



1. Einleitung

1.1 Gold

1.1.1 Allgemeines

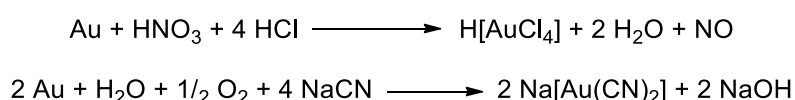
Das Element Gold (Au: lat. aurum) findet sich im Periodensystem der Elemente in der Gruppe 11 und bildet zusammen mit seinen leichteren Homologen Kupfer und Silber die Gruppe der sogenannten Münzmetalle. In der Natur existiert nur ein stabiles Isotop ^{197}Au , weswegen Gold eines der 19 anisotopen Elemente darstellt. Die Bezeichnung der Elemente als Münzmetalle geht auf die schon seit tausenden von Jahren übliche Verwendung jener Elemente als Zahlungsmittel, Schmuck und Wertgegenstand zurück, was wiederum in deren einzigartigen physikalischen Eigenschaften begründet liegt. So stellen Kupfer und Gold in ihrer elementaren Form als eine der wenigen Elemente des Periodensystems farbig-glänzende Metalle dar, was insbesondere dem Gold einen mythischen und begehrten Charakter verleiht. Die Gewinnung von Gold bzw. der Kampf um seinen Besitz kann in der Geschichte als Grund zahlreicher Eroberungskriege z.B. in Süd- und Mittelamerika gesehen werden. Noch heute übt sich der Goldabbau bisweilen nachteilig auf ökologische, soziale und wirtschaftliche Systeme aus, was auf die Kopplung des Goldmarktes mit zahlreichen anderen Märkten (z.B. Währungs-, Zins- und Rohstoffmärkte) zurückzuführen ist.^[1]

Das Element Gold zählt mit einer Häufigkeit von 0.004 ppm in der Erdkruste zu den seltensten Metallen der Erde. Sein Vorkommen ist im Gegensatz zu anderen Elementen dabei nicht gleichmäßig verteilt, sondern in einigen Gebieten in China, Südafrika, Russland oder Australien konzentriert. Ein wirtschaftlicher Abbau erfolgt häufig in Lagerstätten, in denen die Goldkonzentration bei mehreren Gramm pro Tonne Gestein liegt. Eine Gewinnung von Gold aus Meerwasser, in dem die Goldkonzentration bei etwa $0.001 - 0.01 \text{ mg/m}^3$ liegt, erfolgt aus ökonomischen Gründen bisher nicht. In der Natur kommt Gold meist gediegen in Form kleinster Partikel vor; wesentlich seltener sind mit dem bloßen Auge erkennbare Nuggets oder Goldstäube. Aufgrund des elementaren Vorkommens muss Gold nicht reduktiv aus Erzen gewonnen, sondern lediglich physikalisch vom umgebenden Gestein abgetrennt werden. Die hohen Standardpotentiale des Goldes von 1.691 V ($\text{Au}|\text{Au}^+$) und 1.498 V ($\text{Au}|\text{Au}^{3+}$) sind dabei ursächlich für seine Korrosionsbeständigkeit gegenüber äußeren



Einflüssen und bedingen, dass Gold nur sehr selten in mineralisch gebundener Form auftritt. Als anerkannte Mineralien sind hier neben Gold selbst die Telluride Sylvanit $[\text{AuAgTe}_4]$ oder Calaverit $[\text{AuTe}_2]$ zu nennen. Die Oxidationsbeständigkeit von Gold, welche auch bei weiteren Metallen wie Ag, Pd und Pt beobachtet wird, schlägt sich in der Bezeichnung jener Metalle als „Edelmetalle“ nieder.^[1]

