

Beziehungen zwischen Kristallstruktur und ^{197}Au -Mößbauereffekt ternärer Alkalimetall–Gold(I)–Chalkogenide

W. Bronger und H. U. Kathage

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, 5100 Aachen (Deutschland)

Ch. Sauer

Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich, 5170 Jülich (Deutschland)

(Eingegangen am 28. März 1992)

Abstract

^{197}Au -Mößbauer results are reported for a series of alkali metal gold chalcogenides: Na_3AuS_2 , KAuS , CsAuS , $\text{K}_4\text{Au}_6\text{S}_5$, KAuSe , NaAuTe , KAuTe , RbAuTe and CsAuTe . Isomeric shifts (ISs) and quadrupole splittings (QSs) correspond to the region expected for gold atoms of oxidation state +1 in the QS–IS correlation diagram. The compounds with linearly coordinated gold atoms exhibit a marked linear relationship between IS and QS. The highest values of QS and IS are found for Na_3AuS_2 . Progressively lower values are manifested as the chalcogen atom is changed from sulphur to selenium to tellurium or when the alkali metal is exchanged for a less electronegative element respectively. Correspondingly the parameters of alkali metal gold chalcogenides with a smaller content of alkali metal are smaller. The Mössbauer spectra of the ternary tellurides show the expected difference between the threefold-coordinated gold atoms of the layer structures and the twofold-coordinated gold atoms of the chain structures. Eventual Au–Au interactions could not be proved by these Mössbauer measurements. The short Au–Au distances, detected by X-ray analysis, are possibly van der Waals contacts.

Zusammenfassung

Messungen des ^{197}Au -Mößbauereffektes von Na_3AuS_2 , KAuS , CsAuS , $\text{K}_4\text{Au}_6\text{S}_5$, KAuSe , NaAuTe , KAuTe , RbAuTe und CsAuTe ergaben Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen im Erwartungsbereich für Goldatome der Oxidationsstufe +1. Die untersuchten Alkalimetall–Gold–Chalkogenide mit linearer Gold–Chalkogen-Koordination zeigen eine ausgeprägte direkte Proportionalität zwischen Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung. Die größten Werte wurden für Na_3AuS_2 gefunden. Beim Übergang zu den alkalimetallärmeren ternären Chalkogeniden wurden jeweils bei den Verbindungen mit dem weniger elektronegativen Alkalimetall und dem kleineren Chalkogen die größeren Isomerieverschiebungen und damit korreliert die größeren Quadrupolaufspaltungen gemessen. Die Mößbauerspektren der Telluride zeigen den erwarteten Unterschied zwischen den dreifach koordinierten Goldatomen in den Schichtstrukturen und den zweifach koordinierten in den Kettenstrukturen. Gold–Gold–Wechselwirkungen ließen sich mit Hilfe des Mößbauereffektes nicht nachweisen. Sie müssen demnach wesentlich schwächer sein als alle anderen Wechselwirkungen. Möglicherweise entsprechen die beobachteten kurzen Gold–Gold–Abstände van der Waals-Kontakten.

1. Einleitung

In letzter Zeit konnten wir zahlreiche Alkalimetall–Gold–Chalkogenide darstellen und strukturell charakterisieren (Tabelle 1). Wir fanden Insel-, Ketten- und Schichtstrukturtypen (Abb. 1). Zusammensetzungen zeigen, daß es sich ausschließlich um Gold(I)-Verbindungen handelt.

In der neueren Literatur findet man häufig Hinweise auf attraktive Wechselwirkungen zwischen d^{10} -konfigurierten Atomen [1]. Neben den Strukturuntersuchungen standen vor allem diese Wechselwirkungen im Mittelpunkt unseres Interesses.

2. Kristallstrukturen

Die Kristallstrukturen konnten über röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen bestimmt werden. Im folgenden werden sie kurz beschrieben. Zur weiteren Information sei auf die in Tabelle 1 angegebene Literatur verwiesen.

Die alkalimetallreichste Verbindung ist Na_3AuS_2 [2]. Die Atomanordnung ist durch isolierte lineare, entlang [001] orientierte $[\text{S–Au–S}^{3-}]$ -Hanteln charakterisiert (Abb. 2).

