

$\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ – ein Goldcluster ungewöhnlicher Größe

Günter Schmid^{*a}, Reinhard Pfeil^a, Roland Boese^a, Friedhelm Bandermann^b,
Sonja Meyer^b, Gijs. H. M. Calis^c und Jan W. A. van der Velden^d

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^a,

Institut für Technische Chemie der Universität Essen^b,

Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1,

Department of Physical Chemistry, Universität Nijmegen^c, und

Department of Inorganic Chemistry, Universität Nijmegen^d,

Toernooiveld, 6525 ED Nijmegen, Niederlande

Eingegangen am 27. Februar 1981

Die Reduktion von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$ mit B_2H_6 in Benzol ergibt $\text{Au}_{9,2}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$, das mittels Molmassebestimmungen als $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ charakterisiert wurde. Ein einfaches Modell, beruhend auf einer Anordnung dichtest gepackter Goldatome, führt zu einem Goldcluster, dessen Aufbau mit der ungewöhnlichen chemischen Zusammensetzung in guter Übereinstimmung ist. Das Mößbauer-Spektrum der Verbindung zeigt vier Sorten von Goldatomen: einen metallischen Anteil (Au_{13} -Kern), durch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ - bzw. Cl -Liganden koordinierte Au-Atome, sowie unkoordiniertes Oberflächengold. Mit Brom und Iod läßt sich der Komplex zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuBr(I)}$ und metallischem Gold abbauen. Die Thermolyse bei 50°C führt quantitativ zu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{AuCl}$ und Gold.

$\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ – a Gold Cluster of an Exceptional Size

The reduction of $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$ with B_2H_6 in benzene yields $\text{Au}_{9,2}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$ which is characterized by means of molecular weight determinations as $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$. A simple model, based on an arrangement of close-packed gold atoms, leads to a gold cluster the structure of which is in good agreement with the unusual chemical composition. The Mößbauer spectrum of the compound shows four different kinds of gold atoms: a metallic part (Au_{13} -nucleus), Au atoms coordinated by $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ and Cl ligands, resp., as well as uncoordinated surface gold. The complex can be decomposed by bromine and iodine to $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuBr(I)}$, and metallic gold. The thermolysis at 50°C leads to $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{AuCl}$ and gold quantitatively.

Das Interesse an großen Metallatom-Clustern ist in den vergangenen Jahren außerordentlich gestiegen, nachdem erkannt wurde, daß sie als Modelle für kleine Metall-Kristallite dienen können. Metallverbände dieser Art spielen eine entscheidende Rolle beim Studium heterogener wie homogener katalytischer Prozesse. Vereinfacht beschrieben kann ein großer Metallatom-Cluster als Teil eines Metallgitters angesehen werden, dessen freie Valenzen an der Oberfläche durch Liganden abgesättigt sind. So gesehen verwundert es nicht, daß in einer Reihe von Cluster-molekülen bereits dichteste Kugelpackungen erkannt werden können, wobei jedes Oberflächenatom durch mindestens einen Liganden abgesättigt ist. Die größten bislang isolierten Cluster enthalten 15–22 Metallatome und tragen als Liganden vorwiegend Kohlenmonoxid wie z.B. $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ ¹⁾; $[\text{Rh}_{17}(\text{CO})_{32}\text{S}_2]^{3-}$ ²⁾; $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ ³⁾; $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{4-}$ ^{3a)}. Die Cluster $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$ und $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ werden als persönliche Mitteilung erwähnt⁴⁾.

Goldcluster der Form Au₁₁L₇X₃ und [Au₁₃(LL)₆]⁴⁺ (L = Phosphan, LL = Diphosphan, X = Halogen, Pseudohalogen)⁵⁻⁷ enthalten erstmals mehr Metallatome als Liganden. Die 10 bzw. 12 peripheren Goldatome binden nur je einen terminalen Phosphan- bzw. Halogen- oder Pseudohalogenliganden. Das 11. (13.) Goldatom befindet sich im Zentrum eines unvollständigen (vollständigen) Ikosaeders. Bei Clustern, die sich aus dichtesten Kugelpackungen aufbauen, wird der Anteil der Oberflächenatome mit zunehmender Gesamtzahl der Metallatome stetig kleiner. So nimmt z. B. der Anteil der Oberflächenatome von 100% bei 4 oder 6 Atomen, 92% bei 13 Atomen (kleinstes mögliches Kuboktaeder) über 52% bei 309 Atomen bis auf 15% bei 21 127 Atomen ab⁸.

