

# **Cs<sub>3</sub>AuO, das erste ternäre Oxid mit anionischem Gold\*\***

Von Claus Feldmann und Martin Jansen\*

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Gold weist mit 222.73 kJ mol<sup>-1</sup> unter den Metallen die höchste Elektronenaffinität auf, sie ist vergleichbar mit denjenigen von Iod (295.30 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>[11]</sup>. Im Einklang damit werden die ungewöhnlichen Eigenschaften von CsAu, das im CsCl-Typ kristallisiert, auf ionische Bindungen und damit auf das Vorliegen von anionischem Gold (Au<sup>-</sup>) zurückgeführt<sup>[2]</sup>. Wegen dieser singulären Gegebenheit<sup>[14]</sup> ist diese Verbindung in den zurückliegenden Jahren mit hoher Intensität untersucht worden. Übereinstimmung besteht darin, daß es sich um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 2.6 eV handelt<sup>[3]</sup>. In der Frage, ob man Caesiumaurid als reinen Ionenkristall Cs<sup>+</sup>Au<sup>-</sup> auffassen kann, gibt es noch erhebliche Meinungsunterschiede. So werden unterschiedliche ionische Beiträge zur chemischen Bindung diskutiert, am häufigsten werden Anteile um 50% genannt<sup>[2b, 2c, 4]</sup>, sogar Kovalenz wurde in die Diskussion gebracht<sup>[5]</sup>. Auch schwächt die gemessenen am Ionenmodell erstaunlich hohe elektronische Leitfähigkeit<sup>[3b, 6]</sup> und eine Fehlordnung (Au auf Cs-Positionen und umgekehrt) in der Größenordnung von 5% das Bild eines reinen Ionenkristalls<sup>[7, 8]</sup>. Um auch vom chemischen Verhalten Einblicke in die Bindungsverhältnisse zu erhalten, haben wir damit begonnen, CsAu in Festkörperreaktionen einzusetzen, also zu prüfen, ob Au<sup>-</sup>-Ionen durch Diffusion im Festkörper transportiert werden. Dazu haben wir die Interdiffusion von Cs<sub>2</sub>O und CsAu verfolgt und festgestellt, daß sich tatsächlich über den Transport in fester Phase Cs<sub>3</sub>AuO als eine neue ternäre Verbindung in kristalliner Form bildet. Kristalle besserer Qualität entstehen, wenn CsAu in Form der konstituierenden Elemente mit Caesium im Überschuß vorgelegt wird. Die stäbchenförmigen (0.15 × 0.15 × 0.38 mm<sup>3</sup>), rotbraunen, transparenten Kristalle sind extrem oxidations- und feuchtigkeitsempfindlich.

Nach einer Röntgenbeugungsanalyse an Pulvern, deren Ergebnisse durch eine Einkristallstrukturanalyse<sup>[9]</sup> abgesichert wurden, kristallisiert Cs<sub>3</sub>AuO als hexagonaler Perowskit in der anti-CsNiCl<sub>3</sub>-Struktur<sup>[10]</sup>, wobei Au die kristallchemische Funktion von Cs und O diejenige von Ni übernimmt (Abb. 1). Die OC<sub>8</sub>-Baugruppe ist entlang der dreizähligen Achse gestreckt, die Cs-O-Abstände entsprechen in etwa denjenigen in Cs<sub>2</sub>O<sup>[11]</sup>. Gold ist in Form eines hexagonalen Kuboktaeders von 12 Caesiumatomen umgeben. Die Zunahme des (gemittelten) Abstandes Au-Cs (4.08 Å) gegenüber demjenigen in CsAu (3.69 Å)<sup>[2a]</sup> ist eine Folge der Erhöhung der Koordinationszahl von acht auf zwölf und entspricht auch im Ausmaß der Erwartung. Aufällig ist die starke Verzerrung des Polyeders um Au: der Abstand zwischen Au und den sechs Cs-Nachbarn in der a/b-Ebene beträgt 3.917(2) Å, zu den 2 × 3 Cs-Atomen oberhalb und unterhalb dieser Schicht hingegen 4.242(3) Å.

