

entwickelte Wasserstoff lässt sich nach Ausfrieren der kondensierbaren Gase in einer zwischengeschalteten, mit flüssigem N₂ gekühlten Falle durch sein charakteristisches PES-Ionisationsmuster (Abb. 1, Mitte, Ausschnitt) nachweisen. Bei 350 K verläuft die H₂-Abspaltung quantitativ (Abb. 1, unten).

Gegenüber der Thermolyse von 2-Propanol an Quarzwolle, die bei 870 K mit der Wasserabspaltung zu Propen beginnt [Reaktion (b)] und bei der sich die Dehydrierung zu Aceton [Reaktion (a)] erst oberhalb 970 K nachweisen lässt, erniedrigt Raney-Nickel die hierfür erforderliche Temperatur um über 600 K! Die Katalyse durch Nickel-späne vergleichbarer Korngröße senkt die Dehydrierungstemperatur nur um 350 K^[1].

Für die Decarbonylierung von Ameisensäuremethylester [Reaktion (c); T₁] werden unter den gleichen Versuchsbedingungen noch größere Temperaturdifferenzen beobachtet^[1]: Die CO-Abspaltung beginnt an Quarzwolle bei 1100 K, an Nickelspänen bei 700 K und an Raney-Nickel bei 370 K. Das entstehende Methanol wird bei Temperaturerhöhung um nur 50 K vollständig zu CO und H₂ zersetzt [Reaktion (c); T₂]. Diese enorme katalytische Aktivität, die auch an anderen oberflächenreichen Ni_x-Kontakten beobachtet wird^[5], ist auf die bekannte günstige Chemisorption von Kohlenmonoxid^[6] und Wasserstoff^[3, 6] an Ni-Oberflächen zurückzuführen.

Die stärksten Unterschiede zwischen thermischer und katalysierter Zersetzung werden für Diazoessigsäuremethylester gefunden^[1]: An Quarzwolle wird oberhalb 523 K außer N₂ auch CO abgespalten; im entstehenden Produktgemisch lässt sich Acetaldehyd PE-spektroskopisch an der nadelartigen Bande bei 10.26 eV nachweisen [Reaktion (d)]. An Raney-Nickel entwickelt sich N₂ dagegen bereits bei Raumtemperatur, und nach mehrstündigem Durchströmen von NN=CH-COOCH₃ bei 350 K kann in einer 77 K-Kühlfalle ein Gemisch von Malein- und Fumarsäuredimethylester präparativ isoliert werden [Reaktion (e)]. Es liegt nahe, diesen überraschenden Befund durch Dimerisierung von Methoxycarbonylcarben an der Nickel-Oberfläche zu erklären – in Analogie zur Umsetzung von Diazomethan an Nickel zu Ethen in den klassischen Arbeiten von Pettit zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese^[7].

Eingegangen am 14. Februar 1985 [Z 1168]

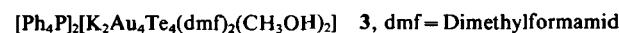
- [1] H. P. Wolf, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1985, zit. Lit. Arbeitsvorschrift für das verwendete Raney-Nickel: 27 g zerkleinerte und ausgesiebte (Korndurchmesser 1 mm) Ni/Al-Legierung (Degussa, 50 Gew.-% Ni) werden unter nachgereinigtem N₂ in 30 mL Wasser gelöst. Unter Kühlung wird langsam eine Lösung von 5.6 g KOH in 30 mL entgastem H₂O zugetropft. Nach Entwicklung von 4.7 L H₂ (entsprechend 3.8 g Al als Al₂O₃) wird die Reaktion durch Kühlung auf +3°C unterbrochen und das suspendierte Raney-Nickel unter N₂ in ein Reaktionsrohr zwischen Quarzwollepropfen überführt. Bei 350°C wird unter 1 mbar 5 h getrocknet, 2 h im H₂-Strom aktiviert und anschließend unter 10⁻² mbar so lange ausgeheizt, bis die intensive PES-Ionisationsnadel von H₂O bei 12.62 eV verschwunden ist. Analyse nach Lösen in HCl und Abfiltrieren von 6.2% Al₂O₃: Ni (elektrogravimetrisch) 57.4%; Al (als Al₂O₃) 36.4%.
- [2] Vgl. z. B. a) K. Winnacker, L. Kühler: *Chemische Technologie*, Bd. 6 (*Organische Technologie II*), 4. Aufl., Hanser, München 1982; K. Weissertel, H. J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978; b) S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer: *Integriertes Organisches Praktikum*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [3] Zusammenfassung: P. Fouilloux, *Appl. Catal.* 8 (1983) 1, zit. Lit.
- [4] Zusammenfassung: H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 432, zit. Lit.
- [5] Als oberflächenreiche Träger bewährten sich Bimsstein (Merck 2441) [1] oder Aktivkohle (Strem Chem. 4021), O. Breuer, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1984: Nach Imprägnierung mit Ni²⁺-Salz im Ultraschallbad wird mit Wasserstoff bei Temperaturen bis 720 K reduziert.