Die Verbindungen der Zusammensetzung AAuX kristallisieren in drei verschiedenen Strukturtypen. KAuS , RbAuS , CsAuS , KAuSe , RbAuSe und

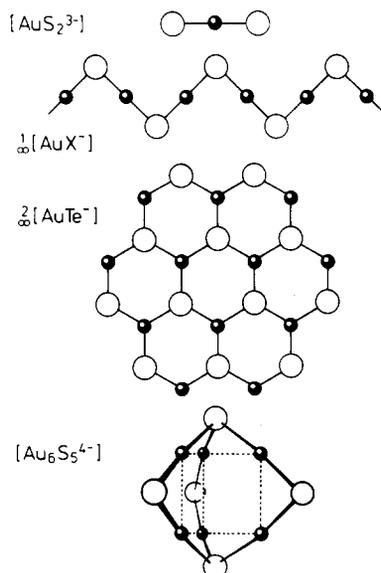


Abb. 1. Alkalimetall–Gold–Chalkogenide, anionische Teilstrukturen ($\text{X}=\text{S}$, Se oder Te). Die dunklen Kugeln markieren die Positionen der Goldatome und die hellen die der Chalkogenatome.

TABELLE 1

Alkalimetall-Gold-Chalkogenide; Strukturdaten

Verbindung	Farbe	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	Au-X (Å)	Au-Au (Å)	X-Au-X (deg)	Literatur
Verbindung mit Gold-Schwefel-Hanteln [AuS ₂ ³⁻]										
Na ₃ AuS ₂	Farblos	R $\bar{3}c$	7,623(2)		16,672(5)	6	2,301(7)	> 5	180	[2]
Verbindungen mit Gold-Chalkogen-Zickzackketten $\frac{1}{2}$ [AuX ⁻]										
KAuS	Farblos	<i>Cmcm</i>	6,304(3)	7,850(4)	6,520(3)	4	2,305(6)	3,260(1)	180	[3]
RbAuS	Farblos	<i>Cmcm</i>	6,639(5)	8,119(3)	6,596(4)	4	2,311(6)	3,298(4)	180	[3]
CsAuS	Farblos	<i>Cmcm</i>	6,980(2)	8,463(2)	6,678(2)	4	2,33(2) ^a	3,339(1)	180	[4]
KAuSe	Gelb	<i>Cmcm</i>	6,494(2)	8,107(3)	6,672(1)	4	2,414(1)	3,336(1)	180	[4]
RbAuSe	Gelb	<i>Cmcm</i>	6,792(2)	8,345(2)	6,742(5)	4	2,38(2) ^a	3,371(3)	180	[4]
CsAuSe	Gelb	<i>Cmcm</i>	7,165(6)	8,625(5)	6,862(2)	4	2,411(3)	3,431(1)	180	[4]
RbAuTe	Rot	<i>Pnma</i>	5,936(2)	5,078(2)	7,205(2)	2	2,601(2)	2,968(1)	180	[4]
CsAuTe	Rot	<i>Pnma</i>	6,211(1)	5,327(1)	7,172(1)	2	2,600(2)	3,106(1)	180	[4]
Verbindungen mit Gold-Tellur-Sechsecknetzen $\frac{2}{3}$ [AuTe ⁻]										
NaAuTe	Met. glänz.	<i>P6₃/mmc</i>	4,567(1)		8,483(3)	2	2,637(1)	4,567(1)	120	[4]
KAuTe	Met. glänz.	<i>P6₃/mmc</i>	4,646(1)		9,744(3)	2	2,682(1)	4,646(1)	120	[4, 5]
Verbindung mit [Au ₆ S ₆ ⁴⁻]-Mehrzentrenbaugruppen										
K ₄ Au ₆ S ₆	Gelbgrün	<i>P62c</i>	9,631(3)		9,856(4)	2	2,295(6)	3,193(1)	171,2(2)	[6]
							2,327(6)	3,261(2)		
								3,285(2) ^b		

^aUnter Verwendung der Lageparameter isomorpher Verbindungen berechnete Abstände.^bKürzester Gold-Gold-Abstand zwischen den [Au₆S₆⁴⁻]-Baueinheiten.

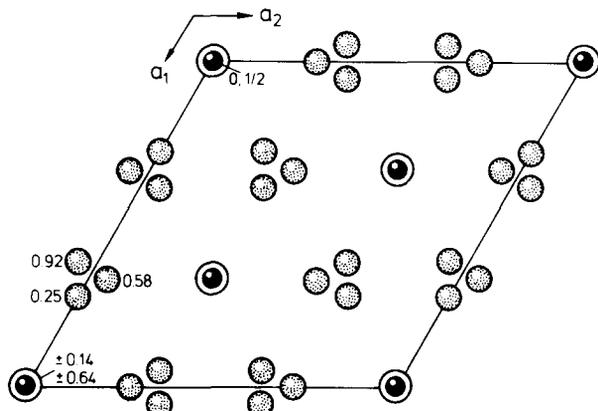


Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von Na_3AuS_2 entlang der hexagonalen c -Achse. Die dunklen Kugeln markieren die Positionen der Goldatome, die hellen die der Chalkogenatome und die gepunkteten die der Alkalimetallatome. Diese Symbole gelten auch für die folgenden Abbildungen.