Da jede andere Formulierung als die ionische entsprechend (Cs<sup>+</sup>)<sub>3</sub>Au<sup>-</sup>O<sup>2-</sup> die Einbeziehung energetisch sehr hochliegender elektronischer Zustände und darüber hinaus Elektronendelokalisation erfordern würde, was wegen der Transparenz der Kristalle (auch in großen Schichtdicken) ausgeschlossen werden kann, dürfte sie die Bindungsverhäl-

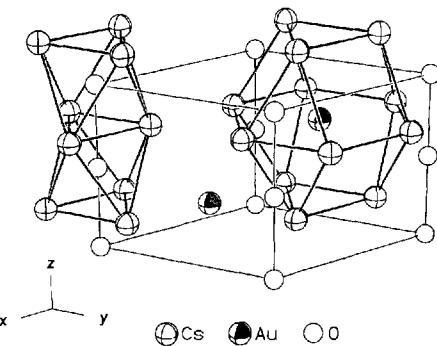


Abb. 1. Elementarzelle von Cs<sub>3</sub>AuO, Polyeder um Au<sup>-</sup> und O<sup>2-</sup> hervorgehoben; d(O-Cs) = 2.796(2) Å (6 ×), d(Au-Cs) = 3.917(2) Å (6 ×) und 4.242(3) Å (6 ×).

nisse grundsätzlich richtig beschreiben. Diese Auffassung wird durch einen Vergleich der Gold-L<sub>3</sub>-XANES-Spektren (XANES = X-ray Absorption Near Edge Structure) von Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AuCl<sub>3</sub>, AuCN, AuCl, Au, CsAu und Cs<sub>3</sub>AuO gestützt (Abb. 2). Die Fläche des Vorkantenpeaks bei etwa

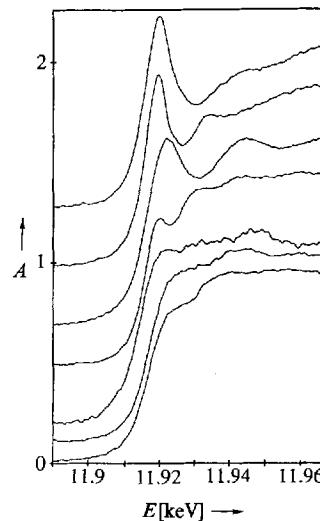


Abb. 2. Au-L<sub>3</sub>-XANES-Spektren von Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AuCl<sub>3</sub>, AuCN, AuCl, Au, CsAu und Cs<sub>3</sub>AuO (von oben nach unten).

12 keV korreliert mit der Anzahl unbesetzter Au-5d-Zustände und ist damit ein empfindlicher Indikator für den Valenzzustand des Goldes. Man erkennt, daß die Dichte freier Zustände im Bereich der Au-Valenzniveaus für Cs<sub>3</sub>AuO noch niedriger als im Falle von CsAu ist, was wir als Indiz für einen noch deutlicher ausgeprägten anionischen Charakter von Gold in dieser Verbindung werten<sup>[12]</sup>.

## Experimentelles

Cs<sub>3</sub>AuO kann durch Interdiffusion äquimolarer Mengen an CsAu [8] (0.601 g, 1.82 mmol) und CsO<sub>0.49</sub> [11] (0.513 g, 1.82 mmol) dargestellt werden. Hierzu tempert man die innig verriebenen binären Komponenten Cs<sub>2</sub>O und CsAu in einem Reaktionsgefäß unter Argon drei Wochen bei 300 °C. In dem so erhaltenen Reaktionsprodukt finden sich nur kleine, stark verwachsene Kristalle von Cs<sub>3</sub>AuO.

Große stäbchenförmige, rotbraune, transparente Kristalle entstehen nach folgender Arbeitsvorschrift: Äquimolare Mengen an CsO<sub>0.49</sub> (0.986 g, 3.50 mmol) und frisch gefälltem Gold [13] (0.690 g, 3.50 mmol) werden in einer Schmelze destillierten Caesiums (1.892 g, 14.20 mmol) in einem Duranglasrohr unter Argon acht Wochen auf 200 °C erhitzt. Nachfolgend destilliert man den Überschuß an Caesium im Hochvakuum (0.01 Pa) ab. Zur Verbesserung der Kristalleigenschaften wird der einphasige Rückstand weitere fünf Tage bei 200 °C in einer Duranglasampulle unter Argon getempert, dann langsam abgekühlt (5 K h<sup>-1</sup>).

Eingegangen am 19. Februar 1993 [Z 5878]

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. C. Feldmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/735660

