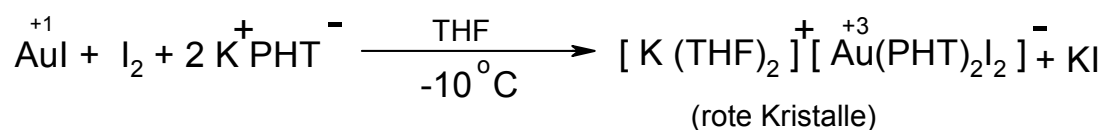


Wie in Kap. 2.6.1 bereits erwähnt, ist zwar die Zersetzung 3-wertiger Goldverbindungen zu substituierten Gold(I)verbindungen und Halogen thermodynamisch begünstigt, da es sich hierbei jedoch um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, läßt sich unter den entsprechenden Bedingungen die Reaktionsrichtung ändern.

Andererseits ist auch eine Oxidation oder Halogenierung der Substituenten des Goldatoms als Nebenreaktion bei der Durchführung der Synthese mit zu berücksichtigen.

### 2.7.1 *Synthese und Eigenschaften von $[K(THF)_2][AuI_2(PHT)_2]$*

Die Reaktion gleicht im wesentlichen der in Kap. 2.6.1 Methode **B** beschriebenen Variante, erfolgt jedoch unter absolutem Wasserausschluß und unter Zusatz von Iod gemäß der Gleichung:



Nach 48h setzen sich weiße, verwachsene Kristalle am Boden des Reaktionsgefäßes ab. Beläßt man den Ansatz weitere 2-3 Wochen bei 4°C im Kühlschrank, so wandeln sich die zuvor weißen Kristalle in rubinrote, luftempfindliche Kristalle um. Im Argongasstrom und an Luft entweicht das THF, was zum Ermatten der Kristalloberfläche führt.

**Tab. 4:** Kristallographische Daten der Verbindung  
[K(THF)<sub>2</sub>][AuI<sub>2</sub>(PHT)<sub>2</sub>]

|  |   |
|--|---|
| Summenformel                                       | Au <sub>1</sub> C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> I <sub>2</sub> K <sub>1</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> |
| Molmasse   | 926.19 g·Mol <sup>-1</sup>  |
| Kristallsystem                                     | monoklin  |
| Raumgruppe   | P2 <sub>1</sub> /c (no.14:1)  |
| Formeleinheiten                                    | Z=4   |
| Gitterkonstanten                                   | a=1104.7(2) pm<br>b=1537.6(2) pm<br>c=1736.8(6) pm<br>β=103.88(2)   |
| Zellvolumen  | 2864.0(11)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>  |
| Dichte   | ρ <sub>x</sub> = 2.111 g·cm <sup>-3</sup>   |
| Strahlung  | CuK <sub>α</sub> (λ= 154.1838 pm)   |
| Meßtemperatur                                      | 213K  |
| Linearer Absorptionskoeffizient                    | 28.217 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)   | 1672  |
| Kristallgröße                                      | 0.6x0.3x0.3 mm <sup>3</sup>   |
| Meßmethode   | ω-Scans   |
| Meßbereich   | θ = 5.028-49.98°  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                      | 3529  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                       | 2938  |
| Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> ) | 1532  |
| verfeinerte Parameter                              | 187   |
| Absorptionskorrektur                               | DELABS [12]   |
| Max./min. Transmission                             | 0.367/0.018   |
| interner R-Wert (R <sub>int</sub> )                | 0.0973  |
| Gütefaktor R/wR2                                   | R = 0.0876 / wR2 = 0.2463   |
| benutzte Programme                                 | OMIT [3], SHELXS-97 [5],<br>SHELXL-97 [6]   |



### 2.7.2 *Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse*

Für die Strukturanalyse wurde ein Kristallblock der Größe  $0.6 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$  aus dem Reaktionsgefäß entnommen, zügig mit Perfluorpolyalkylether benetzt, mit Voltaleff<sup>®</sup>- Vakuumfett auf einem Glasfaden befestigt und auf einem Einkristalldiffraktometer [2] gemessen. Mit Hilfe von 25 zentrierten Reflexen wurde die Elementarzelle bestimmt und es folgte die Intensitätsdatensammlung. Die während der Messung auftretende Intensitätsabnahme von 3% wurde bei der Datenreduktion korrigiert.

Die systematischen Auslöschungen führten zu der Raumgruppe  $P2_1/c$  (no.14:1), in der die Struktur gelöst werden konnte. In dieser Raumgruppe konnten auch die schweren Atome (Au, I, K) anisotrop verfeinert werden.

Beim Versuch die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome ebenfalls anisotrop zu verfeinern, traten negative Temperaturfaktoren für diese Elemente auf. Somit wurde auf eine anisotrope Verfeinerung der Phthalimidmoleküle und der koordinierenden THF-Moleküle bewusst verzichtet. Stattdessen führte der Vorschlag des Programms SHELXL-97, einen Teil der Kohlenstoffatome der beiden THF-Moleküle auf Splittpositionen zu setzen zur Verbesserung der entsprechenden Temperaturfaktoren und des R-Wertes.

Für die Absorptionskorrektur wurde aufgrund der Kristallgröße das Programm DELABS [12] angewandt und mit dem Programm OMIT [3] anschließend eine neue *hkl*- Liste erstellt, auf die diese Strukturverfeinerung aufbaut. Die Vernachlässigung des Winkelbereichs  $2\theta$   $49.98^\circ$ - $65.03^\circ$  führte letztendlich zu einem internen R- Wert von 9.73% und den R/wR2- Werten für die Verfeinerung 8.76%/24.63%.

### 2.7.3 Diskussion der Struktur von $[K(THF)_2][AuI_2(PHT)_2]$

Erwartungsgemäß befinden sich im Abstand von 197 pm vom zentralen Goldatom die beiden trans-ständigen Stickstoffatome der Phthalimid-Moleküle sowie, im Abstand von 260 pm, die beiden Iodatome. Der kleinere Ionenradius des  $Au^{3+}$  bewirkt hierbei eine Verkürzung des Au-N-Abstandes um 2 pm gegenüber der halogenfreien, einwertigen Verbindung (Kap. 2.6.4). Das Kaliumatom besitzt eine verzerrt-pyramidale Umgebung, die von den beiden Sauerstoffatomen der fehlgeordneten THF-Moleküle und den drei Sauerstoffatomen der Phthalimid-Einheiten aufgespannt wird. Diese Fehlordnung bewirkt einen Symmetriebruch, der sich bei der anisotropen Strukturverfeinerung negativ bemerkbar macht.

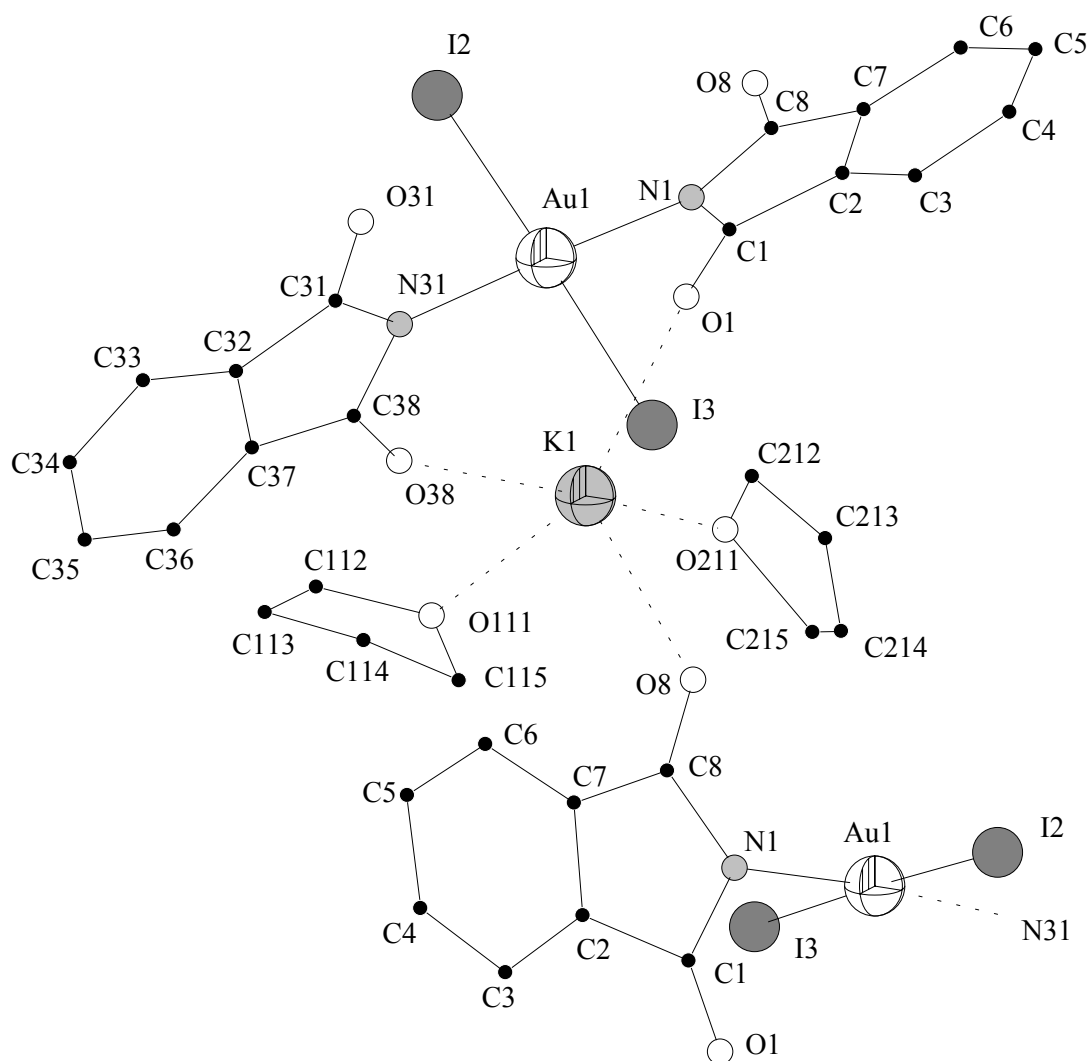


Abbildung 7: Die Verbindung  $[K(THF)_2][AuI_2(PHT)_2]$

Die Anlagerung der Sauerstoffatome der Phthalimidmoleküle an die Kaliumatome hat eine polymere Vernetzung zur Folge.

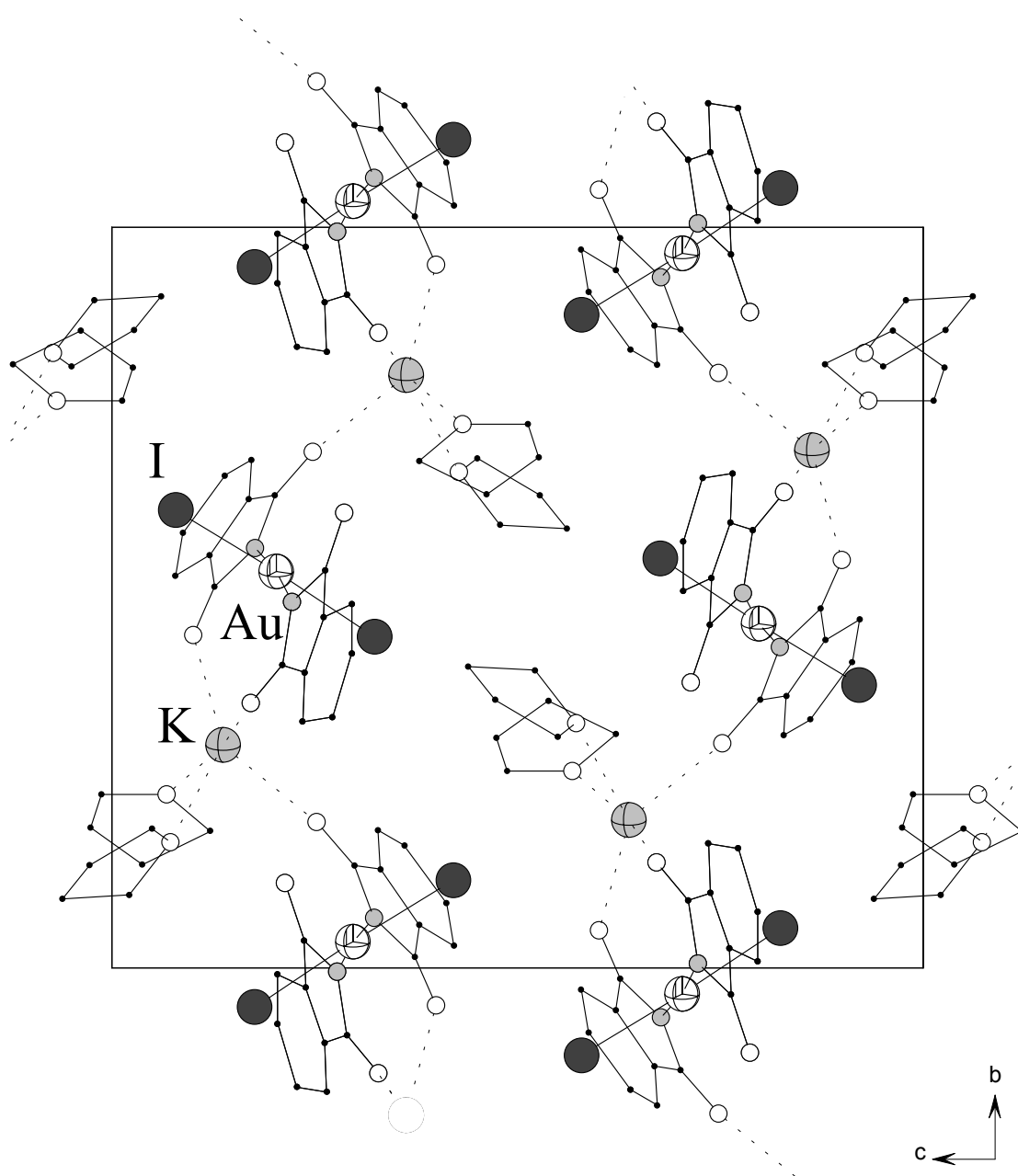


Abbildung 8: Ansicht der Elementarzelle von  $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{Au}_2(\text{PHT})_2]$  in Projektion längs  $[100]$

### 3 EXAFS-Spektroskopie von Knallgoldproben

#### 3.1 EXAFS-Untersuchungen

##### Allgemeines [13]

Obwohl der Effekt, auf dem die Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS-Spektroskopie) beruht, seit etwa siebzig Jahren bekannt ist, fand sie bis vor zwanzig Jahren keine Anwendung. Gründe hierfür waren einerseits der Mangel an leistungsfähigen Röntgenquellen, andererseits das Fehlen einer geeigneten theoretischen Beschreibung. Mit dem Aufkommen der Synchrotronstrahlung hat sich die Situation von Grund auf geändert. Heute wird die EXAFS-Spektroskopie zur Lösung sehr unterschiedlicher Probleme angewandt und immer häufiger bei chemischen Fragestellungen eingesetzt. Die außergewöhnliche Eigenschaft der EXAFS-Spektroskopie liegt darin, in nahezu jedem beliebigen Gemisch, unabhängig vom Aggregatzustand sowie elementspezifisch mit hoher Empfindlichkeit lokale Strukturen bestimmen zu können. Beispiele sind amorphe Metalle und Nichtmetalle, binäre Systeme, Lösungen, molekulare Flüssigkeiten und Schmelzen, homogene und heterogene Katalysatoren sowie aktive Zentren in Enzymen. In unserem Fall bietet es die Möglichkeit, erstmals Aussagen über die Nahordnung von Knallgold zu machen.

##### Grundlagen

Ein monochromatischer Röntgenstrahl der Energie  $E$  wird beim Durchgang durch Materie der Schichtdicke  $d$  gemäß dem Gesetz

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} = e^{-\mu(E)d}$$

geschwächt, wobei  $I_0(E)$  die Intensität des einfallenden,  $I(E)$  die des durchgelassenen Röntgenstrahls ist.  $\mu(E)$  ist der lineare Absorptionskoeffizient, dessen Abhängigkeit von der Energie  $E$  in Abbildung 9 dargestellt ist.  $\mu(E)$  nimmt mit zunehmender Energie  $E$  der einfallenden Röntgenstrahlung bis zu einer Energie ab die ausreicht, ein Elektron aus einer inneren Schale abzuspalten. Bei dieser Energie steigt der Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$  abrupt an und fällt danach wieder

kontinuierlich ab. Mißt man den Röntgenabsorptionskoeffizienten genauer, so stellt man fest, daß der in Abb.9a gezeigte Kurvenverlauf nur für isolierte Atome typisch ist. Befinden sich andere Atome in der Umgebung des Absorberatoms, so zeigt die Auftragung des Absorptionskoeffizienten, wie in Abb.9b schematisch dargestellt, bis zu Energiebereichen von 1000 eV oberhalb der Kante feine Oszillationen. Erst in den siebziger Jahren konnte dafür eine bis heute allgemein akzeptierte Theorie formuliert werden [14,15].

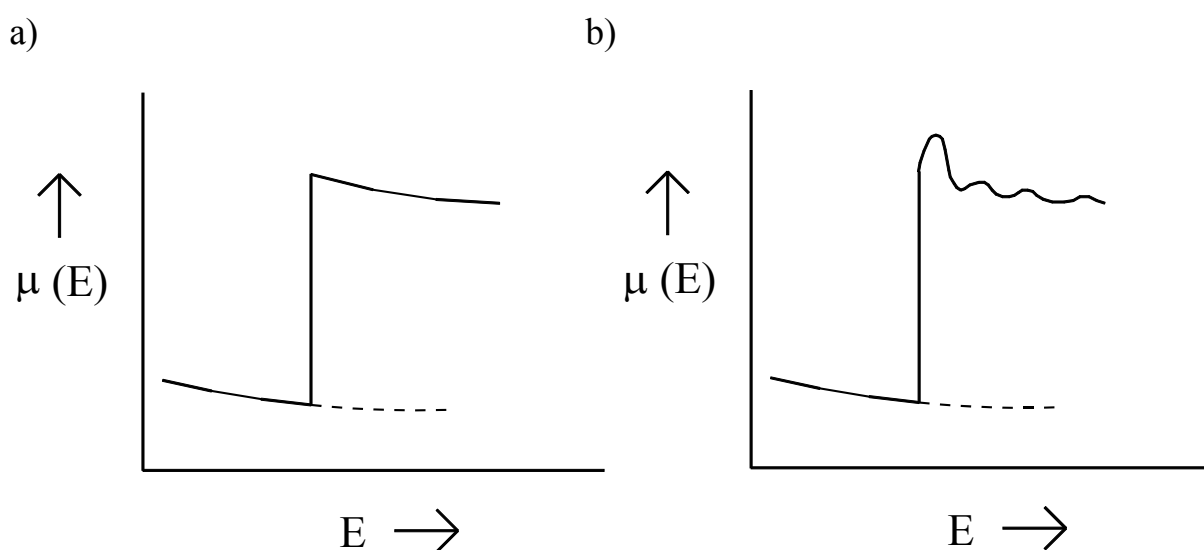


Abbildung 9: Verlauf des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  für ein isoliertes Atom (a) und für ein Atom in der Umgebung von rückstreuenden Atomen (b).

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Röntgenphoton von einem Elektron einer inneren Schale absorbiert wird, ist vom Anfangs- und Endzustand dieses Elektrons abhängig. Der Anfangszustand entspricht dem des Rumpfelektrons. Der Endzustand ist schwieriger zu beschreiben: Durch die Absorption der Röntgenstrahlung wird ein Photoelektron erzeugt, das als vom Absorberatom ausgehende Kugelwelle aufgefaßt werden kann, die von benachbarten Atomen zurückgestreut wird. Der Endzustand ist dann die Überlagerung der aus- und einlaufenden Welle, durch deren

positive bzw. negative Interferenzen die Oszillationen bei der Auftragung des Absorptionskoeffizienten gegen die Energie entstehen.

Wie aus dieser qualitativen Beschreibung zu entnehmen ist, hängen die Oszillationen im Absorptionskoeffizienten  $\mu$  vom Abstand  $r_j$ , der Zahl der benachbarten Atome  $N_j$  und der Art des Rückstreuers  $j$  ab, dessen Rückstreuvermögen durch die Rückstreuamplitude  $F_j$  und dessen Einfluß auf die Phase durch die Phasenverschiebung  $\varphi_{ij}$  charakterisiert sind. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß das Photoelektron nur eine endliche Lebensdauer hat - dem entspricht eine zusätzliche Dämpfung mit der mittleren freien Weglänge  $\lambda_j$  - und daß die rückstreuenden Atome aufgrund thermischer Schwingungen und statischer Unordnung um einen mittleren Abstand verteilt sind. Diese Verteilung wird in guter Näherung durch eine Gauß-Funktion mit der mittleren quadratischen Abweichung  $\sigma_j^2$  angenähert. In Analogie zur Röntgen- und Neutronenbeugung wird die Größe  $\sigma_j^2$  als Debye-Waller-ähnlicher Faktor bezeichnet. Damit soll zum Ausdruck gebracht werden, daß  $\sigma_j^2$  auch Beiträge, die aus der statischen Unordnung resultieren, enthält. Nach diesen Überlegungen bietet die exakte Messung der Energieabhängigkeit des Röntgenabsorptionskoeffizienten die Möglichkeit, lokale Umgebungen um das die Röntgenstrahlen absorbierende Element zu bestimmen. Methoden, die auf diesem Prinzip beruhen, werden unter dem Begriff Röntgenabsorptionsspektroskopie, auch XAFS-Spektroskopie (XAFS = X-ray Absorption Fine Structure), zusammengefaßt. Der Energiebereich nach der Absorptionskante wird in einen Kantennahen, mit XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) bezeichneten Bereich und einen kantenfernen von 300 bis 1000 eV unterteilt, für den sich der Name EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) eingebürgert hat. XANES-Untersuchungen liefern Informationen über die räumliche Anordnung von Rückstreuern. Die Theorie hierzu ist aber noch nicht vollständig entwickelt, so daß meist nur qualitative Vergleiche vorgenommen werden können. Dagegen ist die EXAFS-Theorie so weit entwickelt, daß zuverlässige Aussagen über die lokalen Strukturen möglich sind.

