

Gold-selenidhalogenide*

Von

A. Rabenau**, **H. Rau** und **G. Rosenstein**

Aus dem Philips Forschungslaboratorium Aachen GmbH.

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. März 1971)

Gold Selenide Halogenides

The existence of the gold selenide halogenides AuBrSe and AuClSe could be established. X-ray investigations, including single crystal measurements, showed the two compounds to be isomorphic with orthorhombic symmetry and the possible space groups Pnc2 and Pncm, resp.

AuBrSe: $a = 6.767 \text{ \AA}$, $b = 7.419 \text{ \AA}$, $c = 12.255 \text{ \AA}$, $Z = 8$
AuClSe: $a = 6.688 \text{ \AA}$, $b = 7.244 \text{ \AA}$, $c = 11.853 \text{ \AA}$, $Z = 8$

Die Existenz der Gold-selenidhalogenide AuBrSe und AuClSe konnte experimentell belegt werden. Nach röntgenographischen Untersuchungen, auch an Einkristallen, sind die Verbindungen isomorph mit orthorhombischer Symmetrie und den wahrscheinlichen Raumgruppen Pnc2 bzw. Pncm.

AuBrSe: $a = 6.767 \text{ \AA}$, $b = 7.419 \text{ \AA}$, $c = 12.255 \text{ \AA}$, $Z = 8$
AuClSe: $a = 6.688 \text{ \AA}$, $b = 7.244 \text{ \AA}$, $c = 11.853 \text{ \AA}$, $Z = 8$

Einleitung

In einer Betrachtung über Chalkogenidhalogenide der ersten Nebengruppe¹ wurde gezeigt, daß Kupfer und Gold Telluridhalogenide — zum Teil analoger Zusammensetzung — bilden, während vom Silber nur Thiohalogenide bekannt sind. Die Frage, ob bei Gold, wie beim Kupfer, Selenidhalogenide existieren, blieb zunächst offen². Im folgenden wird das Bestehen zumindest eines Selenid-chlorides bzw. -bromides experimentell belegt.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Zugleich Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.

¹ A. Rabenau, H. Rau und G. Rosenstein, *J. Less-Common Metals* **21**, 395 (1970).

² H. Rau und A. Rabenau, *Abstr. 3rd Internat. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements*, Oslo, 16.—20. Juni 1969, S. 20.

Experimenteller Teil

Die für Chalkogenidhalogenide bewährte Reaktion in wäßr. Halogenwasserstoffsäuren unter hydrothermalen Bedingungen³ führte bei Verwendung von Gold und Selen nur zum AuSe. Es wurde daher in wasserfreien Systemen gearbeitet (Tab. 1).

Tabelle 1. Versuche im Autoklaven⁴; Ampullenvolumen 10—11 cm³

Vers. Nr.	Lösungsmittel	Ausgangssubstanzen	Temperatur, °C		Zeit
			T_2	T_1	
A 470	HBr	5,91 g Au	230—220		9 Tage
	0,015 Mol/cm ³	2,37 g Se			
		2,40 g Br ₂			
A 514	HCl	5,91 g Au	200—180		12 Tage
	0,02 Mol/cm ³	2,37 g Se			
		1,17 g Cl ₂			

Au und Se befanden sich (bei T_2) am Boden der Ampulle

In eine Quarzglasampulle wurden Selen- und Goldpulver eingewogen. Brom und Bromwasserstoff bzw. Chlor und Chlorwasserstoff wurden über ein Vakuumsystem in die mit flüssiger Luft gekühlte Ampulle einkondensiert.

Nach der Reaktion war der Bodenkörper durchsetzt mit kleinen metallisch grauen Kristallen. Diese wurden unter dem Binokularmikroskop ausgelesen und röntgenographisch als jeweils einheitlich festgestellt. Daneben enthielt der Bodenkörper neben Gold zumindest eine weitere nicht identifizierte Substanz, im Bromidsystem zusätzlich Selen.

Röntgenfluoreszenzanalyse der Kristalle zeigte die Anwesenheit von Au, Se, Br bzw. Au, Se, Cl in gleicher Größenordnung. Im Falle der ternären Bromverbindung reichte die Menge der Kristalle für eine Gold- und Brombestimmung aus. Die Differenz wurde als Selen angenommen:

Versuch A 470, Angaben in Gew%

	gef.	ber. für AuBrSe
Au	56,3	55,35
Br	21,9	22,46
Se	21,8 (Differenz)	22,19

Zur Überprüfung der Formel wurden die Elemente in verschiedenen Verhältnissen in Glasampullen 2 Wochen auf 220° C bzw. 300° C angelassen. Die Reaktionen verliefen nicht vollständig, da sich ein Teil des Goldes — es wurde aus Goldsalzlösungen mit SO₂ frisch gefälltes Goldpulver eingesetzt — durch Rekristallisation der weiteren Umsetzung entzieht. Nach Ausweis der Röntgendaten bestand das Reaktionsgemisch bei einem Atomverhältnis Au:Br:Se = 1:1:1 fast ausschließlich aus der neuen Phase. Daneben

³ A. Rabenau und H. Rau, Philips techn. Rdsch. **30**, 53 (1969/70).

