



# 1. Einleitung

## 1.1. Gold

### 1.1.1. Allgemeines

Das Element Gold (Au; lat. aurum) ist das Element 79 im Periodensystem der Elemente (PSE) und bildet gemeinsam mit seinen leichteren Homologen Kupfer und Silber die Kupfergruppe. Diese stellt im PSE die Gruppe 11 dar. Ihre Elemente werden oftmals als „Münzmetalle“ bezeichnet, was auf ihre historische und bis heute andauernde Verwendung als Schmuck und Zahlungsmittel zurückgeht.<sup>[1]</sup> Mit seinem einzig stabilen Nuklid  $^{197}_{79}\text{Au}$  gehört Gold zu den anisotopen Elementen.<sup>[2]</sup>

Gold ist mit einem Vorkommen von  $4 \cdot 10^{-7}$  Gewichtsprozent in der Erdkruste ein sehr seltenes Element, aber dennoch schon seit alters her bekannt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Gold zur Gruppe der Edelmetalle gehört und wegen seines großen Standardpotentials von  $+1.691 \text{ V (Au|Au}^+)$  bzw.  $+1.498 \text{ V (Au|Au}^{3+})$  eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen aufweist und somit gediegen in der Natur vorkommt, z. B. als goldhaltiger Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) oder goldhaltiger Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ). Wesentlich seltener ist das Vorkommen von Gold in gebundener Form, wobei Telluride wie Schrifterz ( $\text{AuAgTe}_4$ ) und Calaverit ( $\text{AuTe}_2$ ) die häufigsten goldhaltigen Mineralien sind. Die bedeutendsten Abbaugebiete befinden sich in Südafrika, Australien und Kalifornien sowie Siebenbürgen in Europa.<sup>[2]</sup>

Ursprünglich wurde Gold durch das Verfahren der Goldwäsche gewonnen, wobei zerkleinerte, goldhaltige Gesteine in Wasser aufgeschlämmt werden und sich die darin enthaltenen Goldkörnchen aufgrund ihrer großen Dichte ( $19.32 \text{ g/cm}^3$ ) schneller absetzen als ihre Begleitmaterialien. Die historische Bedeutung dieses Verfahrens belegen die im 19. Jahrhundert aufgetretenen „Goldräusche“, die mit dem Auffinden neuer Goldlagerstätten einhergingen.<sup>[3]</sup> Gediegen vorkommendes Gold ist jedoch häufig mit anderen Metallen wie Kupfer und Silber vergesellschaftet, weshalb es zur Darstellung von Reinstgold chemisch aufgereinigt und hierzu gelöst werden muss. Dies ist aufgrund der Reaktionsträgheit des Goldes nur durch starke Oxidationsmittel oder in Gegenwart von Komplexbildnern (z. B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ), die das Normalpotential des Goldes herabsetzen, möglich (Abbildung 1).<sup>[2]</sup>



**Abbildung 1:** Darstellung goldhaltiger Lösungen mit Cyanidlauge (a) oder Königswasser (b).

Die Tetrachlorogoldsäure ( $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ) findet insbesondere als Vorstufe zur Synthese zahlreicher organometallischer Goldverbindungen Anwendung, während der Cyanidlaugerei eine große Bedeutung bei der Gewinnung von Reinstgold zukommt. Durch Reduktion des Cyanokomplexes mit Zinkstaub kommt es zur Abscheidung elementaren Goldes, das eingeschmolzen und nach erneutem Auflösen durch anschließende Elektrolyse zu Reinstgold (99.98 %) verarbeitet werden kann.<sup>[2]</sup>

Ferner spielt inzwischen die Aufarbeitung technischer Nebenprodukte, die beispielsweise bei der Erzeugung von Kupfer als edelmetallhaltige Anodenschlämme anfallen, neben dem bergmännischen Abbau eine wichtige Rolle bei der Gewinnung von Gold. Zudem kommt dem Recycling z. B. elektronischer Bauteile eine immer größere Rolle zu.