Um einen Zusammenhang zwischen den Größen, die die Nahordnung um das Absorberatom charakterisieren, und dem Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  herstellen zu können, muß zunächst die Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten auf die Untergrundabsorption  $\mu_0(E)$  bezogen und normiert werden. Danach ist diese Funktion  $\chi(E)$  in die

EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  (Abb. 10a) umzuformen, wobei  $k$  der Betrag des Wellenvektors des Photoelektrons ist. Die EXAFS-Funktion im  $k$ -Raum enthält zwar die gesamte Information, ist aber nicht anschaulich zu interpretieren. Durch Fourier-Transformation ergibt sich eine radiale Verteilungsfunktion  $F(r)$ , die durch Maxima die Verteilung der Rückstreuer anzeigt. Dargestellt wird fast ausschließlich der Betrag von  $F(r)$ , oft als Modulfunktion der Fourier-Transformierten der EXAFS-Funktion, aber auch als Strukturfunktion  $|F(r)|$  bezeichnet (Abb. 10b). Durch Einführung eines Wichtungsfaktors in die EXAFS-Funktion und die Wahl einer geeigneten Fensterfunktion für die Fourier-Transformation kann der Informationsgehalt optimiert werden. Die Information über das Element des Rückstreuers steckt in der Rückstreuamplitude und -phase. Die Rückstreuamplitude ist in der EXAFS-Funktion die Einhüllende. Die Fourier-Transformierte liefert jedoch keine Hinweise auf unterschiedliche Elemente. Hierzu müssen theoretisch berechnete Kurven mit den gemessenen Werten verglichen werden.

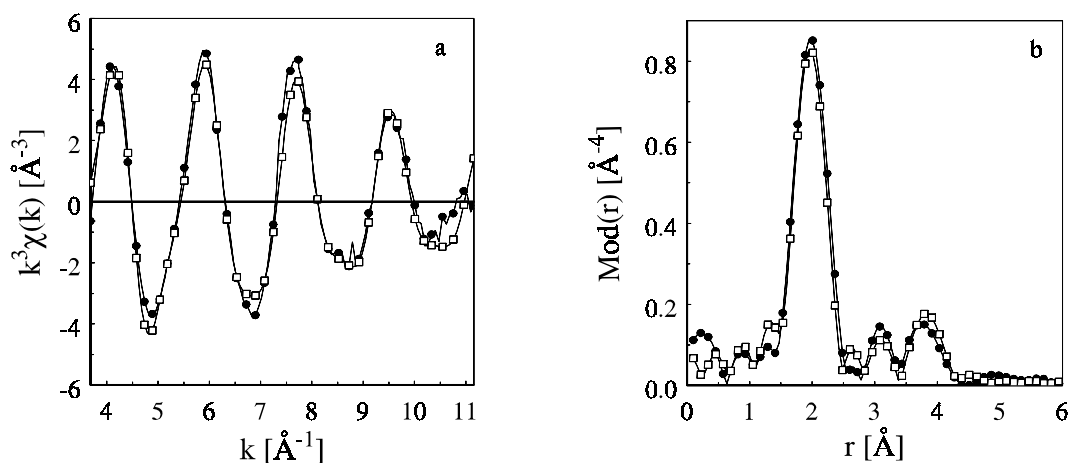


Abb. 10a: EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  und Abb. 10b: Strukturfunktion  $|F(r)|$  der Probe 2 (Kap. 3.4).

Die gemessene Funktion ist mit  $\bullet$ , die Berechnete mit  $\square$  gekennzeichnet.

## Meßprinzip und Meßtechnik

Die am häufigsten benutzte Methode beruht auf der direkten Messung des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$ . Um monochromatische Röntgenstrahlen zu erzeugen, wird aus einem kontinuierlichen Spektrum (Synchrotronstrahlung) mit einem Kristall-Doppelmonochromator, dessen zweiter Kristall schwach gegen den ersten gekippt ist, ein Strahl der Wellenlänge  $\lambda$  ausgeblendet. Der Absorptionskoeffizient ergibt sich durch Messung der Intensitäten der Röntgenstrahlen vor und nach der Probe. Die Energie der einfallenden Strahlung wird schrittweise durch Änderung des Anstellwinkels des Monochromators eingestellt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 11 (a) schematisch gezeigt.

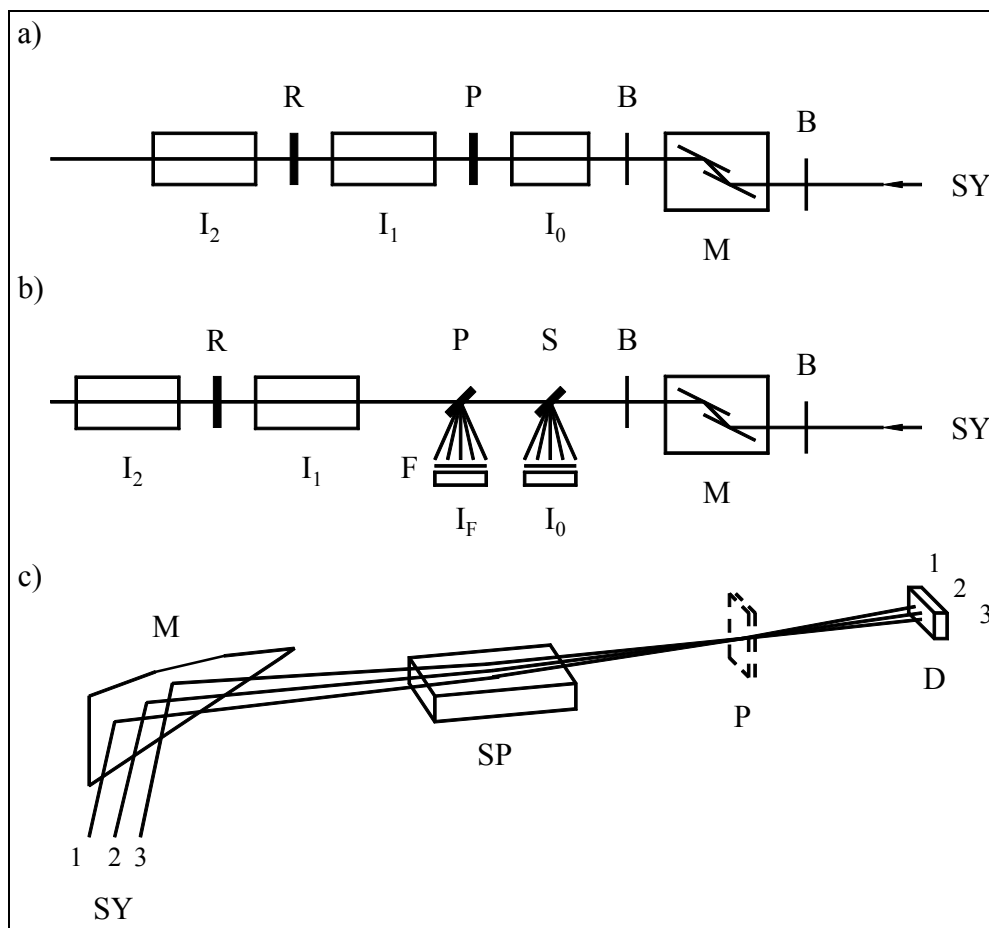


Abbildung 11: Experimenteller Aufbau für eine Transmissions-(a), Fluoreszenz- (b) und energiedispersive Messung (c). Der Versuchsaufbau ist in Abb.11 (a) und (b) von rechts nach links skizziert, in Abb.11 (c) von links nach rechts. SY = Synchrotronstrahlung; 1,2,3 = Strahlengänge; M = Monochromator;  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $I_2$  = Ionisationskammern;

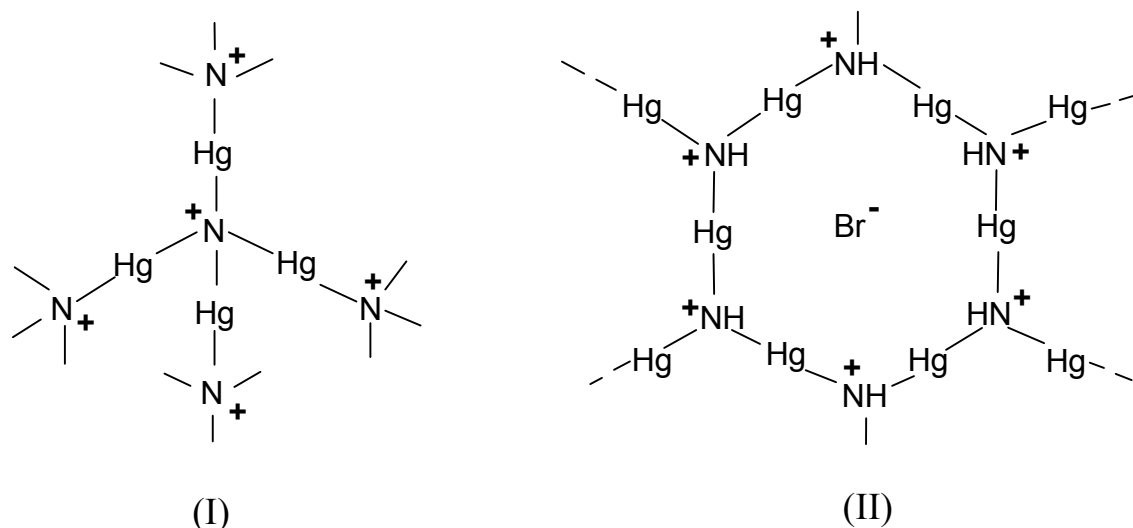


D = Detektor (Diodenarray); S = Streuprobe; P = Probe; R = Referenzprobe; B = Blende; F = Filter; SP = Spiegel.

Die zu messende Probe, die Referenzsubstanz, die in vielen Fällen zur Kalibrierung benutzt wird, und die Ionisationskammern zur Messung der Intensität sind in einer Linie angeordnet. Die Probe befindet sich zwischen der ersten und zweiten Ionisationskammer, die Referenzsubstanz zwischen der zweiten und dritten Kammer. Typische Meßzeiten für ein EXAFS-Spektrum liegen im Bereich von 20-60 Minuten.

### 3.2 Knallgold

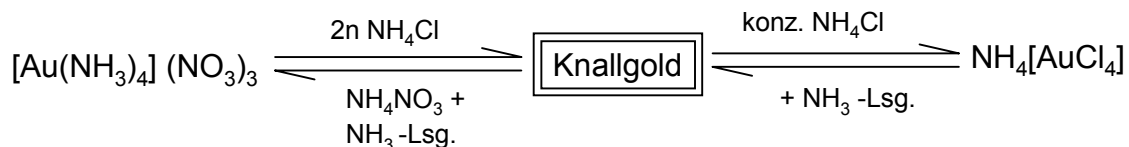
Als eine der ältesten bekannten Verbindungen von Gold überhaupt, wurde das explosive Knallgold schon eingehend studiert und man kann auf eine Fülle von Literatur zurückgreifen [1,16,17,18]. Dennoch ist es bis Heute noch nicht gelungen Knallgold als definiertes Produkt zu erhalten und die Struktur zu bestimmen. Nach bisherigem Wissen setzt es sich hauptsächlich aus polykondensierten Gold-Amido/-Imido-Ketten unterschiedlicher Länge zusammen, wie sie bereits bei einigen Quecksilberverbindungen nachgewiesen werden konnten. Der Aufbau ähnelt somit eher dem, der Millonschen Base  $\text{Hg}_2\text{NOH}$  (I) oder der Verbindung  $\text{Hg}_2\text{NHBr}_2$  (II) [19]:



In beiden Fällen bewirken die  $sp^3$ -hybridisierten Stickstoffatome die Ausbildung einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur bei linearer Anordnung der  $sp$ -hybridisierten Quecksilberatome.

#### 3.2.1 Darstellung und Eigenschaften von Knallgold

Allgemein wird die Umsetzung von Gold(III)chlorid oder Tetrachlorogoldsäure bzw. Gold(III)oxid mit konzentrierter Ammoniaklösung favorisiert. Das entsprechende Chlorid- oder Oxidknallgold fällt als gelbes bis ockerfarbenes Pulver unterschiedlicher Zusammensetzung aus. Es ist in den bisher bekannten organischen Lösungsmitteln unlöslich und löst sich in wäßrigen Lösungen nur unter Reaktion [1,17].



Dieses Reaktionsverhalten führt zu der Erkenntnis, daß das im Knallgold enthaltene Gold die Oxidationsstufe +III besitzt.

Weitere Aussagen über die röntgenamorphe Verbindung stützen sich auf die Ergebnisse der spektroskopischen (FIR, IR, UV) [17] und elementaranalytischen [18] Untersuchungen und deuten auf die Existenz von Amido- oder Imidobrücken hin.

### 3.2.2 Probenpräparation

Für die Herstellung von Knallgold wurden abgewogene Mengen Goldstaub in Königswasser aufgelöst, in der Hitze eingeeengt und mit konz. Salzsäure abgeraucht. Die anschließende Fällung durch Zugabe definierter Mengen konz. Ammoniaks ergab Niederschläge unterschiedlicher Zusammensetzung, die im Hochvakuum getrocknet und zusammen mit Polyethylen zu Tabletten gepreßt wurden.

Weiterhin sollte untersucht werden, ob ausgehend von Tetrachlorogoldsäure und Rhodium(III)chlorid, bei Zugabe von Ammoniak ein Produkt entsteht, welches Rhodium-Stickstoff-Gold-Brücken beinhaltet (Probe 4).

#### Probe 1:

12 mg Gold werden in Königswasser gelöst, eingeeengt und mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht, bis die Probe gerade noch flüssig ist. Anschließend versetzt man die Lösung mit 0.3 ml Ammoniak (25%). Es fällt ein zitronengelber Niederschlag aus, der mit ca. 2 ml Wasser gewaschen wird. Die überstehende Lösung wird nun abpipetiert oder abdekantiert und die Probe im Hochvakuum getrocknet. Nun „verdünnt“ man die Probe mit 35 mg Polyethylen, verreibt sie vorsichtig in einem Mörser und preßt eine Tablette (100 kbar).

**Probe 2:**

Wie **Probe 1**, jedoch Zugabe von 0.5 ml Ammoniak (25%). Es ergibt sich ein orangegelber Niederschlag. Die Tablette wird nach Zusatz von 50 mg Polyethylen geformt.

**Probe 3:**

Wie **Probe 1**, jedoch Zugabe von 1.0 ml Ammoniak (25%). Es ergibt sich ebenfalls ein orangegelber Niederschlag. Die Tablette wird nach Zusatz von 50 mg Polyethylen geformt.

**Probe 4:**

10 mg Gold und 11 mg  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  werden in Königswasser gelöst, eingeengt und mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht, bis die Probe gerade noch flüssig ist. Anschließend versetzt man die Lösung mit 2.0 ml Ammoniak (25%). Es fällt ein orangeroter Niederschlag aus, der mit ca. 2.0 ml Wasser gewaschen wird. Die überstehende Lösung wird abpipetiert oder abdekantiert und die Probe im Hochvakuum getrocknet. Nun „verdünnt“ man die Probe mit 50 mg Polyethylen, verreibt sie vorsichtig in einem Mörser und stellt eine Tablette her.

**3.3 Auswertung der IR-Spektren**

Für die Aufnahme von IR-Spektren wurde jeweils eine Spatelspitze des getrockneten Knallgolds (polyethylenfrei) vorsichtig mit Kaliumbromid verrieben, zu einer Tablette gepreßt und spektroskopiert [20].

**Probe 1:** starke Absorptionen:  $3141\text{ cm}^{-1}$  und  $3046\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{N-H})$   
 $1404\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{N-H})$ .

**Probe 2:** starke Absorptionen:  $3132\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{NH}_2)$ ,  $1384\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{N-H})$ ,

sehr schwache Absorptionen: und  $833\text{ cm}^{-1}$   $\rho(\text{N-H})$ .

**Probe 3:** starke Absorptionen:  $3133\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{NH}_2)$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{NH}_4^+)$ ,  
 $1384\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{N-H})$ ,

sehr schwache Absorptionen:  $1635\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{NH}_2)$ .

**Probe 4:** starke Absorptionen:  $3134\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{NH}_2)$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{NH}_4^+)$ ,  
 $1384\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{N-H})$  und  $334\text{ cm}^{-1}$   
 $\nu(\text{Rh-Cl})$ ,

sehr schwache Absorptionen:  $1104\text{ cm}^{-1}$  ( $\mu_2\text{-NH}_2$  ?),

$1637\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{NH}_2)$ ,  $833\text{ cm}^{-1}$  und  $825\text{ cm}^{-1}$   $\rho(\text{N-H})$ .

### 3.4 Auswertung der EXAFS-Spektren und Diskussion

**Probe 1:** In der näheren Umgebung des zentralen Goldatoms befinden sich vier Chloratome im Abstand von 221.6 pm, neben zwei Chloratomen im Abstand von 380.3 pm. Alle Indizien lassen auf die Bildung von  $\text{NH}_4\text{AuCl}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$  schließen.

**Probe 2:** Ausgehend vom zentralen Goldatom wurden mehrere Modelle verfeinert in denen die Elemente Gold, Chlor und Stickstoff bzw. Sauerstoff enthalten sein dürfen. Sie berücksichtigen die jeweiligen Abstände zum zentralen Goldatom, die Koordinationszahl und die Debye-Waller- Faktoren (DW).

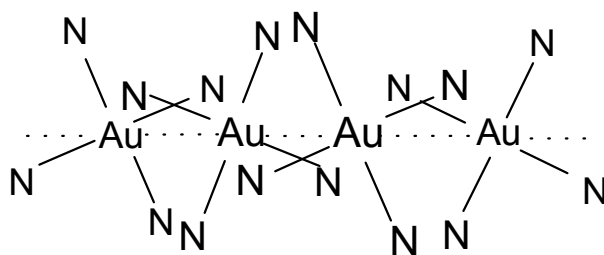
| Modell 1 |              |    |                 | Modell 2     |    |                 |
|----------|--------------|----|-----------------|--------------|----|-----------------|
| Atom     | Abstand [pm] | KZ | DW- Faktor [pm] | Abstand [pm] | KZ | DW- Faktor [pm] |
| N        | 202.0        | 4  | 7.07            | 202.0        | 4  | 7.07            |
| Au       | 347.3        | 4  | 11.18           | 345.5        | 1  | 7.42            |
| N        | 361.6        | 4  | 5.92            | 362.2        | 3  | 6.71            |

| Modell 3 |              |    |                 | Modell 4     |    |                 |
|----------|--------------|----|-----------------|--------------|----|-----------------|
| Atom     | Abstand [pm] | KZ | DW- Faktor [pm] | Abstand [pm] | KZ | DW- Faktor [pm] |
| N        | 202.2        | 4  | 7.07            | 202.1        | 4  | 7.07            |
| Au       | 350.3        | 4  | 13.22           | 348.4        | 1  | 8.66            |
| Cl       | 378.9        | 2  | 7.75            | 378.0        | 1  | 5.00            |

Von großer Bedeutung für die Strukturaufklärung ist, daß in keinem Modell in der ersten Koordinationssphäre Chloratome erscheinen. Statt dessen sind am zentralen Goldatom vier Stickstoffatome im Abstand von 202 pm gebunden.

In der zweiten Koordinationssphäre können sich nun vier oder nur ein Goldatom im Abstand von ca. 350 pm befinden. Unbeachtet dessen, jedoch unter der Annahme einer Au-N-Au-Brücke, läßt sich hieraus der Winkel  $\angle \text{Au-N-Au}$  errechnen zu ca.  $120^\circ$  (Für einen Winkel von  $109^\circ$ , entsprechend einem  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Stickstoffatom, müßte der Abstand "Au-Au" bei ca. 328 pm liegen).

Eine zweite mögliche Anordnung schließt die Au-N-Au-Brückenbildung aus. In diesem Fall geht man von ebenen  $\text{AuN}_4$ -Einheiten aus die übereinander in Schichten angeordnet sind. Der kurze Gold-Gold-Abstand bedingt, daß die Stickstoffatome nicht zur Deckung kommen dürfen.



Die EXAFS-Spektroskopie liefert keine Informationen über die weitere Koordinationssphäre der Stickstoffatome. Allein die Auswertung der IR-Spektren läßt auf die Bindung zu mindestens einem H-Atom schließen.