Die Gewinnung von Gold erfolgt heutzutage über eine Kombination unterschiedlicher Verfahren, um eine maximale Extraktion aus goldhaltigem Gestein zu erzielen. Die einfachste Abtrennung von gediegenem Gold beruht auf Flotationsverfahren, die sich die hohe Dichte des Metalls von 19.32 g/cm^3 zu Nutze machen. Dabei setzen sich die schweren Goldpartikel in wässrigen Aufschlämmungen von goldhaltigem Erz am Boden von Waschtrommeln ab und können so von umgebendem Gestein getrennt werden („Goldwaschen“). Beim Amalgamverfahren wird die Legierungsbildung von Gold mit Quecksilber ausgenutzt. Goldhaltige Sände und Schlämme werden dabei mit Quecksilber vermischt, welches elementares Gold durch Bildung einer flüssigen Au-Hg-Legierung aus dem Gestein herauslöst. Die Flüssigkeit hoher Dichte wird hierauf abgetrennt und das Amalgam durch Erhitzen vom Quecksilber befreit, wodurch das bei deutlich höheren Temperaturen siedende Rohgold zurückbleibt. Besonders problematisch hierbei ist die Kontamination ganzer Flüsse und Landstriche mit Quecksilber, was eine dauerhafte und schwere ökologische Belastung darstellt. Gediegenes Gold selbst ist in aller Regel keinesfalls ein Reinstoff, da Gold – genauso wie Quecksilber – mit anderen Metallen wie Ag oder Cu Legierungen bildet. Folglich schließt sich an die Gewinnung von Rohgold eine chemische Aufarbeitung an, die die Abtrennung anderer Metalle zum Ziel hat. Die Cyanidlaugerei dient dabei gleichermaßen als Extraktions- wie als Aufreinigungsprozess und macht sich zu Nutze, dass das Normalpotential des Goldes in Gegenwart starker Komplexbildner abgesenkt wird. So kann das Gold aus goldhaltigen Erzen oder auch Rohgold unter Zusatz von NaCN durch Luftsauerstoff oxidiert und zum wasserlöslichen Dicyanoaurat(I)-Salz umgewandelt werden (Schema 1.1).



Schema 1.1: Auflösen von elementarem Gold durch Königswasser oder Cyanidlauge.

Der gelöste Goldkomplex wird dann von verbleibendem Gestein abfiltriert und kann durch Zusatz von Zinkstaub wieder zum Metall reduziert werden. Das daraus erhaltene Gold kann



in einem weiteren Schritt eingeschmolzen und elektrolytisch zu Feingold aufgearbeitet werden. Da der durchschnittliche Goldgehalt der Lagerstätten im Laufe der Zeit aufgrund des bisher betriebenen Abbaus stetig sinkt, gewinnen alternative Goldquellen zunehmend an Bedeutung. So fällt Gold bei der elektrochemischen Raffination anderer Metalle wie Cu oder Ni als sogenannter Anodenschlamm zusammen mit weiteren Edelmetallen an. Werden z.B. Rohkupferplatten elektrolytisch zu Reinstkupfer aufgearbeitet, so wird während der Elektrolyse das im Rohkupfer enthaltene Gold nicht oxidiert und setzt sich in fester Form zusammen mit weiteren Edelmetallen unterhalb der Anode ab. Der wertvolle Anodenschlamm kann entsprechend weiter aufgearbeitet werden und stellt eine nicht unerhebliche Einnahmequelle der Raffinerien dar. Weiterhin nimmt das Recycling des Wertstoffes Gold heutzutage eine immer größere Bedeutung ein. Neben seiner Verwendung als Wert- und Schmuckgegenstand, wird Gold in vielen elektronischen Bauteilen als Leiter oder Schaltkontakt verarbeitet, sodaß durch Aufarbeitung und Recycling von Elektroschrott große Mengen des Metalls wiedergewonnen werden können.^[1]

1.1.2 Chemische und physikalische Eigenschaften des Goldes

Elementares Gold ist ein äußerst weiches Metall von gelb-metallischem Glanz und kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten, dichtesten Packung (fcc). Seine Duktilität ermöglicht die Herstellung dünnster Folien, Drähte und Bleche („Blattgold“), welche in der Elektrotechnik oder bei der Beschichtung von Oberflächen vielseitige Anwendung finden. Die Weichheit des Metalles äußert sich in der geringen Mohshärte von 2.5 – 3, welche mit der von Gips oder Calcit vergleichbar ist. Die Dichte des Goldes liegt mit 19.32 g/cm^3 deutlich über der der anderen Münzmetalle Cu (8.92 g/cm^3) und Ag (10.49 g/cm^3), was eine Folge relativistischer Effekte und der Lanthanoidenkontraktion ist. Das diamagnetische Metall schmilzt bei einer moderaten Temperatur von 1064 °C und siedet bei 2970 °C , wobei in der Gasphase im Wesentlichen Au_2 -Dimere vorliegen. Der vergleichsweise niedrige Schmelzpunkt zusammen mit der hohen Duktilität erklären die Verarbeitung des Metalls zu Kunst- und Wertgegenständen schon zu vorchristlichen Zeiten. Gold ist mit einer Wärmeleitfähigkeit von 320 W/(m·K) ein guter metallischer Wärmeleiter und seine elektrische Leitfähigkeit von $45.5 \cdot 10^6 \text{ A/(V·m)}$ wird nur von wenigen Metallen (Ag z.B.) übertroffen. Unter allen Metallen besitzt Gold sowohl die negativste Elektronenaffinität (EA = -2.31 eV) als auch die größte Elektronegativität nach Pauling (EN = 2.49). Dies zeigt sich