Elementares Gold kristallisiert in der kubisch-dichtesten Packung. Es ist ein rötlich-gelbes und ausgesprochen weiches Metall. Seine große Dehnbarkeit ermöglicht die Verarbeitung zu goldgelben Blättchen mit einer Dicke von lediglich  $10^{-4}$  mm (Blattgold). Seine Dichte beträgt  $19.32 \text{ g/cm}^3$  und ist somit etwa doppelt so groß wie die Dichte von Kupfer ( $8.92 \text{ g/cm}^3$ ) und Silber ( $10.49 \text{ g/cm}^3$ ), was auf die Lanthanoidkontraktion sowie relativistische Effekte zurückgeführt werden kann. Gold schmilzt bei  $1064.4 \text{ °C}$  zu einer grün leuchtenden Flüssigkeit und siedet bei  $2660 \text{ °C}$ . Oberhalb des Siedepunktes besteht der Golddampf hauptsächlich aus  $\text{Au}_2$ -Dimeren. Gold ist ein guter elektrischer und thermischer Leiter und nimmt unter allen Metallen sowohl die höchste Pauling-Elektro negativität ( $\text{EN} = 2.4$ ), als auch die negativste Elektronenaffinität ( $\text{EA} = -2.31 \text{ eV}$ ) ein.<sup>[2]</sup> Dies zeigt sich beispielsweise in der Bildung des monoanionischen Cäsiumaurids ( $\text{CsAu}$ ),<sup>[4]</sup> in welchem Gold nichtmetallisches, pseudohalogenartiges Verhalten aufweist. Anhand des Isolobalkonzepts wird auch ein wasserstoffähnliches Verhalten von Au bzw.  $\text{AuL}^+$  im Vergleich zu H und  $\text{H}^+$  diskutiert.<sup>[2, 5]</sup>

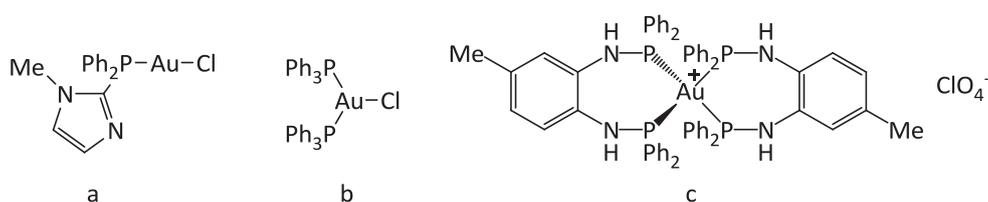


Neben der oben erwähnten Verwendung als Schmuck und Zahlungsmittel wird Gold aufgrund seiner guten elektrischen Leitfähigkeit in der Elektrotechnik und der Elektronik genutzt. Zudem findet es Anwendung in der Optik<sup>[2]</sup> und der Medizin.<sup>[6]</sup>

### 1.1.2. Chemische Eigenschaften

Im Gegensatz zu Kupfer mit den bevorzugten Oxidationsstufen +1 und +2 und Silber, das die Oxidationsstufe +1 bevorzugt, nimmt Gold in seinen Verbindungen hauptsächlich die Oxidationsstufen +1 und +3 ein. Ferner sind auch einige wenige Goldverbindungen in den Oxidationsstufen -1, 0, 0 bis +1, +2 und +5 bekannt.

In wässriger Lösung ist das freie Ion  $\text{Au}^+$  nicht stabil, da es sofort zu elementarem Gold und dem  $\text{Au}^{3+}$ -Ion disproportioniert. Wird es hingegen durch Liganden stabilisiert, sind eine Vielzahl von Verbindungen zugänglich, sodass die Oxidationsstufe +1, in der Gold mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$  über eine abgeschlossene Valenzschale verfügt, die häufigste in Goldverbindungen ist. In diesen ist das Goldatom vorzugsweise linear koordiniert, seltener treten auch die Koordinationszahlen drei (trigonal-planar) und vier (tetraedrisch) auf (Abbildung 2). Im Allgemeinen besitzen Gold(I)-Atome eine hohe Affinität zu weichen Liganden wie  $\text{Me}_2\text{S}$  oder  $\text{PPh}_3$ . Klassische Beispiele hierfür sind auch die in dieser Arbeit verwendeten Vorstufen  $[\text{AuCl}(\text{tht})]^{[7]}$  und  $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4^{[8]}$