Setzt man anstelle der Stickstoffatome in der ersten Koordinationssphäre Sauerstoffatome ein, so erhält man Au-O-Abstände zwischen 199.1 pm und 199.4 pm mit dem DW-Faktor 8.06 pm. Somit scheint eine Unterscheidung zwischen Stickstoff und Sauerstoff mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie primär nicht möglich zu sein. Die Aussagekraft dieser Methode liegt jedoch zum Einen in der sehr genauen Bestimmung der interatomaren Abstände ( $\pm 1$  pm) und zum Anderen in der Modellverfeinerung, die sich im Debye-Waller-Faktor widerspiegelt (siehe Kap.7). Für kleine Atome (N, O, Cl) bewegt sich der DW-Faktor mit Werten um  $6 \pm 2$  pm im optimalen Bereich, was, bezogen auf die hier angeführten, verfeinerten Modelle für Stickstoff eher zutrifft als für Sauerstoff. Weitere Indizien, die für die Koordination von Stickstoff-

atomen um das Goldzentrum sprechen, folgen aus den Untersuchungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie (Kap.3.3).

**Probe 3:** Die Modelle gleichen im wesentlichen denen von Probe 2

| Modell 1 |              |    |                 | Modell 2     |    |                 |
|----------|--------------|----|-----------------|--------------|----|-----------------|
| Atom     | Abstand [pm] | KZ | DW- Faktor [pm] | Abstand [pm] | KZ | DW- Faktor [pm] |
| N        | 201.7        | 4  | 7.07            | 201.8        | 4  | 7.42            |
| Au       | 347.8        | 4  | 11.18           | 339.7        | 1  | 7.07            |
| N        | 361.9        | 4  | 5.92            | 356.8        | 3  | 13.22           |

| Modell 3 |              |    |                 | Modell 4     |    |                 |
|----------|--------------|----|-----------------|--------------|----|-----------------|
| Atom     | Abstand [pm] | KZ | DW- Faktor [pm] | Abstand [pm] | KZ | DW- Faktor [pm] |
| N        | 201.8        | 4  | 7.42            | 201.7        | 4  | 7.42            |
| Au       | 350.9        | 4  | 13.04           | 356.6        | 1  | 4.47            |
| Cl       | 378.8        | 2  | 7.42            | 380.6        | 2  | 5.00            |

**Probe 4:** Es wurden zwei Spektren aufgenommen, ein Gold- und ein Rhodiumspektrum.

Auch in diesem Fall entspricht die Umgebung des Goldatoms den vorangegangenen Modellen 3 bzw. 4 der Probe 2. Statt einer denkbaren "Au-N-Rh"- Brücke bildet das Goldatom für sich ein polymeres Molekül, während die Umgebung des Rhodiums, von der Rhodiumkante aus betrachtet, auf die Existenz eines  $\text{Rh}_2\text{Cl}_9^{3-}$ - Ions hindeutet. Hier soll nur das einzig sinnvolle Modell, ausgehend von einem zentralen *Rhodiumatom*, gezeigt werden:

3 Cl- Atome im Abstand 230.9 pm (DW- Faktor 3.16 pm)

3 Cl- Atome im Abstand 238.1 pm (DW- Faktor 7.07 pm)

1 Rh- Atom im Abstand 310.8 pm (DW- Faktor 7.42 pm)

4 Cl- Atome im Abstand 370.8 pm (DW- Faktor 6.32 pm).

## 4 Versuche zur Darstellung weiterer Gold-Stickstoff-Verbindungen

Die Motivation der in diesem Kapitel durchgeführten Reaktionen war ebenfalls die Bildung von Gold-Amido- und Gold-Nitrido-Verbindungen. Sie nahmen jedoch einen unerwarteten Verlauf und führten meist zu neuen Gold-Halogen-Verbindungen.

### 4.1 Umsetzungen



Das gemischtvalente  $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_2$  erhält man aus der Tetrachlorogoldsäure, durch versetzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und rasches Erhitzen auf  $250^\circ\text{C}$  als rote glasartige Substanz [21].

Die Reaktion mit  $\text{CaCN}_2$  erfolgt im wäßrigem Milieu im Verhältnis 1:1 und ergibt ein gelbes, amorphes Pulver, welches unlöslich und nicht explosiv ist. Es wird von der milchig-trüben  $\text{CaSO}_4$ -Lösung abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Die im IR- Spektrum auftretenden Absorptionsbanden konnten bisher nicht eindeutig zugeordnet werden.

Es treten Absorptionen bei folgenden Frequenzen auf (in  $\text{cm}^{-1}$ ):

| $\nu_{\text{as}}(\text{CCN}) ?$ |      | ?    | $\nu_{\text{s}}(\text{CCN})?$ |     | $\nu(\text{Au-C})$ | $\nu(\text{Au-N})$ |
|---------------------------------|------|------|-------------------------------|-----|--------------------|--------------------|
| 1173                            | 1068 | 1008 | 889                           | 851 | 582                | 453                |

Des weiteren fehlen Absorptionsbanden in den, für  $\text{C=N-}$  / $\text{C}\equiv\text{N-}$  Schwingungen typischen Bereichen und es sprechen alle Anzeichen für eine Reaktion der  $\text{CN}_2^{2-}$ - Einheit mit dem  $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_2$ .



Die Umsetzung erfolgte in abs. THF als Lösungsmittel bei  $-10^\circ\text{C}$  und führte zu einem roten, hygroskopischen Pulver, mit den hier angegebenen IR- Absorptionsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) [20]:



| $\nu(\text{N-H})$ | $\nu(\text{C-H})$ | $\nu(\text{C-H})$ | $\delta(\text{N-H})$ | $\delta(\text{C-H})$ | $\delta(\text{N-H})$ | $\mu_2\text{-NH}_2$<br>oder $\nu(\text{C-H})$ |
|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| 3448              | 2942              | 2858              | 1637                 | 1447                 | 1371                 | 1112  |

Bemerkenswert ist das Fehlen sowohl der Au-Cl- wie auch einer Au-N- Schwingung im Frequenzbereich  $<500\text{ cm}^{-1}$ . Statt dessen ist die Bildung von  $\mu_2$ - verbrückten  $[-\text{Au-NH}_2\text{-Au}]_\infty$ -Baugruppen denkbar, wobei in diesem Milieu das Gold sowohl dreiwertig, wie auch einwertig vorliegen kann.

Die Komplexierung von  $\text{Na}^+$ -Ionen durch THF bietet eine mögliche Erklärung für das Auftreten von C-H- Schwingungen, wie auch die Auswertung der  $^1\text{H-}/^{13}\text{C-}$  NMR- Spektren bestätigt.

#### Signale im $^1\text{H-}$ NMR-Spektrum:

1.5490 ppm, 3.3427 ppm und 7.1975 ppm  
(vgl. THF [22]: 1.85 ppm und 3.75 ppm).

#### Signale im $^{13}\text{C-}$ NMR-Spektrum:

26.8817 ppm, 70.9920 ppm  
und ein Triplett bei 76.8847 ppm, 77.39936 ppm, 77.9026 ppm.  
(vgl. THF [22]: 26.5 ppm und 68.4 ppm).

Die bisherige Untersuchung der Verbindung führt zu dem Schluß:

Die o.g. Umsetzung von  $\text{AuCl}_3$  mit  $\text{NaNH}_2$  zu einem roten, unbeständigen, THF- löslichen Pulver erfolgt unter  $\text{NaCl-}$  Abspaltung und Komplexierung mit THF. Für eine basische Etherspaltung des Tetrahydrofurans mit  $\text{NH}_2^-$  finden sich keine Hinweise. Statt dessen treten im IR-Spektrum Absorptionen auf, die auf die Existenz verbrückender Amido- oder Imido-Einheiten hindeuten. Die im  $^1\text{H-}/^{13}\text{C-}$  NMR-Spektrum auftretenden Signale konnten nur teilweise zugeordnet werden.

Nicht geklärt werden konnte die Frage nach der Oxidationsstufe, in der das Gold vorliegt.



Wie in dem zuvor beschriebenen Beispiel wurde auch diese Reaktion in abs. THF bei  $-10^\circ\text{C}$  durchgeführt und führte zu einem rot-schwarzen, unbeständigen Pulver, welches sich nicht in THF löst.

Eine denkbare Zuordnung der im IR-Spektrum auftretenden Schwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) ist hier angegeben [20]:

| $\nu(\text{N-H}) / \nu(\text{O-H})$ | $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2) / \delta(\text{O-H})$ | $\delta(\text{NH}_4^+)$ | $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ | $\rho(\text{N-H})$ | $\rho(\text{NH}_2)$ |
|-------------------------------------|--|-------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|
| 3450                                | 1654   | 1451                    | 1270                             | 864                | 687                 |

Fraglich ist jedoch die Anwesenheit von THF in Folge einer Komplexierung oder Einlagerung, da hierfür typische Absorptionen (bei  $912 \text{ cm}^{-1}$  und  $1070 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht auftreten.

## 4.2 Die Bildung von $\text{AuI}\cdot\text{NH}_3$

### 4.2.1 Untersuchung von Festkörper-Gas-Reaktionen

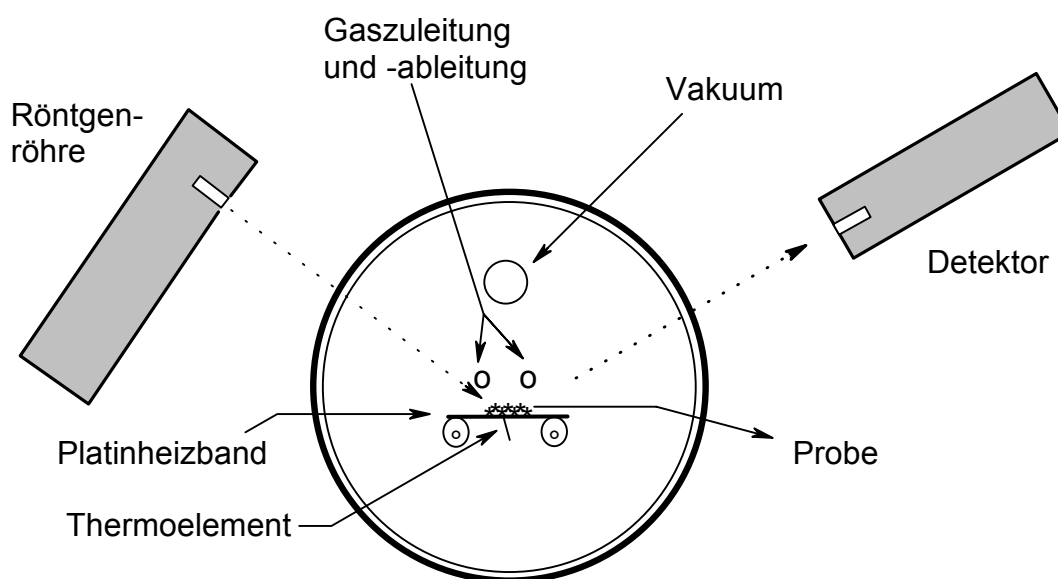
Hintergrund der hier durchgeführten Ammonolyse war die zeit- und temperaturlöste Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Gold(I)iodid mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie.

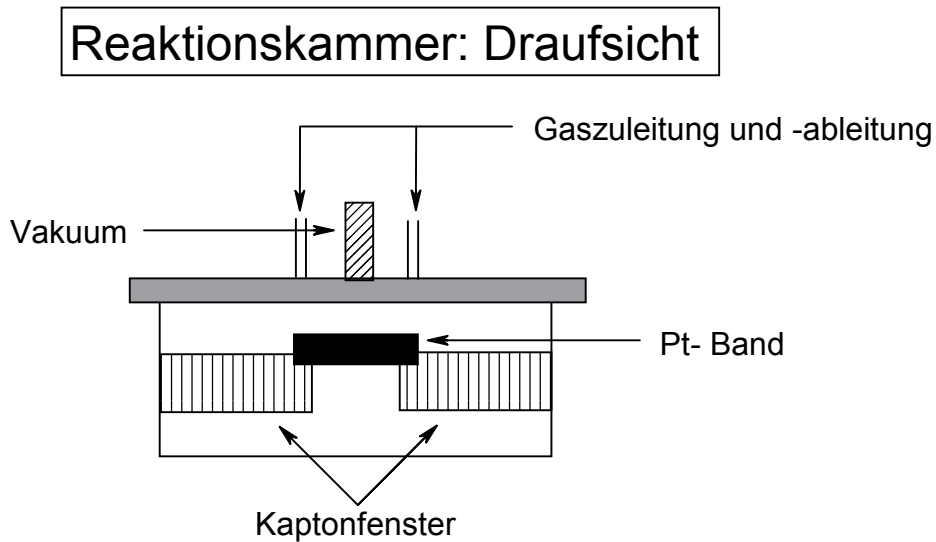
Die Methode soll unter anderem Informationen darüber liefern, ob und bei welchen Reaktionsparametern eine Reaktion eintritt und ob weitere Zwischenprodukte oder Phasenumwandlungen erkennbar sind.

Trifft dies zu, so ermöglicht eine Indizierung die Bestimmung der Gitterkonstanten der neuen Verbindung bzw. der neuen Phase. Darüber hinaus erhält man auf diese Weise die Parameter für eine quantitative Reproduktion, sowie für weitere Analysemethoden – genannt seien in diesem Zusammenhang die Thermogravimetrie und die Differential-Thermoanalyse.

### 4.2.2 Meßanordnung und Reaktionskammer

#### Frontansicht der Reaktionskammer





### Durchführung und Auswertung des Ammonolysespektrums

Etwa 150 mg Gold(I)iodid- Pulver werden in die Mitte des Platinheizbands aufgebracht, die Reaktionskammer verschlossen und ca. 15 min. lang mit  $N_2$ - Gas gespült bevor man auf Ammoniakgas umschaltet und, parallel dazu, das Temperaturprogramm und die Messung startet.

Das Spektrum der Abbildung 12 zeigt den Verlauf der Ammonolyse von Gold(I)iodid:

Bezeichnung der Achsen:

x- Achse  $\longrightarrow$  Beugungswinkel  $2\Theta$ .

y- Achse  $\longrightarrow$  Reflexintensität als „counts per second“.

z- Achse  $\longrightarrow$  Temperatur-/Zeit-Verlauf ( $+10^\circ\text{C}/\text{scan}$  und  $500 \text{ sec}/\text{scan}$ ).

Zu sehen ist die beginnende Aduktbildung ab  $50^\circ\text{C}$  bzw. nach 1500 sec im Ammoniakgasstrom. Bei Temperaturen  $>110^\circ\text{C}$  zersetzt sich das  $\text{AuI} \cdot \text{NH}_3$  langsam zu elementarem Gold.

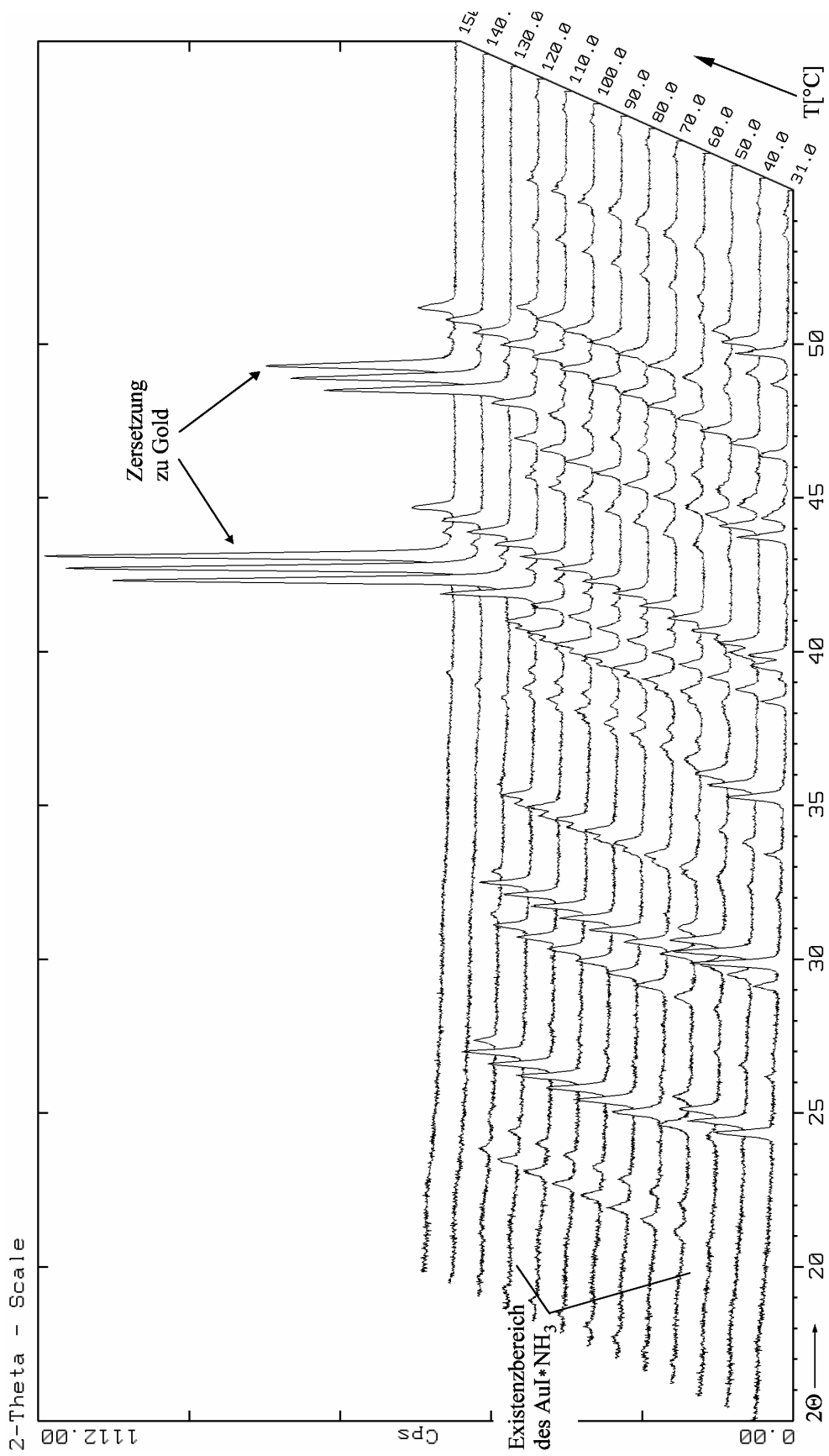


Abbildung 12

Zur Bestimmung der genauen Gitterkonstanten der Verbindung wurde eine zweite Aufnahme mit einem Szintillationszähler als Detektor durchgeführt. Dies ermöglichte die exakte Bestimmung der Reflexlagen und –intensitäten und somit die Indizierung.

Gemessen wurde bei einer Temperatur von 50°C im Winkelbereich  $2\Theta$  zwischen  $10^\circ$  und  $110^\circ$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) und einer Auflösung von  $10 \text{ sec}/0.010^\circ$  in  $\text{NH}_3$ - Atmosphäre. Die Gesamtmeßdauer betrug ca. 28h.

Als Standard dienten die Reflexe des Platinbands, die um  $0.02^\circ$  gegenüber den, mit dem Programm POWDER CELL berechneten zu höheren  $2\Theta$ -Werten verschoben waren. Dies wurde bei der Aufstellung der Tabelle für alle Reflexe mit berücksichtigt. Die Werte für  $2\Theta_{\text{OBS}}$  sind bereits korrigiert.

Tabelle 5: Indizierung der Beugungsaufnahme für  $\text{AuI} \cdot \text{NH}_3$

| H K L  | $D_{\text{OBS}}$ | $D_{\text{CAL}}$ | $D_{\text{OBS}} - D_{\text{CAL}}$ | $Q_{\text{OBS}}$ | $Q_{\text{CAL}}$ | $2\Theta_{\text{OBS}}$ | $2\Theta_{\text{CAL}}$ | $\Delta 2\Theta$ |
|--------|------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|
| 0 1 0  | 4.54627          | 4.55057          | -0.00430                          | 0.04838          | 0.04829          | 19.534                 | 19.515                 | 0.019            |
| 1 0 -2 | 4.34381          | 4.35117          | -0.00735                          | 0.05300          | 0.05282          | 20.454                 | 20.419                 | 0.035            |
| 1 1 -1 | 3.86328          | 3.86961          | -0.00633                          | 0.06700          | 0.06678          | 23.031                 | 22.993                 | 0.038            |
| 2 1 0  | 3.28414          | 3.28066          | 0.00349                           | 0.09272          | 0.09291          | 27.164                 | 27.193                 | -0.029           |
| 0 1 2  | 3.12736          | 3.12693          | 0.00042                           | 0.10225          | 0.10227          | 28.554                 | 28.558                 | -0.004           |
| 0 0 3  | 2.87573          | 2.86935          | 0.00638                           | 0.12092          | 0.12146          | 31.113                 | 31.184                 | -0.071           |
| 2 0 2  | 2.85187          | 2.84853          | 0.00334                           | 0.12295          | 0.12324          | 31.380                 | 31.418                 | -0.038           |
| 1 0 3  | 2.57024          | 2.57263          | -0.00239                          | 0.15137          | 0.15109          | 34.923                 | 34.889                 | 0.034            |
| 4 0 -1 | 2.44507          | 2.44451          | 0.00056                           | 0.16727          | 0.16735          | 36.773                 | 36.782                 | -0.009           |
| 0 1 3  | 2.42452          | 2.42713          | -0.00261                          | 0.17012          | 0.16975          | 37.096                 | 37.055                 | 0.041            |
| 3 1 -3 | 2.16058          | 2.15808          | 0.00250                           | 0.21422          | 0.21472          | 41.827                 | 41.878                 | -0.051           |
| 4 0 -3 | 2.10195          | 2.10335          | -0.00140                          | 0.22634          | 0.22604          | 43.051                 | 43.021                 | 0.030            |
| 1 2 2  | 1.92280          | 1.92229          | 0.00051                           | 0.27048          | 0.27062          | 47.294                 | 47.307                 | -0.013           |
| 1 0 -5 | 1.77404          | 1.77402          | 0.00001                           | 0.31774          | 0.31775          | 51.537                 | 51.537                 | 0.000            |
| 5 1 -2 | 1.76905          | 1.76896          | 0.00009                           | 0.31954          | 0.31957          | 51.693                 | 51.696                 | -0.003           |
| 4 0 3  | 1.63535          | 1.63548          | -0.00013                          | 0.37392          | 0.37386          | 56.277                 | 56.272                 | 0.005            |

Mit Hilfe des Programms DICVOL und der Vorgabe einer monoklinen Raumgruppe gelang die Zuordnung aller Reflexe und die Bestimmung der Gitterkonstanten mit den Standardabweichungen  $\sigma$  zu:

|                   |        |        |        |          |
|-------------------|--------|--------|--------|----------|
| Gitterkonstanten: | a [pm] | b [pm] | c [pm] | $\beta$  |
|                   | 978.10 | 455.06 | 889.27 | 104.537° |
| $\sigma$ - Werte: | 1.75   | 0.44   | 0.57   | 0.110°   |

Daraus ergibt sich das Volumen der Elementarzelle zu  $383.14 \cdot 10^{-6} \text{ pm}^3$ .

