

Notizen / Notes

Dicarbonylgold(I)-hexafluoruranat(VI), $\text{Au}(\text{CO})_2\text{UF}_6$ ¹⁾Manfred Adelhelm^{*a}, Walter Bacher^b, Ernst Gerhard Höhn^a und Eberhard Jacob^cPädagogische Hochschule Ludwigsburg, Abt. Chemie^a,
Reuteallee 46, W-7140 LudwigsburgKernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Mikrostrukturtechnik^b,
Postfach 3640, W-7500 Karlsruhe 1MAN Technologie AG^c,
Bauschingerstraße 20, W-8000 München

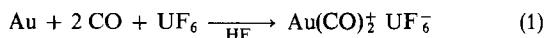
Eingegangen am 3. Dezember 1990

Key Words: Gold carbonyl complexes / Uranium hexafluoride / Gold(I) bis(carbonyl) cation**Dicarbonylgold(I) Hexafluoruranat(VI), $\text{Au}(\text{CO})_2\text{UF}_6$ ¹⁾**Elemental gold reacts with UF_6 in the presence of CO in anhydrous HF to form quantitatively a complex compound,whose IR spectra and analysis are consistent with the formula $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{UF}_6]$.

Vom Gold sind bisher nur verhältnismäßig wenige Carbonylverbindungen beschrieben worden²⁾. Die wichtigste, $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$, ist seit über 60 Jahren bekannt und erst in neuerer Zeit sind einige interessante binäre Carbonyle wie AuCO und $\text{Au}(\text{CO})_2$ durch Nachweis mit der Matrixtechnik hinzugekommen; diese sind nur bei tiefer Temperatur beständig^{2,3)}. In jüngster Zeit konnten Willner und Aubke durch die Reduktion von $\text{Au}(\text{III})$ mit CO in Fluorsulfonsäure AuCO^+ und $\text{Au}(\text{CO})_2^+$ nachweisen sowie $\text{Au}(\text{CO})\text{SO}_3\text{F}$ als bei Raumtemperatur stabile Verbindung isolieren⁴⁾. Unabhängig davon waren wir auf das Dicarbonylkation $\text{Au}(\text{CO})_2^+$ gestoßen, als wir im Rahmen von Untersuchungen zum Trenndüsenverfahren für die Isotopentrennung des Urans die Stabilität von UF_6 gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln (u. a. H_2 und CO) in Gegenwart von Metallen (u. a. Gold) überprüft hatten, wobei besonders katalytische Effekte dieser Metalle interessierten⁵⁾.

Bei unseren Versuchen zur katalytischen Reduktion von UF_6 zu UF_5 mit CO haben wir anfangs einige bar Überdruck an CO angewandt und in Reaktoren aus Edelstahl in Gegenwart von Goldfolie und HF gearbeitet. Dabei fanden wir außer gasförmigem COF_2 auch ein festes Reaktionsprodukt mit einem extrem hohen IR-Frequenzwert der Carbonylabsorption bei ca. 2200 cm^{-1} . Diese ließ sich durch das Vorliegen eines linearen Kations $\text{Au}(\text{CO})_2^+$ erklären⁵⁾, das dem wohlbekanntem Dicyanokomplex des Goldes $\text{Au}(\text{CN})_2^+$ isoster ist. Offenbar läßt sich also Gold in Gegenwart von CO als Komplexbildner durch UF_6 leicht oxidieren. Die Reduktionsprodukte von gegenüber Gold im Überschuß angewandtem UF_6 werden dabei in komplexer Weise in das Reaktionsprodukt eingebaut.

Genauere Untersuchungen haben nun gezeigt, daß für eine Reaktion von Au mit UF_6 schon ein relativ geringer CO-Druck genügt und daher einfacher in einem Reaktionsgefäß aus Teflon gearbeitet werden kann. Genau äquivalente Mengen an Goldpulver und UF_6 kann man mit CO in HF quantitativ nach

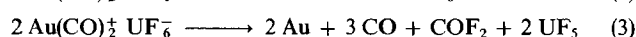
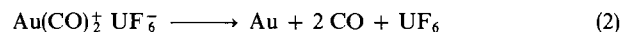


umsetzen. Dabei wirkt UF_6 als Einelektronen-Oxidationsmittel unter gleichzeitiger Stabilisierung des Kations durch ein großes, wenig polarisierbares Anion. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhält man die Verbindung direkt als kristallines Produkt.