insbesondere in der Verbindungsklasse der Auride, bei denen die Goldionen formal in der Oxidationsstufe $-I$ vorliegen. Dieses, für Metalle eher untypische Verhalten lässt Parallelen zu der Gruppe der Halogene erkennen, welche ebenfalls zu Monoanionen reduziert werden können. Gleichzeitig kann nach dem Isolobalprinzip wasserstoffähnliches Verhalten bei diversen Gold(I)-verbindungen beobachtet werden, wenn man man Au und LAu^+ (L = Ligand) mit einem Wasserstoffatom H bzw. mit einem Proton H^+ vergleicht.^[2] So sind Goldverbindungen darstellbar, die nach dem Isolobalprinzip als schwere Analoga zu H_3^+ oder H_3O^+ beschrieben werden können.^[3] Bei Betrachtung der Elektronenkonfiguration von Au ($[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$) wird dabei deutlich, dass Au sowohl durch Aufnahme als auch durch Abgabe eines Elektrons einen Zustand abgeschlossener Valenzschalen erreicht.

Im Vergleich zu seinen leichteren Homologen besitzt Gold eine ausgeprägtere Redoxchemie. Während Kupfer in seinen Verbindungen die Oxidationsstufen $+I$ und $+II$, und Silber fast ausschließlich die Oxidationsstufe $+I$ bevorzugt, existieren von Gold Verbindungen der Oxidationsstufen $-I$, 0 , 0 bis $+I$, $+II$, $+III$ und $+V$. Typischerweise liegt Gold in den meisten seiner Verbindungen allerdings in den Oxidationsstufen $+I$ und $+III$ vor.

Verbindungen der Oxidationsstufe $-I$ werden unter Einsatz starker Reduktionsmittel wie Rubidium oder Cäsium erreicht. Dabei wird Au formal durch das elektropositive Alkalimetall zu Au^{-I} reduziert, wodurch die Bildung binärer oder ternärer Festkörperstrukturen möglich ist.^[4] Die bekannteste Verbindung dieser Art stellt das Cäsiumaurid $CsAu$ dar, dessen Eigenschaften mehr einem Salz als einer metallischen Legierung entsprechen: Es ist von gelbbrauner Farbe, ein elektrischer Halbleiter und kristallisiert in der Cäsiumchlorid-Struktur. Die Beschreibung als anionische Goldverbindung Cs^+Au^- wird u.A. durch Mößbauerspektroskopie bestätigt. Bei binären Goldverbindungen der Alkalimetalle MAu nimmt der ionische Bindungsanteil von Cs nach Li ab, sodass $RbAu$ bereits metallisches Verhalten zeigt. Verbindungen der Zusammensetzung M_xAu_y ($M = Li, Na, K, Rb$) stellen eher metallische Legierungen dar, in denen die Valenzelektronen nicht an den Goldzentren lokalisiert, sondern im Leitungsband des Festkörpers zu finden sind. Durch Umsetzung der binären Verbindungen MAu mit seinen Alkalimetalloxiden (M_2O) ($M = K, Rb, Cs$) können die ternären Phasen M_3AuO erhalten werden, in denen den Goldatomen ein formal anionischer Ladungszustand zukommt. Die ternären Aurate kristallisieren dabei in einer anti-Perowskit-Struktur und stellen Halbleiter ($M = Cs$) bzw. metallische Leiter ($M = K, Rb$) dar.^[1, 4]

Goldverbindungen, in denen dem Edelmetall die formale Oxidationsstufe 0 zugeordnet werden kann, sind äußerst selten. Durch das Verdampfen von Gold unter gleichzeitigem Zufließen von Olefinen konnten Komplexe wie $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ oder $[\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6)_2]$ spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht als Substanz in größeren Mengen isoliert werden.^[5] Am bekanntesten ist wohl ein reduktiver Ansatz nach *Geoffroy et al.*, bei dem ein makrozyklischer Au(I)-Komplex zum neutralen Au(0)-Komplex reduziert wurde, EPR-spektroskopische Untersuchungen aber nur auf eine geringe Spinlokalisation am Goldzentrum hindeuten.^[6] In jüngster Zeit konnten zudem *Bertrand et al.* zeigen, dass Au(I)komplexe von Cyclischen Alkyl(amino)carbenen (CAACs) durch Kalium oder Lithium zu den formal nullwertigen Komplexen $[(\text{CAAC})_2\text{Au}]$ und $[(\text{CAAC})_2\text{Au}_2]$ reduziert werden können.^[7] Im ersten Beispiel beträgt die Spindichte am Goldatom nur 17 %, weswegen eher von einer Reduktion des Ligandensystems auszugehen ist. Der zweite Komplex hingegen kommt einer Beschreibung als ligandenstabilisiertes, neutrales Au_2 -Dimer mit einem Au-Au-Abstand von nur 2.5520(6) Å näher (Abb. 1.1).