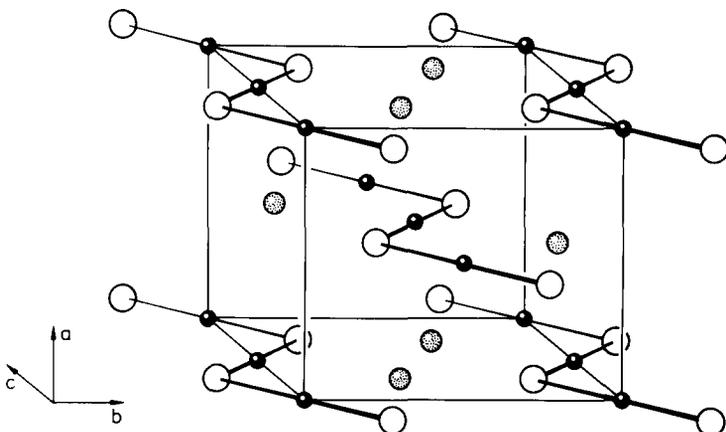


Abb. 3. KAuS , RbAuS , CsAuS , KAuSe , RbAuSe und CsAuSe , Atomanordnung. Die Symbole entsprechen denen in Abb. 2.

CsAuSe besitzen isotype Atomanordnungen [3, 4]. Charakteristisches Bauelement der Kristallstruktur sind zickzackkettenförmige Anionen, $\frac{1}{\infty}[\text{AuX}^-]$ (Abb. 3). Die Goldatome sind linear koordiniert, wobei die Gold–Chalkogen-Abstände unter Berücksichtigung der Lanthanidenkontraktion und relativistischer Effekte erwarteten Werten entsprechen. Bemerkenswert sind die relativ kurzen Gold–Gold-Abstände, die auf Wechselwirkungen zwischen den d^{10} -konfigurierten Goldatomen hindeuten (Tabelle 1).

Die Kristallstruktur der beiden isotypen Telluride RbAuTe und CsAuTe [4] enthält ebenfalls zickzackförmige Ketten, $\frac{1}{\infty}[\text{AuTe}^-]$ (Abb. 4). Der Kettenwinkel am Telluratome ist deutlich kleiner als im zuvor beschriebenen KAuS -Typ. Dadurch ergeben sich noch kürzere Gold–Gold-Abstände: für RbAuTe 2,968(1) Å; für CsAuTe 3,106(1) Å.

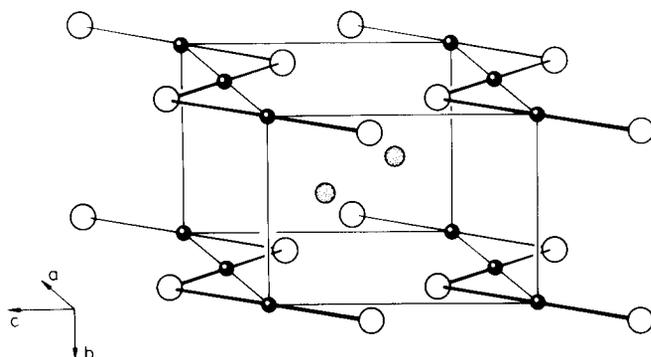


Abb. 4. RbAuTe und CsAuTe, Atomanordnung. Die Symbole entsprechen denen in Abb. 2.

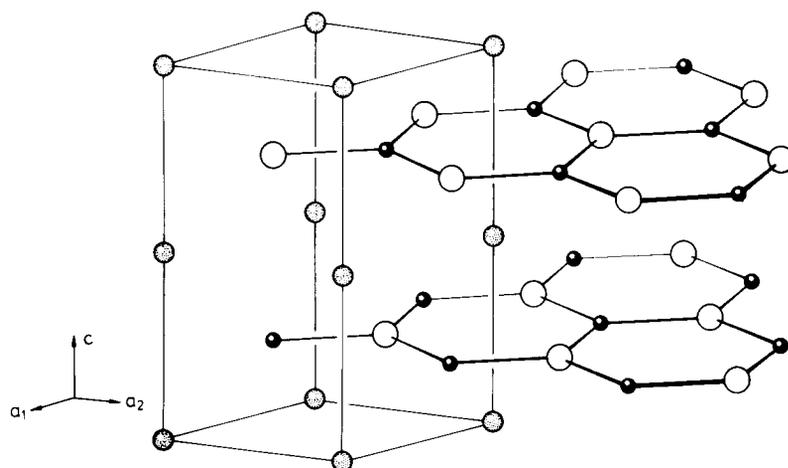


Abb. 5. NaAuTe und KAuTe, Atomanordnung. Die Symbole entsprechen denen in Abb. 2.