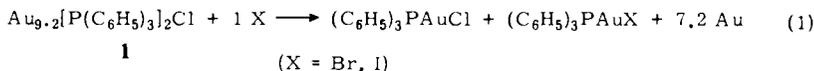
Mit der Synthese eines Goldkomplexes der analytischen Zusammensetzung Au_{9,2}[P(C₆H₅)₃]₂Cl fanden wir nun erstmals einen Metallatom-Cluster, in dem die Zahl der Metallatome erheblich über der Zahl der Liganden liegt.

Darstellung und Eigenschaften

(Phosphan)gold-halogenide und -pseudohalogenide der Form (R₃P)AuX lassen sich mit NaBH₄ partiell unter Bildung verschiedener Clustermoleküle reduzieren, wobei als goldreichste Verbindungen solche der Formel Au₁₁L₇X₃ und [Au₁₃(LL)₆]⁴⁺ isoliert und strukturell untersucht werden konnten⁵⁻⁷. Reduziert man dagegen (C₆H₅)₃PAuCl in Benzol bei 50°C mit B₂H₆, isoliert man neben P(C₆H₅)₃-BH₃ eine Verbindung der analytischen Zusammensetzung Au_{9,2}[P(C₆H₅)₃]₂Cl (**1**) (29%). Der Komplex fällt in Form eines braun-schwarzen, im Auflicht metallisch glänzenden Pulvers an, das in THF und anderen Ethern mäßig gut, in Methylenchlorid und vor allem in Pyridin und Nitrobenzol sehr gut löslich ist. Im festen Zustand ist **1** an Luft längere Zeit stabil, in Lösung tritt jedoch, je nach Konzentration, mehr oder weniger rasch Zersetzung unter Goldausscheidung ein. An Glas- und anderen Oberflächen scheidet sich das Gold als Spiegel ab. Die Zersetzlichkeit in Lösung ist auf das teilweise Abdissoziieren von P(C₆H₅)₃ zurückzuführen. In P(C₆H₅)₃-haltigen Lösungen wird die Zersetzung dagegen weitgehend unterbunden. Die thermische Stabilität im festen und gelösten Zustand ist gering. Beim Erwärmen auf über 50°C tritt rasche Goldabscheidung ein.

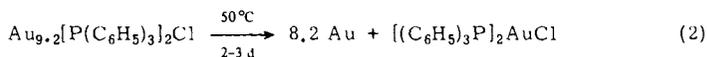
Chemisch ist Au_{9,2}[P(C₆H₅)₃]₂Cl (**1**) verhältnismäßig inert. Trotz des Metallüberschusses wird zusätzliches P(C₆H₅)₃ nicht addiert. Pyridin kann, wie erwähnt, als Lösungsmittel Verwendung finden, ohne daß Substitution des Phosphans oder zusätzliche Addition beobachtet wird.

Einer bemerkenswerten Reaktion unterliegt der Komplex **1** jedoch mit Iod und Brom (1).



Legt man **1** in Benzol vor, so kann der Abbau nach obiger Gleichung durch benzolische Brom- oder Iodlösungen bekannten Gehalts praktisch titrimetrisch verfolgt werden. Bei Verbrauch exakt eines Äquivalents Halogen hat sich eine farblose Lösung gebildet, während metallisches Gold als schwarzes Pulver abgeschieden wird. Die quantitative Verfolgung dieser Reaktionen bestätigt die aus den analytischen Daten ermittelte Summenformel. Auch aus der quantitativen thermischen Zersetzung kann die analytische Zusammensetzung des Komplexes ermittelt werden. Erhitzt man nämlich **1** in Py-

ridin 2–3 Tage lang auf 50°C, erhält man neben metallischem Gold eine farblose Lösung, die nur $[(C_6H_5)_3P]_2AuCl$ enthält (2).



I

Die Thermolyse läßt sich auch ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgen. $Au_{9,2}[P(C_6H_5)_3]_2Cl$ zeigt in Pyridin bei 0°C ein scharfes Signal bei $\delta = 30.3 (\pm 1)$ (H_3PO_4 , extern), das sich von dem des $(C_6H_5)_3PAuCl$ mit $\delta = 32.5$ nur geringfügig unterscheidet. Nach 15stündigem Erhitzen auf 40–50°C tritt bei $\delta = 25.1 (\pm 1)$ ein zusätzliches Signal auf, welches bei fortschreitender Zersetzung auf Kosten des Ausgangssignals an Intensität zunimmt. Nach vollständiger Zersetzung ist nur noch ein Signal bei $\delta = 25.1$ vorhanden. Dieses ordnen wir dem gebildeten $[(C_6H_5)_3P]_2AuCl^{9,10}$ zu, da eine Lösung aus äquimolaren Mengen $P(C_6H_5)_3$ und $(C_6H_5)_3PAuCl$ aufgrund der Bildung von $[(C_6H_5)_3P]_2AuCl$ dasselbe Signal aufweist.

