

1 Einleitung

Die Geschichte der Menschheit ist eng mit dem Element Gold verknüpft. Die momentan ältesten Funde von verarbeitetem Gold lassen sich etwa 6 000 Jahre zurückdatieren.^[1] Im Gegensatz zu anderen Metallen wie Kupfer oder Eisen, die maßgeblich am Fortschritt und der Entwicklung der Menschheit beteiligt waren und so der großen Masse der Menschen zur Verfügung standen, nahm Gold schon immer eine Sonderstellung ein.^[2]

Seine Seltenheit, Farbe und Unvergänglichkeit waren für die Menschen so beeindruckend, dass Gold in unterschiedlichen Kulturkreisen symbolisch mit den gleichen Attributen besetzt war; die Sonne, die Reinheit, das Göttliche und das Herrschaftliche (Abbildung 1).^[2] Sprichwörter wie ‚Es ist nicht alles Gold, was glänzt‘ oder ‚Morgenstund hat Gold im Mund‘^[3] und literarische Werke wie die Argonautensage mit der Suche nach dem goldenen Vlies^[4] oder das Nibelungenlied, in dem vom Rheingold erzählt wird,^[5] bekunden, wie tief Gold unsere Sprache und unser kulturelles Schaffen durchdrungen hat.



Abb. 1: Links: Sonnenmaske mit den Gesichtszügen Augusts II. des Starken, König von Polen und Kurfürst von Sachsen (Rüstkammer, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Foto: Jürgen Karpinski.). Rechts: Büste Karls des Großen aus der Domschatzkammer zu Aachen (©Domkapitel Aachen, Foto: Pit Siebigs, Aachen.).

Gold war lange Zeit nur der herrschenden Klasse und dem religiösen Kult vorbehalten. Über die Jahrhunderte wandelte sich die Rolle des Goldes jedoch zusätzlich zum Handels- und Währungsgut. Damit trieb es gleichzeitig die Gier der Menschen immer weiter an, weil sein Besitz Reichtum und Macht versprach.^[2] Diese Gier manifestierte sich besonders deutlich im 19. Jahrhundert, wenn durch Goldfunde oder Gerüchte über Goldfunde in bestimmten Regionen ein Goldrausch losbrach und Horden von Arbeitern und Glücksrittern loszogen, um der wagen Hoffnung unendlichen Reichtums zu folgen. Beispielsweise begann mit der Entdeckung des ersten Goldnuggets am Sacramento River im Jahr 1848 durch James W. Marshall der kalifornische Goldrausch, welcher bereits sechs Jahre später durch die industrielle Gewinnung des Goldes in dieser Region abgelöst wurde.^[2,6]

Die industrielle Gewinnung des Goldes markierte einen Wendepunkt, an dem Gold fortan nicht mehr nur ein Privileg der oberen Gesellschaftsschichten war, sondern den gewöhnlichen Menschen zugänglich wurde. Erneut vollzog Gold eine Transformation und wurde fortan immer mehr zum krisensicheren Anlagegut und prestigeträchtigen Schmuckobjekt. Von seiner Faszination hat es indes nichts eingebüßt.^[2]

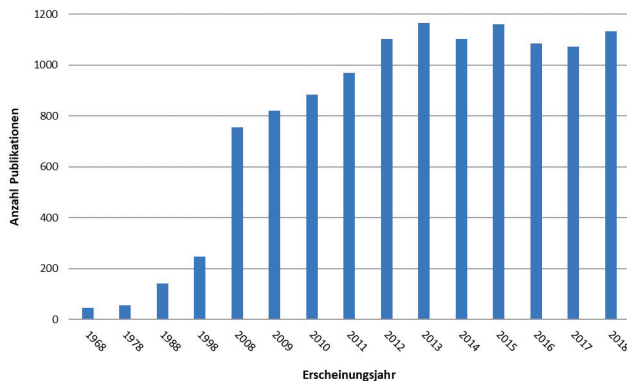


Abb. 2: Zahl der Publikationen pro Jahr mit dem Suchbegriff Gold in der SciFinder®-Datenbank. Die ersten fünf Einträge entsprechen 10-Jahres-Schritten, danach wird die jährliche Entwicklung angegeben.