$\text{Au}(\text{CO})_2\text{UF}_6$ ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und färbt sich an der Luft durch Abscheidung von Gold alsbald schwarz. Beim Verreiben der Kristalle im Achatmörser in der Glovebox erhält man ein hellgraues bis schwach graubläues Pulver. Bei Zusatz von Nujol färbt sich die Substanz dunkler, dennoch kann man auch zwischen CsI-Scheiben gute IR-Spektren erhalten. Versuche, Ramanspektren aufzunehmen, gelangen nicht, da sich die Substanz im VIS-Laserstrahl zersetzt. Versuche, aus der kristallinen Substanz Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu präparieren, scheiterten bisher daran, daß die Kristalle zu klein oder verzwilligt waren.

$\text{Au}(\text{CO})_2\text{UF}_6$ ist ein kinetisch labiler und thermisch wenig beständiger Carbonyl-Komplex. Das CO läßt sich, insbesondere im Vakuum, beim Erwärmen leicht abspalten. Daher ist auch beim Abpumpen von Lösungsmitteln i. V. besondere Vorsicht geboten, sonst tritt leicht Zersetzung unter Abscheidung von Gold ein.

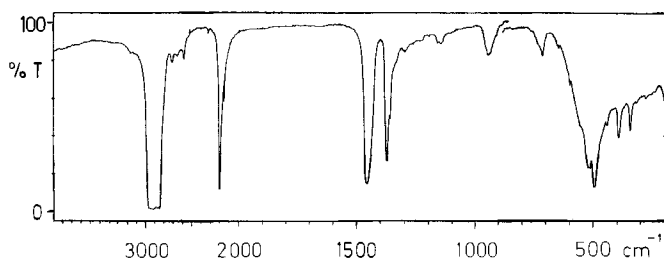
Die thermische Zersetzung wurde bei 80°C quantitativ untersucht. In einem zylindrischen Glasgefäß mit Glas-Kovar-Übergang wurde an einer Metallvakuumapparatur im dynamischen Vakuum 18 Stunden die Thermolyse langsam und vollständig durchgeführt; sämtliche flüchtigen Produkte wurden zunächst bei 10 K kondensiert, dann fraktioniert und qualitativ und quantitativ durch MS-Analyse und PVT-Messungen bestimmt. Als fester Rückstand verblieb $\beta\text{-UF}_5$ (Nachweis durch IR-Spektrum¹³⁾) sowie ein Goldspiegel an der Innenwand des Glasgefäßes. Überraschenderweise wurde unter den flüchtigen Produkten außer CO und COF_2 auch UF_6 gefunden. Dies bedeutet, daß bei der thermischen Zersetzung eine Rückreaktion in Umkehrung von (1) stattfindet:



Die quantitative Analyse der Produkte ergab, daß unter den angewandten Bedingungen die Zersetzung zu 62% nach (3) und zu 38% nach (2) in Umkehrung der Bildung der Verbindung abgelaufen war.

Zum Schwingungsspektrum von $\text{Au}(\text{CO})_2^+ \text{UF}_6^-$

Abb. 1 zeigt das Infrarotspektrum der Verbindung (in Nujol). Die beobachteten Banden sind mit Zuordnungen in Tab. 1 aufgelistet.

Abb. 1. IR-Spektrum von $\text{Au}(\text{CO})_6^+ \text{UF}_6^-$ (in Nujol)

Tab. 1. Frequenzwerte zum IR-Spektrum von Abb. 1 und Zuordnung. Die Absorptionsbanden des Nujols wurden weggelassen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
2200	vs	$\nu_{\text{as}}^{12\text{C}^{16}\text{O}}$
2161	w	$\nu_{\text{as}}^{13\text{C}^{16}\text{O}}$
~950	wbr	$\nu_{\text{as}} \text{UO}_2^{\text{a)}}$
650	vvw	
601	vvw	
555	sh	
521	sh	
516	w-m	
497	s	$\nu_3 \text{UF}_6^-$
445	w	
398	m	$\nu_{\text{as}} \text{AuC}_2$
349	m	δAuCO
320	vvw	
280	vvw	

a) Verunreinigung.

Besonders interessant ist das linear zu erwartende Kation $\text{Au}(\text{CO})_2^+$, bei dem die höchsten bisher beobachteten CarbonylabSORPTIONEN gefunden wurden. Wir finden in der Titelverbindung den Wert bei 2200 cm^{-1} für die Gegentaktschwingung der νCO dieses Kations.