#### 4.2.3 *Thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Untersuchung*

Die Untersuchung erbrachte bei einer Einwaage von 52.3 mg Gold(I)iodid bereits nach zehnminütiger Gasammonolyse und bei Raumtemperatur in einer exothermen Reaktion eine Gewichtszunahme von 2.7 mg (im Rahmen der Messungenauigkeit), gemessen gegen einen leeren Referenztiegel.

Bei dem anschließend gestarteten Temperaturprogramm (Heizrate  $+2^\circ\text{C}/\text{min}$  bis  $110^\circ\text{C}$ ) wurden keine weiteren Änderungen registriert.

So ergibt sich in unserem Falle aus

$n = m/M$  und  $M(\text{AuI}) = 324 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g/mol}$ :

$$n(\text{AuI}) = \frac{52.3 \text{ mg}}{324 \text{ mg/mmol}} = 0.161 \text{ mmol} \quad \text{und} \quad n(\text{NH}_3) = \frac{2.7 \text{ mg}}{17 \text{ mg/mmol}} = 0.158 \text{ mmol}$$

Dies führt zu dem Schluß, daß bei der Gasammonolyse zwischen ca.  $25^\circ\text{C}$  und  $110^\circ\text{C}$  1 Mol AuI zu  $\text{AuI} \cdot 1 \text{ NH}_3$  reagiert.

#### 4.2.4 *Auswertung des IR- Spektrums*

Durch Variation der Parameter bei der Ammonolyse in der Diffraktometerkammer (Messung bis  $100^\circ\text{C}$ , Abkühlen auf Raumtemperatur) gelang es, im Anschluß daran, die weiße, licht- und luftempfindliche Verbindung einer IR- Analyse zu unterziehen.

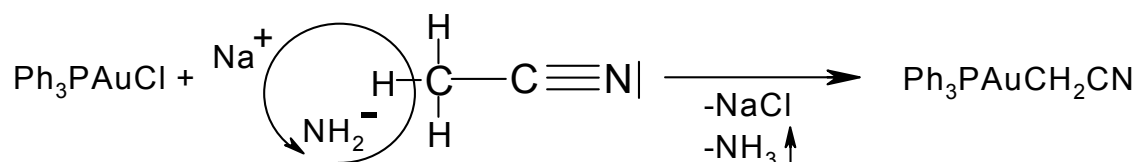
Die Zuordnung der Absorptionsbanden bestätigt die Bildung von  $\text{AuI} \cdot \text{NH}_3$  [20]:

$3267 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ ,  $3163 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ ,  $1607 \text{ cm}^{-1}$   $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ ,  $1264 \text{ cm}^{-1}$   $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ ,  $787 \text{ cm}^{-1}$   $\rho(\text{N-H})$ .

### 4.3 Die Verbindung $\text{Ph}_3\text{PAuCH}_2\text{CN}$

#### 4.3.1 Synthese und Eigenschaften von $\text{Ph}_3\text{PAuCH}_2\text{CN}$

$\text{Ph}_3\text{PAuCH}_2\text{CN}$  entsteht bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  mit  $\text{NaNH}_2$  in Acetonitril als zähe, gelbe Masse gemäß der Reaktion:



Der Verlauf der Reaktion in dieser Form wird maßgeblich durch zwei Faktoren bedingt, nämlich:

- (a) der C-H- Acidität von Acetonitril, der in diesem Fall die Bildung von Ammoniak folgt.
- (b) die Ausbildung einer Gold-Kohlenstoff-Bindung, welche gegenüber einer denkbaren Gold-Stickstoff-Bindung die thermodynamisch stabilere Variante darstellt.

#### 4.3.2 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung

Der röntgenamorphen Verbindung konnten im IR-Spektrum neben den für  $\text{Ph}_3\text{P}$  üblichen Absorptionsbanden, die Schwingungen bei  $535\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{Au-C})$ ,  $846\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})$ ,  $1548\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=N})$  und  $2159\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  zugeordnet werden.

Im FD-Massenspektrum tritt neben den Massenpeaks für  $\text{Ph}_3\text{P}$  ( $m/z = 262/100\%$ ) und  $\text{Ph}_3\text{P=O}$  ( $m/z = 278.0/10\%$ ) der Molekülpeak für  $\text{Ph}_3\text{PAuCH}_2\text{CN}$  ( $m/z = 499.0$ ) mit einer Intensität von 37.8% auf.

#### 4.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Während die Auswertung des Massenspektrums die Existenz des Fragments  $\text{Ph}_3\text{PAuCH}_2\text{CN}$  beweist, deutet das Infrarotspektrum auch auf die Bildung einer polymer aufgebauten Verbindung hin. Dafür spricht die als  $\nu(\text{C=N})$  zugeordnete Schwingung bei  $1548\text{ cm}^{-1}$ . Ein weiterer Hinweis hierfür ist die bei der Reaktion anfallende honigartige Masse, die sich zwar in Acetonitril wieder auflöst, jedoch nicht auskristallisiert.



#### 4.4 Die Verbindung $[\text{Ba}(\text{SUC})_5(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{AuBr}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(SUC = Succinimid)

##### 4.4.1 *Synthese und Eigenschaften von* $[\text{Ba}(\text{SUC})_5(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{AuBr}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Man löst Gold(III)bromid, N-Bromsuccinimid (NBS) und Bariumbromid im Verhältnis (1:1:1) in THF unter Rühren bei Raumtemperatur auf und stellt den Ansatz zur Kristallisation bei 4°C in den Kühlschrank. Gegebenenfalls muß eingeeengt werden. Am Gefäßboden bilden sich nach ca. 48h dunkelrote Kristalle.

##### 4.4.2 *Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung*

Das IR-Spektrum entspricht im wesentlichen dem des NBS [23]. Daneben treten bei  $3447\text{ cm}^{-1}$  und bei  $409\text{ cm}^{-1}$  die O-H-Schwingungen auf.

##### 4.4.3 *Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse*

Die unproblematische Handhabung der luftstabilen Verbindung ermöglichte die Untersuchung eines Einkristalls der Größe  $0.15 \times 0.05 \times 0.05\text{ mm}^3$  auf dem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer [2] bei  $-65^\circ\text{C}$ . Zuvor wurde der rote Kristall auf einen Glasfaden aufgeklebt.

Die Bestimmung des Kristallsystems und der Gitterkonstanten beruhte auf der Messung von 25 zentrierten Reflexen. Anschließend erfolgte die Datensammlung unter Berücksichtigung der für den triklinen Fall erforderlichen halben Ewaldkugel. Es wurde eine Intensitätsabnahme von 8.5% registriert und bei der Datenreduktion korrigiert. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit dem Programm SHELXS-97 und die darauffolgende Strukturverfeinerung mit SHELXL-97 ergab nach der anisotropen Verfeinerung einen R-Wert von 7.44%.

**Tab.6:** Kristallographische Daten der Verbindung  
 $[\text{Ba}(\text{SUC})_5(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{AuBr}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| Summenformel                        | $\text{Au}_2\text{Ba}_1\text{Br}_8\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_{14}$   |
| Molmasse                            | 1737.9 g·Mol <sup>-1</sup>   |
| Kristallsystem                      | triklin  |
| Raumgruppe                          | $P \bar{1}$ (no.2)   |
| Formeleinheiten                     | Z=2  |
| Gitterkonstanten                    | a=1168.46(13) pm<br>b=1180.24(13) pm<br>c=1602.9(2) pm<br>$\alpha=85.127(13)^\circ$ , $\beta=81.903(12)^\circ$<br>$\gamma=74.3(5)^\circ$ |
| Zellvolumen                         | 2104.7(4)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>  |
| Dichte                              | $\rho_x = 2.730 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  |
| Strahlung                           | MoK <sub>α</sub> (λ= 71.073 pm)  |
| Meßtemperatur                       | 208K   |
| Linearer Absorptionskoeffizient     | 15.532 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                              | 1572   |
| Kristallgröße                       | 0.15x0.05x0.05 mm <sup>3</sup>   |
| Meßmethode                          | ω-Scans  |
| Meßbereich                          | $\theta = 3.06\text{-}27.003^\circ$  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe       | 10111  |
| symmetrieunabhängige Reflexe        | 9124   |
| Reflexe mit $F_o > 4 \sigma (F_o)$  | 3984   |
| verfeinerte Parameter               | 451  |
| Absorptionskorrektur                | Psi-scan   |
| Max./min. Transmission              | 0.98022/0.54666  |
| interner R-Wert (R <sub>int</sub> ) | 0.0794   |
| Gütefaktor R/wR2                    | R = 0.0744 / wR2 = 0.1039  |
| benutzte Programme                  | SHELXS-97 [5],<br>SHELXL-97 [6]  |

#### 4.4.4 *Diskussion der Struktur von $[Ba(SUC)_5(H_2O)_3]_2[AuBr_4]_4 \cdot 2H_2O$*

Die Kristallstruktur bestätigt das Ergebnis der vorausgegangenen IR-Untersuchung. Bei der Verbindung handelt es sich um ein Tetrabromoaurat(III), mit isoliert in der Elementarzelle liegenden  $[AuBr_4]^-$  Einheiten und komplex koordinierten Bariumionen, welche das Zentrum eines dreifach überdachten trigonalen Prismas besetzen. An der neunfachen Koordination des Bariumions beteiligen sich sechs Sauerstoffatome von Succinimidmolekülen und drei Moleküle Kristallwasser.

Von den Succinimidmolekülen bilden zwei eine Brücke zwischen zwei Bariumionen, so daß ein Dimeres  $[Ba(SUC)_5(H_2O)_3]_2^{4+}$  vorliegt. Ein nicht koordinierendes Molekül Wasser befindet sich innerhalb dieser Einheit. Die Barium-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich zwischen 269 pm und 290 pm, die Gold-Brom-Abstände im Bereich von 239 pm und 241 pm (Abbildung 13).

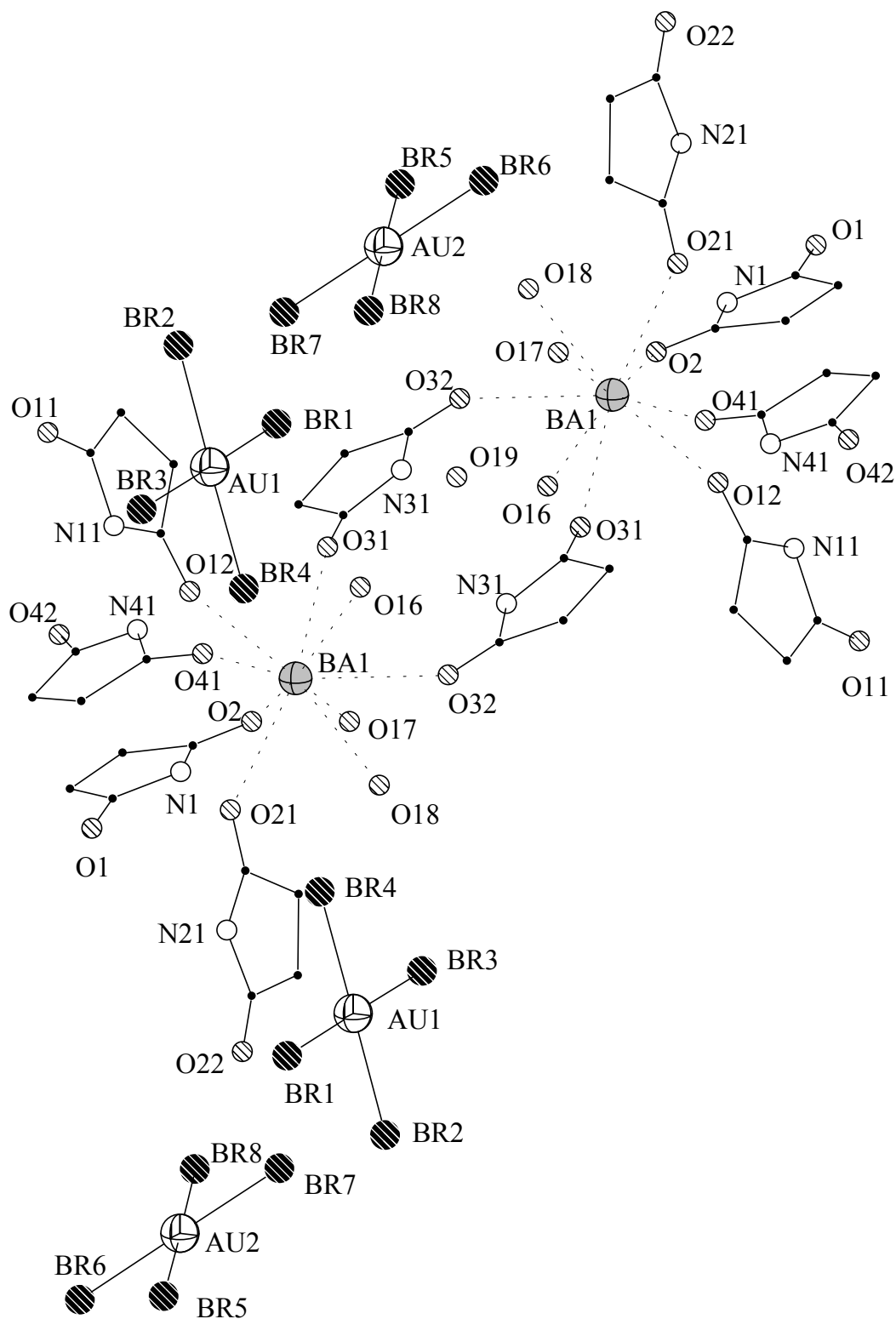


Abbildung 13: Molekülansicht der Verbindung  
 $[\text{Ba}(\text{SUC})_5(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{AuBr}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

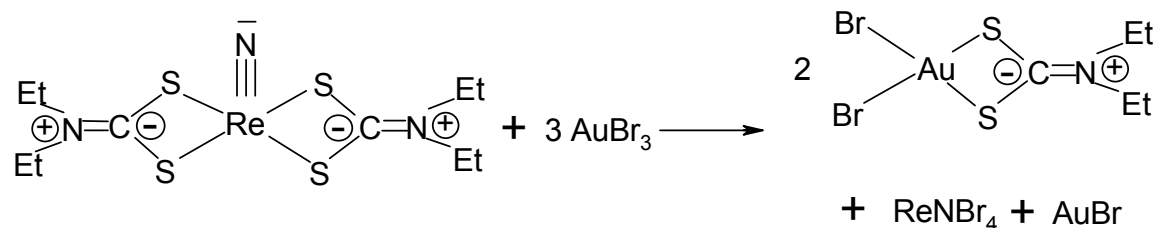
## 4.5 Die Verbindung AuBr<sub>2</sub>dtc

Die ersten Umsetzungen von Goldhalogeniden mit Dialkyldithiocarbamaten wurden bereits in den sechziger Jahren durchgeführt. Eine umfassende Studie über die Eigenschaften der Produkte und der Vergleich der IR-Spektren folgte unmittelbar [24]. Es gelang auch die Strukturen einzelner bis-Dialkyldithiocarbamatogold(III)-Komplexe zu bestimmen, jedoch nicht die, der Verbindungen AuX<sub>2</sub>dtc (X = Cl, Br). Unbekannt sind bisher auch Au(III)dtc-Komplexe mit Iod oder Fluor.

Überraschender Weise erhielten wir, bei Versuchen eine Re-N-Au-Brücke zu synthetisieren, durch Ligandensubstitution das AuBr<sub>2</sub>dtc, während im zweiten Fall ausgehend von Gold(I)iodid, neben der Ligandensubstitution, Oxidation zu AuI<sub>2</sub>dtc führte. Beide Verbindungen wurden eingehend untersucht und ihre Struktur ermittelt.

### 4.5.1 Synthese und Eigenschaften von AuBr<sub>2</sub>dtc

Die Umsetzung von Gold(III)bromid und Rhenium(V)nitrido-diethyldithiocarbamat (3:1) in THF/Dichlormethan führt durch Ligandenaustausch zu einem Produktgemisch, gemäß der Reaktion:



Nach der Kristallisation bei 4°C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mehrfach mit Aceton gewaschen. Es verbleiben orange Kristallnadeln der Verbindung AuBr<sub>2</sub>dtc.

#### 4.5.2 *Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung*

Im IR-Spektrum erscheinen zwei Hauptbanden bei  $1573\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{N})$  und  $906\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{S}-\text{C}-\text{S})$ , neben den schwachen Gold-Schwefel-Schwingungsbanden bei  $358\text{ cm}^{-1}$  und  $315\text{ cm}^{-1}$  und weiteren Peaks bei  $2984\text{ cm}^{-1}$  und  $2928\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}-\text{H})$ ,  $1438\text{ cm}^{-1}$ ,  $1277\text{ cm}^{-1}$  und  $1194\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{C}-\text{H})$ .

Dem FD-Massenspektrum entnimmt man bei  $m/z = 504.8$  bzw.  $505.1$  den  $M^+$ -Peak des  $\text{AuBr}_2\text{dtc}$  mit einer Intensität von 100%. Daneben sind keine weiteren Massepeaks vorhanden.

#### 4.5.3 *Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse*

Zur Kristallstrukturanalyse wurde aus dem in Kap. 4.5.1 erhaltenen Ansatz ein Kristall der Größe  $0.3 \times 0.05 \times 0.05\text{ mm}^3$  mit Voltaleff<sup>®</sup>-Vakuummfett auf einem Glasfaden befestigt und auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer [2] gemessen. Anhand von 25 Reflexen wurde die Elementarzelle bestimmt, auf deren Basis eine Intensitätsdatensammlung durchgeführt wurde. Bei der Datenreduktion wurde die, während der Messung auftretende Intensitätsabnahme von 5.3%, korrigiert.

Die systematischen Auslöschungen und die Laue-Symmetrie  $2/m$  führten auf die mögliche Raumgruppen  $P2_1$  (no.4) und  $P2_1/n$  (no.14:2), von denen sich die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe bei der Strukturlösung mit dem Programm SHELXS-97 bestätigte. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97. Nach der Absorptionskorrektur und der abschließenden anisotropen Verfeinerung lag der R-Wert bei 4.78%.

**Tab.7:** Kristallographische Daten der Verbindung AuBr<sub>2</sub>dtc

|  |  |
|--|--|
| Summenformel                                       | Au <sub>1</sub> Br <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>1</sub> S <sub>2</sub> |
| Masse  | 505.45 g·Mol <sup>-1</sup>   |
| Kristallsystem                                     | monoklin   |
| Raumgruppe   | P2 <sub>1</sub> (no.4)   |
| Formeleinheiten                                    | Z=4  |
| Gitterkonstanten                                   | a=1256.5(4) pm<br>b=1441.3(3) pm<br>c=733.90(18) pm<br>β=122.905(18)°                        |
| Zellvolumen  | 1115.9(5)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>  |
| Dichte   | ρ <sub>x</sub> = 3.006 g·cm <sup>-3</sup>  |
| Strahlung  | MoK <sub>α</sub> (λ= 71.073 pm)  |
| Meßtemperatur                                      | 208K   |
| Linearer Absorptionskoeffizient                    | 20.664 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)   | 912.0  |
| Kristallgröße                                      | 0.3x0.05x0.05 mm <sup>3</sup>  |
| Meßmethode   | ω-Scans  |
| Meßbereich   | θ = 3.12-26.97°  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                      | 7472   |
| symmetrieunabhängige Reflexe                       | 4857   |
| Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> ) | 3272   |
| verfeinerte Parameter                              | 199  |
| Absorptionskorrektur                               | Psi-scan   |
| Max./min. Transmission                             | 0.9789/0.5442  |
| interner R-Wert (R <sub>int</sub> )                | 0.0717   |
| Gütefaktor R/wR2                                   | R = 0.0478/ wR2 = 0.0861   |
| benutzte Programme                                 | SHELXS-97 [5],<br>SHELXL-97 [6]  |

#### 4.5.4 Diskussion der Struktur von $\text{AuBr}_2\text{dtc}$

Abbildung 14 zeigt die asymmetrische Einheit der Verbindung mit einer markanten Anordnung der dtc- Moleküle.