Auch die Wissenschaften, beginnend mit den Alchemisten,^[7] und die Industrie hegen seit jeher ein großes Interesse an Gold. Sucht man beispielsweise im DPMA-register des Deutschen Patent- und Markenamts nach nationalen Patenten, die den Begriff Gold enthalten, findet man beinahe tausend Ergebnisse an Patenten und Ge-



brauchsmustern. Eine Recherche in den Datenbanken von SciFinder[®] ergibt allein für den Zeitraum von 2008 bis 2018 über 11.000 wissenschaftliche Publikationen, die sich ganz oder in Teilen mit dem Thema Gold auseinandersetzen. Im Vergleich zu 1968 hat sich der jährliche Ausstoß an Publikationen mit dem Thema Gold um den Faktor 25 erhöht (Abbildung 2). Dies ist keineswegs ein Indikator für die Qualität dieser Arbeiten, gibt jedoch einen sehr guten Eindruck davon, wie beliebt das Thema Gold bei Forschern und Entwicklern war und sich weiterhin wachsender Beliebtheit erfreut.

2 Das Element Gold

2.1 Gewinnung von Gold*

In der Natur liegt Gold in primären und sekundären Lagerstätten vor. Im Fall primärer Lagerstätten kann Gold direkt vor Ort abgebaut und dann verarbeitet werden. Sekundäre Lagerstätten bilden sich, wenn das goldhaltige Gestein durch Verwitterung ausgewaschen wird und somit in Flüsse gelangt, wo es sich als Flusssande ablagert.^[9]

Gold kommt einerseits gediegen als goldhaltiger Pyrit FeS_2 oder goldhaltiger Quarz SiO_2 vor. Ebenso ist es beispielsweise gebunden als Calaverit AuTe_2 oder Schrifterz AuAgTe_4 auffindbar (Abbildung 3). Natürlich vorkommendes Gold zeigt unterschiedlich starke Kontaminationen durch andere Metalle wie etwa Kupfer, Silber und Platin und muss daher aufgereinigt werden.

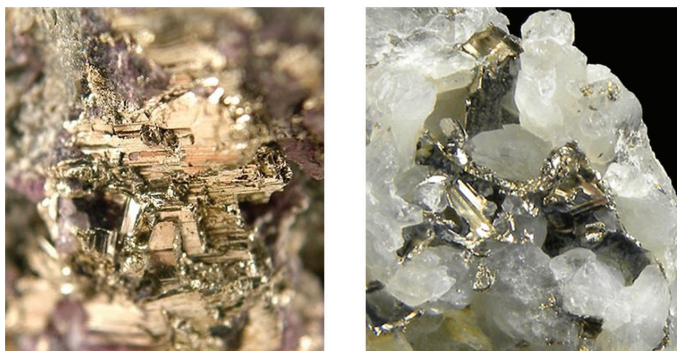


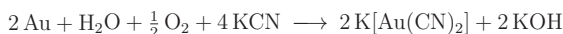
Abb. 3: Links: Calaverit gemeinsam mit Fluorit. Rechts: Schrifterz (Sylvanit) gemeinsam mit Quarz. Calaverit und Sylvanit heben sich in beiden Fällen goldglänzend hervor.

*Die Informationen der folgenden zwei Abschnitte 2.1 und 2.2 sind, wenn nicht anders kenntlich gemacht, dem Lehrbuch der Anorganischen Chemie (Holleman/Wiberg) entnommen.^[8]

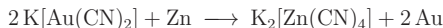


Es gibt unterschiedliche Verfahren zur Gewinnung von Gold. Die älteste Methode ist die Goldwäsche. Hierbei wird die Flusseife geschlämmt und die hohe Dichte des Goldes ausgenutzt, da sich Gold vor allen leichteren Bestandteilen absetzt. Bei modernen industriellen Verfahren zerkleinert man dagegen das gewonnene Golderz so lange, bis es nur noch ein feines Pulver ist. Die Trennung des Goldes vom Golderz erfolgt dann entweder über das Amalgamverfahren oder die Cyanidlaugerei.

Beim Amalgamverfahren wird Gold mit Quecksilber amalgamiert und das Quecksilber anschließend erhitzt und abdestilliert, wobei nur das Rohgold übrig bleibt. Bei der Cyanidlaugerei wiederum laugt man das feinpulvrige, durch Nassmahlen erhaltene Golderz mit einer Kaliumcyanidlösung bei gleichzeitiger Durchlüftung aus, wodurch es als Cyanidkomplex in Lösung geht.