⁴ H. Rau und A. Rabenau, Mater. Res. Bull. **2**, 609 (1967).

⁵ A. Rabenau, H. Rau und G. Rosenstein, J. Less-Common Metals **24**, 291 (1971).

wurden die Linien von Gold und weitere, nicht identifizierbare Linien beobachtet. Jede Änderung des Atomverhältnisses führte zu einer Abnahme des Anteils der neuen Phase. Bei einer Erhöhung des Selengehaltes tritt — mit zunehmenden Mengen — α -AuSe⁵ auf. Die entsprechende Chloridverbindung läßt sich auf gleiche Weise bei einem Atomverhältnis Au : Cl : Se — ebenfalls nicht völlig rein — herstellen. Dagegen wurde bei der Umsetzung mit Jod, wo die Umsetzung mit Jodwasserstoff wegen dessen Instabilität nicht in Frage kommt, lediglich das Auftreten von α -AuSe beobachtet, unabhängig von den Mengenverhältnissen der Partner.

Röntgenographische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten und Raumgruppen wurden von der Brom- und Chlorverbindung Einkristallaufnahmen nach der *Weißberg*- (CuK α) und von der Bromverbindung zusätzlich nach der Präzessionsmethode (MoK α) durchgeführt. Erschwert wurden die Untersuchungen durch die schlechte Ausbildung der Kristalle.

Darüber hinaus wurden Pulveraufnahmen an gepulverten Kristallen und den Reaktionsgemischen der Temperversuche mit dem Philips-Weitwinkelgoniometer (CuK α -Strahlung) durchgeführt.

Tabelle 2. Kristallographische Daten von Goldselehidhalogeniden

Ver- bindung	Kristall- system	Elementarzelle			wahrscheinl. <i>RG</i>	Dichte, g/cm ³		
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)		<i>d_x</i>	<i>d_m</i>	
AuSeBr	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ortho-} \\ \text{rhombisch} \end{array} \right\}$	6,767	7,419	12,255	8	$\left\{ \text{Pnc}2\text{-C}_{2v}^6 \right\}$	7,683	7,8
AuSeCl		6,688	7,244	11,853	8	$\left\{ \text{Pncm-D}_{2h}^7 \right\}$	7,203	*

* Wegen zu geringer Menge nicht bestimmt.

Tabelle 3. Diffraktogramme von Goldselehidhalogeniden

<i>d</i> (Å)	AuSeBr		AuSeCl		
	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>hkl</i>
6,33	3	011	6,19	7	011
6,12	100	002	5,94	100	002
5,00	2	110	4,90	10	110
3,71	6	020	3,62	10	020
3,17	8	022	3,09	16	022
3,08	6	210	3,04	14	210
3,06	4	004	2,964	5	004
2,424	4	031	2,367	8	031
2,360	5	024	2,293	8	024
2,116	3	033	2,061	8	033
2,042	10	006	1,975	8	006

Die aus Einkristall- und Pulveraufnahmen erhaltenen Gitterkonstanten wurden mit Hilfe einer Großrechenanlage verfeinert. In Tab. 2 werden Netzebenenabstände, Intensitäten und Indizierungen der elf stärksten Pulverreflexe für beide Verbindungen angegeben.

Schlußbetrachtung

Obwohl es nicht möglich war, das beschriebene Goldselenid-bromid bzw. -chlorid in reiner Form in größeren Mengen darzustellen, besteht an

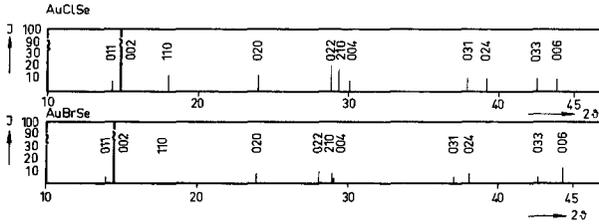


Abb. 1. Strichdiagramme der Goldselenidhalogenide, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

deren Existenz und Zusammensetzung kein Zweifel. Für das AuBrSe konnte die Formel auch analytisch gesichert werden. Vor allem die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen führen auch für die Chloridverbindung zu der analogen Zusammensetzung AuClSe , die auch durch die Strichdiagramme (Abb. 1) deutlich wird. Ein Hinweis auf das Bestehen eines Goldselenid-jodides wurde nicht gefunden.

Die vorliegende Arbeit bildet zunächst einen Abschluß unserer Untersuchungen über Chalkogenidhalogenide der ersten Nebengruppe. Eine weitere Diskussion der verwandtschaftlichen Beziehungen dieser Verbindungsgruppe von Kupfer, Silber und Gold setzt die noch ausstehenden Strukturbestimmungen voraus.