Willner und Aubke haben beide CO-Valenzschwingungen des Ions in HSO_3F -Lösung gemessen, wobei die Raman-aktive Bande bei 2251 cm^{-1} noch über der IR-aktiven bei 2211 cm^{-1} liegt; weitere Schwingungsfrequenzen des Ions waren dabei durch Anionen und das Lösungsmittel Fluorsulfonsäure maskiert⁴⁾. Weitere Banden konnten bei 312 cm^{-1} (Raman) und 352 cm^{-1} (IR) identifiziert werden⁶⁾.

Bei $\text{Au}(\text{CO})_2^+ \text{UF}_6^-$ kann man wegen des einfachen IR-Spektrums des oktaedrischen UF_6^- auch niedrigere Frequenzbereiche auswerten. Da die starke IR-Absorption um 500 cm^{-1} sicher dem UF_6^- zuzuordnen ist^{7,9)} (wahrscheinlich durch Festkörpereffekte aufgespalten), bleiben für die mittelstarken Banden bei 398 cm^{-1} und 349 cm^{-1} die infrarotaktiven νAuC_2 , und δAuCO des Kations $\text{Au}(\text{CO})_2^+$. Weil von den wenig stabilen verwandten Spezies $\text{Au}(\text{CO})_2^+$ ³⁾ und $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$ ⁸⁾ keine Frequenzwerte in diesem unteren Bereich bekannt sind, ist zum Vergleich mit $\text{Au}(\text{CO})_2^+$ das bekannte $\text{Au}(\text{CN})_2^+$ heranzuziehen, bei dem die entsprechenden IR-Banden bei 427 cm^{-1} und 368 cm^{-1} beobachtet werden⁹⁾. Die etwas höheren Werte im Cyanokomplex sind durch die stabilere Bindung des Cyanids an das Gold zu erklären. Wäre durch Einflüsse im festen Zustand das Alternativgebot für das lineare Kation etwas gelockert, so könnten die schwachen Banden bei 445 und 320 cm^{-1} den entsprechenden Raman-aktiven Grundschiebungen entsprechen. Die fehlenden infrarotaktiven Deformationsschwingungen, δCAuC im Kation und ν_4 des UF_6^- , liegen mit Sicherheit unter 200 cm^{-1} .

Diskussion

Während durch direkte Reaktion von Metall und Kohlenmonoxid im allgemeinen nur die stabilsten Carbonyle der Elemente der 8. Nebengruppe zugänglich sind, wird zur Darstellung von Metallcarbonylverbindungen meist die Reduktion geeigneter Salze oder Komplexe in Gegenwart von Kohlenmonoxid angewandt.

Bei der Reaktion nach (1) hingegen wird das Edelmetall Gold durch das Oxidationsmittel UF_6 in Gegenwart des Reduktionsmittels CO oxidiert; dies ist nur möglich, weil die oxidative Fluorierung von CO zu COF_2 mittels UF_6 kinetisch gehemmt ist¹⁰⁾. Beim Erwärmen tritt Zerfall nach (2) und (3) ein; zusätzliches UF_6 wird mit überschüssigem CO zu UF_5 und COF_2 umgesetzt, wobei elementares Gold letzten Endes als Katalysator für die Reduktion von UF_6 mit CO wirkt.

Auch Versuche in Gegenwart von Silber zeigten Reduktion des UF_6 durch CO und die Bildung einer Silbercarbonylverbindung mit νCO bei ca. 2200 cm^{-1} an, doch ist diese weniger stabil als beim Gold¹¹⁾.

Die unter den angewandten milden Bedingungen ablaufende Oxidation des Golds in Gegenwart des Komplexbildners CO nach (1) ist im Prinzip der Oxidation von Silber durch UF_6 in Gegenwart von Acetonitril¹²⁾ ähnlich und sollte auch mit anderen Oxidationsmitteln möglich sein.

Die Bindung des Kohlenmonoxids in Metallcarbonylverbindungen ist im allgemeinen umso fester, je leichter vom Metallatom Elektronendichte an die CO-Liganden abgegeben werden kann und dadurch die σ -Bindung durch zusätzliche π -Bindungseffekte verstärkt wird. Dies macht sich in den Kraftkonstanten und sogar schon sehr deutlich an der Lage der νCO im Bereich um 2000 cm^{-1} bemerkbar⁹⁾. Positive Oxidationszahlen der Metallatome und besonders positive Ladungen von kationischen Metallcarbonyl-Spezies vermindern diese stabilisierenden Rückbindungseffekte; dies zeigt sich dann nicht nur in deutlich höheren Frequenzwerten für die CO-Valenzschwingungen, die sogar über den Wert von 2143 cm^{-1} im freien CO hinausgehen, sondern auch in der bereits erwähnten geringeren Stabilität solcher Kationen wie $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$ und $\text{Cu}(\text{CO})_2^+$ ⁸⁾. $\text{Au}(\text{CO})_2^+$ ist von diesen drei Komplexkationen aus der 1. Nebengruppe das stabilste, und dies steht in Einklang mit den Erwartungen nach dem HSAB-Konzept.