Für die entsprechenden Telluride der leichteren Alkalimetalle NaAuTe und KAuTe ist eine Kettenstruktur offensichtlich nicht die stabile Atomanordnung [4, 5]. Die alternativ auftretende Atomanordnung ist in Abb. 5 skizziert. Überraschend ist, daß hier wechselseitig trigonal planare Koordinationen der Gold- und der Telluratome ausgebildet werden. Ihre Verknüpfung führt zu Sechsecknetzen, deren Anordnung der des hexagonalen Bornitrids entspricht. Die gesamte Struktur läßt sich als Ordnungsvariante des AlB_2 -Typs beschreiben. Die Gold-Gold-Abstände sind größer als $4,5 \text{ \AA}$ und somit weit außerhalb des Bereichs, für den man bindende Wechselwirkungen annehmen kann.

Das goldreichste ternäre Chalkogenid wurde im System K–Au–S aufgefunden. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{K}_4\text{Au}_6\text{S}_5$ [6]. Ein Ausschnitt der $[\text{Au}_6\text{S}_5^{4-}]$ -Gerüststruktur ist in Abb. 6 wiedergegeben. Als charakteristisches Strukturmerkmal treten in Richtung $[001]$ im Muster einer

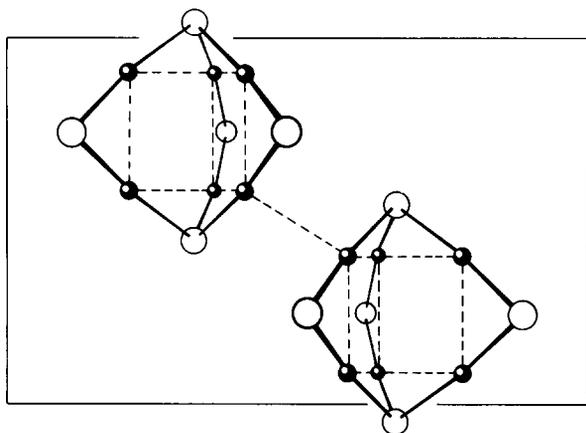


Abb. 6. Stapelung der $[\text{Au}_6\text{S}_5]$ -Baugruppen in der Kristallstruktur des $\text{K}_4\text{Au}_6\text{S}_6$, dargestellt in Projektion auf (110). Die Symbole entsprechen denen in Abb. 2.

hexagonal dichten Packung angeordnete $[\text{Au}_6\text{S}_5]$ -Baugruppen auf. In diesen bilden die Schwefelatome trigonale Bipyramiden; die Goldatome sind über den Pyramidenkanten so angeordnet, daß trigonale Prismen entstehen. Die Schwefelkoordination der Goldatome ist nahezu linear. Die Abstände zwischen den Goldatomen – sowohl innerhalb der trigonalen Prismen einer Baugruppe als auch zwischen den Baugruppen – lassen erneut schwache Wechselwirkungen zwischen den d^{10} -konfigurierten Atomen vermuten (Tabelle 1).

Die in mehreren Strukturtypen gefunden Gold–Gold-Abstände zwischen 2,9 und 3,4 Å lassen bindende Wechselwirkungen vermuten. Allerdings gewinnt man den Eindruck, daß diese Wechselwirkungen relativ schwach sind. Dafür spricht einmal, daß die Abstandswerte über einen weiten Bereich streuen und daß alternative Atomanordnungen zum Beispiel beim Übergang vom RbAuTe zum KAuTe existieren, in denen die kurzen Gold–Gold-Kontakte aufgegeben werden. Das Auffinden sehr ähnlich zusammengesetzter Verbindungen mit und ohne mögliche Gold–Gold-Wechselwirkungen eröffnet die Möglichkeit, durch Vergleich physikalischer Kenngrößen Hinweise auf die Existenz von d^{10} – d^{10} -Bindungen zu erhalten. Wir haben versucht, durch Messungen des ^{197}Au -Mößbauereffektes die Existenz dieser vermuteten Wechselwirkungen nachzuweisen.