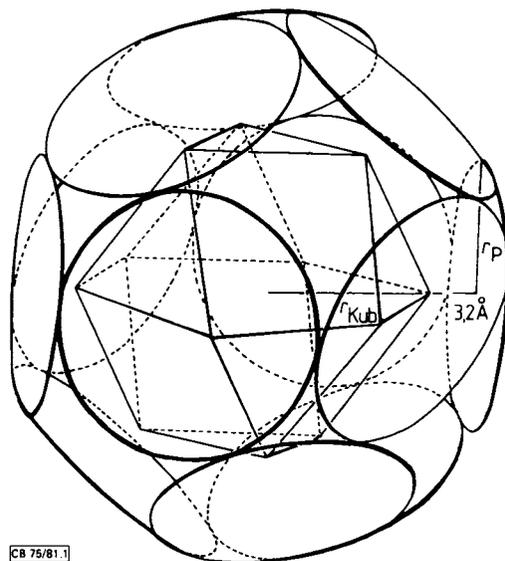
Versuche, $(C_2H_5)_3PAuCl$, $(C_6H_{11})_3PAuCl$, $(C_6H_5)_3AsAuCl$ oder $(C_6H_5)_3PAuBr$ mit Diboran unter gleichen Bedingungen wie $(C_6H_5)_3PAuCl$ zu reduzieren, führten in allen Fällen nur zur Bildung metallischen Goldes.

Das IR-Spektrum des Komplexes gleicht dem des $(C_6H_5)_3PAuCl$ weitgehend und wird im wesentlichen durch die Schwingungen des Triphenylphosphans geprägt. Ein charakteristischer Unterschied zeigt sich jedoch in der Lage der $\nu(Au-Cl)$ -Schwingung. Diese wird von 330 cm^{-1} im $(C_6H_5)_3PAuCl$ (Lit.: 329^9) nach 280 cm^{-1} im $Au_{9,2}[P(C_6H_5)_3]_2Cl$ verschoben.

$Au_{9,2}[P(C_6H_5)_3]_2Cl$ konnte bislang nicht in kristalliner Form erhalten werden. Trotz vielfältigster Versuche konnten keine mikroskopisch erkennbaren Kristalle erhalten werden, weshalb auch keine Röntgenstrukturanalyse durchführbar ist.

Eine denkbare Molekülstruktur wird jedoch anhand eines einfachen Modells plausibel, sofern die folgende Voraussetzung erfüllt ist: Die Goldatome bilden ein nach dem Prinzip der dichtesten Kugelpackung gebildetes Kuboktaeder. Wie schon durch *Chini* erläutert⁸⁾, bauen sich derartige Kuboktaeder aus 13, 55, 147, 309 usw. Atomen auf, je nachdem wieviele „Schichten“ vorliegen. Das niedrigste Glied dieser Reihe wurde bereits im $[Au_{13}(LL)_6]^{4+}$ realisiert, welches das einfachste, aus dichtest gepackten Au-Atomen mögliche Kuboktaeder darstellt⁷⁾. Im vorliegenden Fall kommt als kleinstmögliches Kuboktaeder nur ein solches aus 55 Goldatomen in Frage, so daß die Formel $Au_{55}[P(C_6H_5)_3]_{12}Cl_6$ resultiert, die dem 6fachen des analytisch ermittelten Formelgewichtes entspricht ($Au_{55,2}$). Die 12 Phosphanliganden können die 12 Kuboktaederecken besetzen, während die 6 Chlorliganden die ausgezeichneten Flächenmitten der 6 Quadratflächen, bestehend aus je 9 Goldatomen, belegen. Eine einfache Modellrechnung zeigt, daß die Phosphan-Moleküle in diesem Fall praktisch die gesamte Kuboktaederoberfläche bedecken. Als „Bedeckungsfläche“ eines Phosphans wird diejenige angesehen, die durch einen die *p*-Wasserstoffatome der Phenylgruppen berührenden Kreis gebildet wird. Der Radius dieses Kreises beträgt nach den Röntgenstrukturdaten des $(C_6H_5)_3PAuBr^{11)}$ $r_p = 6.25\text{ \AA}$, wobei der van der Waals-Radius der H-Atome mit 1.2 \AA berücksichtigt ist. Aus den Abmessungen des Kuboktaeders sowie dem bekannten Abstand der „Phosphankreisflächen“ von der Oberfläche der Goldatome (3.2 \AA , ebenfalls