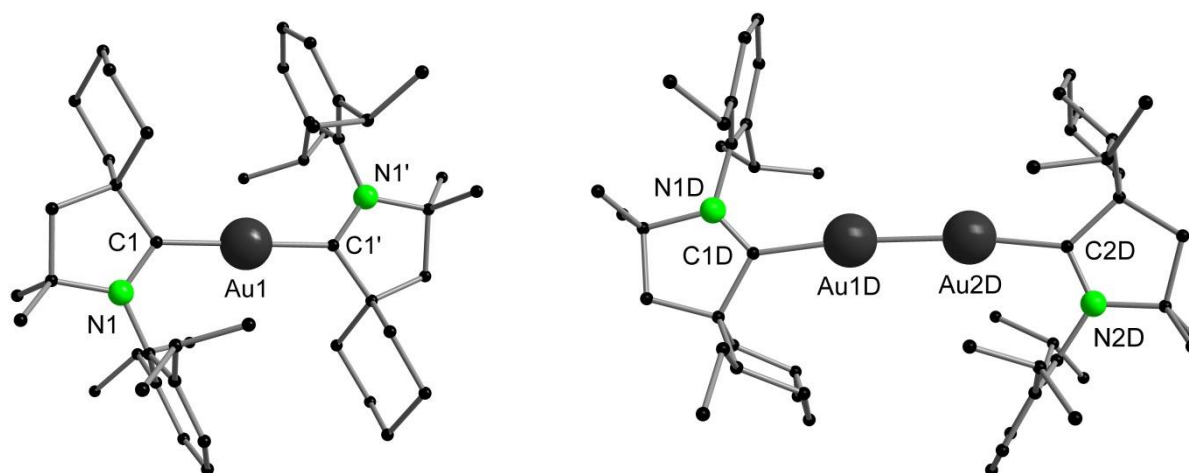


Abb. 1.1: Molekülstrukturen von formal nullwertigen Goldkomplexen cyclischer Alkyl(amino)carbene (CAACs). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Links: Au1-C1 1.991(2), C1-N1 1.344(3); C1-Au1-C1' 180. Rechts: Au1D-Au2D 2.5520(6), Au1D-C1D 2.082(19), Au2D-C2D 2.088(9), C1D-N1D 1.261(12), C2D-N2D 1.337(10); C1D-Au1D-Au2D 173.8(2), C2D-Au2D-Au1D 171.3(3), N1D-C1D-C2D-N2D 177.65(6).^[7]

Clusterverbindungen, in denen den Goldatomen eine gemittelte Oxidationsstufe zwischen 0 und 1 zugeschrieben werden kann, sind hinlänglich bekannt. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der 1981 publizierte Au_{55} -Cluster $[\text{Au}_{55}\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_{12}]$, dem u. A. aufgrund seiner Größe von 1.4 nm außergewöhnlich stark cytotoxische Eigenschaften zugeschrieben werden.^[8-9] Gemischtvalente Goldcluster werden häufig durch Reduktion von Au(I)-Verbindungen mit



BH₃ oder NaBH₄ synthetisiert. In jüngster Zeit konnten *Sadighi et al.* und anschließend *Bertrand et al.* außerdem Carben-stabilisierte [Au₃L₃]⁺-Cluster darstellen, in denen den Goldatomen formal eine Oxidationsstufe von + 1/3 zukommt (Abb. 1.2).^[3, 10] Dabei wurden jeweils [(LAu)₃CO₃]⁺ bzw. μ³-oxo-Komplexe [(LAu)₃O]⁺ mit CO zu den entsprechenden, dreikernigen Clustern reduziert. Im Sinne des Isolobalkonzeptes kann eine Analogie zu H₃⁺ diskutiert werden, sowie eine Überlagerung von typischen Clusterbindungen durch relativistische Effekte, die sich in kurzen Au-Au-Kontakten von etwa 2.6 Å äußern.