3. Messungen des ^{197}Au -Mößbauereffektes

Im Falle von Goldverbindungen kann der Mößbauereffekt des Isotops ^{197}Au benutzt werden, um, vor allem im Vergleich mit anderen Goldverbindungen, Aussagen über die Oxidationsstufe und die Koordinationssphäre der Goldatome zu machen. Darüberhinaus können die erhaltenen Meßgrößen – Isomerieverschiebung und elektrische Quadrupolaufspaltung – Zusammenhänge zwischen der Kristallstruktur und den Bindungsverhältnissen aufzeigen.

Die Coulombwechselwirkung der s-Elektronen mit der Kernladung führt zu einer Verschiebung der Kernenergieniveaus. Im Mößbauerexperiment mißt man dies als Isomerieverschiebung und kann eine Aussage über die s-Elektronendichte im Kern machen. Mit zunehmender Elektronendichte am Goldkernort wird die Isomerieverschiebung größer (positiver). Die Isomerieverschiebung stellt damit einen sehr empfindlichen Indikator für die chemische Umgebung der Goldatome dar.

Der Kernspin des Grundzustands von ^{197}Au ist $\frac{3}{2}$, der des angeregten Zustands $\frac{1}{2}$. Das Quadrupolmoment des angeregten Zustands ist gleich Null. Die Quadrupolaufspaltung wird durch eine asphärische Ladungsverteilung um den Goldkern bewirkt. Man kann zwei Ursachen unterscheiden: Erstens den Beitrag des Gitters, hervorgerufen durch eine Anordnung nicht kubischer Symmetrie der benachbarten Atome; zweitens eine nicht kugelförmige Verteilung der Elektronendichte um den Mößbauerkern. Entsprechend dem $\frac{1}{2}-\frac{3}{2}$ -Übergang besteht ein quadrupolaufgespaltenes ^{197}Au -Spektrum aus maximal zwei Linien.

Die Messungen des Mößbauereffektes wurden an einem Spektrometer mit bewegter Quelle im Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Quelle und Absorber wurden in einem Heliumbadkryostaten auf 4,2 K abgekühlt. Als Quelle diente ^{197}Pt mit einer Halbwertszeit von 18 h. Durch β^- -Zerfall wird der 77,345 keV über dem Grundzustand liegende angeregte Zustand von ^{197}Au direkt besetzt. Die ^{197}Pt -Quelle mit einer Anfangsaktivität von 50 mCi wurde durch Bestrahlung einer ^{196}Pt -Folie (87% Anreicherung) mit Neutronen gemäß der Kernreaktion $^{196}\text{Pt}[n, \gamma]^{197}\text{Pt}$ erhalten.

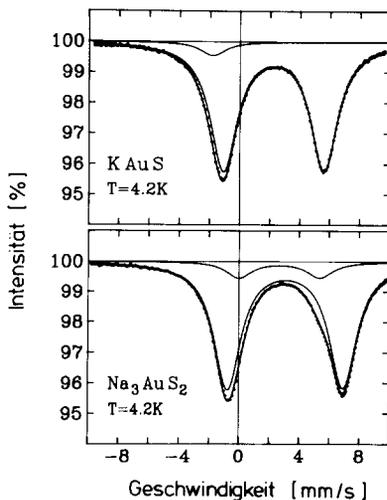


Abb. 7. ^{197}Au -Mößbauerspektren. KAuS (oben), die schwache Einzelleine (5% Anteil) entspricht vermutlich einer Verunreinigung mit einer Fremdphase. Na_3AuS_2 (unten), das Dublett mit der geringen Intensität (10% Anteil) entspricht vermutlich einer Verunreinigung mit einer Fremdphase.

Bedingt durch die Empfindlichkeit der Alkalimetall–Gold–Chalkogenide gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit war es notwendig, mit ihnen ausschließlich in abgeschlossenen Apparaturen unter Argonschutzgas zu arbeiten. Als Probenträger dienten aus Edelstahl gefertigte zylindrische Meßkapseln (Durchmesser 20,0 mm; $V = 0,84 \text{ cm}^3$). Diese wurden in einer nachgereinigten Argonschutzgasatmosphäre in einem Handschuhkasten befüllt und durch ein Edelstahlblech mit Hilfe eines Zweikomponentenklebers luftdicht verschlossen.

Die Meßzeit für ein Mößbauerspektrum betrug 12 h. Es wurde ein NaI(Tl)-Scintillationsdetektor in Verbindung mit einem Photomultiplier verwendet. An die gemessenen Absorptionsspektren wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Lorentzkurven angepaßt, um die genauen Linienlagen, Halbwertsbreiten und Intensitäten zu bestimmen.