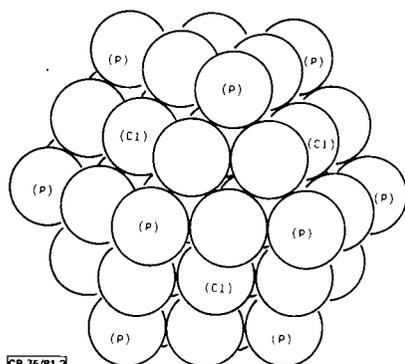
übernommen aus den Strukturdaten von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuBr}$, kann der Radius $r_{\text{P(ber.)}}$ von Kreisen berechnet werden, die sich im Abstand von 3.2 \AA über den 12 Kuboktaederecken aufspannen und gegenseitig berühren (vgl. Abb. 1).



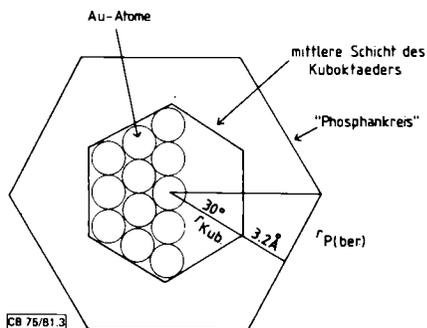
CB 75/81.1

Abb. 1. Schematische Darstellung des Moleküls $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$.

Erläuterung: Jede Kuboktaederecke ist im Abstand von 3.2 \AA von einem Kreis bedeckt, der einem idealisierten „Phosphankreis“ entspricht. Man erkennt die kugelige Abschirmung des Kuboktaeders sowie die „Lücken“ über den quadratischen Kuboktaederflächen, bestehend aus 9 Au-Atomen, in deren Zentrum sich je ein Cl-Atom befindet



CB 75/81.2



CB 75/81.3

Abb. 2. Modell des Au_{55} -Kuboktaeders aus dichtest gepackten Goldatomen. An die mit (P) und (Cl) gekennzeichneten Au-Atome sind die Phosphane bzw. die Cl-Atome gebunden

Abb. 3. Schematische Darstellung der Größenverhältnisse im $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$

Ein Schnitt durch die Molekülmitte (Abb. 3) zeigt schematisch die Größenverhältnisse im Modell. Der Kuboktaederradius r_{Kub} entspricht $5 \times r_{\text{Au}} = 7.2 \text{ \AA}$ (r_{Au} = Radius von Gold im Metall = 1.44 \AA).

$$R = r_{\text{Kub.}} + 3.2 = 10.4 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{P(ber.)}} = 10.4 \tan 30^\circ = 6.0 \text{ \AA}$$

Wie man sieht, ist der Radius r_p der „realen Phosphankreisfläche“ mit 6.25 \AA nur etwa 0.25 \AA größer als der berechnete mit 6.0 \AA . Die „Korrektur“ im Komplex kann durch eine dichtere Packung der Phenylgruppen, als sie den sich berührenden Kreisen entspricht, erfolgen, so daß eine freie Drehbarkeit der Phosphane nicht mehr gewährleistet ist. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{Au}_{11}[\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3]_7\text{I}_3$ zeigt z. B. deutlich, daß die *p*-Fluorphenylgruppen merklich ineinandergreifen können⁶⁾.

Mit diesem Strukturmodell ist die mittels einer analytischen Ultrazentrifuge durch Sedimentationsmessungen ermittelte Molmasse in guter Übereinstimmung.