- [6] Zu Chemisorptionsuntersuchungen an Nickel-[111]-Flächen vgl. z. B. G. Ertl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 391 oder E. L. Muetterties, *ibid.* 90 (1978) 577 bzw. 17 (1978) 545, zit. Lit.
- [7] R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6181; *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1287. Vgl. hierzu auch die Zusammenfassung von W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.

Synthese und Struktur neuer KAuTe-Polyanionen: [KAu₇Te₇]⁴⁻, [K₂Au₄Te₄(en)₄]²⁻ und [K₂Au₄Te₄(dmf)₂(CH₃OH)₂]²⁻

Von Robert C. Haushalter*

Im binären AuTe-System ist eine kongruent schmelzende Verbindung, AuTe₂, bekannt^[1]; daneben gibt es die Minerale Calverit^[2] und Krennerit^[3] (bei beiden handelt es sich um AuTe₂) als thermisch metastabiles Mineral Montbrayit Au₂Te₃^[4]. Die einzigen strukturell charakterisierten synthetischen AuTe-Verbindungen sind die Au^{III}-Spezies AuTe^[5] und AuTe₂X (X = Cl, Br, I)^[6]. Hingegen wurden in jüngster Zeit einige Thioaurate hergestellt, z. B. [AuS₃]⁰^[7], [Au₂S₃]²⁻^[8] und [Au₁₂S₈]⁴⁻^[9]. Wir erhielten nun einige neue KAuTe-Polyanionen durch Extraktion ternärer KAuTe-Legierungen und berichten hier über die Salze



Bei unseren Untersuchungen zu ternären KAuTe-Legierungen synthetisierten wir ein gelb-braunes Material der Zusammensetzung K₃AuTe₂, 4, indem wir Kalium (5% Überschuss) mit AuTe₂ erhitzten. 4 löst sich leicht in sauerstofffreiem Wasser, aus Methanolösungen fällt jedoch langsam ein schwarzer Niederschlag aus. Wird 4 mit Methanol in Gegenwart von Ph₄PBr behandelt, so entsteht sofort ein kristalliner, oranger Festkörper; eine Lösung desselben in Dimethylformamid (DMF) ergibt bei Zugabe von weiterem Ph₄PBr in Methanol zwei Produkte: rote, dreieckige Plättchen von 1 und rote Prismen von 3.