Wir danken Herrn Dr. D. Hausen, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, für Voruntersuchungen zur Kristallstrukturbestimmung.

Experimenteller Teil

Zur Handhabung von UF_6 sei auf Lit.¹⁰⁾ verwiesen. — Die Versuche wurden bei Feuchtigkeitsausschluss unter Verwendung von Edelstahl-Vakuumpumpen durchgeführt. — Massenspektren: Balzers QMG 420. — Kondensation flüchtiger Produkte an 10-K-Kryopumpe (MAN-Technologie AG). — IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 und Nicolet 60 SXB. — Handhabungen in der Glovebox wurden unter trockenem Argon oder Stickstoff durchgeführt.

Arbeitsvorschrift: In einem zylindrischen Teflonreaktor ($30 \times 150 \text{ mm}$) mit Edelstahlventil wurden 744 mg Goldpulver (3.78 mmol) und ein kleiner Teflonrührer eingebracht. Bei -196°C wurden i. V. 1.33 g (3.78 mmol) UF_6 und anschließend ca. 20 ml HF (-80°C) einkondensiert. Bei -80°C wurde gerührt, um UF_6 möglichst vollständig zu lösen. Bei -100°C wurde die Mischung mit 1.3 bar CO beaufschlagt. Unter ständigem Rühren wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1.5 h wurde die blaß-blaugrüne Lösung, die nur noch wenige weiße Flocken enthielt, wieder auf ca. -100°C abgekühlt, wegen des Verbrauchs an CO nochmals

Dicarbonylgold(I)-hexafluoruranat(VI), $\text{Au}(\text{CO})_2\text{UF}_6$

mit 1.3 bar dieses Gases beaufschlagt, sodann nochmals 10 min bei Raumtemperatur gerührt, um einen vollständigen Umsatz nach (1) zu sichern. Dann wurde auf -100°C abgekühlt, zunächst CO abgepumpt und anschließend unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur HF abkondensiert. Um eine CO-Abspaltung zu verhindern, wurde dynamisches Vakuum nur kurz angewandt. Nach Belüften mit trockenem Argon wurde das Produkt in der Glovebox entnommen. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Die quantitative Synthese ließ sich auch analytisch bestätigen: U gef. 39.06%, ber. 39.34%.

CAS-Registry-Nummern

Au: 7440-61-1 / $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{UF}_6]$: 133778-34-4

¹⁾ In memoriam Prof. Dr. Dres. h. c. Josef Goubeau.

²⁾ Gmelins Handbuch Bd. 62, *Gold – Gold Organic Compounds*, S. 152ff, Springer, Berlin 1980.

³⁾ D. McIntosh, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 51.

⁴⁾ H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2195.

⁵⁾ M. Adelhelm, W. Bacher, F. S. Becker, H. Gerster, E. G. Höhn, E. Jacob, Paper No. I 13, 7th European Symposium on Fluorine Chemistry, Venice, Sept. 1980; *J. Fluorine Chem.* **19** (1980) 586.

⁶⁾ H. Willner, Privatmitteilung (1990).

⁷⁾ J. P. Masson, J. P. Desmoulin, P. Charpin, R. Bougon, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2529.

⁸⁾ A. Neppel, J. P. Hickey, I. S. Butler, *J. Raman Spectr.* **8** (1979) 57.

⁹⁾ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., Wiley & Sons, New York, 1986.

¹⁰⁾ W. Bacher, E. Jacob in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, Uranium Hexafluoride, its Chemistry Related to its Major Applications*, Bd. 4, S. 1ff, North Holland Amsterdam, 1986.

¹¹⁾ M. Adelhelm, E. G. Höhn, unveröffentlichte Versuche (1983).

¹²⁾ J. Iqbal, D. W. A. Sharp, J. W. Winfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 461.

¹³⁾ E. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **400** (1973) 45.

[398/90]