In einem Fall weisen die beiden am Stickstoffatom gebundenen Ethylgruppen in die gleiche Richtung, im anderen Fall sind sie gegenständig zueinander angeordnet. Ähnlichkeiten treten nur bezüglich der Au-Br-Bindungen (244 pm) und der Au-S-Bindungen (230 pm) auf.

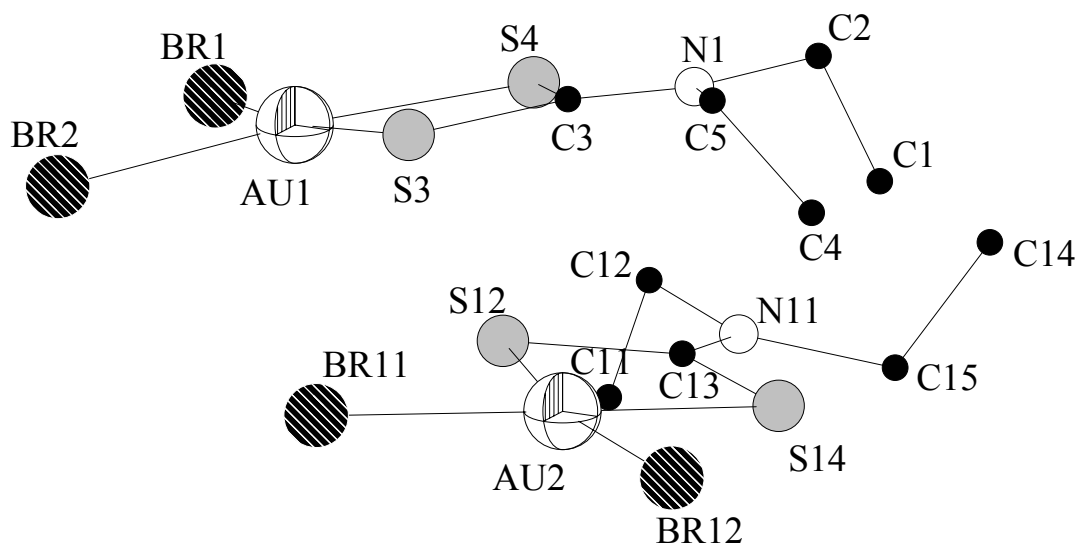


Abbildung 14: Ansicht der asymmetrischen Einheit von  $\text{AuBr}_2\text{dtc}$

Welche Folgen sich daraus ergeben zeigt eine Auswahl an Bindungslängen

| Bindungen | [pm]  | Bindungen | [pm]  |
|-----------|-------|-----------|-------|
| C3...N1   | 131.1 | C13...N11 | 126.3 |
| N1...C2   | 143.2 | N11...C12 | 150.0 |
| C2...C1   | 151.5 | C12...C11 | 150.1 |
| N1...C5   | 141.2 | N11...C15 | 151.3 |
| C5...C4   | 146.6 | C15...C14 | 150.3 |



und Bindungswinkeln

|           |        |           |        |           |        |
|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| C1C2N1    | 115.5° | C2N1C5    | 118.1° | N1C5C4    | 116.1° |
| C11C12N11 | 112.3° | C12N11C15 | 118.1° | N11C15C14 | 111.4° |

Die Bindungsverkürzung von 5 pm für C13-N11 gegenüber C3-N1 für das Molekül mit den gegenüberliegend angeordneten Ethylgruppen, sowie die Bindungslänge für C5-C4 rechtfertigen die Annahme eines erhöhten Doppelbindungsanteils. Daraus resultiert eine unterschiedliche Ladungsdelokalisierung in den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit.

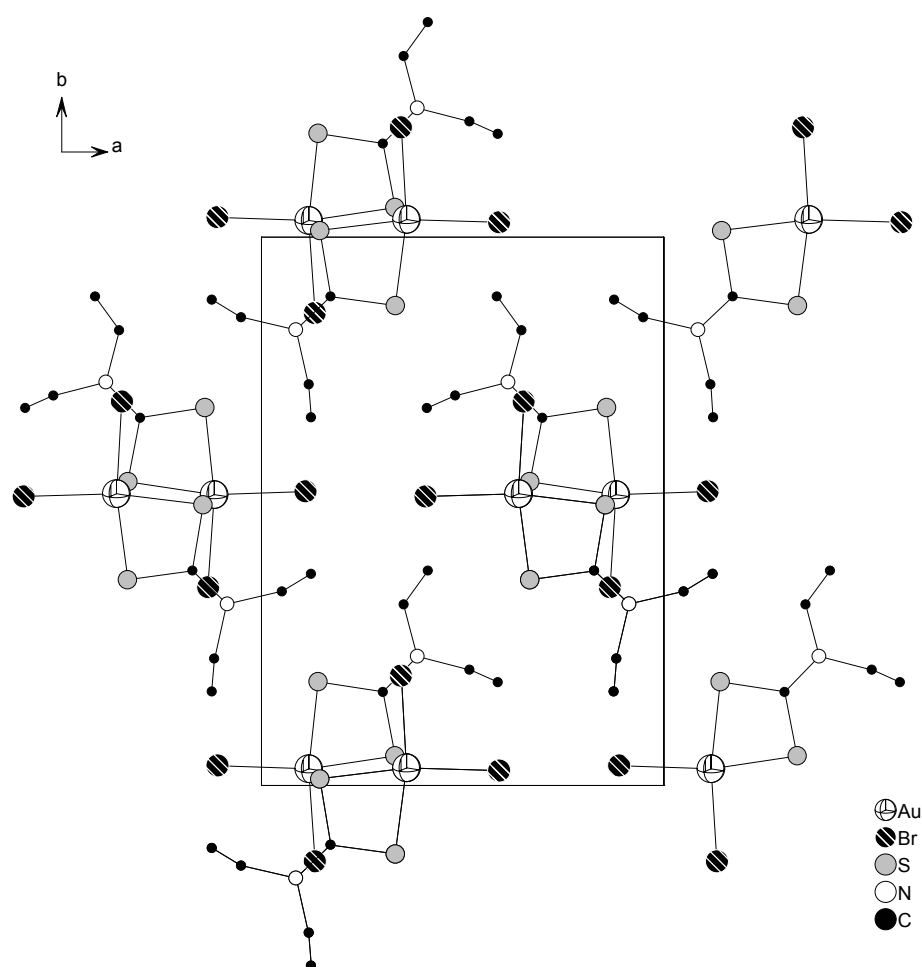


Abbildung 15: Ansicht der Elementarzelle von  $\text{AuBr}_2\text{dtc}$  längs [001]

Entscheidend für das Fehlen eines Symmetriezentrums ist mitunter die unterschiedliche räumliche Orientierung der jeweiligen Ethylgruppen übereinander liegender  $\text{AuBr}_2\text{dtc}$ -Moleküle in der Elementarzelle.

## 4.6 Die Verbindung AuI<sub>2</sub>dtc

### 4.6.1 Synthese und Eigenschaften von AuI<sub>2</sub>dtc

Aus den Edukten Gold(I)iodid und Rhenium(V)nitridodiethyl-dithiocarbamat in THF gelang die Synthese der Verbindung AuI<sub>2</sub>dtc auf dieselbe Weise wie in Kap. 4.5.1 für AuBr<sub>2</sub>dtc beschrieben. Man entfernt die pulverförmig anfallenden Nebenprodukte durch auswaschen mit Aceton und kristallisiert erneut aus THF um. Gegebenenfalls engt man die Lösung ein und erhält nach 7 d violette, mäßig luftstabile Kristallnadeln.

Bemerkenswerter Weise tritt bei dieser Reaktion trotz der Anwesenheit von Re(V) neben I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>, Oxidation bzw. Disproportionierung von Au(I) zu Au(III) ein.

### 4.6.2 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen

Die Zuordnung der im IR-Spektrum auftretenden Absorptionsbanden (in cm<sup>-1</sup>) im Einzelnen:

| $\nu(\text{N-C=S})$ ? | $\nu(\text{C-H})$ | $\nu(\text{C=N})$ | $\delta(\text{C-H})/\nu(\text{C-C})$ | $\nu(\text{Au-I})$ |
|-----------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|--------------------|
| 3424                  | 2973, 2925        | 1562              | 1438, 1279, 1147                     | 250                |

Die C=N-Absorptionsbande ist hier im Vergleich zum AuBr<sub>2</sub>dtc (1573 cm<sup>-1</sup>) zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Das Fehlen der Absorption im Bereich 906 cm<sup>-1</sup> und die Existenz des Peaks bei 3424 cm<sup>-1</sup> lassen auf einen andersartigen molekularen Aufbau des AuI<sub>2</sub>dtc schließen, als wir ihn vom AuBr<sub>2</sub>dtc her kennen.

Aus der Zuordnung der Molekülfragmente des FD-Massenspektrums ergaben sich auch Hinweise auf die Zersetzlichkeit der Verbindung. Mit einer Intensität von 100% tritt hier der M<sup>+</sup>-Peak [AuI<sub>2</sub>dtc]<sup>+</sup> bei m/z = 599.1 auf, neben den Fragmenten [Au(dtc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 493.0/87.8%) und [Au<sub>2</sub>(dtc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 690.2/21.4%).

#### 4.6.3 *Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse*

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus THF erhielten wir geeignete Einkristalle, von denen eine dunkelrote Nadel der Größe  $0.35 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$  mit Voltaleff<sup>®</sup>- Vakuumsfett auf einem Glasfaden befestigt und auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer [2] gemessen wurde. Die Bestimmung der Elementarzelle erfolgte anhand von 25 exakt vermessenen Reflexen, auf deren Basis anschließend die Intensitätsdatensammlung durchgeführt wurde. Der Intensitätsverlust lag bei 2.1% und wurde bei der Datenreduktion mit berücksichtigt.

Systematische Auslöschungen und die Laue-Gruppe  $2/m$  führten zu der Raumgruppe  $P2_1$  (no.4), in der die Struktur mit dem Programm SHELXS-97 gelöst werden konnte. Die vermutete Strukturverwandtschaft zum entsprechenden  $\text{AuBr}_2\text{dte}$  konnte jedoch bei der Strukturverfeinerung nicht bestätigt werden, da ein Inversionszentrum in der Elementarzelle des  $\text{AuI}_2\text{dte}$  auftrat.

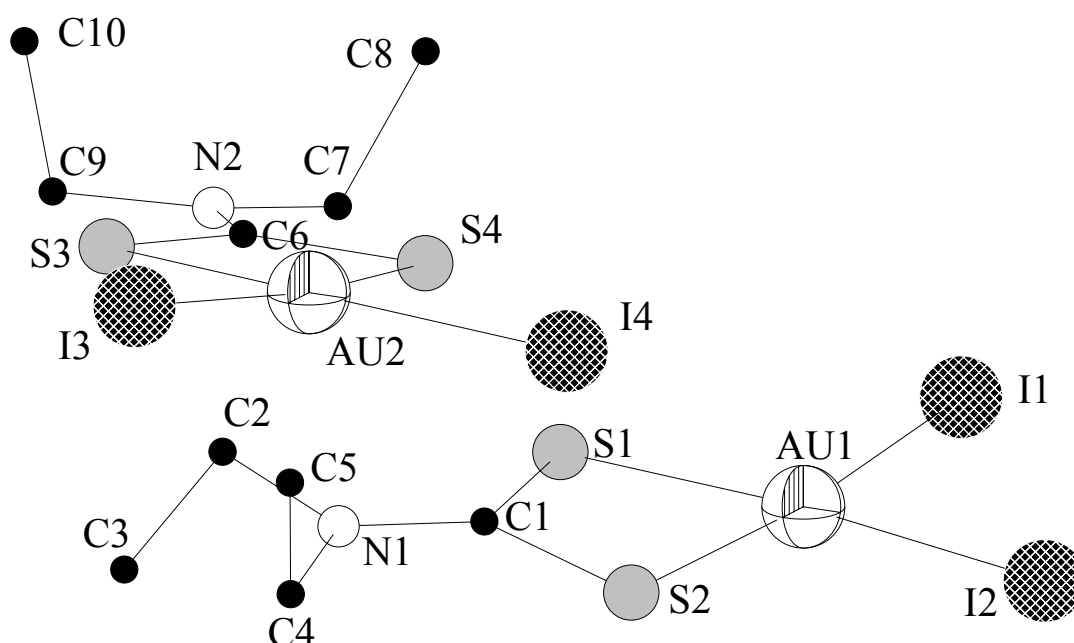
Die nachfolgende Strukturlösung und -verfeinerung in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  brachte die Struktur und weitere Symmetrieelemente zum Vorschein, darunter eine Spiegelebene „n“ senkrecht zur  $2_1$ - Schraubenachse. Dies deutete auf die Raumgruppe  $P2_1/n$  hin, in welcher die Struktur verfeinert werden konnte. Nach der Absorptionskorrektur und der abschließenden anisotropen Verfeinerung lag der R-Wert bei 3.41%.

**Tab.8:** Kristallographische Daten der Verbindung AuI<sub>2</sub>dtc

|  |   |
|--|---|
| Summenformel                                       | Au <sub>1</sub> I <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>1</sub> S <sub>2</sub> |
| Masse  | 599.03 g·Mol <sup>-1</sup>  |
| Kristallsystem                                     | monoklin  |
| Raumgruppe   | P2 <sub>1</sub> /n (no.14:2)  |
| Formeleinheiten                                    | Z=8   |
| Gitterkonstanten                                   | a=1791.7(7) pm<br>b=784.6(6) pm<br>c=1816.8(3) pm<br>β=105.71(2)°                           |
| Zellvolumen  | 2439.3(11)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>  |
| Dichte   | ρ <sub>x</sub> = 3.262 g·cm <sup>-3</sup>   |
| Strahlung  | MoK <sub>α</sub> (λ= 71.073 pm)   |
| Meßtemperatur                                      | 208K  |
| Linearer Absorptionskoeffizient                    | 17.417mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)   | 2112.0  |
| Kristallgröße                                      | 0.35x0.20x0.20 mm <sup>3</sup>  |
| Meßmethode   | ω-Scans   |
| Meßbereich   | θ = 3.22-28.00°   |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                      | 12359   |
| symmetrieunabhängige Reflexe                       | 5873  |
| Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> ) | 4564  |
| verfeinerte Parameter                              | 199   |
| Absorptionskorrektur                               | Psi-scan  |
| Max./min. Transmission                             | 0.9716/0.6734   |
| interner R-Wert (R <sub>int</sub> )                | 0.0287  |
| Gütefaktor R/wR2                                   | R = 0.0341/ wR2 = 0.0973  |
| benutzte Programme                                 | SHELXS-97 [5],<br>SHELXL-97 [6]   |

4.6.4 Diskussion der Struktur von  $AuI_2dtc$ 

Das dreiwertige Gold wird quadratisch-planar von je zwei cis-ständigen Iodatomen und den Schwefelatomen der dtc-Moleküle koordiniert. Ebenso wie bei der bromanalogen Verbindung, liegen in der asymmetrischen Einheit zwei unterschiedlich angeordnete Diethyldithiocarbamat-Einheiten vor, während die Au-I-Abstände mit 261-262 pm und die Au-S-Abstände 232-233 pm nicht außergewöhnlich sind.


 Abbildung 16: Ansicht der asymmetrischen Einheit von  $AuI_2dtc$ 

Der Vergleich der Bindungslängen

| Bindungen | [pm]  | Bindungen | [pm]  |
|-----------|-------|-----------|-------|
| C6...N2   | 130.0 | C1...N1   | 130.9 |
| N2...C7   | 147.5 | N1...C2   | 147.2 |
| C7...C8   | 155.1 | C2...C3   | 153.0 |
| N2...C9   | 146.9 | N1...C4   | 147.6 |
| C9...C10  | 150.5 | C4...C5   | 150.3 |

und Bindungswinkel

|        |       |        |       |         |       |
|--------|-------|--------|-------|---------|-------|
| C8C7N2 | 112.6 | C7N2C9 | 119.2 | N2C9C10 | 112.4 |
| C3C2N1 | 111.7 | C2N1C4 | 119.2 | N1C4C5  | 114.0 |

führt jedoch zu dem Schluß, daß die Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems beim  $\text{AuBr}_2\text{dte}$  über einen wesentlich größeren Bereich verläuft, als im  $\text{AuI}_2\text{dte}$ , da nicht nur die N-C-Einfachbindungsängen hier mit ca. 147 pm im idealen Bereich liegen, sondern auch die C-C- Abstände im Vergleich zu  $\text{AuBr}_2\text{dte}$  meist zwischen 3 und 4 pm größer sind.

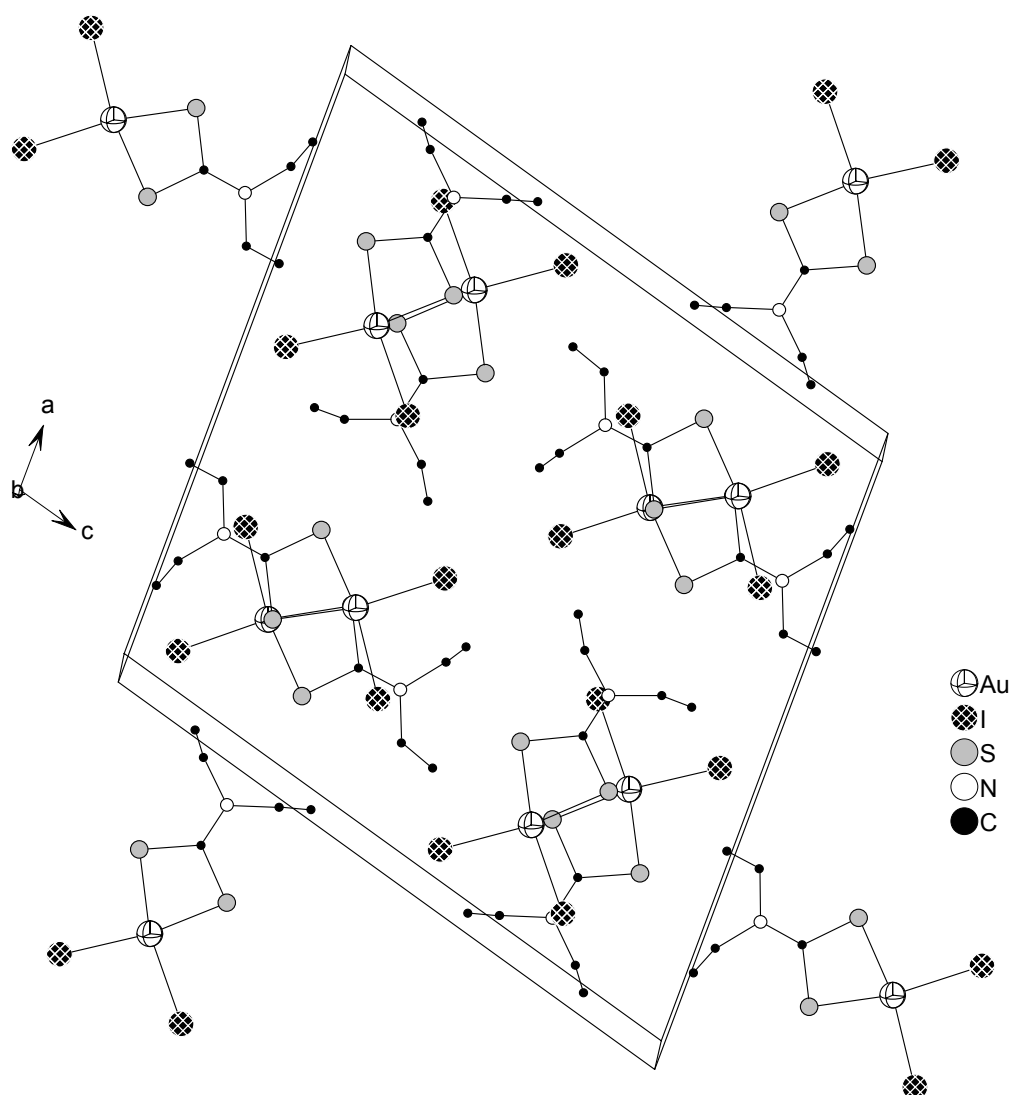
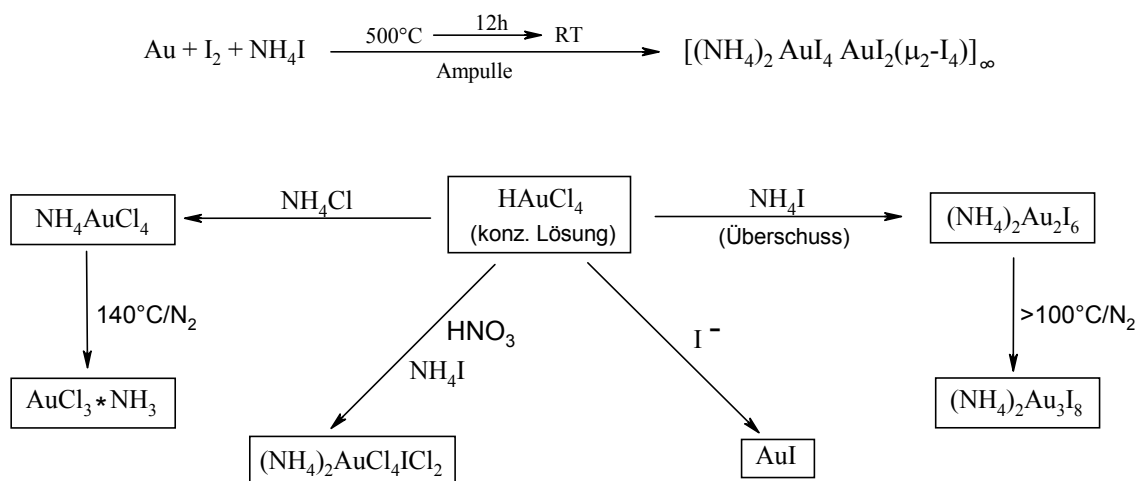


Abbildung 17: Ansicht der Elementarzelle von  $\text{AuI}_2\text{dte}$

## 4.7 Die Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{AuCl}_4\text{ICl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die hier vorgestellte Verbindung paßt sehr gut in das Schema über die Synthese und Reaktivität von Ammonium-Goldhalogen-Verbindungen, in dem die Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf bei Änderung einiger Reaktionsparameter dokumentiert sind:



Durch geeignete Wahl des Reaktionsmediums vermeidet man eine Reduktion dreiwertiger Goldverbindungen bei Zugabe von Iodiden. Dies geschieht zum Beispiel durch Zusatz wenig konzentrierter Salpetersäure oder durch Einleiten von Chlorgas in die Tetrachlorogoldsäure-Lösung.