Die Sedimentation wurde in 0.05, 0.075, 0.1, 0.125 und 0.15 gew.-proz. Lösungen in Pyridin bei 20°C und einer Drehzahl von 60000 Upm verfolgt. Zur Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit stand eine Schlierenoptik zur Verfügung. Da die Lösungen des Clusters bei den eingesetzten Konzentrationen tief dunkelrot sind, war jedoch eine Verfolgung der Sedimentationsgeschwindigkeit nach dem üblichen Gradientenverfahren nicht möglich. Es zeigte sich aber, daß mit zunehmender Sedimentationszeit eine nur wenig ausgefrante Hell-Dunkel-Grenze sich stetig vom Meniskus zum Boden hin bewegte, was gleichbedeutend mit einer optischen Entleerung der Zelle im hellen und einer Konzentrationszunahme im dunklen Bereich der Zelle ist. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Hell-Dunkel-Grenze, die auf der Photoplatte in Form eines Übergangs von Weiß über Grau nach Schwarz erscheint, wurde beim Übergang von Weiß nach Grau und von Grau nach Schwarz als Maß für die Sedimentationsgeschwindigkeit betrachtet. Der scheinbare Sedimentationskoeffizient $s_{c_{\text{app}}}$ wurde über die Integralform der Beziehung (1) berechnet. Druck- und Verdünnungseffekt konnten beide vernachlässigt werden. Der wahre Sedimentationskoeffizient s_0 ergab sich aus einer Auftragung von $s_{c_{\text{app}}}$ gegen die Konzentration c entsprechend der Beziehung (2).

$$s_{c_{\text{app}}} = \frac{dr/dr}{r\omega^2} \quad (1)$$

$$\frac{1}{s_c} = \frac{1}{s_0} (1 + k_s \cdot c) \quad (2)$$

Zur Berechnung der Molmasse wurde die Beziehung (3) verwendet.

$$M = f_s \cdot s_0 \cdot N_L / (1 - {}^*v_2 \rho_0) \quad (3)$$

f_s ≡ Reibungskoeffizient; N_L ≡ Loschmidt-Zahl; *v_2 ≡ partielles spezifisches Volumen [ml/g]; ρ_0 ≡ Dichte des Lösungsmittels [g/ml]

Entsprechend dem Strukturmodell des Clusters wurde eine kugelförmige Gestalt der Molekel angenommen, so daß der Reibungskoeffizient f_s aus dem Stokeschen Gesetz nach der Beziehung (4) berechnet werden konnte. Das spezifische Volumen *v_2 ergab sich nach Messungen mit einem Dichtemeßgerät zu ${}^*v_2 = 0.314 \text{ ml/g}$.

$$f_s = 6\pi \eta_0 \left(\frac{3M {}^*v_2}{4\pi N_L} \right)^{1/3} \quad (4)$$

η_0 ≡ Viskosität des Lösungsmittels [Pa · s]

Als Mittel für die Molmasse des Clusters aus den geschilderten Berechnungen des Sedimentationskoeffizienten ergab sich schließlich ein Wert von 15760 (ber. 14195). Dieser Wert weicht um 1565, also 11% vom berechneten ab und steht somit in guter Übereinstimmung mit dem Modell.

Eine noch geringere Abweichung vom theoretischen Wert erbrachte eine osmometrische Bestimmung mit einer Molmasse von 13000. Die Abweichung beträgt nur 8.4%*).

Entscheidende Aussagekraft für die Richtigkeit des beschriebenen Modells kommt dem Mößbauer-Spektrum des Clusters zu.

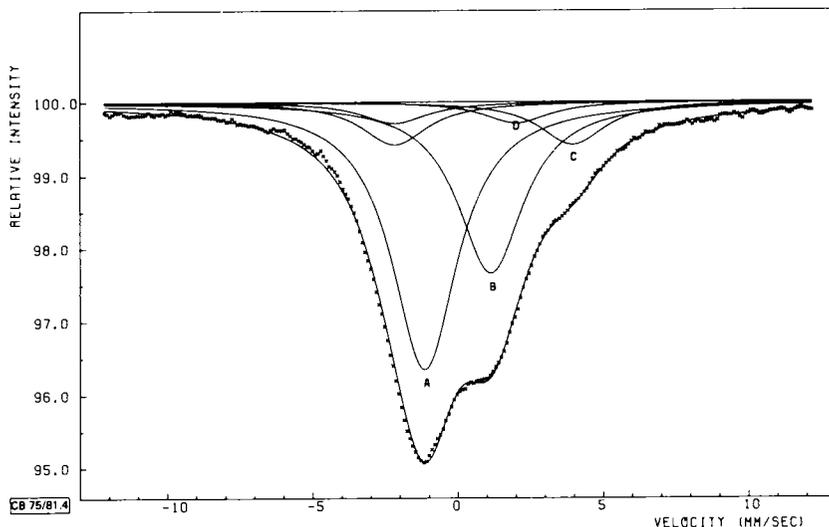


Abb. 4. Mößbauer-Spektrum von Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆

In dem vorgeschlagenen Modell lassen sich 4 verschiedene Sorten von Goldatomen unterscheiden:

13 zentrale Goldatome: A

24 unkoordinierte periphere Goldatome: B

12 periphere, an P(C₆H₅)₃ koordinierte Goldatome: C

6 periphere, an Cl koordinierte Goldatome: D

Die Interpretation des Spektrums basiert auf diesem Modell. Beim Anpassungsverfahren wurden deshalb folgende Vorgaben gemacht: gleiche Mößbauer-Anteile voraussetzend wurden die relativen Intensitäten der Spektralkomponenten B, C und D mit 4:2:1 entsprechend der jeweiligen Anzahl der Goldatome festgelegt. Die Breite aller Linien wurde gleich groß gehalten, wobei für A und B Singulett, für C und D Quadrupletts angenommen wurden.

Die ausgezogene Linie durch die Meßpunkte (Abb. 4) stellt ein nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßtes Spektrum von Lorentz-Linien dar, deren Parameter in Tab. 1 wiedergegeben sind.

*) Der zu niedrige Wert von 13000 ist auf das partielle Abdissoziieren von P(C₆H₅)₃ zurückzuführen.

Tab. 1. Mößbauer-spektroskopische Daten von $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ (4.2 K, gegen ^{197}Pt)

Zuordnung	I. S. (mm/s)	Q. S. (mm/s)	(mm/s)	Absorption (%)
A	-1.15		2.75	3.66
B	1.13		2.75	2.34
C	0.88	6.13	2.75	1.17
D	-0.09	4.18	2.75	0.59

Die erhaltenen Parameter sind in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen an Goldclustern^{7,12,13}) und sprechen daher für die Richtigkeit des skizzierten Modells:

A: Die Isomerieverschiebung der zentralen Goldatome liegt nahe beim Wert für metallisches Gold (-1.19 mm/s) und belegt den metallischen Charakter dieser Atome. Die Intensität dieser Linie kann nur erklärt werden, wenn der Mößbauer-Anteil der zentralen Goldatome relativ zu den peripheren Goldatomen um den Faktor 2.9 größer ist. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem für zentrales Gold in anderen Clustern gefundenen Faktor von 2.3.

B: Die lokalisierte Bindung der peripheren, „nackten“ Goldatome wird aus der größeren Isomerieverschiebung gegenüber metallischem Gold ersichtlich. Vergleichsdaten existieren nicht, da bislang keine Verbindungen mit dieser Art unkoordinierten Golds existieren.

C + D: Die Mößbauer-Parameter dieser Komponenten sind geringfügig niedriger als diejenigen entsprechender Goldatome in bekannten Goldcluster-Verbindungen. Im $\text{Au}_{11}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_8\text{Cl}_2]^+$ werden z. B. folgende Daten gefunden: $\text{Au}_{11} - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: I. S. = 1.5 mm/s, Q. S. = 6.7 mm/s; $\text{Au}_{11} - \text{Cl}$: I. S. = 0.6 mm/s, Q. S. = 3.9 mm/s⁷⁾. Die Isomerieverschiebung ist hier kleiner als in vergleichbaren Gold(I)-Verbindungen. Dieser Effekt, der durch die Bindung an zentrales Gold verursacht wird, ist deshalb im $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ noch größer.

Andere Interpretationen des Mößbauer-Spektrums mit vergleichbar guten Anpassungen würden eine Mischung aus metallischem Gold, kleineren Goldclustern und Gold(III)-Verbindungen fordern. Dies ist jedoch auf Grund aller anderen erläuterten Daten auszuschließen.

Unser Dank gilt Herrn *B. Fricke* für die Mithilfe bei den chemischen Experimenten sowie Herrn Prof. Dr. *E. Staude*, der die Dichtemessungen ermöglichte. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden im Analytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Essen sowie von der Fa. A. Bernhardt, Elbach, durchgeführt. Die ^{31}P -NMR-Spektren lieferte ein XL 200-Gerät von Varian, die IR-Spektren die Gitterspektrometer 283 B und 597 von Perkin-Elmer. Als Ultrazentrifuge diente ein Spinco-Modell E von Beckman, als Dichtemeßgerät ein DMA 50 von Heraeus/Paar. Das ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum wurde im Department of Physical

Chemistry der Universität Nijmegen (Niederlande) mit einem Spektrometer aufgenommen, das bereits an anderer Stelle beschrieben wurde^{14–16}.