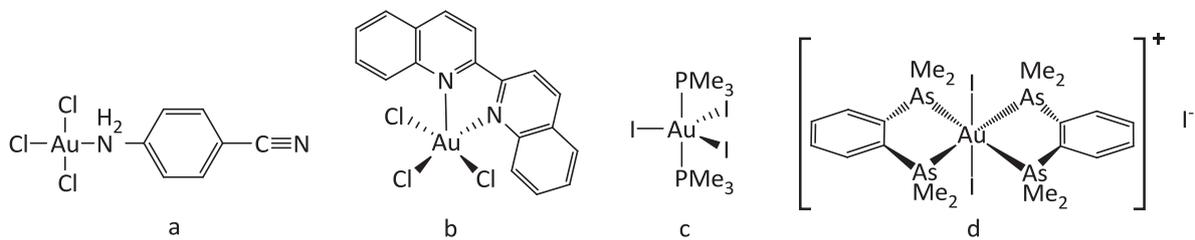


**Abbildung 2:** Beispiele für übliche Koordinationspolyeder an Gold(I)-Atomen: a) linear (digonal),<sup>[9]</sup> b) trigonal-planar,<sup>[10]</sup> c) tetraedrisch.<sup>[11]</sup>

Auch in der Oxidationsstufe +3 weist Gold in seinen Komplexen eine hohe Stabilität auf. Diese können durch Ligandenaustausch aus Tetrachlorogoldsäure oder durch Oxidation von Gold(I)-Verbindungen synthetisiert werden. Gold(III)-Atome haben eine  $d^8$ -Konfiguration und sind in der Regel in Übereinstimmung mit der Ligandenfeldtheorie quadratisch-planar

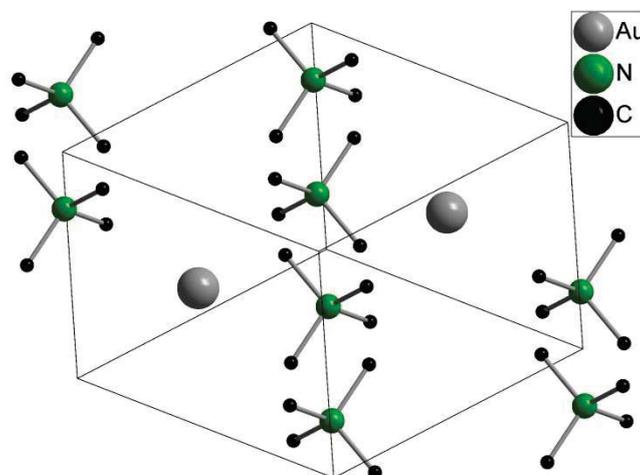


koordiniert, es gibt aber auch Beispiele für die Koordinationszahlen fünf und sechs, bei denen die Gold(III)-Atome quadratisch-pyramidal, trigonal-bipyramidal oder oktaedrisch koordiniert sind (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Beispiele für übliche Koordinationspolyeder an Gold(III)-Atomen: a) quadratisch-planar,<sup>[12]</sup> b) quadratisch-pyramidal,<sup>[13]</sup> c) trigonal-bipyramidal<sup>[14]</sup> und d) oktaedrisch.<sup>[15]</sup>

Es ist bekannt, dass Gold bei der Umsetzung mit einigen Alkali- und Erdalkalielementen binäre und ternäre Verbindungen bildet, bei denen man von einem gewissen Elektronentransfer vom elektropositiven Element (Li, Cs, Rb etc.) auf das elektronegative Gold ausgehen kann. Besonders ausgeprägt scheint dies beim Cäsiumaurid (CsAu) der Fall zu sein, dem sowohl metallischer Glanz, als auch Leitfähigkeit fehlen. Es kristallisiert vielmehr in der Cäsiumchlorid-Struktur und zeigt Halbleiter-Eigenschaften, weshalb man von einem hohen ionischen Bindungsanteil ausgehen kann.<sup>[4]</sup> Zudem ist es *Jansen et al.* gelungen,  $\text{Cs}^+$  durch  $(\text{NMe}_4)^+$  auszutauschen und das Tetramethylammoniumaurid  $[\text{NMe}_4]\text{Au}$  darzustellen, in dem ebenfalls anionisches Gold vorliegt, das halogenanaloges Verhalten aufweist (Abbildung 4).<sup>[16]</sup>