### 4.7.1 Synthese und Eigenschaften von $(\text{NH}_4)_2\text{AuCl}_4\text{ICl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### Methode A

Zu einer salpetersauren Tetrachlorogoldsäure-Lösung fügt man Ammoniumiodid im Überschuß hinzu und trennt vom ggf. entstehenden Iod ab. Im Kühlschrank (bei  $4^\circ\text{C}$ ) kristallisiert die leuchtend-rote Verbindung nach 48h an der Gefäßwand.

#### Methode B

In eine mit Chlorgas gesättigte Tetrachlorogoldsäure-Lösung gibt man Ammoniumiodid im Überschuß hinzu, trennt vom ebenfalls ausgefallenem Iod ab und kristallisiert bei  $4^\circ\text{C}$ .

#### 4.7.2 Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung

Aus dem IR-Spektrum konnten die Absorptionsbanden wie folgt zugeordnet werden (in  $\text{cm}^{-1}$ ):

| $\nu(\text{Au-Cl})$ | ?     | $\delta(\text{N-H})$ | $\delta(\text{OH}_2)$ | $\nu(\text{N-H})$ | $\nu(\text{O-H})$ |
|---------------------|-------|----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| 356.8               | 492.3 | 1403.3               | 1604.6                | 3215.1            | 3506.5            |

#### 4.7.3 Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse

Aus dem Ansatz in Kap. 4.7.1 Methode A wurde ein Einkristall der Größe  $0.8 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}^3$  auf einen Glasfaden geklebt und auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer [2] vermessen. Aus 25 zentrierten Reflexen wurde die Elementarzelle ermittelt und im Anschluß daran eine Intensitätsdatensammlung durchgeführt.

Die systematischen Auslöschungen führten zu den Raumgruppen  $C2/m$  (no.12),  $Cm$  (no.8) und  $C2$  (no.5) in welchen mit dem Programm SHELXS-97 Lösungen möglich waren. Mit dem Programm SHELXL-97 wurden alle Strukturlösungen verfeinert, jedoch sollen hier nur die Parameter der sinnvollsten Lösung (siehe Kap. 4.7.4), der, in der Raumgruppe  $C2$  (no.5) angeführt werden.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, daß eine Umbesetzung der Iod-Lagen durch Goldatome mit anschließender Strukturverfeinerung extreme Temperaturfaktoren hervorruft und eine drastische Verschlechterung des R- Wertes zur Folge hat. Es handelt sich in diesem Fall tatsächlich um das  $[\text{ICl}_2]^-$ -Ion und nicht etwa um das ebenfalls linear angeordnete  $[\text{AuCl}_2]^-$ -Ion.



**Tab.9:** Kristallographische Daten der Verbindung  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>I<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

|  |  |
|--|--|
| Summenformel                                       | Au <sub>1</sub> Cl <sub>6</sub> H <sub>12</sub> I <sub>1</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| Molmasse   | 609.695 g·Mol <sup>-1</sup>  |
| Kristallsystem                                     | monoklin   |
| Raumgruppe   | C2 (no.5)  |
| Formeleinheiten                                    | Z=4  |
| Gitterkonstanten                                   | a=1196.1(1) pm<br>b=738.80(6) pm<br>c=858.1(3) pm<br>β=114.85(2)°                            |
| Zellvolumen  | 688.0(2)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>   |
| Dichte   | ρ <sub>x</sub> = 2.880 g·cm <sup>-3</sup>  |
| Strahlung  | MoK <sub>α</sub> (λ= 71.073 pm)  |
| Meßtemperatur                                      | 208K   |
| Linearer Absorptionskoeffizient                    | 14.070 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)   | 528  |
| Kristallgröße                                      | 0.8x0.1x0.2 mm <sup>3</sup>  |
| Meßmethode   | ω-Scans  |
| Meßbereich   | θ = 3.34-27.93°  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                      | 1006   |
| symmetrieunabhängige Reflexe                       | 885  |
| Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> ) | 739  |
| verfeinerte Parameter                              | 56   |
| Absorptionskorrektur                               | Psi-scan   |
| Max./min. Transmission                             | 0.9498/0.5848  |
| interner R-Wert (R <sub>int</sub> )                | 0.0392   |
| Gütefaktor R/wR2                                   | R = 0.0281 / wR2 = 0.0626  |
| benutzte Programme                                 | SHELXS-97 [5],<br>SHELXL-97 [6]  |

#### 4.7.4 Diskussion der Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{AuCl}_4\text{ICl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung bildet eine Schichtstruktur aus, in der die erste Schicht jeweils zur Hälfte mit quadratisch-planaren Tetrachlorooaurat- und linearen Iodchlorid-Einheiten besetzt ist. In der zweiten Schicht befinden sich die Ammoniumionen und Wassermoleküle. Diese können bei der Strukturlösung und Verfeinerung in der Raumgruppe  $C2/m$  nicht unterschieden werden, sondern müssen statistisch verteilt werden. Die Lösung in der Raumgruppe  $Cm$  ergibt ebenfalls ein Schichtengitter mit der Abfolge  $[\text{Anionen}]-[\text{NH}_4^+]-[\text{Anionen}]-[\text{H}_2\text{O}]-[\text{Anionen}]-[\text{NH}_4^+]-\dots$  was einer internen Polarisation entspricht und physikalisch-chemisch fraglich ist. Die plausibelste Lösung, die die Verteilung der Wassermoleküle und Ammoniumionen in einer Schicht berücksichtigt, erhält man somit in der Raumgruppe  $C2$  (Abbildung 18).

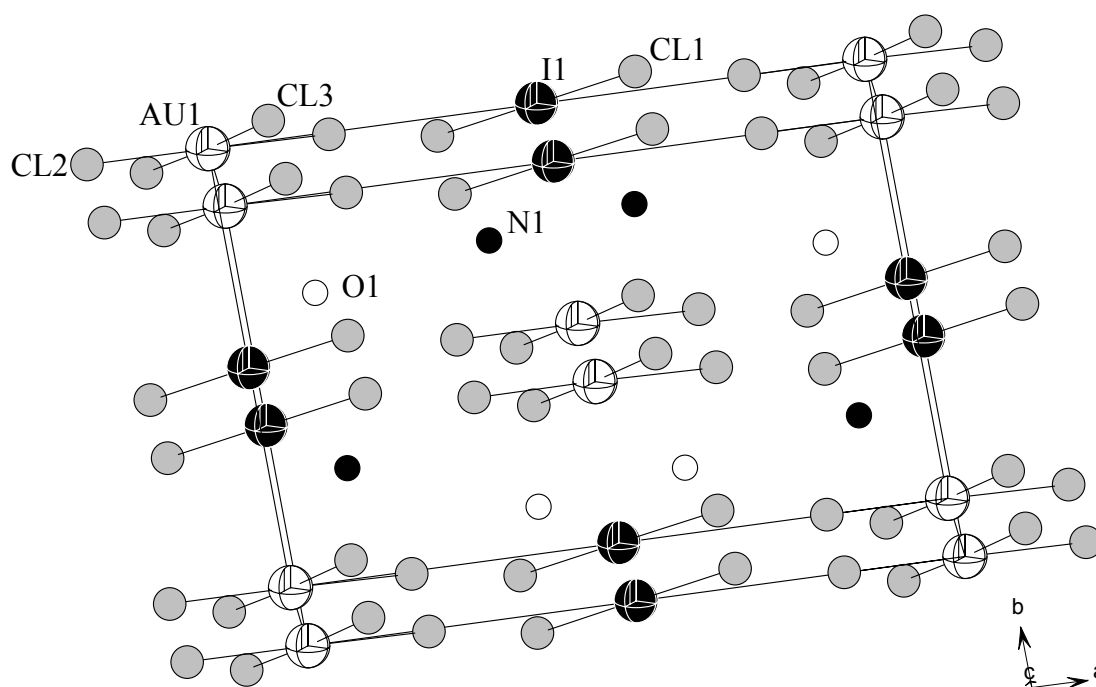


Abbildung 18: Ansicht der Elementarzelle von  $(\text{NH}_4)_2\text{AuCl}_4\text{ICl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Es treten die Bindungslängen 228 pm (Au-Cl) und 255 pm (I-Cl) auf.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 5 Analysenmethoden

#### 5.1 EXAFS- Untersuchungen

Die Aufnahmen erfolgten am DESY des **Hamburger Synchrotronstrahlungslabors** (HASYLAB) am Meßplatz A1 und den Meßparametern 6.0 GeV, 50 mA bei Raumtemperatur.

#### 5.2 Temperatur-und zeitaufgelöste Pulverdiffraktometrie

Die Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Siemens (D 5000) in Reflexionsstellung durchgeführt, wobei die Röntgenröhre (Cu, ohne Monochromator) und der ortsempfindliche Detektor (Braun, PSD-50M) in Bragg-Brentano-Geometrie angeordnet waren. Als Probenträger diente ein elektrisch beheizbares Platinband. Die Reaktionen wurden in einer galvanisch vernickelten Reaktionskammer (Bühler HDK S1) verfolgt und das zur Ammonolyse benutzte Ammoniakgas zum Trocknen durch gepackte Säulen (1. Aktivkohle, 2. Molekularsieb, 3. KOH, 4. Cr(II)-Katalysator und 5. NaNH<sub>2</sub>) geleitet.

#### 5.3 Einkristallaufnahme

Die Einkristallaufnahmen erfolgten auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma Enraf Nonius unter Verwendung einer Kristallnadel unter Stickstoffkühlung bei der jeweils angegebenen Temperatur.

#### 5.4 Massenspektren

Zur Registrierung der Massenspektren wurden folgende Geräte benutzt:

FAB<sup>+</sup>: TSQ 70 FINNIGAN MAT.

FD, FAB<sup>-</sup>: MAT 711A, modifiziert von der Firma AMD-INTEKTRA. Als Matrixsubstanz für die FAB-Messungen wurde Nitrobenzylalkohol verwendet. Für die FD-Massenspektren wurden die Proben in abs. THF gelöst, mit Ausnahme der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{PAuCH}_2\text{CN}$  die in abs. Acetonitril gelöst und gemessen wurde.

### 5.5 IR- Spektren

Die IR- Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer der Firma PERKIN ELMER Modell 597 aufgenommen. Die explosiven Substanzen wurden mit Nujol (Paraffinöl für IR- Spektroskopie, Fluka AG) in NaCl-Fenstern spektroskopiert, alle weiteren als KBr-Tabletten.

### 5.6 Thermoanalyse

Die Thermogravimetrie- und Differenzthermoanalyse wurde mit einem Simultan- Thermoanalysengerät der Firma NETSCH, Modell STA 409 durchgeführt.

### 5.7 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR

Zur Aufnahme der NMR- Spektren diente ein NMR- Spektrometer DRX-250 der Firma BRUKER.

## 6 Darstellung der Ausgangsverbindungen

**HAuCl<sub>4</sub>** (Tetrachlorogoldsäure) [25] erhält man durch Auflösen von Goldpulver in Königswasser und anschließendem mehrmaligen Abrauchen mit konz. Salzsäure als wäßrige Lösung. Die Isolierung der HAuCl<sub>4</sub> in fester Substanz erfolgt, sofern notwendig, durch langsames Einengen der Lösung auf dem Wasserbad, bis HAuCl<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O (x=3,4) beim Abkühlen der flüssigen Phase auskristallisiert. Ein Erhitzen über diesen Punkt hinaus führt über gelbes Au(I)Cl zu elementarem Gold. Die im Vakuum getrocknete Tetrachlorogoldsäure wird anschließend aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaft unter Schutzgas aufbewahrt.

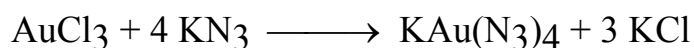
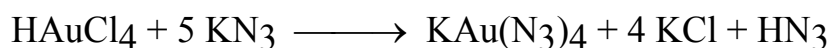
**AuCl<sub>3</sub>** (Goldtrichlorid): Elementares Gold wird in einem Porzellanschiffchen fein verteilt und in einem Glasrohr von 40-50 cm Länge einem trockenen Cl<sub>2</sub>- Gasstrom bei 250°C ausgesetzt. Maßgeblich für die Bildung der rubinroten Kristallnadeln ist der Temperaturgradient. Eine plötzliche Abkühlung, etwa durch Abschalten und Öffnen des Klappofens, unterstützt durch einen stärkeren Chlorgasstrom, bewirkt die unverzügliche und annähernd vollständige Umsetzung an der Glasrohrwand, während ein „Tempern“ oder ein zu geringer Chlorgasstrom in Folge der thermischen Zersetzung zu Gold(I)chlorid oder gar zu elementarem Gold führt. Die rubinroten, sehr hygroskopischen Kristallnadeln, sind in einem Schlenkrohr unter Schutzgas und Lichtausschluß mehrere Wochen lang haltbar.

**AuBr<sub>3</sub>** (Goldtribromid) [26,27]: In einem kleinen Erlenmeyerkolben oder Schnappdeckelglas mit Rührfisch gibt man zu 1.97 g Goldpulver 3 ml Brom, deckt das Gefäß mit Folie oder Papier ab und rührt ca. 12h. Dabei entweicht das überschüssige Brom und es verbleibt purpurfarbenes, nicht hygroskopisches Goldtribromid, welches in einem geschlossenem Gefäß unter Schutzgas mehrere Monate beständig ist.

**AuI** (Gold(I)iodid) [25] fällt als zitronengelbes Pulver beim Versetzen einer Tetrachlorogoldsäurelösung mit einem Überschuß an Kaliumiodid aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur von Iod-Resten befreit und getrocknet.

**KAu(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>** (Kaliumtetraazidoaurat)

Gemäß den Reaktionsgleichungen



führt das allmähliche Verdunsten der gesättigten, wäßrigen Lösung an Luft und möglichst im Dunkeln, zur Bildung rubinroter Nadeln. Aufgrund der Explosivität dieser Verbindung sollte man auf ein Einengen in der Hitze auf jeden Fall verzichten und ggf. einen weiteren Kristallisationsversuch unternehmen.

Die hier beschriebenen Kristalle erhält man aus 0.5 mmol KN<sub>3</sub> und 0.1 mmol H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> bzw. aus 0.4 mmol KN<sub>3</sub> und 0.1 mmol AuCl<sub>3</sub> in wenigen Tropfen H<sub>2</sub>O in einer leicht gekippten Petrischale, indem man das Wasser über Nacht verdunsten läßt. Die Trennung von den KCl-Kristallen wird mechanisch vorgenommen, obwohl auch die Löslichkeit des KAu(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in Isopropanol dazu herangezogen werden kann.

**LiAu(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>** (Lithiumtetraazidoaurat) erhält man gemäß den für das Kaliumtetraazidoaurat geltenden Reaktionsgleichungen bei der Umsetzung der Tetrachlorogoldsäure bzw. von Goldtrichlorid mit Lithiumazid. Das stark hygroskopische, explosive LiAu(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub> kristallisiert beim Trocknen im Vakuumexsikkator über Natriumhydroxid unter Ausbildung dünner, roter Nadeln.

Umsetzung Kap. 2.3.1:

100 mg Gold(III)chlorid werden in einem Gemisch aus 2 ml Trimethylsilylazid und 3 ml abs. THF gelöst. In einem zweiten Gefäß löst man 35 mg Kupfer(II)fluorid und 100 mg 1,10-Phenanthrolin in 4 ml THF. Man gibt beide Lösungen bei -10°C zusammen und rührt 24h lang.

Anschließend zieht man das Lösungsmittelgemisch am Hochvakuum ab und extrahiert mit abs. Aceton. Nach dem Einengen der acetonhaltigen Lösung beläßt man den Ansatz zur Kristallisation bei 4°C im Kühlschrank. Es bilden sich orange Nadeln.

**Ph<sub>3</sub>PAuCl** (Triphenylphosphangoldchlorid) [28]: 1.46 g Gold werden in Königswasser gelöst, bis fast zur Trockene eingedampft und mehrmals mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht. Die eingeeengte orange-gelbe Lösung nimmt man in 20 ml Ethanol auf und versetzt mit einer Lösung von 3.93 g Triphenylphosphan in 80 ml Ethanol. Nach 30min. Rühren wird der Kristallbrei abgesaugt, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ph<sub>3</sub>PAuBF<sub>4</sub>** (Triphenylphosphangoldtetrafluoroborat) [29]

Zur Darstellung von Ph<sub>3</sub>PAuBF<sub>4</sub> werden 3.0 g Ph<sub>3</sub>PAuCl in 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit 1.5 g AgBF<sub>4</sub>, gelöst in 50 ml Ethanol, versetzt. Dabei bildet sich sofort ein käsiger weißer Niederschlag von Silberchlorid. Man rührt etwa 20min. lang und filtriert den Niederschlag ab. Nach dem Einengen des Filtrats nimmt man das Pulver nochmals mit Methylenchlorid auf und filtriert, um das überschüssige AgBF<sub>4</sub> abzutrennen. Das Produkt wird unter Licht- und Luftausschluß aufbewahrt.

**[(Ph<sub>3</sub>PAu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]** entsteht beim Erhitzen von 70 mg p-Toluolsulfonamid und 168 mg [Ph<sub>3</sub>PAuBF<sub>4</sub>] in einem Gemisch aus 20 ml abs. THF und 20 ml Toluol unter Rückfluß nach ca. 4h. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel im Hochvakuum bleibt es als weißes, mäßig luftstabiles Pulver zurück. Es ist weiterhin löslich in Chloroform und in Ethanol.

Umsetzung Kap. 2.4.3:

Eine Spatelspitze Kupfer(II)hydroxid und 100 mg [(Ph<sub>3</sub>PAu)<sub>4</sub>N<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>] löst man unter Erwärmen auf 50°C in 4 ml 2n Kaliumhydroxidlg. und rührt weitere 24h bei dieser Temperatur. Nun öffnet man das Gefäß und läßt das Wasser abdampfen. Das verbleibende weiße Pulver läßt sich mit THF extrahieren.

**Ph<sub>3</sub>PAuPHT** (Triphenylphosphangoldphthalimid): 100 g Ph<sub>3</sub>PAuCl werden in 5 ml THF gelöst. Anschließend gibt man 30 mg Kaliumphthalimid hinzu, filtriert das ausgefallene Kaliumchlorid ab und kristallisiert in der Kälte um. (Andere Darstellung vgl. Lit.[8]).

**[K(THF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Au(PHT)<sub>2</sub>]** (Kaliumdiphthalimidoaurat)

82 mg Kaliumphthalimid und 142 mg Gold(I)iodid werden in 4 ml abs. THF 24h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 1 ml H<sub>2</sub>O beläßt man das Reaktionsgefäß zur Kristallisation bei 4°C im Kühlschrank. Es bilden sich durchsichtige, rechteckige Kristalle, die im trockenen Zustand unter Argon und Lichtausschluß mehrere Wochen haltbar sind. An Luft tritt unter Abspaltung von THF baldige Zersetzung ein.

**[K(THF)<sub>2</sub>][Au(PHT)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]** (Kaliumdiiiododiphthalimidoaurat)

82 mg Kaliumphthalimid, 71 mg Gold(I)iodid und 56 mg Iod werden in 4 ml abs. THF gelöst, 24h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt. Die Kristallisation dauert zwischen 1-4 Wochen und man erhält weinrote, klare, große Kristallquader, welche nur in der Lösung stabil sind und sich an Luft unter Abgabe von Iod und THF rasch zersetzen.

Zur Darstellung der **Knallgoldproben** zur EXAFS-Untersuchung siehe Kap.3.2.2.