Die Struktur des Anions in 1 (Abb. 1) lässt sich annähernd als Derivat eines [M₁₂X₈]⁴⁻-Würfels beschreiben, bei dem eine Ecke und drei Kanten fehlen^[10]. Von den intakten Thiocubanen [Au₁₂S₈]⁴⁻^[7] und [Cu₁₂S₈]⁴⁻^[11] ist die Struktur bekannt. Das Au₇Te₇-Gerüst im Anion von 1 bildet kein perfektes Würfelfragment, es ist vielmehr in Richtung der pseudodreizähligen Achse durch das zentrale Te-Atom und die fehlende Würfecke gestaucht. Diese Stauchung führt von bindenden Wechselwirkungen zwischen den Au-Atomen her. Die AuAu-Abstände in den Au₃-Einheiten liegen – mit zwei Ausnahmen (367 und 338 pm) – zwischen 303.9(2) und 322.1(2) pm (Durchschnitt: 313 pm). Im Vergleich dazu^[12] beträgt der AuAu-Abstand im Metall 288 pm und 363 pm in einem hypothetischen [Au₁₂Te₈]⁴⁻-Würfel mit einem AuTe-Abstand von 257 pm. Zwischen den Au₃-Einheiten ist der AuAu-Abstand viel länger (im Durchschnitt 389 pm). Die neun TeAuTe-Winkel betragen wie für Au^I erwartet nahezu 180° (173–180°, Durchschnitt 176°). Die Stauchung des Würfelfragments spiegelt sich

* Dr. R. C. Haushalter
Exxon Research and Engineering Company
Annandale, NJ 08801 (USA)

auch in den AuTeAu-Winkeln wider, die in zwei Kategorien fallen: a) die drei Winkel mit den die Au₃-Einheiten überdachenden Te-Atomen sind kleiner als 90° (Durchschnitt 77°); b) die anderen sind größer als 90° (Durchschnitt 99°).

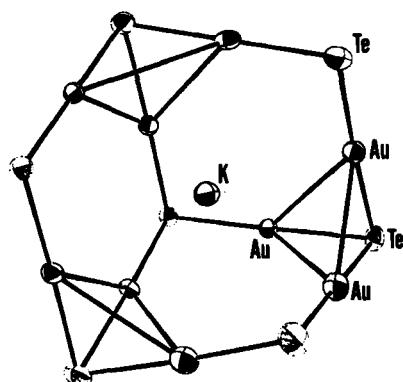


Abb. 1. Struktur des Anions $[KAu_2Te_7]^{4-}$ im Kristall von 1 [10].

Ein interessantes Detail der Struktur des Anions von 1 ist das K⁺-Ion im AuTe-Cluster, das folgendermaßen identifiziert wurde: 1) Röntgen-Fluoreszenzanalyse von 1 gab Hinweise auf die Anwesenheit von Kalium; 2) die Gesamtladung 4 \ominus (9 Au⁺ + 7 Te²⁻ + K⁺); 3) die Verfeinerung der thermischen Parameter bei der Röntgen-Strukturanalyse ergab unter Einbeziehung von K zufriedenstellende Werte. Wie in 2 und 3, den beiden einzigen anderen strukturell charakterisierten KAuTe-Clustern (siehe unten), sind die KAu- kürzer als die KTe-Abstände; die Ursache hierfür könnte sein, daß die Elektronegativität von Au(2.4) größer ist als die von Te (2.1)^[13]. Der Durchschnittswert der neun KAu-Abstände (364 pm) ist größer als der entsprechende Wert in den Anionen von 2 und 3 (359 bzw. 349 pm) oder in intermetallischen KAu-Verbindungen wie KAu₅^[14], in der die KAu-Abstände 327 und 364 pm betragen. K⁺ ist zu groß, um im Hohlraum eines intakten [Au₁₂Te₈]⁴⁻-Würfels, dessen Dimensionen von den beobachteten AuTe- und KAu-Abständen bestimmt würden, Platz zu finden.

Die tetragonal kristallisierende Verbindung CsAuO^[15] wurde durch Oxidation von festen CsAu hergestellt. Die Struktur von CsAuO wird von einem achtgliedrigen [Au₄O₄]⁴⁻-Ring bestimmt, der exakt quadratisch-planar ist wie die Raumgruppe I $\bar{4}$, mit der die Struktur gelöst wurde, fordert. Wir haben nun planare [Au₄Te₄]⁴⁻-Ringe in den dunkelroten Verbindungen 2 und 3 gefunden, wobei jede Seite dieser Ringe von einem K⁺-Ion überdacht ist.