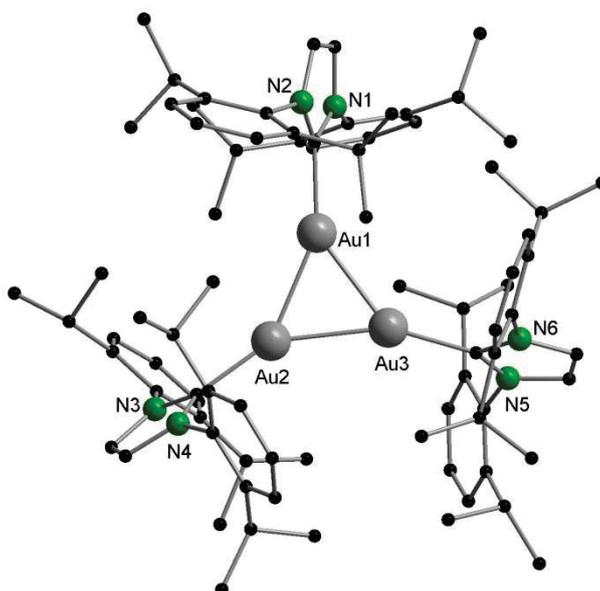


**Abbildung 4:** Festkörperstruktur von  $[\text{NMe}_4]^+[\text{Au}]^-$ .<sup>[16]</sup>



Nullwertige Verbindungen des Goldes sind bislang kaum beschrieben. Allein die äußerst unbeständigen olefinischen Komplexe wie  $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  oder  $[\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6)_2]$  konnten bislang durch Matrixisolation spektroskopisch untersucht werden.<sup>[17]</sup> Zudem deutet die Farbänderung von blau nach rot an einem makrozyklischen Gold-Komplex darauf hin, dass dieser erfolgreich zur  $\text{Au}(0)$ -Verbindung reduziert werden konnte.<sup>[18]</sup>

Im Gegensatz zu nullwertigen Goldverbindungen sind zahlreiche Clusterverbindungen des Goldes bekannt, in denen es eine Oxidationsstufe zwischen 0 und +1 einnimmt. Dabei wurden bislang sowohl sehr kleine  $\text{Au}_3$ -Cluster,<sup>[19]</sup> als auch Verbindungen wie  $[\text{Au}_{55}\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_{12}]$  mit einem  $\text{Au}_{55}$ -Kern realisiert.<sup>[20]</sup> Bemerkenswert in dem erst neulich synthetisierten  $\text{Au}_3$ -Cluster  $[(\text{Dipplm})_3\text{Au}_3]\text{OTf}$  ( $\text{Dipplm} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{-imidazol-2-ylid}$ ) sind die sehr kurzen Au-Au-Abstände, die im Mittel bei  $2.65 \text{ \AA}$  liegen und mit goldspezifischen relativistischen Effekten begründet werden (Abbildung 5). Das  $[\text{Au}_3]^+$ -Fragment wird ferner als isolobal zum  $\text{H}_3^+$ -Kation angesehen.<sup>[19]</sup>



**Abbildung 5:** Festkörperstruktur von  $[(\text{Dipplm})_3\text{Au}_3]\text{OTf}$  ohne Darstellung des  $\text{OTf}$ -Anions. Ausgewählte Abstände in  $\text{\AA}$ : Au1-Au2 2.6563(6), Au1-Au3 2.6633(5), Au2-Au3 2.6438(5).<sup>[19]</sup>

Auch die Synthese zweiwertiger Goldverbindungen konnte bislang erst selten realisiert werden. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass es sich bei der Verbindung der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{AuCl}_2$  tatsächlich um eine Doppelverbindung aus  $\text{Au}(I)$