**[Ba(SUC)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(AuBr<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O** 33 mg N-Bromsuccinimid, 80 mg Gold(III)bromid und 82 mg BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O werden in 3 ml THF gelöst, 24h lang gerührt und anschließend 3 Tage lang bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt. Danach gibt man die Lösung in eine Petrischale und läßt das THF im Abzug abdiffundieren. Bei den verbleibenden roten Kristalltafeln handelt es sich um das gewünschte Produkt.

**AuBr<sub>2</sub>dtc** (*cis*- Dibromdiethyldithiocarbamtogold(III)) 262 mg AuBr<sub>3</sub> und 100 mg ReN(dtc)<sub>2</sub> werden unter Zugabe von jeweils 3 ml abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und abs. THF unter Rühren gelöst. Nach weiteren 24h, engt man auf etwa die Hälfte ein und stellt den Ansatz zur Kristallisation bei 4°C kühl. Das mit ausgefallene schwarze, rheniumhaltige Pulver und weitere Verunreinigungen wäscht man anschließend mehrmals mit wenig kaltem, abs. Aceton aus dem Reaktionsgefäß. Übrig bleibt das luftstabile, orange AuBr<sub>2</sub>dtc. (Zur quantitativen Herstellung vgl. Lit. [24]).



**Au<sub>2</sub>dtc** (*cis*- Diioddiethylthiocarbamtogold(III)) 73 mg AuI und 103 mg ReN(dtc)<sub>2</sub> werden unter 24-stündigem Rühren in 1 ml abs. THF gelöst und anschließend zur Kristallisation bei 4°C aufbewahrt. Zur Aufarbeitung verfährt man wie bei AuBr<sub>2</sub>dtc angegeben. Die Verbindung kristallisiert in Form langer, violetter Kristallnadeln, welche begrenzt an Luft haltbar sind.

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>ICl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O** (Diammoniumtetrachloroaurat-ioddichlorid) entsteht bei Zugabe von überschüssigem Ammoniumiodid zu schwach salpetersaurer Tetrachlorogoldsäure. Dabei löst man zuvor 100 mg Gold(pulver) in einem Gemisch aus 3 ml konz. Salzsäure und 1 ml konz. Salpetersäure, nur durch Rühren und **ohne** die Lösung zu erwärmen (Lösung A). Nun löst man 1.0 g NH<sub>4</sub>I in möglichst wenig Wasser (Lösung B), gibt Lösung A langsam und unter Rühren zu Lösung B, filtriert das dabei entstehende Iod ab und stellt das geschlossene Glasgefäß zur Kristallisation bei 4°C in den Kühlschrank. Nach 48h bilden sich an der Glaswand und am Gefäßboden leuchtend-rote Kristalle der Zusammensetzung (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>ICl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, die sich an Luft langsam zersetzen, in der Mutterlauge hingegen sehr beständig sind.

Eine einfachere Kristallisationsmöglichkeit bietet auch das Aufkonzentrieren der Salzlösung, in dem man das offene Gefäß in den Abzug stellt.

weitere Umsetzungen (Kap. 4.1):

- 100 mg Goldpulver werden in möglichst wenig Königswasser aufgelöst abgeraucht und mit 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach dem Eindampfen verbleibt eine rote Masse, die mit 40 mg Calciumcyanamid und 10 ml THF versetzt wird. Ggf. gibt man noch wenig H<sub>2</sub>O hinzu und rührt 48h lang. Anschließend filtriert man den ockerfarbenen Feststoff ab und trocknet im Hochvakuum.
- Zu 41 mg Natriumamid und 80 mg Gold(III)chlorid gibt man bei -18°C 4 ml kaltes, abs. THF und rührt ca. 24h unter Licht- und Luftausschluß. Danach zieht man das THF im Hochvakuum ab und erhält so quantitativ ein dunkelrotes, instabiles, aber nicht explosives Pulver.
- Zu 12 mg Natriumamid und 50 mg Gold(I)iodid gibt man 3 ml kaltes, abs. THF und rührt unter Licht- und Luftausschluß bei -18°C 24h lang. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkelrotes Pulver, daß sich bald zu Gold zersetzt.

## ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Strukturbestimmung neuer Goldverbindungen, insbesondere mit Stickstoffliganden.

Hierbei führten Umsetzungen mit Aziden zu dem fehlgeordneten, explosiven Kaliumtetraazidoaurat und im anderen Fall zu einem, nur bei tiefen Temperaturen beständigen  $[\text{Cl}_3\text{Au}(\text{N}_3)\text{AuCl}_3]^-$  - Ion.

Das  $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$  stellt, neben dem  $\text{NaAu}(\text{N}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nun das zweite Alkalimetalltetraazidoaurat dar, dessen Struktur ermittelt werden konnte. Nach bisheriger Erkenntnis kristallisiert es in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/m$  in der eine vernünftige Lösung nur mit den Gitterkonstanten  $a=1016.46$  pm,  $b=1038.41$  pm,  $c=390.70$  pm und  $\beta=90.00^\circ$  möglich ist.

Die Reaktion von Kaliumphthalimid mit Gold(I)iodid führte zu der beständigen Verbindung  $[\text{K}(\text{THF})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Au}(\text{PHT})_2]$  mit den Gitterkonstanten  $a=808.17(7)$  pm  $b=2471.7(8)$  pm  $c=1086.7(2)$  pm und  $\beta=96.488(11)^\circ$ , dessen Struktur in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  ermittelt werden konnte. Darin ist das Goldatom linear an zwei Phthalimid-Moleküle gebunden, während die Sauerstoffatome der Phthalimidliganden, THF- Moleküle und des Kristallwassers zusammen ein leicht verzerrtes Oktaeder bilden, dessen Zentrum das Kalium- Ion besetzt. Die Elementarzelle beinhaltet mehrere, über die Oktaederaußenkante verknüpfte, dimere Einheiten.

In Anwesenheit von überschüssigem Iod und unter Luft- und Wasserausschluß verläuft dieselbe Reaktion unter Bildung dunkelroter Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{AuI}_2(\text{PHT})_2]$ . Die Strukturbestimmung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a=1105.20(10)$  pm,  $b=1537.1(2)$  pm,  $c=1736.80(10)$  pm und  $\beta=103.801(11)^\circ$ . Die Kristalle sind luftempfindlich und allgemein unbeständig, bilden jedoch eine interessante polymere Struktur aus, in der wiederum die Sauerstoffatome der Phthalimid-Moleküle und des Lösungsmittels ein Polyeder aufspannen, dessen Zentrum das Kalium-Ion besetzt.

An dieser Stelle sollen auch einige, aus dem Reaktionsverhalten des Goldes gewonnene, allgemeine Erkenntnisse erwähnt werden:

Die erfolgversprechendste Methode zur Knüpfung einer Au(III)-N-Bindung ist, neben dem Arbeiten bei tiefen Temperaturen, die Umsetzung mit harten Lewis-Basen (z.B. Amiden, Imiden, Aziden).

Bei dem Zielprodukt handelt es sich dann meist um einen anionischen Goldkomplex.

In diesem Zusammenhang berücksichtigt eine Syntheseplanung, die auf die Bildung neuer, relativ stabiler Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse ausgerichtet ist, auch folgende Punkte:

- Es kommen große, stabile Kationen zum Einsatz ( $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , ...)

oder

- Bei der Auswahl der Edukte plant man die mögliche Koordination der Metallkationen mit ein (vgl. Kap. 2.6.4, 2.7.3)

oder

- Man versucht bei Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalitionen die Kristallisation durch Zugabe geeigneter Kronenether zu erzwingen.

Umsetzungen mit silylierten, stickstoffhaltigen Edukten erwiesen sich hingegen als ungeeignet für diese Art von Synthesen, da oftmals keine definierten Produkte entstanden oder aber das Gold zum Element reduziert wurde.

Für polymer aufgebaute Verbindungen erwies sich die EXAFS-Spektroskopie als sehr hilfreiche Methode. So gelang es erstmals, ein Bild von der Koordinationssphäre des zentralen Goldatoms im Knallgold zu erstellen und die Abstände zu ermitteln.

Mit Hilfe der temperatur-/zeitaufgelösten Pulverdiffraktometrie konnte sukzessive die Bildung des Ammoniakats  $\text{AuI}\cdot\text{NH}_3$  verfolgt werden. Thermogravimetrische und IR-spektroskopische Analysen rundeten die Untersuchungen ab. Die Indizierung eines Pulverdiagramms von

$\text{AuI} \cdot \text{NH}_3$  ergab für den monoklinen Fall die Gitterkonstanten  $a=978.10$  pm,  $b=455.06$  pm,  $c=889.27$  pm und  $\beta=104.537^\circ$ .

Weitere Versuche zur Darstellung von Gold-Stickstoff-Verbindungen ergaben den Cluster  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{N-TOS}]^+ \text{BF}_4^-$  und die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{PAuCH}_2\text{CN}$ , die mit Hilfe der IR- und Massenspektroskopie charakterisiert, jedoch nicht kristallin erhalten werden konnten.

Die Reaktion von Bariumbromid, Gold(III)bromid und N-Bromsucchinimid ergab rote, beständige Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Ba}(\text{SUC})_5(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{AuBr}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit den Gitterkonstanten  $a=1168.46(13)$  pm,  $b=1180.24(13)$  pm,  $c=1602.9(2)$  pm,  $\alpha=85.127(13)^\circ$ ,  $\beta=81.903(12)^\circ$  und  $\gamma=74.3(5)^\circ$  und der triklinen Raumgruppe  $P \bar{1}$ .

Im Rahmen dieser Arbeit konnten weiterhin die Kristallstrukturen der Verbindungen  $\text{AuBr}_2\text{dtc}$  und  $\text{AuI}_2\text{dtc}$  bestimmt werden. Während das  $\text{AuBr}_2\text{dtc}$  bereits seit 1964 bekannt ist, hier jedoch über einen „Umweg“ erhalten wurde, gelang nun erstmalig die Synthese der iodanalogen Verbindung. Erwähnenswert ist hierbei, daß das  $\text{AuBr}_2\text{dtc}$  (Raumgruppe  $P2_1$ , Gitterkonstanten  $a=1256.5(4)$  pm,  $b=1441.3(3)$  pm,  $c=733.90(18)$  pm und  $\beta=122.905(18)^\circ$ ) eine niedrigere Symmetrie aufweist als das  $\text{AuI}_2\text{dtc}$  (Raumgruppe  $P2_1/n$ , Gitterkonstanten  $a=1791.7(7)$  pm,  $b=784.6(6)$  pm,  $c=1816.8(3)$  pm,  $\beta=105.71(2)^\circ$ ).

Überraschender Weise verlief die Reaktion salpetersaurer Tetrachlorogoldsäure mit Ammoniumiodid nicht unter Bildung von Gold(I)iodid, sondern führte zu leutend-roten Kristallen der Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{AuCl}_4\text{ICl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Sie besteht aus einem Schichtengitter, welches aus  $[\text{AuCl}_4]^-$  und  $[\text{ICl}_2]^-$  Einheiten aufgebaut ist und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2$  mit den Gitterkonstanten  $a=1196.1(1)$  pm,  $b=738.80(6)$  pm,  $c=858.1(3)$  pm,  $\beta=114.85(2)^\circ$ .

Dieser neue Syntheseweg läßt bei entsprechender Variation der Edukte ( $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{BaI}_2$ , ...) weitere Ergebnisse vermuten.

## ANHANG

### 7 Definitionen

- R- Werte:

Der R-Wert ist ein Maß für die Zuverlässigkeit des berechneten Strukturmodells und ergibt sich als Summe über die Abweichungen von gemessenen und berechneten Strukturamplituden der Reflexe, die für die Strukturlösung und –verfeinerung in der bestimmten Raumgruppe hinzugezogen wurden [5,6].

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o(hkl)| - |F_c(hkl)||}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|}$$

Zur Berechnung des Gütefaktors wR2 verwendet das Programm SHELXL-97 folgendes Gewichtungsschema [6]:

$$W_{hkl} = \frac{1}{[\sigma^2 F_o^2(hkl) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]}$$

mit 
$$P = \frac{\max(F_o^2) + 2F_c^2}{3}$$

Die Parameter a und b werden so angepaßt, daß möglichst eine Gleichverteilung der gewichteten Fehlerquadrate über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird [6].

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{\sum_{hkl} w_{hkl} (F_o(hkl))^2}}$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Strukturlösung ist der Faktor S, "Goodness of fit" [6].

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{n - p}}$$

Mit  $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter.

Mit der Differenz  $n-p$  geht hier der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein. Bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung sollte  $S$  Werte um 1 annehmen.

- Definition der Temperaturparameter:

Die Temperaturparameter  $U_{eq}$  sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors [30]:

$$1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

- EXAFS-Funktion und Debye-Waller-Faktor:

Den Zusammenhang der EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  und dem Debye-Waller-Faktor beschreibt die sog. EXAFS-Gleichung [13]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} \cdot F_j(k) \cdot \underbrace{e^{-2\sigma_j^2 k^2}}_{\substack{\uparrow \\ \text{Debye-Waller-Faktor}}} \cdot e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \cdot \sin [2kr_j + \phi_j(k)]$$

Darin bedeutet  $N_j$  die Zahl der Atome in einer Schale mit dem Radius  $r_j$  um das Zentralatom,  $k$  der Wellenvektor der Photoelektronen,  $F_j$  die Rückstreuamplitude des Nachbaratoms  $j$  für Photoelektronen,  $\sigma_j$  das mittlere Amplitudenquadrat für Schwingungen des Atoms  $j$  um die Ruhelage,  $\lambda_j$  die wellenlängen- bzw. energieabhängige mittlere freie Wellenlänge der Elektronen und  $\phi_j$  die doppelte Phasenverschiebung bei der Streuung.

## 8 Tabellen der Orts- und Temperaturparameter

Angabe der Orts- und Temperaturparameter  $U_{eq}$  in [ $\cdot 10^7$  pm<sup>2</sup>].  
Zur Definition von  $U_{eq}$  siehe Kap.7.

Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen wieder.

### 8.1 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung $\text{KAu}(\text{N}_3)_4$

| Symbol | ----X---- | ----Y---- | ----Z---- | ---- $U_{eq}$ ---- |
|--------|-----------|-----------|-----------|--------------------|
| Au1    | 0.0000    | 0.0000    | 0.0000    | 0.0409             |
| K1     | -0.5000   | -0.0938   | 0.0000    | 0.081              |
| N1     | -0.127    | -0.139    | 0.187     | 0.090              |
| N2     | -0.221    | -0.116    | 0.300     | 0.082              |
| N3     | -0.316    | -0.091    | 0.400     | 0.103              |
| N4     | -0.116    | -0.215    | 0.248     | 0.051              |
| N5     | -0.100    | -0.328    | 0.332     | 0.082              |

### 8.2 Orts- und Temperaturparameter des Anions $\text{Cl}_3\text{AuN}_3\text{AuCl}_3^-$

| Symbol | ----X----  | ----Y----  | ----Z----  | ---- $U_{eq}$ ---- |
|--------|------------|------------|------------|--------------------|
| Au1    | 0.40724(7) | 0.17965(6) | 0.23734(5) | 0.0295(2)          |
| Au2    | 0.75759(7) | 0.28924(6) | 0.44901(5) | 0.0251(2)          |
| Cl1    | 0.5097(6)  | 0.0480(5)  | 0.1554(5)  | 0.0531(14)         |
| Cl2    | 0.3039(6)  | 0.3149(5)  | 0.3140(4)  | 0.0493(13)         |
| Cl3    | 0.4934(6)  | 0.0684(5)  | 0.3908(4)  | 0.0494(14)         |
| Cl21   | 0.1315(5)  | 0.8629(5)  | 0.6058(4)  | 0.0468(13)         |
| Cl22   | 0.3527(5)  | 0.5641(5)  | 0.4902(4)  | 0.0435(12)         |
| Cl23   | 0.3244(5)  | 0.6210(5)  | 0.7159(4)  | 0.0384(11)         |
| N1     | 0.3316(19) | 0.2856(15) | 0.0976(12) | 0.041(4)           |
| N2     | 0.3349(14) | 0.3945(15) | 0.1108(11) | 0.028(3)           |
| N3     | 0.337(2)   | 0.5061(17) | 0.1199(15) | 0.052(5)           |



### 8.3 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung [K(THF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Au(PHT)<sub>2</sub>]

| Symbol | ----X----   | ----Y----    | ----Z----    | ----U <sub>eq</sub> ---- |
|--------|-------------|--------------|--------------|--------------------------|
| Au1    | 0.17838(2)  | 0.035573(7)  | 0.020011(14) | 0.02286(6)               |
| K1     | 0.03426(14) | 0.00959(5)   | -0.31087(9)  | 0.0314(2)                |
| N1     | 0.3148(5)   | -0.03191(16) | 0.0256(3)    | 0.0252(8)                |
| N11    | 0.0520(5)   | 0.10471(16)  | 0.0097(3)    | 0.0256(8)                |
| O1     | 0.4413(5)   | -0.02997(14) | 0.2274(3)    | 0.0348(8)                |
| O2     | 0.2430(5)   | -0.05975(16) | -0.1769(3)   | 0.0372(9)                |
| O11    | 0.1201(5)   | 0.13792(14)  | 0.2088(3)    | 0.0339(8)                |
| O12    | -0.0553(5)  | 0.10182(15)  | -0.1967(3)   | 0.0365(9)                |
| O21    | -0.1253(5)  | 0.06673(14)  | -0.5123(3)   | 0.0332(8)                |
| O31    | -0.2669(6)  | -0.05047(18) | -0.3379(3)   | 0.0394(9)                |
| O41    | 0.2880(6)   | 0.06477(19)  | -0.4030(4)   | 0.0419(10)               |
| C1     | 0.4172(6)   | -0.05187(19) | 0.1252(4)    | 0.0262(10)               |
| C2     | 0.6012(7)   | -0.1388(2)   | 0.1531(4)    | 0.0293(10)               |
| C3     | 0.6484(7)   | -0.1844(2)   | 0.0908(5)    | 0.0348(12)               |
| C4     | 0.5900(8)   | -0.1933(2)   | -0.0327(5)   | 0.0389(13)               |
| C5     | 0.4808(7)   | -0.1565(2)   | -0.0977(5)   | 0.0352(12)               |
| C6     | 0.3206(6)   | -0.0666(2)   | -0.0749(4)   | 0.0268(10)               |
| C7     | 0.4928(6)   | -0.10331(19) | 0.0885(4)    | 0.0257(9)                |
| C8     | 0.4337(6)   | -0.11212(19) | -0.0351(4)   | 0.0254(10)               |
| C11    | -0.0359(6)  | 0.12523(19)  | -0.0978(4)   | 0.0262(10)               |
| C12    | -0.0976(6)  | 0.1801(2)    | -0.0703(4)   | 0.0270(10)               |
| C13    | -0.0467(6)  | 0.19079(19)  | 0.0533(4)    | 0.0255(10)               |
| C14    | -0.0848(7)  | 0.2389(2)    | 0.1079(5)    | 0.0332(11)               |
| C15    | -0.1911(7)  | 0.2172(2)    | -0.1433(5)   | 0.0349(12)               |
| C16    | -0.1771(8)  | 0.2764(2)    | 0.0342(5)    | 0.0394(13)               |
| C17    | -0.2309(8)  | 0.2654(2)    | -0.0900(5)   | 0.0394(13)               |
| C18    | 0.0509(6)   | 0.14308(18)  | 0.1035(4)    | 0.0251(10)               |

|     |             |           |             |            |
|-----|-------------|-----------|-------------|------------|
| C21 | -0.0602(10) | 0.1199(3) | -0.5210(7)  | 0.0506(16) |
| C22 | -0.3024(8)  | 0.0702(3) | -0.5160(6)  | 0.0468(14) |
| C23 | -0.3435(10) | 0.1285(3) | -0.5113(10) | 0.084(3)   |
| C24 | -0.2000(11) | 0.1563(3) | -0.5575(10) | 0.092(3)   |