2 wurde in hoher Ausbeute erhalten, indem eine KAuTe-Legierung, die durch Fusion äquimolarer Mengen Kalium und einer Schmelze der Zusammensetzung AuTe hergestellt wurde, in Ethylendiamin (en) gelöst und die Lösung dann mit Ph₄PBr in Ethylendiamin versetzt wurde. 3 entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese von 1.

Die Strukturen von 2 und 3 im Kristall (jeweils triklin und Raumgruppe P $\bar{1}$ sowie ähnliche Packung der Elementarzellen)^[16] zeigen Abbildung 2 bzw. 3; die Ähnlichkeit der Strukturen ist offensichtlich. Beide bestehen aus planaren [Au₄Te₄]⁴⁻-Ringen, an die auf jeder Seite ein K⁺-Ion koordiniert ist. Solvensmoleküle, en in 2 und DMF in 3, besetzten jeweils zwei weitere K⁺-Koordinationsstellen und verknüpfen die [K₂Au₄Te₄]²⁻-Bausteine zu eindimen-

sionalen Ketten. Eine dritte K⁺-Koordinationsstelle wird in 2 von en und in 3 von CH₃OH besetzt. Wie in [KAu₂Te₇]⁴⁻ sind die KAu- kürzer als die KTe-Kontakte. Die KAu-Koordination unterscheidet sich in 2 und 3 etwas: In 2 sind die vier KAu-Abstände nahezu gleich (346.3, 350.1, 343.2, 351.3 pm), in 3 sind zwei längere (387.4, 387.3 pm) und zwei kürzere (351.2, 348.3 pm) vorhanden. In CsAuO, KCuO^[16] und KAgO^[17] sind wie er-

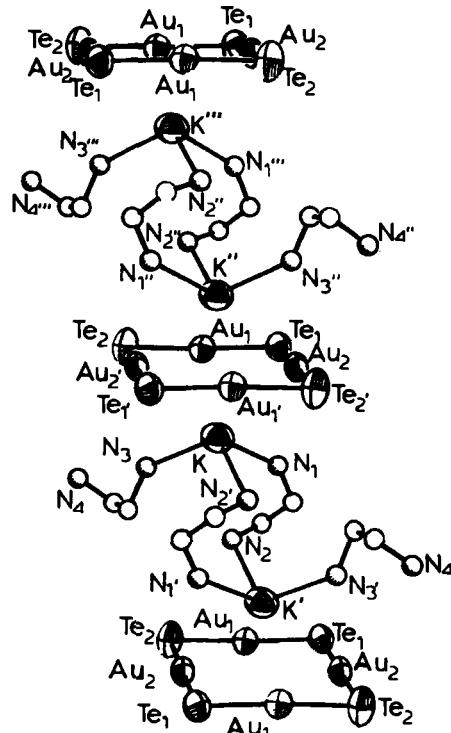


Abb. 2. Struktur des Anions $[K_2Au_4Te_4(en)_2]^{2-}$ im Kristall von 2 [10].

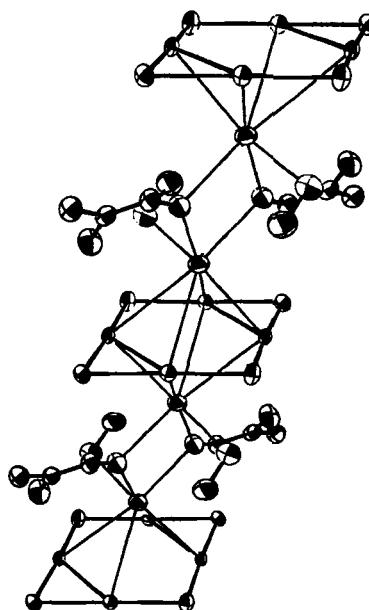


Abb. 3. Struktur des Anions $[K_2Au_4Te_4(dmso)_2(CH_3OH)_2]^{2-}$ im Kristall von 3 [10].

wartet die Kontakte zwischen K und O viel kürzer als die zwischen K und M (M = Au, Cu, Ag).