Anschließend kann das Gold durch Zugabe von Zinkstaub aus den Cyanidlaugen ausgefällt werden.



Das so erhaltene Gold lässt sich chemisch oder elektrolytisch von Verunreinigungen wie etwa Silber und Kupfer aufreinigen.

2.2 Eigenschaften des Goldes

Elementares Gold kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Raumgitter (cF4 oder fcc für face-centered cubic) und besitzt eine goldgelbe Farbe (Abbildung 4). Die hohe Dichte des Goldes von $19,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ im Vergleich zu Silber mit $10,49 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und Kupfer mit $8,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ lässt sich auf die Lanthanoidenkontraktion zurückführen. Die Lanthanoidenkontraktion beschreibt das Phänomen, dass die Ionenradien von Lanthan zu Lutetium abnehmen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kernladung durch die Elektronen der 4f-Orbitale nur schlecht abgeschirmt wird, wodurch die Elektronen der 6s-Orbitale eine stärkere Anziehungskraft des Kerns erfahren. Dieser Effekt setzt sich bei den darauf folgenden Nebengruppenelementen fort. Dadurch besitzt Gold einen geringeren Ionenradius, als man ohne die Lanthanoidenkontraktion erwarten würde. Dies wiederum wirkt sich auf die Dichte aus und erklärt die Zunahme der Dichte von Silber zu Gold.

Gold zeigt ein typisch metallisches Verhalten, was sich an der guten Leitfähigkeit, dem hohen Schmelz- und Siedepunkt, aber auch an seinem metallischen Glanz zeigt. Der Schmelzpunkt des Goldes liegt bei 1064,4 °C, der Siedepunkt bei 2660 °C. Gold ist ein weiches Metall, was sich unter anderem an seiner außergewöhnlichen Dehn- und Walzbarkeit zeigt, welche besser als bei allen anderen Metallen ist. Die thermische und elektrische Leitfähigkeit liegt bei 70 % von der des Silbers.

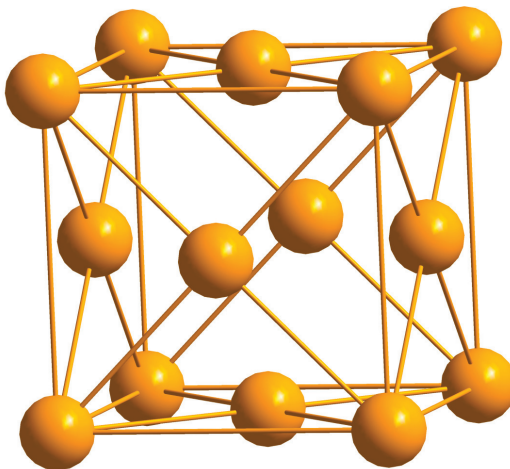


Abb. 4: Kubisch flächenzentriertes Raumgitter des Goldes.

Bei Betrachtung aller Metalle weist Gold die positivsten Reduktionspotenziale der Spannungsreihe auf. Das Standardreduktionspotenzial E° entspricht für $\text{Au}/\text{Au}^+ = +1,69 \text{ V}$, für $\text{Au}/\text{Au}^{3+} = +1,50 \text{ V}$ und für $\text{Au}^+/\text{Au}^{3+} = +1,40 \text{ V}$. Die Reaktivität von Gold unter Normalbedingungen ist damit weitaus geringer als beim homologen Silber (E° für $\text{Ag}/\text{Ag}^+ = 0,7991 \text{ V}$). Ein direkter Umsatz von Gold mit Schwefel ist ebenso wenig möglich wie die Auflösung in Salz- oder Schwefelsäure. Die stabilsten Oxidationsstufen von Gold in Verbindungen sind +I und +III. Des Weiteren kann Gold ebenso in der Oxidationsstufe $-I$ auftreten sowie von 0 bis +I in sogenannten Clusterverbindungen des Goldes.

Viele der bereits genannten Eigenschaften lassen sich auf relativistische Effekte zurückführen. Diese sind besonders stark bei den Elektronen der schweren Elemente wie etwa Gold ausgeprägt. Für Gold erreichen die Elektronen der kernnahen s- und p-Orbitale Geschwindigkeiten, die laut der Relativitätstheorie nicht mehr vernach-



lässigbar sind. Infolgedessen ergibt sich eine relativistische Zunahme der Elektronenmassen. Dieser Effekt kann nach folgender Gleichung quantifiziert werden:

$$m(v) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

Hierbei ist $m(v)$ die geschwindigkeitsabhängige Masse, m_0 die Ruhemasse, v die Geschwindigkeit und c die Lichtgeschwindigkeit.^[10] Beispielsweise gilt für einen Körper, dessen Geschwindigkeit 50 % der Lichtgeschwindigkeit beträgt ($v = 0,5c$). Das Ergebnis für $m(0,5c)$ lautet $1,15 m_0$, die geschwindigkeitsabhängige Masse des Körpers steigt also an.