(C₆H₅)₃PAuCl wird nach der für (Trialkylphosphan)gold-halogenide beschriebenen Methode aus Tetrachlorgoldsäure und P(C₆H₅)₃ in Ethanol dargestellt¹⁷.

Die für die Synthese von Au_{9,2}[(C₆H₅)₃]₂Cl (1) notwendige Menge B₂H₆ stellt man aus 60 g NaBH₄ und 250 ml BF₃-Etherat in Dimethoxyethan her. Dazu wird das NaBH₄ in einem 1-l-Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter, Tieftemperaturrückflußkühler und Magnetrührer in Dimethoxyethan vorgelegt und das BF₃-Etherat mit der Geschwindigkeit zugetropft, daß ein gleichmäßiger, nicht zu heftiger B₂H₆-Strom entsteht. Um mitgerissene Lösungsmittel- und Etherdämpfe zurückzuhalten, wird der Tieftemperaturkühler mit Methanol/Trockeneis beschickt. Zusätzlich werden in einer nachgeschalteten Kühlfalle, die ebenfalls mit Methanol/Trockeneis gekühlt ist, letzte Spuren Ether zurückgehalten.

Au_{9,2}[(C₆H₅)₃]₂Cl (1): Ein 250-ml-Dreihalsrundkolben, versehen mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler, wird mit 3.94 g (7.9 mmol) (C₆H₅)₃PAuCl und 150 ml absol. Benzol beschickt. Unter Rühren leitet man einen mäßigen Strom an Diboran durch die Lösung, die sich sofort violett, später dunkelbraun färbt. Während des Einleitens steigert man die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 50 °C. Nach 30–60 min fällt ein dunkler Niederschlag aus, während die überstehende Lösung nahezu farblos ist. Der Niederschlag wird über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert und in möglichst wenig Methylenchlorid gelöst. Dabei bildet sich eine dunkelrot-braune Lösung, aus der nach dem erneuten Abfrühen durch Versetzen mit Petrolether dunkelbrauner Komplex ausgefällt wird. Zur weiteren Reinigung wird erneut in CH₂Cl₂ gelöst und über eine 4–5-cm-Schicht Celite (Ega) filtriert, um eventuelle Reste kolloidalen Goldes abzutrennen. Nach erneutem Ausfällen erhält man 0.6 g 1 (29%, bez. auf (C₆H₅)₃PAuCl).

C₃₆H₃₀Au_{9,2}ClP₂ (2365.9, ber. für Au₅₅[(C₆H₅)₃P]₁₂Cl₆ 14195.2)
 Ber. C 18.28 H 1.28 Au 76.33 Cl 1.50 P 2.62
 Gef. C 17.66 H 1.28 Au 76.10 Cl 1.70 P 2.60

Aus dem Filtrat der Reaktionslösung fällt im Verlauf mehrerer Tage ein weiterer braun-schwarzer Niederschlag aus, der noch nicht charakterisiert werden konnte. Nach Abfiltrieren dieses Niederschlages läßt sich aus der Lösung durch Zugabe von Petrolether (C₆H₅)₃P–BH₃ isolieren. Schmp. 180 °C (Lit. 185 °C). Charakterisierung durch IR-Spektrenvergleich mit authentischen Proben sowie durch Elementaranalyse.

Umsetzung von Au_{9,2}[(C₆H₅)₃P]₂Cl (1) mit Iod: 415.3 mg (0.176 mmol) 1 werden in einem 250-ml-Kolben in 150 ml Benzol verzelegt. Aus einem Tropftrichter wird unter kräftigem Rühren langsam eine benzolische Iodlösung bekannten Gehaltes zugetropft (hier: 23.35 mg Iod/10 ml = 0.01829 M an I). Nach Zugabe von etwa 9 ml der Lösung bildet sich ein schwarzer Niederschlag und die Lösung wird zunehmend heller. Nach Verbrauch von 9.4 ml Iodlösung ist die Lösung farblos. Der schwarze Niederschlag besteht aus metallischem Gold, das abgefrittet, mit Benzol gewaschen und getrocknet wird. Auswaage: 250.0 mg Au (ber.: 247.8 mg). Der Verbrauch von 9.4 ml Iodlösung entspricht 21.83 mg Iod (ber.: 22.29 mg). Die farblose Lösung wird vom Lösungsmittel befreit. Es hinterbleiben 180 mg eines gelblichen 1:1-Gemisches aus (C₆H₅)₃PAuCl und (C₆H₅)₃PAuI (ber.: 189.7 mg). Zur Reinigung wird mit wenig Petrolether gewaschen, wodurch 151 mg farbloser Rückstand verbleiben. Da eine quantitative Auftrennung in (C₆H₅)₃PAuCl und (C₆H₅)₃PAuI nicht gelingt, wurde das Gemisch insgesamt analysiert und zur Berechnung die Formel [(C₆H₅)₃P]₂Au₂ClI zugrunde gelegt.