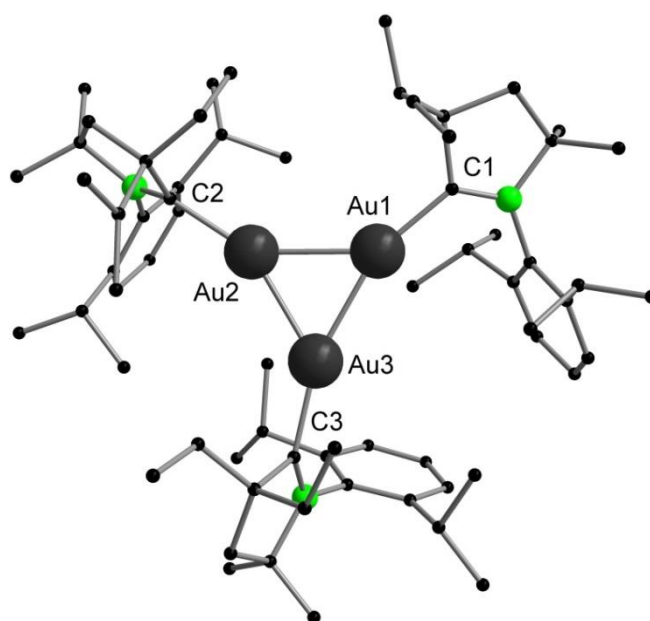
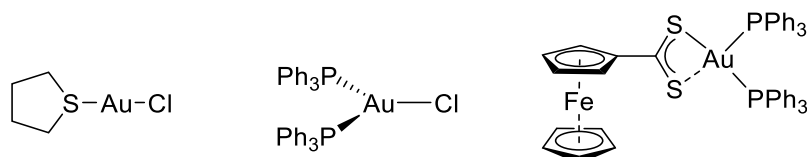


Abb. 1.2: Molekülstruktur im Festkörper des [(CAAC)Au₃][BF₄]-Clusters mit einer gemittelten Oxidationsstufe von + 1/3. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle (THF) sowie Anionen (BF₄⁻) sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Au1-Au2 2.6474(7), Au1-Au3 2.6356(8), Au2-Au3 2.6579(8).^[10]

Goldverbindungen, in denen das Metall in der Oxidationsstufe +I vorliegt, stellen die wohl häufigste Klasse an Goldsubstanzen in der Organometallchemie dar. Aufgrund der Elektronenkonfiguration von [Xe]4f¹⁴5d¹⁰ besitzt Au(I) eine abgeschlossene Valenzschale, sodass unter Zusatz geeigneter Liganden gegen Disproportionierung stabile Komplexe erhalten werden können. Die 18-Valenzelektronenregel ist für Au(I)-Komplexe häufig nicht erfüllt, was sich in der Bildung kleiner Koordinationspolyeder äußert. Au(I)-Komplexe sind meistens linear von zwei Liganden umgeben (14 VE) und eher selten trigonal-planar (16 VE) oder gar tetraedisch (18 VE) koordiniert (Schema 1.2).^[1] Nach Pearson's HSAB-Konzept^[11] bevorzugt Au(I) als weiche Lewis-Säure typischerweise weiche Lewis-Basen als Liganden und geht daher bevorzugt Bindungen mit Phosphanen, Thiol(at)en oder Carbenen ein.^[11] Die

Bevorzugung niedriger Koordinationszahlen liegt in den goldspezifischen, relativistischen Effekten begründet, welche bei Au(I) eine deutliche energetische Separation der 6s- und 6p-Orbitale bewirken. Dies führt zur bevorzugten Bildung von Hybridorbitalen mit hohem s-Anteil, sodass eine sp-Hybridisierung und folglich lineare Koordination einer sp^2 - oder sp^3 -Hybridisierung mit trigonaler oder tetraedrischer Koordination vorgezogen wird.^[1]



Schema 1.2: Typische Koordinationspolyeder für Au(I): Linear ([AuCl(tht)]),^[12] trigonal-planar ([AuCl(PPh₃)₂])^[13] und tetraedisch ([FcCSSAu(PPh₃)₂]).^[14]

Ein bei Gold(I)-Komplexen im Festkörper häufig zu beobachtendes Phänomen ist die Annäherung zweier oder mehrerer Au(I)-Zentren innerhalb eines, oder zwischen benachbarten Molekülen.^[15] Da Au(I) formal ein Kation darstellt, müssten sich zwei Goldionen aufgrund der Coulombwechselwirkung eigentlich voneinander abstoßen. Tatsächlich kann oftmals eine Annäherung zwischen Goldatomen auf Abstände bis hin zu 2.5 Å beobachtet werden, welche unter dem Begriff „Aurophile Wechselwirkungen“ zusammengefasst werden. Diese Wechselwirkungen stellen im Prinzip Dispersionswechselwirkungen zwischen zwei d^{10} -konfigurierten Metallzentren dar und können bezüglich ihrer Stärke mit Wasserstoffbrückenbindungen verglichen werden. Aurophile Wechselwirkungen sind oftmals die Ursache für die Ausbildung metallverbrückter oligo- und polymerer Festkörperstrukturen von Gold(I)-Komplexen. Da solche attraktiven d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen nicht nur bei Gold, sondern auch bei Hg,^[16] Ag^[17] und Tl-Verbindungen^[18] beobachtet werden, spricht man verallgemeinert auch von metallophilen Wechselwirkungen, bei denen die aurophile Wechselwirkung einen Spezialfall darstellt.