Anders als die exakt quadratischen $[M_4O_4]^{4\ominus}$ -Ringe in $CsAuO^{[16]}$ und $KAgO^{[17]}$ sind die $[Au_4Te_4]^{4\ominus}$ -Ringe in 2

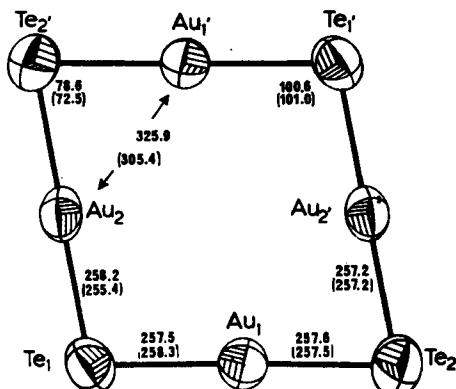


Abb. 4. Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$] in den $[Au_4Te_4]^{4\ominus}$ -Ringen in 2 und 3; die Werte von 3 sind in Klammern angegeben.

und 3 rhomboedrisch verzerrt (Abb. 4); dies röhrt wahrscheinlich von paarweise anziehender Wechselwirkung zwischen Au-Atomen her, was zwei kurze und zwei lange AuAu-Abstände nach sich zieht.

Eingegangen am 6. Februar,
in veränderter Fassung am 14. März 1985 [Z 1159/1161]

- [1] M. Hansen, K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York 1958, S. 235.
- [2] G. Tunnell, C. Ksanda, *J. Wash. Acad. Sci.* 25 (1935) 32.
- [3] G. Tunnell, K. Murata, *Am. Mineral.* 35 (1950) 959.
- [4] M. Peacock, R. Thompson, *Bull. Geol. Soc. Am.* 56 (1945) 1189.
- [5] J. Fenner, D. Mootz, *J. Solid State Chem.* 24 (1978) 367.
- [6] H. Haendler, D. Mootz, A. Rabenau, G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* 10 (1974) 175.
- [7] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 246.
- [8] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickenmeyer, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) L29.
- [9] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 715.
- [10] Kristallstrukturdaten: 1: Monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 2609.6(9)$, $b = 1576.9(7)$, $c = 2504.8(4)$ pm, $\beta = 99.33(2)^{\circ}$, $-107^{\circ}C$, $Z = 4$; $M_{\text{K}_{2}\text{Hg}_2\text{Te}_3}$ ($\lambda = 71.07$ pm), 5036 Reflexe, $R = 0.054$. - 2: Triklin, $P\bar{1}$, $a = 1006.1(4)$, $b = 1295.8(5)$, $c = 1369.3(6)$ pm, $\alpha = 83.09(3)$, $\beta = 104.07(3)$, $\gamma = 98.75(3)^{\circ}$, $20^{\circ}C$, $Z = 1$, $M_{\text{K}_{2}\text{Hg}_2\text{Te}_3}$ ($\lambda = 71.07$ pm), $R = 0.051$; 2727 Reflexe, Strukturlösung mit direkten Methoden. - 3: Triklin, $P\bar{1}$, $a = 972.3(3)$, $b = 1333.1(4)$, $c = 1336.6(8)$ pm, $\alpha = 81.01(4)$, $\beta = 73.95(4)$, $\gamma = 74.07(3)^{\circ}$, $-108(1)^{\circ}C$, $Z = 1$, $M_{\text{K}_{2}\text{Hg}_2\text{Te}_3}$ ($\lambda = 71.07$ pm), $R = 0.034$; 4497 Reflexe, Strukturlösung mit direkten Methoden. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51286, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 311.
- [12] Übersicht über Au–Au-Bindungslängen: P. Jones, *Gold Bull.* 14 (1981) 102, 159.
- [13] L. Pauling: *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1972, S. 93.
- [14] C. Raub, V. Compton, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 332 (1964) 5.
- [15] H. Wasel-Nielen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 359 (1968) 36.
- [16] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 360 (1968) 113.
- [17] H. Sabrowski, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 358 (1968) 241.