C₃₆H₃₀Au₂ClIP₂ (1080.8) Ber. Cl 3.28 I 11.75 Gef. Cl 3.17 I 11.98

Umsetzung von $Au_{9,2}[P(C_6H_5)_3]_2Cl$ (1) mit Brom: 525.0 mg (0.222 mmol) 1 werden entsprechend der Umsetzung mit Iod mit einer benzolischen Bromlösung bekannten Gehaltes umgesetzt. Verbrauch an Brom: 17.98 mg Brom (ber.: 17.74 mg). Auswaage Gold: 300.0 mg (ber.: 314.9 mg). Aus dem farblosen Filtrat hinterbleiben nach Entfernen des Lösungsmittels 240.0 mg $(C_6H_5)_3P-AuCl/(C_6H_5)_3PAuBr$ -Gemisch (ber.: 229.4 mg).

$C_{36}H_{30}Au_2BrClP_2$ (1033.3) Ber. C 41.81 H 2.96 Br 7.73 Cl 3.43
Gef. C 41.97 H 2.90 Br 7.50 Cl 3.38

Thermolyse von $Au_{9,2}[P(C_6H_5)_3]_2Cl$ (1): 200 mg (0.085 mmol) 1 werden in 20 ml Pyridin 3 d lang auf 50 °C erwärmt. Dabei scheidet sich metallisches Gold teils als Spiegel, teils in feinverteilter, dunkler Form ab, während die Lösung farblos wird. Die Auswaage an Gold beträgt 130 mg (ber.: 137 mg). Nach Entfernen des Pyridins i. Vak. hinterbleiben 65 mg farbloses $[(C_6H_5)_3P]_2AuCl$ (ber.: 64 mg).

$C_{36}H_{30}AuClP_2$ (756.8) Ber. C 57.09 H 3.96 Gef. C 56.45 H 4.11

- 1) S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi und P. Chini, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7096 (1978).
- 2) J. Vidal, R. Fiato, L. Cosby und R. L. Pruett, Inorg. Chem. **17**, 2574 (1978).
- 3) D. M. Washecheck, E. J. Wucherer, L. F. Dahl, A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni und P. Chini, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6110 (1979).
- 3a) S. Martinengo, G. Ciani und A. Sironi, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7564 (1980).
- 4) G. Ciani, J. Organomet. Chem. **197**, 233 (1980).
- 5) F. Cariati und L. Naldini, Inorg. Chim. Acta **5**, 172 (1971).
- 6) P. L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1481.
- 7) J. W. A. van der Velden, F. A. Vollenbroek, J. J. Bour, P. T. Beurskens, J. M. M. Smits und W. P. Bosman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **100**, 148 (1981).
- 8) P. Chini, Gazz. Chim. Ital. **109**, 225 (1979).
- 9) L. Naldini, L. Malatesta, F. Cariati und G. Simonetta, Coord. Chem. Rev. **1**, 255 (1960).
- 10) J. M. Meyer und A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 1328 (1968).
- 11) G. Schmid und R. Boese, unveröffentlicht.
- 12) F. A. Vollenbroek, P. C. P. Bouten, J. M. Trooster, J. P. van den Berg und J. J. Bour, Inorg. Chem. **17**, 1345 (1978).
- 13) F. A. Vollenbroek, J. J. Bour, J. M. Trooster und J. W. A. van der Velden, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 907.
- 14) M. P. A. Vieggers und J. M. Trooster, Phys. Rev. B **15**, 72 (1977).
- 15) M. P. A. Vieggers, Thesis, Nijmegen, (Niederlande) 1976.
- 16) M. P. A. Vieggers und J. M. Trooster, Nucl. Instrum. Methods **118**, 257 (1974).
- 17) C. A. Reed und W. R. Roper, J. Chem. Soc. A **1970**, 506.

[75/81]