Gold liegt nur äußerst selten in der Oxidationsstufe +II vor. Einige Verbindungen, die eine solche Oxidationsstufe suggerieren, wie z.B. AuCl₂ sind tatsächlich gemischtvalente Verbindungen und sollten daher eher als [Au^IAu^{III}Cl₄] beschrieben werden.^[19] Eine einfache Überprüfung des Oxidationszustandes ist in solchen Fällen über die Messung des magnetischen Momentes möglich, da echte Au(II)-Verbindungen paramagnetische Eigenschaften (d^9) aufweisen sollten, sofern sie keine direkte Au-Au-Bindung ausbilden. Ein beeindruckendes Beispiel eines echten Au(II)-Komplexes stellt der im Jahre 2000 von *Seppelt*



et al. publizierte Komplex $[\text{AuXe}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ dar.^[20] Neben der ungewöhnlichen Oxidationsstufe stellt diese Verbindung den ersten Metallkomplex mit einer direkten Au-Xe-Bindung dar. In dem quadratisch-planaren $[\text{AuXe}_4]^{2+}$ -Kation ist das Goldkation von vier Xenonatomen in einem Abstand von etwa 2.74 Å umgeben (Abb. 1.3).

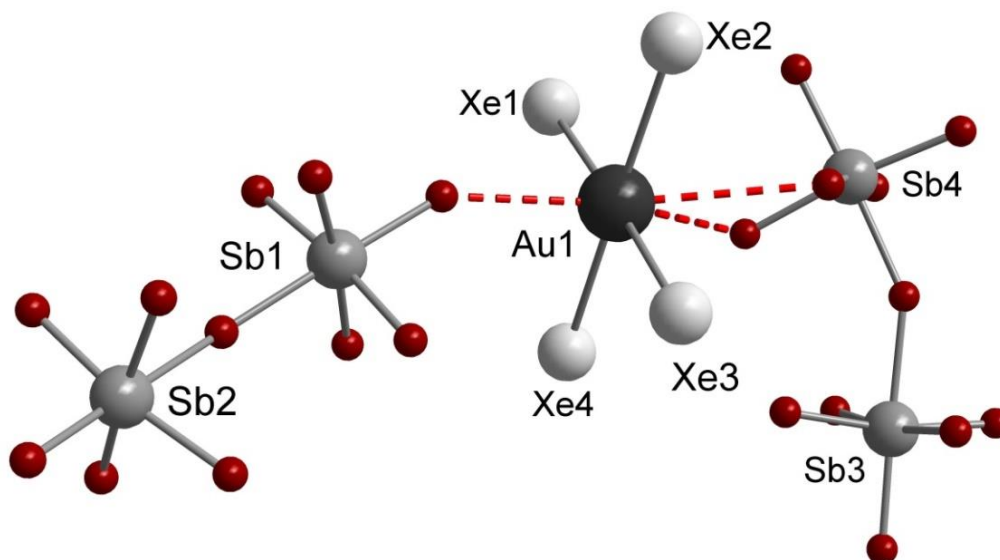


Abb. 1.3: Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{AuXe}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Au1-Xe1 2.7330(6), Au1-Xe2 2.7498(5), Au1-Xe3 2.7279(6), Au1-Xe4 2.7456(5).^[20]

Eine weitere Au(II)-Verbindung konnte von *Bochmann et al.* durch Reduktion dreiwertiger Goldhydride dargestellt werden.^[21] Dabei dimerisieren zwei Komplexe zu $[(\text{CNC})\text{Au}]_2$ unter Ausbildung einer sehr kurzen Au-Au-Bindung von 2.4941(4) Å.