Für die Messungen der Kernresonanzabsorption wurden die Verbindungen Na_3AuS_2 , KAuS , CsAuS , $\text{K}_4\text{Au}_6\text{S}_5$, KAuSe , NaAuTe , KAuTe , RbAuTe und CsAuTe ausgewählt. Die Abb. 7 zeigt beispielhaft die ^{197}Au -Mößbauerspektren von KAuS und Na_3AuS_2 .

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 2 enthält die nach Anpassungsrechnungen erhaltenen Parameter Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung. Es wurde keine magnetische Aufspaltung beobachtet. Bezugsgröße aller in dieser Arbeit angegebenen Isomerieverschiebungen ist die Quelle $^{197}\text{Au}/\text{Pt}$.

Bei der Diskussion der ^{197}Au -Mößbauerspektren von Au^+ - und Au^{3+} -Verbindungen ist eine Auftragung der Quadrupolaufspaltung gegen die Isomerieverschiebung üblich. In Abb. 8 sind alle Meßergebnisse wiedergegeben. Die gestrichelt umrahmten Felder geben die in der Literatur angegebenen Bereiche für Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung von Goldver-

TABELLE 2

Messungen des ^{197}Au -Mößbauereffektes an Alkalimetall–Gold–Chalkogeniden: Isomerieverschiebung IS, Quadrupolaufspaltung $\text{QS} = eQV_{zz}/2$ und Linienbreite (die angegebenen Isomerieverschiebungen beziehen sich auf die Quelle $^{197}\text{Au}/\text{Pt}$; die Standardabweichungen der Parameter werden durch die Ziffern in Klammern wiedergegeben)

	IS (mm s^{-1})	QS (mm s^{-1})	Linienbreite (mm s^{-1})
Na_3AuS_2	3,096(4)	7,70(1)	2,09(2)
CsAuS	2,539(7)	7,05(2)	2,17(7)
KAuS	2,266(3)	6,694(6)	2,07(3)
KAuSe	1,921(5)	6,21(1)	2,11(6)
$\text{K}_4\text{Au}_6\text{S}_5$	2,06(2)	5,97(3)	2,3(2)
CsAuTe	1,765(9)	5,63(2)	2,2(1)
RbAuTe	1,51(2)	5,27(4)	2,3(2)
NaAuTe	0,49(1)	4,70(2)	2,1(1)
KAuTe	0,39(1)	4,82(2)	2,29(1)

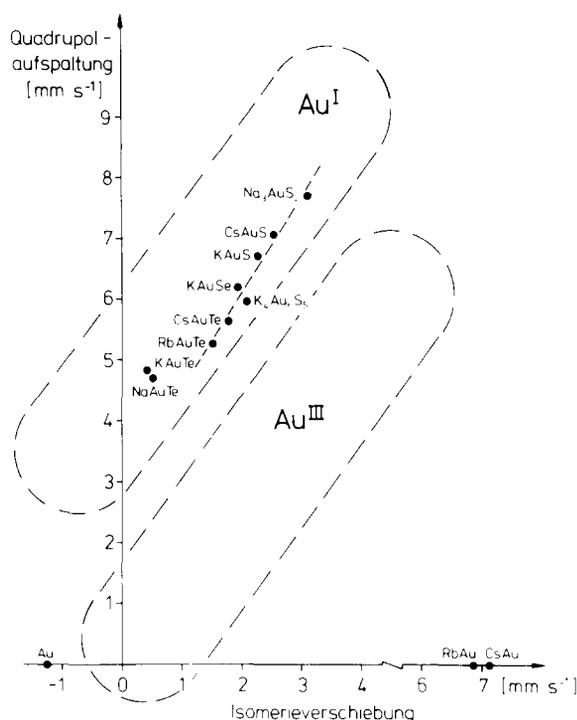


Abb. 8. Ergebnisse mößbauerspektroskopischer Untersuchungen. Aufgetragen sind Quadrupol-aufspaltungen sowie Isomerieverschiebungen von Alkalimetall-Gold-Chalkogeniden. Die Isomerieverschiebungen sind relativ zur Quelle $^{197}\text{Au}/\text{Pt}$ angegeben.

bindungen der Oxidationsstufen +1 und +3 wieder [7, 8]. Außerdem sind die Werte für elementares Gold [9] und auch die Auride RbAu und CsAu [10] eingezeichnet. Die Oxidationsstufe der Goldatome in den Alkalimetall-chalkogenoauraten konnte eindeutig zugeordnet werden.