Synthese und Struktur neuer $HgTe$ -Polyanionen: $[Hg_4Te_{12}]^{4\ominus}$, ein Clusteranion mit $Te^{2\ominus}$, $Te_2^{2\ominus}$ und $Te_3^{2\ominus}$, sowie $[Hg_2Te_5]^{2\ominus}$, ein neues eindimensionales anorganisches Polymer

Von Robert C. Haushalter*

Die binären Verbindungen HgX ($X = S, Se, Te$) sind für ihre geringe Löslichkeit in Wasser bekannt. Obwohl man weiß, daß HgS in Gegenwart von $S^{2\ominus}$ gelöst werden kann^[1], wurde bisher nur eine binäre Tellurverbindung, $[HgTe_2]^{2\ominus}$, auf analoge Weise synthetisiert und strukturell charakterisiert^[2]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur von 1 und 2, die jeweils durch Extraktion von $KHgTe$ -Legierungen mit Ethyldiamin (en) erhalten wurden.



Das einzige bekannte $HgTe$ -Anion ist im gelben $[crypt \cdot K]_2[HgTe_2]$ enthalten, das durch Extraktion einer $KHgTe$ -Legierung mit Ethyldiamin erhalten wurde^[2]. Die Legierung $KHgTe$ wurde durch Abschrecken eines sich in einer abgeschmolzenen Ampulle befindenden $600^{\circ}C$ heißen Gemisches äquimolarer Mengen Kalium, Quecksilber und Tellur erzeugt. Wir fanden, daß unter einem Heliumdruck von ca. 1 bar aus einer Mischung der Zusammensetzung $K_2Hg_2Te_3$ (aus Te und KHg im Molverhältnis 1.5 : 1) schon weit unterhalb von $600^{\circ}C$ Quecksilber verdampft. Um $KHgTe$ -Verbindungen herzustellen, deren Hg -Gehalt höher ist als in K_2HgTe_2 , war es deshalb notwendig, die Temperatur relativ niedrig zu halten. Anders als $KHgTe$, das gelbe Ethyldiamin-Lösungen ergibt, löst sich $K_2Hg_2Te_3$ in Ethyldiamin unter Dunkelbraunfärbung. Zugabe einer Methanolösung von nBu_4NBr zu diesen dunkelbraunen Lösungen führt in hohen Ausbeuten zu 1, das durch Elementaranalyse^[3] und Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[4] charakterisiert wurde.

1 enthält das neue Anion $[Hg_4Te_{12}]^{4\ominus}$, das ein kristallographisches Inversionszentrum besetzt (Abb. 1). Die vier, sich in einer Ebene befindenden Hg -Atome sind verzerrt tetraedrisch von zwei $Te^{2\ominus}$, zwei $Te_2^{2\ominus}$ - und zwei $Te_3^{2\ominus}$ -Liganden koordiniert. Es gibt keine $HgHg$ -Bindungen, da selbst die kürzesten $HgHg$ -Abstände 394 pm ($Hg1-Hg2$) und 370 pm ($Hg1-Hg2'$) betragen. Die $HgTe$ -Bindungslängen fallen in zwei Kategorien: Die $HgTe$ -Bindungen zu den zweifach koordinierten Te -Atomen sind kürzer (270.6–277.6 pm, Durchschnitt: 273.7 pm), die zu den dreifach ko-

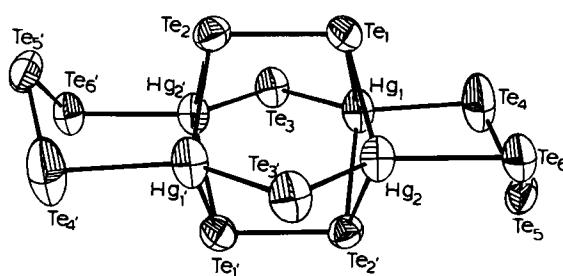


Abb. 1. Struktur des Anions $[Hg_4Te_{12}]^{4\ominus}$ im Kristall von 1 [4].

* Dr. R. C. Haushalter
Exxon Research and Engineering Company
Annandale, NJ 08801 (USA)