Goldverbindungen der Oxidationsstufe +III stellen die zweithäufigste Verbindungsklasse dar. Durch Auflösen elementaren Goldes in Königswasser bildet sich die Tetrachlorogoldsäure $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, aus der über Ligandenaustauschreaktionen verschiedene dreiwertige Verbindungen hergestellt werden können. Gleichzeitig wird Au(III) durch Phosphane oder Thiole zu Au(I) reduziert, sodass die Tetraachlorogoldsäure eine übliche Ausgangsverbindung für die Goldchemie darstellt. Neben der direkten Verwendung von Au(III)-Quellen, können auch Au(I)-Verbindungen durch Cl_2 oder Iodophenoldichlorid PhICl_2 zum dreiwertigen Komplex oxidiert werden. In Analogie zu Verbindungen des zweiwertigen Palladiums oder Platins bevorzugt Au(III) mit einer d^8 -Elektronenkonfiguration eine quadratisch-planare Koordination, was über die sich aus der Ligandenfeldtheorie ergebende Orbitalaufspaltung und den damit einhergehenden Energiegewinn verstanden werden kann. Dennoch sind auch trigonal-bipyramidale, quadratisch-pyramidale oder oktaedrische Au(III)-Komplexe



beschrieben worden.^[1] Zusätzlich sei erwähnt, dass erst im Jahr 2015 die oxidative Addition von C-C-Bindungen an Au(I)-Komplexe entdeckt wurde, sodass nicht nur ein weiterer synthetischer Zugang zu Au(III)-Komplexen besteht.^[22-23] Vielmehr ergeben sich hieraus durch oxidative Addition und reduktive Eliminierungen von organischen Substraten an Au(I) bisher unerforschte Anwendungsgebiete in der Goldkatalyse.

Die höhere Oxidationsstufe +V ist bei Gold nur noch durch Einsatz äußerst starker Oxidationsmittel zugänglich. Rein vierwertige Verbindungen des Goldes sind gänzlich unbekannt und eine Verbindung mit einer gesicherten Oxidationsstufe von +IV ist bislang nicht beschrieben worden.^[1] Fünfwertige Goldverbindungen sind hingegen in Form der Fluoridsalze zugänglich. Wird elementares Gold in einer O₂/F₂-Atmosphäre bei 350 °C umgesetzt, so kann das Dioxygenylhexafluoroaurat(V) [O₂]⁺[AuF₆]⁻ erhalten werden, welches thermolytisch bei 180 °C zu Goldpentafluorid [AuF₅]₂, O₂ und F₂ zerfällt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Oxidation von Au durch Kryptondifluorid KrF₂, wodurch [KrF]⁺[AuF₆]⁻ erhalten wird.^[24] Dieses Salz zerfällt schon bei geringeren Temperaturen zu [AuF₅]₂, Kr und F₂. Gold(V)fluorid ist ein starker Fluoridionen-Akzeptor und erlaubt die Darstellung des Fluoradduktes [AuF₇], das besser als [AuF₅·F₂] beschrieben wird.^[25] Der rot-kristalline Feststoff ist selbst von geringer Stabilität. Er zerfällt bei Lagerung oder geringfügig höheren Temperaturen zu AuF₃ und F₂.

1.1.3 Relativistische Effekte

Das Element Gold befindet sich im Periodensystem der Elemente in der Gruppe 11 am Ende der 6. Periode. In dem Verlauf dieser Periode werden mit stetig wachsender Kernladung die inneren d- und f-Schalen mit Elektronen besetzt, wobei die zunehmende Kernladung durch Elektronen dieser Orbitale nicht mehr adäquat abgeschirmt werden kann. Insbesondere für Gold ergeben sich dadurch ungewöhnliche und bemerkenswerte Eigenschaften, die nur unter Berücksichtigung relativistischer Effekte verstanden werden können.^[26] Eine vereinfachte Erklärung soll kurz dargestellt werden.^[27] Aus der Relativitätstheorie von Albert Einstein geht hervor, dass die Masse sich bewegender Teilchen abhängig von deren Geschwindigkeit ist. Nähert sich die Geschwindigkeit eines Teilchens der Lichtgeschwindigkeit c an, so strebt die Masse desselben gegen unendlich.



$$m_{rel}(v) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (1)$$

Formel 1.1: $m_{rel}(v)$: Relativistische Masse; m_0 : Ruhemasse; v : Geschwindigkeit des Körpers; c : Lichtgeschwindigkeit.

Als Teilchen soll nun ein Elektron betrachtet werden, welches um den Atomkern kreist. Die relativistische Massenzunahme des Elektrons kann vereinfacht über das Bohr'sche Atommodell abgeschätzt werden, wobei davon ausgegangen wird, dass das Elektron auf einer festen Bahn um den Kern kreist. In diesem Modell hängt die Geschwindigkeit des Elektrons von der Kernladung des Atoms Z sowie von der Hauptquantenzahl n ab, welche die Schale bzw. das Hauptenergieniveau angibt.

$$v = \frac{Z \cdot e^2}{2 \varepsilon_0 \cdot n \cdot h} \quad (2)$$

Formel 1.2: v : Geschwindigkeit des Elektrons; Z : Kernladung des Atoms; e : Elementarladung; ε_0 : Elektrische Feldkonstante; n : Hauptquantenzahl; h : Planck'sches Wirkungsquantum.