Die Verbindungen Na_3AuS_2 , CsAuS , KAuS , KAuSe , $\text{K}_4\text{Au}_6\text{S}_5$, CsAuTe und RbAuTe , deren Goldatome eine lineare Koordination aufweisen, zeigen eine annähernd lineare Beziehung zwischen Isomerieverschiebung und elektrischer Quadrupolaufspaltung. Die Geradengleichung lautet: $QS = 1,5 \times IS + 3,0 \text{ mm s}^{-1}$. Dabei weist die Verbindung mit dem höheren Alkalimetallanteil die größeren Werte für Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung auf. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in der Abfolge $\text{K}_4\text{Au}_6\text{S}_5$, KAuS , Na_3AuS_2 die Elektronendichte in der anionischen Teilstruktur zunimmt (Abb. 1). Dies gilt auch für den Übergang vom KAuS zum CsAuS sowie vom RbAuTe zum CsAuTe . Hier bedingt das weniger elektronegative Cäsium eine Erhöhung der Elektronendichte im $\frac{1}{2}[\text{AuX}^-]$ -Gerüst ($\text{X} \equiv \text{S}$ beziehungsweise Te). Einen entsprechenden Einfluß der Elektronegativität der Alkalimetallatome auf die Isomerieverschiebung zeigen die Auride RbAu und CsAu (Abb.

8). Der Übergang von den Tellurverbindungen zu den Selen- und Schwefelverbindungen führt ebenfalls zu einer Vergrößerung von Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung, hier bewirken die kleineren Anionen die größere Au-6s-Elektronendichte und eine ausgeprägtere Anisotropie der Elektronenverteilung.

Chemische Verschiebung und Quadrupolaufspaltung von NaAuTe und KAuTe, in denen die Goldatome eine trigonal planare Tellurumgebung aufweisen, sind vergleichbar. Die Quadrupolaufspaltung ist bei der Natriumverbindung kleiner, wahrscheinlich eine Folge des geringeren Schichtenabstandes. Unter Berücksichtigung des Einflusses der elektronegativeren Alkalimetalle werden NaAuTe und KAuTe im Vergleich zum RbAuTe und CsAuTe durch kleinere Werte der Isomerieverschiebung charakterisiert. Entsprechende Ergebnisse sind aus Untersuchungen an molekularen Goldkomplexverbindungen bekannt [10].

Halogenoaurate(I) zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit von Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung vom Verknüpfungsgrad der anionischen Teilstruktur [11]. Jedoch weisen die Schwefelverbindungen erheblich größere Absolutwerte auf, einen Effekt, den man mit der höheren negativen Ladung erklären kann, welche die Zickzackketten und isolierten Anionen $\frac{1}{2}[\text{AuS}^-]$ beziehungsweise $[\text{AuS}_2^{3-}]$ im Vergleich zu den entsprechenden Bauelementen der Halogenverbindungen $\frac{1}{2}[\text{AuX}]$ beziehungsweise $[\text{AuX}_2^-]$ tragen.

Ein Versuch, die beobachteten Meßergebnisse zu interpretieren, basiert auf Überlegungen von Orgel bezüglich der chemischen Bindung linear koordinierter Ionen mit aufgefüllter d-Elektronenschale [12, 13]. Die Empfindlichkeit der Mößbauerparameter auf die elektronische Umgebung des Goldkerns beruht auf einem Mischen der Zustände 5d und 6s, denn obwohl die 6s-Orbitale leer sein sollten, findet man eine meßbare Veränderung der Elektronendichte im Kern. Diese Hybridisierung dürfte dann auch dafür verantwortlich sein, daß sich viele strukturelle Eigenschaften im Mößbauerexperiment bemerkbar machen. Hybridisierung bedeutet letztendlich eine Konversion von 5d- in 6s-Elektronen. Die s-Elektronendichte am Goldkern (Isomerieverschiebung) wird hierdurch zweifach erhöht: Erstens durch die direkte Erhöhung des 6s-Elektronen-Anteils und zweitens durch Verringerung des Abschirmeffektes der 5d-Elektronen. Außerdem führt eine Reduktion der Zahl der 5d-Elektronen zu einer Störung der Kugelsymmetrie der abgeschlossenen $5d^{10}$ -Konfiguration und somit zu einem zusätzlichen Beitrag zum elektrischen Feldgradienten (Quadrupolaufspaltung). Die gleichen Mechanismen werden wirksam, wenn durch stärker elektronegative Chalkogenatome 5d-Elektronen vom Goldatom abgezogen werden. Die Vergrößerung der Ladung an dem Chalkogenatom führt hier zu einer weiteren Verstärkung des elektrischen Feldgradienten. Dies erklärt den in Abbildung 8 beobachteten Trend der Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen. Ebenso verursachen weniger elektronegative Alkalimetalle und damit verbunden elektronenreichere anionische Teilstrukturen eine höhere negative Ladung der Chalkogenatome, somit eine stärkere polarisierende Wirkung und folglich größere Werte der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung. Daraus ergibt sich die beo-

bachtete direkte Proportionalität zwischen Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung.