Diese Erhöhung der geschwindigkeitsabhängigen Masse $m(v)$ der kernnahen s- und p-Elektronen beim Gold bewirkt eine Kontraktion der Abstände zwischen Kern und Elektronen und somit eine Verkleinerung der betreffenden Orbitale. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen aus d- und f-Orbitalen ist am Kern weitaus geringer, weshalb die Kontraktion dieser Orbitale allgemein schwächer ausfällt. Ganz im Gegenteil sorgt die Kontraktion der s- und p-Orbitale sogar für eine bessere Abschirmung des Kerns und somit zu einer indirekten relativistischen Expansion der d- und f-Orbitale.

Die relativistischen Effekte wirken sich zusätzlich zu den zuvor erwähnten Eigenschaften des Goldes auf einige weitere Punkte aus. Im Vergleich zu den anderen Metallen des Periodensystems der Elemente hat Gold die höchste Elektronegativität nach Pauling $EN = 2,4$, die höchste negative Elektronenaffinität $EA = -2,31 \text{ eV}$ und das größte positive Reduktionspotenzial $E^\circ = \text{Au}/\text{Au}^{3+} = +1,50 \text{ V}$. Mit einer positiven Ionisierungsenergie von $IE = +9,22 \text{ eV}$ liegt es unter den Metallen lediglich hinter Hg mit $IE = +10,44 \text{ eV}$ und Zn mit $IE = 9,39 \text{ eV}$. Die Werte der IE, EA und EN befinden sich im Bereich schwerer Halogene. Gold kann sowohl kationisch als auch anionisch vorliegen, was untypisch ist, da seine Nachbarlemente ausschließlich Kationen bilden.

Außerdem sorgen die relativistischen Effekte dafür, dass je nach Art der beteiligten Orbitalelektronen starke kovalente Bindungen, sowie schwache Wechselwirkungen möglich sind. Starke Bindungen liegen bei Gold in der Festkörperphase mit einem Bindungsabstand von 288 pm oder in gasförmigem Au_2 mit einem Bindungsabstand von 250 pm vor. Auch bei Verbindungen, in denen sich mehrere Goldatome zu Clustern zusammenfinden, werden solche starken Bindungen beobachtet, wobei hier die Abstände stärker variieren können. Au^+ im kristallinen Zustand wieder-



um bildet eine nicht gerichtete schwache Au-Au-Wechselwirkung aus, welche als Auophilie bezeichnet wird. Hierbei handelt es sich um eine Wechselwirkung d^{10} -konfigurierter Au-Kationen. Die Grenzen der auophilen Wechselwirkungen liegen bei 273 pm mit einer Wechselwirkungsenergie von ungefähr $100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und bei 348 pm mit einer Wechselwirkungsenergie von etwa $10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Bei Wasserstoffbrückenbindungen in Wasser liegt die Wechselwirkungsenergie zum Vergleich bei $20,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

2.3 Wichtige Ausgangsverbindungen in der Goldchemie

In der Goldchemie werden für Synthesen vor allem Gold(III)-Verbindungen sowie Gold(I)-Organyle verwendet. Eine der wichtigsten Ausgangsverbindungen in der Goldchemie ist Tetrachlorgoldsäure (HAuCl_4), aus welcher sich eine Vielzahl an Goldverbindungen darstellen lassen (Abbildung 5 a). Die gute Zugänglichkeit und einfache Handhabung an Luft sind Faktoren, die HAuCl_4 so beliebt machen. HAuCl_4 lässt sich in Wasser und Ethanol lösen.^[11]

Eine weitere wichtige und häufig eingesetzte Ausgangsverbindung der Chemie des Goldes ist Triphenylphosphangoldchlorid ($(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$; Abbildung 5 b). $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ ist an Luft stabil und lässt sich in organischen Lösemitteln wie Toluol, Tetrahydrofuran (THF) und Dichlormethan (DCM) lösen. Die Chlorfunktion eröffnet beispielsweise das Feld für Salzmetathesereaktionen und bei Folgereaktionen kann die Ph_3P -Gruppe entstandene Produkte als Phosphan-Ligand stabilisieren.^[12]