#### 8.4 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung [K(THF)<sub>2</sub>][AuI<sub>2</sub>(PHT)<sub>2</sub>]

| Symbol | ----X----   | ----Y----    | ----Z----   | ----U <sub>eq</sub> ---- |
|--------|-------------|--------------|-------------|--------------------------|
| Au1    | 0.29382(11) | 0.03529(6)   | 0.70259(6)  | 0.0394(3)                |
| I2     | 0.1677(2)   | 0.11816(12)  | 0.57899(12) | 0.0713(6)                |
| I3     | 0.4171(2)   | -0.05270(16) | 0.82393(13) | 0.0959(8)                |
| K1     | 0.3621(6)   | -0.1995(3)   | 0.6374(4)   | 0.0609(19)               |
| N31    | 0.1331(17)  | -0.0064(10)  | 0.7226(10)  | 0.029(5)                 |
| O31    | 0.0764(17)  | 0.1135(10)   | 0.7890(10)  | 0.057(5)                 |
| O38    | 0.1472(18)  | -0.1448(10)  | 0.6753(11)  | 0.064(5)                 |
| C31    | 0.056(2)    | 0.0354(14)   | 0.7640(14)  | 0.045(6)                 |
| C32    | -0.050(2)   | -0.0206(13)  | 0.7641(13)  | 0.037(6)                 |
| C33    | -0.156(2)   | -0.0101(13)  | 0.7956(13)  | 0.032(6)                 |
| C34    | -0.232(3)   | -0.0779(17)  | 0.7938(18)  | 0.074(9)                 |
| C35    | -0.207(2)   | -0.1569(15)  | 0.7667(14)  | 0.049(7)                 |
| C36    | -0.105(3)   | -0.1686(16)  | 0.7307(16)  | 0.061(8)                 |
| C37    | -0.024(3)   | -0.0994(16)  | 0.7362(17)  | 0.061(8)                 |
| C38    | 0.090(3)    | -0.0894(15)  | 0.7080(16)  | 0.055(8)                 |
| N1     | 0.4546(18)  | 0.0685(10)   | 0.6760(11)  | 0.037(5)                 |
| O1     | 0.4618(16)  | -0.0513(9)   | 0.6009(9)   | 0.049(4)                 |
| O8     | 0.5112(17)  | 0.1964(10)   | 0.7457(11)  | 0.063(5)                 |
| C1     | 0.503(2)    | 0.0158(14)   | 0.6248(15)  | 0.049(7)                 |
| C2     | 0.626(2)    | 0.0589(13)   | 0.6231(14)  | 0.039(6)                 |
| C3     | 0.711(2)    | 0.0336(13)   | 0.5797(13)  | 0.034(6)                 |
| C4     | 0.811(3)    | 0.0877(14)   | 0.5875(15)  | 0.054(7)                 |
| C5     | 0.832(3)    | 0.1620(14)   | 0.6336(15)  | 0.053(7)                 |

|   |            |             |            |           |
|---|------------|-------------|------------|-----------|
| C6  | 0.745(3)   | 0.1844(16)  | 0.6718(16) | 0.060(8)  |
| C7  | 0.641(2)   | 0.1333(13)  | 0.6677(13) | 0.037(6)  |
| C8  | 0.536(2)   | 0.1390(13)  | 0.7065(13) | 0.037(6)  |
| THF- Molekül 1 mit gesplitteten Kohlenstofflagen: |            |             |            |           |
| O111  | 0.2034(12) | -0.3282(9)  | 0.5684(8)  | 0.078(6)  |
| C112  | 0.0725(14) | -0.3092(10) | 0.5479(11) | 0.088(10) |
| C113  | 0.0229(16) | -0.3636(14) | 0.4747(12) | 0.067(9)  |
| C114  | 0.1376(16) | -0.4011(19) | 0.4535(11) | 0.080(10) |
| C115  | 0.242(2)   | -0.4028(13) | 0.5289(11) | 0.065(10) |
| C13'  | 0.0107(18) | -0.3942(13) | 0.518(3)   | 0.00(2)   |
| C14'  | 0.1229(18) | -0.4349(18) | 0.497(3)   | 0.02(2)   |
| C15'  | 0.226(3)   | -0.3696(19) | 0.4991(15) | 0.05(3)   |
| THF- Molekül 2 mit gesplitteten Kohlenstofflagen: |            |             |            |           |
| O211  | 0.527(2)   | -0.2673(12) | 0.5654(12) | 0.086(7)  |
| C212  | 0.558(4)   | -0.260(2)   | 0.487(3)   | 0.136(14) |
| C213  | 0.646(4)   | -0.320(2)   | 0.477(2)   | 0.123(12) |
| C214  | 0.667(5)   | -0.371(3)   | 0.537(3)   | 0.073(15) |
| C215  | 0.629(5)   | -0.334(3)   | 0.614(3)   | 0.065(15) |
| C24'  | 0.734(5)   | -0.304(3)   | 0.548(3)   | 0.044(14) |
| C25'  | 0.654(6)   | -0.255(3)   | 0.598(3)   | 0.049(15) |

### 8.5 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>ICl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

| Symbol | ----X----  | ----Y----   | ----Z----  | ----U <sub>eq</sub> ---- |
|--------|------------|-------------|------------|--------------------------|
| Au1    | 0.0000     | 0.0000      | 0.0000     | 0.01895(17)              |
| I1     | 0.0000     | -0.4990(10) | 0.0000     | 0.0226(3)                |
| Cl1    | 0.1586(3)  | -0.500(2)   | 0.3136(4)  | 0.0328(8)                |
| Cl2    | 0.1835(2)  | -0.002(2)   | -0.0217(4) | 0.0292(9)                |
| Cl3    | 0.1005(3)  | 0.004(2)    | 0.2934(3)  | 0.0311(7)                |
| N1     | 0.114(2)   | 0.296(3)    | -0.362(3)  | 0.026(5)                 |
| O1     | 0.1156(14) | 0.693(3)    | -0.342(2)  | 0.035(6)                 |

### 8.6 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung [Ba(SUC)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[AuBr<sub>4</sub>]<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O

| Symbol | ----X----   | ----Y----   | ----Z----    | ----U <sub>eq</sub> ---- |
|--------|-------------|-------------|--------------|--------------------------|
| Au1    | 0.28185(6)  | 0.28649(7)  | 0.01679(5)   | 0.0289(2)                |
| Au2    | 0.28747(7)  | 0.31911(8)  | 0.51133(6)   | 0.0411(3)                |
| Ba1    | -0.09750(9) | 0.16377(10) | 0.74368(7)   | 0.0251(3)                |
| Br1    | 0.2481(2)   | 0.2772(2)   | 0.16931(14)  | 0.0508(6)                |
| Br2    | 0.40527(19) | 0.41813(19) | 0.02063(17)  | 0.0567(7)                |
| Br3    | 0.31952(19) | 0.2932(2)   | -0.13554(14) | 0.0500(6)                |
| Br4    | 0.1554(2)   | 0.1566(2)   | 0.01393(16)  | 0.0582(7)                |
| Br5    | 0.3441(2)   | 0.2823(2)   | 0.65158(16)  | 0.0692(8)                |
| Br6    | 0.1720(2)   | 0.5161(2)   | 0.54648(17)  | 0.0740(9)                |
| Br7    | 0.4019(2)   | 0.1245(2)   | 0.4759(2)    | 0.0772(9)                |
| Br8    | 0.2289(2)   | 0.3535(3)   | 0.37166(16)  | 0.0783(9)                |
| N1     | -0.1284(12) | 0.1156(12)  | 1.0648(9)    | 0.026(4)                 |
| O1     | -0.1932(11) | 0.1769(12)  | 1.1964(9)    | 0.050(4)                 |
| O2     | -0.0884(10) | 0.0985(10)  | 0.9215(8)    | 0.027(3)                 |
| C1     | -0.2059(16) | 0.1878(17)  | 1.1213(12)   | 0.031(5)                 |
| C2     | -0.2935(14) | 0.2740(17)  | 1.0783(12)   | 0.036(5)                 |
| C3     | -0.2579(16) | 0.2496(17)  | 0.9884(14)   | 0.044(6)                 |
| C4     | -0.1508(14) | 0.1471(16)  | 0.9834(13)   | 0.029(5)                 |
| N11    | -0.4374(11) | 0.0255(13)  | 0.8914(10)   | 0.033(4)                 |
| O11    | -0.5847(12) | -0.0687(13) | 0.9360(10)   | 0.059(5)                 |
| O12    | -0.2997(11) | 0.1078(14)  | 0.8131(10)   | 0.060(5)                 |
| C11    | -0.5213(15) | -0.0325(17) | 0.8788(14)   | 0.039(6)                 |
| C12    | -0.5246(16) | -0.0350(18) | 0.7865(14)   | 0.043(6)                 |
| C13    | -0.4232(17) | 0.0166(18)  | 0.7448(13)   | 0.048(6)                 |
| C14    | -0.3777(18) | 0.0559(17)  | 0.8172(13)   | 0.037(5)                 |
| N21    | -0.0133(13) | 0.4641(13)  | 0.8964(10)   | 0.037(4)                 |
| O21    | -0.1025(12) | 0.3608(10)  | 0.8248(9)    | 0.045(4)                 |

|     |             |             |            |          |
|-----|-------------|-------------|------------|----------|
| O22 | 0.0924(12)  | 0.5864(13)  | 0.9336(9)  | 0.053(4) |
| C21 | -0.0407(15) | 0.4300(17)  | 0.8244(13) | 0.031(5) |
| C22 | 0.0292(15)  | 0.4725(16)  | 0.7501(13) | 0.037(5) |
| C23 | 0.0877(16)  | 0.5531(18)  | 0.7851(12) | 0.041(6) |
| C24 | 0.0599(17)  | 0.5445(17)  | 0.8799(15) | 0.039(5) |
| N31 | -0.1319(13) | -0.0166(14) | 0.4910(11) | 0.041(4) |
| O31 | -0.1635(12) | 0.0625(12)  | 0.6174(9)  | 0.050(4) |
| O34 | -0.1203(12) | -0.0537(13) | 0.3521(10) | 0.061(5) |
| C31 | -0.1839(18) | 0.072(2)    | 0.5460(14) | 0.043(6) |
| C32 | -0.2745(17) | 0.1639(18)  | 0.4993(13) | 0.042(5) |
| C34 | -0.1678(19) | 0.0070(19)  | 0.4090(14) | 0.043(5) |
| C33 | -0.2603(15) | 0.1225(18)  | 0.4107(14) | 0.047(6) |
| N41 | -0.4291(13) | 0.4554(14)  | 0.6103(11) | 0.042(5) |
| O41 | -0.2890(13) | 0.3230(13)  | 0.6781(10) | 0.062(5) |
| O44 | -0.5738(14) | 0.6105(14)  | 0.5693(11) | 0.080(6) |
| C41 | -0.3748(19) | 0.4075(19)  | 0.6780(15) | 0.047(6) |
| C42 | -0.4366(19) | 0.482(2)    | 0.7507(13) | 0.061(7) |
| C43 | -0.532(2)   | 0.582(2)    | 0.7126(15) | 0.066(7) |
| C44 | -0.5146(18) | 0.552(2)    | 0.6218(19) | 0.066(8) |
| O16 | -0.0386(11) | -0.0849(10) | 0.7681(8)  | 0.038(3) |
| O17 | -0.0290(11) | 0.3032(12)  | 0.6050(9)  | 0.054(4) |
| O18 | 0.1222(11)  | 0.1439(13)  | 0.8005(9)  | 0.058(5) |
| O19 | -0.0013(11) | 0.1983(12)  | 0.3987(9)  | 0.052(4) |

### 8.7 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung AuBr<sub>2</sub>dtc

| Symbol | ----X----   | ----Y----  | ----Z----    | ----U <sub>eq</sub> ---- |
|--------|-------------|------------|--------------|--------------------------|
| Au1    | 0.88201(5)  | 0.53044(7) | 0.87367(9)   | 0.02273(16)              |
| Au2    | 0.36077(5)  | 0.03189(7) | -0.16139(10) | 0.02468(17)              |
| Br1    | 0.8669(3)   | 0.3617(2)  | 0.8487(5)    | 0.0338(7)                |
| Br2    | 1.10975(15) | 0.5360(3)  | 1.0258(3)    | 0.0369(5)                |

|      |             |             |             |            |
|------|-------------|-------------|-------------|------------|
| Br11 | 0.59175(16) | 0.0272(4)   | 0.0653(3)   | 0.0400(5)  |
| Br12 | 0.3473(2)   | 0.20020(19) | -0.2144(4)  | 0.0334(6)  |
| S2   | 0.8591(7)   | 0.6894(6)   | 0.8818(11)  | 0.0291(16) |
| S4   | 0.6676(4)   | 0.5538(3)   | 0.7184(8)   | 0.0288(13) |
| S12  | 0.3331(6)   | -0.1248(4)  | -0.1424(10) | 0.0333(14) |
| S14  | 0.1451(4)   | 0.0121(4)   | -0.3781(8)  | 0.0333(16) |
| N1   | 0.6130(15)  | 0.7355(10)  | 0.708(2)    | 0.025(3)   |
| N11  | 0.0856(15)  | -0.1693(12) | -0.396(3)   | 0.029(4)   |
| C1   | 0.412(3)    | 0.6881(18)  | 0.369(3)    | 0.043(7)   |
| C2   | 0.4822(17)  | 0.7112(13)  | 0.609(3)    | 0.030(4)   |
| C3   | 0.6983(17)  | 0.6707(14)  | 0.760(3)    | 0.029(5)   |
| C4   | 0.586(3)    | 0.892(2)    | 0.562(5)    | 0.069(11)  |
| C5   | 0.647(2)    | 0.8302(14)  | 0.751(4)    | 0.041(6)   |
| C11  | 0.123(3)    | -0.3282(17) | -0.484(5)   | 0.049(8)   |
| C12  | 0.117(3)    | -0.2683(18) | -0.322(4)   | 0.051(7)   |
| C13  | 0.1719(16)  | -0.1084(14) | -0.317(3)   | 0.020(4)   |
| C14  | -0.123(2)   | -0.1138(15) | -0.473(4)   | 0.038(6)   |
| C15  | -0.050(2)   | -0.1460(17) | -0.570(4)   | 0.040(6)   |

### 8.8 Orts- und Temperaturparameter der Verbindung AuI<sub>2</sub>dtc

| Symbol | ----X----    | ----Y----  | ----Z----     | ----U <sub>eq</sub> ---- |
|--------|--------------|------------|---------------|--------------------------|
| Au1    | 0.691818(17) | 0.72215(4) | 0.186584(17)  | 0.02335(9)               |
| Au2    | 0.809231(17) | 0.72099(4) | -0.190535(17) | 0.02450(9)               |
| I1     | 0.57727(3)   | 0.66093(8) | 0.06534(3)    | 0.03259(14)              |
| I2     | 0.60501(3)   | 0.74086(8) | 0.28127(3)    | 0.03180(14)              |
| I3     | 0.93232(3)   | 0.67582(9) | -0.07580(3)   | 0.03603(15)              |
| I4     | 0.71084(3)   | 0.72810(8) | -0.10768(3)   | 0.03240(14)              |
| S1     | 0.79020(13)  | 0.7065(3)  | 0.12486(12)   | 0.0322(5)                |
| S2     | 0.80524(12)  | 0.7722(3)  | 0.28188(11)   | 0.0275(4)                |
| S3     | 0.87721(12)  | 0.7315(4)  | -0.28278(13)  | 0.0334(5)                |

|     |             |            |              |            |
|-----|-------------|------------|--------------|------------|
| S4  | 0.71463(12) | 0.7506(3)  | -0.30584(12) | 0.0295(4)  |
| N1  | 0.9307(4)   | 0.7400(10) | 0.2286(4)    | 0.0269(14) |
| N2  | 0.7788(4)   | 0.7661(10) | -0.4238(4)   | 0.0287(15) |
| C1  | 0.8549(5)   | 0.7377(11) | 0.2130(4)    | 0.0226(15) |
| C2  | 0.9688(6)   | 0.6945(13) | 0.1690(6)    | 0.035(2)   |
| C3  | 1.0036(6)   | 0.8523(15) | 0.1404(6)    | 0.043(2)   |
| C4  | 0.9788(5)   | 0.7741(14) | 0.3070(5)    | 0.035(2)   |
| C5  | 0.9986(5)   | 0.6161(13) | 0.3559(5)    | 0.033(2)   |
| C6  | 0.7885(4)   | 0.7514(11) | -0.3505(5)   | 0.0257(16) |
| C7  | 0.7007(6)   | 0.7901(13) | -0.4760(5)   | 0.037(2)   |
| C8  | 0.6556(5)   | 0.6186(14) | -0.4959(6)   | 0.038(2)   |
| C9  | 0.8465(6)   | 0.7727(14) | -0.4547(5)   | 0.038(2)   |
| C10 | 0.8444(7)   | 0.6351(14) | -0.5133(6)   | 0.044(2)   |

## 9 Verwendete Computerprogramme

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| SHELXS-97                      | Programm zur Lösung von Kristallstrukturen nach Patterson oder nach direkten Methoden.   |
| SHELXL-97                      | Programm zur Kristallstrukturverfeinerung anhand der Daten des Vierkreis- Einkristalldiffraktometers mittels „least-squares“- und Differenz-Fourier-Synthesen. |
| DIAMOND 1.4                    | Informationssystem für Kristallstrukturen (Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen).  |
| DICVOL                         | Programm zur Indizierung von Pulverdiffraktogrammen.   |
| DELABS                         | Unterprogramm von PLATON [12] zur empirischen Absorptionskorrektur.  |
| ISIS <sup>TM</sup> /Draw 2.1.1 | Graphik- Programm zur Erstellung chemischer Formelzeichnungen.   |

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Psilitelis, Diplomarbeit, Tübingen, 1996.
- [2] CAD4, Fa. Enraf-Nonius, Delft.
- [3] M. Kretschmar, Dissertation, Tübingen, 1998.
- [4] W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann, R.S. Tobias, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 1968, 467/70.
- [5] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Fortranprogramm zur Kristallstrukturbestimmung, Universität Göttingen, 1997.
- [6] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Fortranprogramm zur Kristallstrukturbestimmung, Universität Göttingen, 1997.
- [7] H. Masuda, N. Yamamoto, T. Targa, K. Machida, S. Kitagawa, M. Munakata, *J. Organometal. Chem.* **322**, 1987, 122-129.
- [8] P. Lange, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **49b**, 1994, 642-646.
- [9] S. J. Berners Price, M. J. DiMartino, D. T. Hill, R. Kuroda, M. A. Mazid, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **24**, 1985, 3425-3434.
- [10] J. Mielcke, Dissertation, Tübingen, 1993.
- [11] S.M. Godfrey, N. Ho, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, *Angew. Chemie* **108** (20), 1996, 2496.
- [12] A.L. Spek, PLATON, University Utrecht, 1999.
- [13] H. Bertagnolli, T. S. Ertel, *Angew. Chem.* **106**, 1994, 15-17.
- [14] D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1971, 1204.
- [15] F.W. Lytle, D.E. Sayers, E.A. Stern, *Phys. Rev. B1* **11**, 1975, 4825.



- [16] Gmelin Hauptband Gold, Verlag Chemie Weinheim, 8.Aufl. 1954, 94.
- [17] H.N. Adams, Dissertation, Tübingen, 1980.
- [18] E. Weitz, Lieb. Ann. **410**, 1915, 194.
- [19] K. Brodersen, Acta Cryst. **8**, 1955, 723.
- [20] K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic coordination compounds, Wiley-Interscience Publ. 1997.
- [21] Gmelin Hauptband Gold, Verlag Chemie Weinheim, 8.Aufl. 1954, 719.
- [22] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 3.Aufl, G. Thieme Verl. Stuttgart 1987, 175.
- [23] B. Schrader, W. Meier, Raman-/IR-Atlas organischer Verbindungen, Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1977, I1-02.
- [24] H.J.A. Blaauw, R.J.F. Nivard, J.M. van der Kerk, J. Organometal. Chem. **2**, 1964, 236-244.
- [25] Georg Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 3. Aufl. 1978, Band 2, 1014.
- [26] P.K. Monaghan, R.J. Puddephatt, Inorg. Chim. Acta **15**, 1975, 231/4.
- [27] Gmelin Handbook Au, Suppl. Vol. B2, Springer Verl. 1994, 24/31.
- [28] Georg Brauer, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 3. Aufl. 1981, Band 3, 2019.
- [29] A.W. Brodbeck, Dissertation, Tübingen, 1990.
- [30] W.C. Hamilton, Acta Cryst. **12**, 1959, 609.

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, H. Frank, G. Gauglitz, G. Gelinek, W. Göpel, G. Häfelinger,  
H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack,  
D. Krug, E. Lindner, I.-P. Lorenz, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer,  
D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, V. Schurig,  
F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, K.-P. Zeller.



# Lebenslauf

## Joannis Psilitelis

### Persönliche Daten

Geburtsdatum: 8. März 1968  
Geburtsort: Stuttgart, Bad Cannstatt  
Eltern: Konstantinos Psilitelis  
Theodora Psilitelis, geb. Jannopoulou  
Familienstand: ledig

### Ausbildung

1974 - 1978 Sommerrainschule, Stuttgart  
1978 - 1980 Jahn-Realschule, Stuttgart  
1980 - 1987 Gottlieb-Daimler-Gymnasium, Stuttgart  
Mai 1987 Allgemeine Hochschulreife

### Studium

1987 - 1995 Chemiestudium an der Universität Tübingen  
Okt. 1988 – wiss. Hilfskraft  
Juli 1990 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. Pauschmann und Prof. Dr. Schurig  
*Betreuung von Einführungskursen zur Gaschromatographie, Analytik*  
Juli 1992 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. E. Schweda

*Kristallzüchtung*

|                           |  |
|---------------------------|--|
| Juni - Sept. 1995         | mündliche Hauptdiplomprüfungen   |
| Nov. 1995 –<br>April 1996 | Diplomarbeit<br><i>Darstellung und röntgendiffraktometrische<br/>Untersuchung von<br/>Gold-Stickstoff-Verbindungen:<br/>Die Kristallstruktur von<br/>Natriumtetraazidoaurat(III) Dihydrat</i>  |
| Mai 1996 –<br>April 1999  | Dissertation<br><i>Synthese und Kristallstrukturbestimmung neuer<br/>Goldverbindungen</i><br><br>Beide Arbeiten wurden am Institut für<br>Anorganische Chemie der Universität Tübingen<br>unter der Anleitung von Herrn Prof.<br>Dr. J. Strähle angefertigt. |
| seit Mai 1996             | Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für<br>Anorganische Chemie der Universität,<br><br>Assistent in den anorganischen Praktika   |