Können d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen, die in den Verbindungen $K_4Au_6S_5$, $KAuS$ und $RbAuTe$ aufgrund kurzer Gold-Gold-Abstände vermutet werden, mit Hilfe des Mößbauereffektes nachgewiesen werden? Der Mößbauereffekt ist eine lokale Meßmethode mit geringer Reichweite, so daß er als Sonde für die nächste Umgebung des Mößbaueratoms verwendet werden kann. Für vergleichende Messungen bieten sich hier besonders Verbindungen mit ähnlichen anionischen Baugruppen an, z. B. die Substanzen mit Gold-Chalkogen-Zickzackketten (Tabelle 1). Innerhalb der strukturgleichen Paare – $KAuS/CsAuS$ sowie $RbAuTe/CsAuTe$ – unterscheidet sich das Alkalimetall-Gold-Chalkogenid mit dem kleineren Alkalimetallatom jeweils nur durch signifikant kürzere Gold-Gold-Abstände von der entsprechenden Verbindung des schwereren Homologen. So bleibt z. B. beim Übergang vom $CsAuTe$ zum $RbAuTe$ der Gold-Tellur-Abstand gleich, während der Abstand Gold-Gold deutlich abnimmt (Tabelle 1). Eine Korrelation der Mößbauerparameter mit diesen Gold-Gold-Abständen ist nicht zu erkennen. Wechselwirkungen zwischen den Goldatomen müßten sich durch eine deutliche Abweichung der Mößbauerparameter von der Geraden im Quadrupolaufspaltung-Isomerieverschiebung-Diagramm, deren Verlauf von den anderen Verbindungen mit linearer Chalkogenkoordination der Goldatome bestimmt wird, bemerkbar machen. Die Meßpunkte beweisen eine enge Verwandtschaft bezüglich der Koordination der Goldatome. Selbst im $K_4Au_6S_5$ werden keine Gold-Gold-Wechselwirkungen beobachtet. Stattdessen lassen diese Messungen ebenfalls deutlich das Bauelement Gold-Chalkogen-Hantel erkennen.

Die hier durchgeführten Untersuchungen des Mößbauereffektes zeigen, daß Änderungen der Gold-Gold-Abstände eine untergeordnete Rolle spielen und vom Einfluß der Chalkogenliganden und deren Ladung, die von den Alkalimetallpartnern mitbestimmt wird, überkompensiert werden. Dieses Ergebnis ist auch deshalb bemerkenswert, weil Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung hier besonders empfindlich gegenüber elektronischen Veränderungen der 6s- und 5d-Orbitale der Goldatome sind. Deshalb müßten sich Bindungen zwischen Goldatomen unter Einbeziehung dieser Orbitale auf die Mößbauerparameter auswirken. Wechselwirkungen zwischen den d^{10} -konfigurierten Atomen konnten demnach mit dieser spektroskopischen Methode nicht nachgewiesen werden.

Aus den vorliegenden Meßergebnissen kann bisher nur geschlossen werden, daß die d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen wesentlich schwächer sein müssen als alle anderen bindenden Wechselwirkungen. Möglicherweise entsprechen die beobachteten "kurzen" Gold-Gold-Abstände van der Waals-Kontakten.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 M. Jansen, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1136.
- 2 K. O. Klepp und W. Bronger, *J. Less-Common Met.*, 132 (1987) 173.
- 3 K. O. Klepp und W. Bronger, *J. Less-Common Met.*, 128 (1987) 65.
- 4 W. Bronger und H. U. Kathage, *J. Alloys Comp.*, 184 (1992) 87.
- 5 W. Bronger und H. U. Kathage, *J. Less-Common Met.*, 160 (1990) 181.
- 6 K. O. Klepp und W. Bronger, *J. Less-Common Met.*, 137 (1988) 13.
- 7 M. P. A. Vieggers, *Ph.D. Thesis*, Nijmegen, 1976.
- 8 P. Gülich, R. Link und A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin, 1978.
- 9 G. K. Shenoy und F. E. Wagner, *Mössbauer Isomer Shifts*, North-Holland, Amsterdam, 1978.
- 10 R. V. Parish, O. Parry und C. A. McAuliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 2098.
- 11 R. V. Parish, *Gold Bull.*, 15 (1982) 51.
- 12 L. E. Orgel und J. D. Dunitz, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 2 (1960) 1.
- 13 F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, VCH, Weinheim, 1985, p. 985.