Eine andere äußerst nützliche Ausgangsverbindung ist Tetrahydrothiophengoldchlorid ($(\text{THT})\text{AuCl}$; Abbildung 5 c). $(\text{THT})\text{AuCl}$ dient unter anderem als Vorstufe für weitere Goldverbindungen, da THT nur schwach an das Goldatom koordiniert und durch Liganden mit stärkerer Donorfähigkeit ausgetauscht werden kann.^[13]

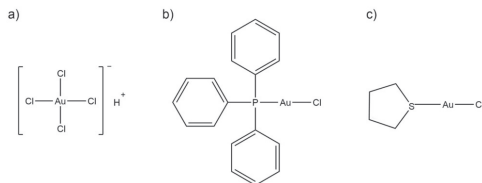


Abb. 5: Strukturformeln der wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen. a) Tetrachlorgoldsäure, b) Triphenylphosphangoldchlorid und c) Tetrahydrothiophengoldchlorid.



Die vorgestellten Ausgangsverbindungen werden seit vielen Jahren für weiterführende Reaktionen in der Goldchemie verwendet. So ist es unter den richtigen Reaktionsbedingungen beispielsweise möglich, nanoskalige Clusterverbindungen des Goldes mit neuartigen Strukturmotiven, die nicht denen elementaren Goldes in der Festkörperphase entsprechen, zu synthetisieren. Neben metallischen Eigenschaften zeigen diese Verbindungen zum Teil auch molekulares Verhalten, was in manchen Fällen eher ungewöhnlich ist. Da das Feld der Chemie nanoskaliger Clusterverbindungen groß ist, erfolgt im nächsten Kapitel eine genauere Betrachtung zu Clusterverbindungen im Allgemeinen und Clusterverbindungen des Goldes im Speziellen.



3 Chemie nanoskaliger Cluster

3.1 Metallatomcluster-Verbindungen

In den 1950er-Jahren stieg die Zahl an Publikationen zu Komplexverbindungen, die direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen ausbilden, stark an.^[14,15] Wegen dieser wachsenden Zahl neuer Verbindungen stellte Cotton 1966 die Definition der Metallatomcluster-Verbindungen auf. Solche Verbindungen bestehen aus einer begrenzten Anzahl an Metallatomen und können auch Nichtmetall-Atome enthalten. Die Metallatome müssen ganz oder zu einem gewissen Anteil durch direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen verbunden sein.^[16]

Da die Definition der Metallatomcluster-Verbindungen sehr allgemein gehalten und weit gefasst ist, lässt sie sich auf eine Vielzahl ganz unterschiedlicher Clusterverbindungen anwenden. Um metallreiche, molekulare Verbindungen ohne Nichtmetallatome im Clusterkern besser abzugrenzen, führte Schnöckel im Jahr 1999 den Begriff der metalloiden Cluster ein.^[17] Metalloide Cluster besitzen die allgemeine Formel M_nL_m ($n > m$, M = Metall, L = Substituent, Ligand). Sie bilden mehr Metall-Metall- als Metall-Ligand-Wechselwirkungen aus und es müssen darüber hinaus Metallatome vorhanden sein, die ausschließlich mit anderen Metallatomen in Wechselwirkung treten.^[18]

Metalloide Cluster eröffnen einen einzigartigen Einblick in das Regime zwischen molekularen Verbindungen und der Festkörperphase der Metalle. Ein großer Teil der Elemente im Periodensystem ist den Metallen zuzuordnen und die Methoden, wie sie sich bilden und auflösen lassen, gehören zu den chemischen Grundlagen. Trotz der Allgegenwart der Metalle in der Chemie sind hauptsächlich die Strukturen der stabilen Modifikationen, also die Festkörperstruktur sowie Oxide, Sulfide oder Salze bekannt. Um ein tieferes Verständnis über Bindungsbildung und Bindungsbruch und dadurch Aufbau und Auflösung von Metallen zu bekommen, leisten metalloide Cluster einen essenziellen Beitrag, da sie im Zwischenbereich von Metallatomverbindungen und dem Metall in der Festkörperphase liegen.^[19]