Für Gold beträgt die Kernladung $Z = 79$. Werden Gleichungen 1 und 2 miteinander kombiniert und betrachtet man das 1s-Orbital ($n = 1$), so ergibt sich ein Wert von $m_{rel} \approx 1.2 m_0$. Unter Berücksichtigung relativistischer Effekte nimmt die Masse des 1s-Elektrons also um etwa 20 % zu. Da der Bohr'sche Radius a_0 reziprok von der Masse des Elektrons abhängt, wirkt sich die Massezunahme unmittelbar auf die Orbitalradien aus.

$$a_0 = \frac{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar^2}{m_{rel} \cdot Z \cdot e^2} \quad (3)$$

Formel 1.3: a_0 : Bohr'scher Radius; ε_0 : Elektrische Feldkonstante; $\hbar$: Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum ($h/2\pi$); e : Elementarladung; Z : Kernladungszahl; m_{rel} : Relativistische Masse.

Durch den Massezuwachs des Elektrons um etwa 20 % nimmt der Orbitalradius des 1s-Orbitals um etwa denselben Faktor ab, d.h. das Orbital kontrahiert. Diese Orbitalkontraktion wird in vergleichbarer Stärke bei allen kernnahen s-Orbitalen und in geringerem Ausmaß auch bei allen p-Orbitalen, deren Elektronen aufgrund einer Knotenebene eine geringere

Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe besitzen, beobachtet, was „direkter relativistischer Effekt“ genannt wird (Abb. 1.4).

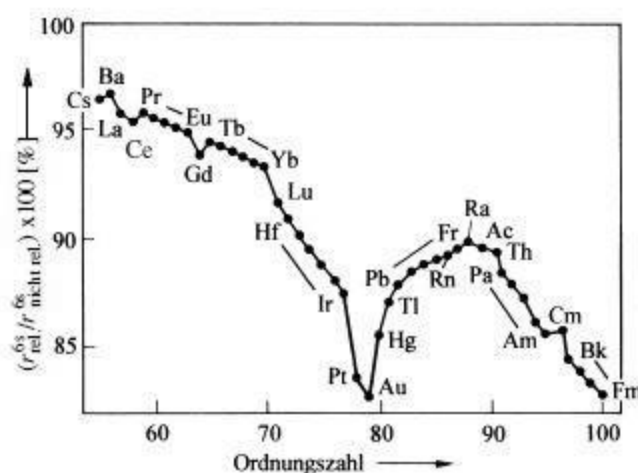


Abb. 1.4: Relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals unterschiedlicher Elemente.^[1, 26] Reprinted with permission from P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276-281. Copyright 1979 American Chemical Society.

Die Kontraktion der s-Orbitale ist erst bei den schweren Elementen stark ausgeprägt und kann bei leichten Elementen vernachlässigt werden. Wie in Abb. 1.4 gezeigt, ist die Abnahme des Radius des 6s-Orbitals bei Gold und Fermium maximal. Die Orbitalkontraktion geht mit einer energetischen Absenkung einher, was dazu führt, dass z.B. die 6s-Elektronen der Metalle Thallium und Blei vergleichsweise hohe Ionisierungsenergien besitzen.^[28] Beide Metalle bilden bevorzugt Verbindungen der Oxidationsstufe +I (Tl⁺) oder +II (Pb²⁺), obwohl ihre leichteren Homologen typischerweise in der Oxidationsstufe +III und +IV vorliegen. Dieses Phänomen ist auch als Effekt des inerten Paares (inert pair effect) bekannt.^[29] Neben dem direkten relativistischen Effekt muss bei Gold auch die Lanthanoidenkontraktion berücksichtigt werden.^[30] Bei den in der sechsten Periode vor Gold liegenden 14 f-Block- und 8 d-Block-Elementen werden mit zunehmender Kernladung Z zuerst die f- und dann die d-Orbitale mit Elektronen besetzt. Elektronen dieser Orbitale besitzen eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe und sind weitläufig und diffus um den Atomkern verteilt. Sie vermögen die zunehmende Kernladung Z wesentlich schlechter abzuschirmen, sodass auf die kernnahen s- und p-Elektronen eine stärkere effektive Kernladung Z_{eff} (vereinfacht $Z_{eff} = Z - S$; S = Abschirmungskonstante nach Slater)^[31] wirkt. Dieser nicht-relativistische Effekt führt ebenfalls zur einer Orbitalkontraktion, und addiert sich zur der relativistischen Orbitalkontraktion. Durch die Kontraktion der s- und p-Orbitale wird in