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

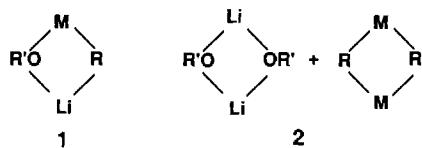
- [1] H. Hotop, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1975**, *4*, 539.  
 [2] a) W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 57; b) J. Knecht, R. Fischer, H. Overhof, F. Hensel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 905; c) R. J. Batchelor, T. Birchall, R. C. Burns, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2009.  
 [3] a) W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **1962**, *125*, 1297; b) F. Wooten, G. A. Condas, *Phys. Rev.* **1963**, *131*, 657; c) C. Norris, L. Wallden, *Phys. Status Solidi Sect. A* **1970**, *2*, 381.  
 [4] J. Robertson, *Phys. Rev. Sect. B* **1983**, *27*, 6322.  
 [5] G. Steinleitner, W. Freyland, *Phys. Lett. Sect. A* **1975**, *55*, 163.  
 [6] R. Dupree, D. J. Kirby, W. W. Warren, *Phys. Rev. Sect. B* **1985**, *31*, 5597.  
 [7] W. Klemm, G. Kienast, J. Verma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *310*, 143.  
 [8] G. A. Tinelli, D. F. Holcomb, *J. Solid State Chem.* **1978**, *25*, 157.  
 [9] Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Cs}_3\text{AuO}$ : Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ;  $a = 7.870(2)$ ,  $c = 7.059(10)$  Å;  $Z = 2$ ;  $\rho(\text{ber.}) = 5.418 \text{ g cm}^{-3}$ ; Cs in 6  $h$  ( $x = 0.1598(1)$ ), Au in 2  $d$ , O in 2  $a$ ;  $R = 0.044$ ; 346 beobachtete Reflexe,  $F(000) = 504$ ; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan,  $2\theta$ -Bereich von  $3.0^\circ$  bis  $34.94^\circ$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerkundung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57248, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [10] G. N. Tishchenko, *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk. SSSR* **1955**, *11*, 93.  
 [11] A. Helms, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *242*, 33.  
 [12] C. Feldmann, A. Redeker, J. Hormes, M. Jansen, unveröffentlicht.  
 [13] G. Krüss, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1887**, *238*, 43.  
 [14] Anmerkung der Redaktion: Nach Einreichung dieser Zuschrift erschien eine Arbeit über  $\text{Ca}_3\text{AuN}$ , für das ebenfalls  $\text{Au}^{+2}$ -Zentren formuliert werden: J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 709.

## Die erste Kristallstruktur einer Organonatrium-Lithiumalkoxid-Verbindung – Modell einer Superbase\*\*

Von Sjoerd Harder und Andrew Streitwieser\*

Mischungen aus Organolithiumverbindungen und Alkalimetallalkoxiden  $\text{RM}$  ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ) wie  $\text{BuLi}/\text{KOtBu}$  sind als „Superbasen“ bekannt und werden in der modernen präparativen Organischen Chemie viel eingesetzt<sup>[1]</sup>. Obwohl diese Superbasensysteme seit fast drei Jahrzehnten ein Thema der chemischen Forschung sind, wird ihre molekulare Struktur immer noch kontrovers diskutiert. Eine vor kurzem erschienene Übersicht befaßt sich mit dieser Frage<sup>[2]</sup>. Allgemein wird angenommen, daß die hohe Reaktivität der  $\text{RLi}/\text{R'OM}$  Mischungen ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ) durch Metallaustausch unter Bildung von  $\text{RM}/\text{R'OLi}$ -Spezies bedingt ist. Die günstigere elektrostatische Wechselwirkung zwischen den kleinen und harten Li- und O-Ionen sollte hierfür wesentlich sein<sup>[3]</sup>.

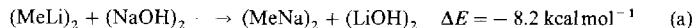
Die Organoalkalimetall-Spezies sind im festem Zustand und auch in Lösung häufig zu größeren Aggregaten zusammengelagert<sup>[4]</sup>. Demzufolge könnte die Superbasenmischung sowohl gemischte Aggregate (**1**) als auch getrennte Aggregate (**2**) aus  $\text{RM}$ - und  $\text{R'OLi}$ -Monomeren enthalten.



[\*] Prof. Dr. A. Streitwieser, Dr. S. Harder  
 Department of Chemistry, University of California  
 Berkeley, CA 94720 (USA)  
 Telefax: Int. + 510/642-8369

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE87-21134) gefördert. S. H. dankt der niederländischen NWO für ein Forschungsstipendium.

Die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen an zweikernigen  $\text{Li}/\text{Na}$ -Systemen<sup>[5]</sup> belegen die Bedeutung der Li-O-Bindungsbildung für die Metallaustauschreaktion [Gl. (a)]. Die



Zahl der O-Li-Bindungen wird bei dieser Reaktion maximiert. Die Energiedifferenz zwischen  $\text{MeNa}$ - und  $\text{LiOH}$ -Dimeren einerseits und dem gemischten Aggregat andererseits ist jedoch nur klein [Gl. (b)]. Dieses Ergebnis läßt

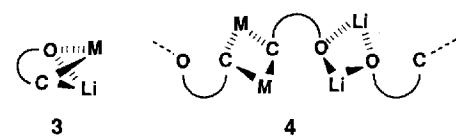


Gleichgewichte zwischen **1** und **2** oder zumindest die Existenz von kurzlebigen gemischten Aggregaten vermuten.

Wegen der extremen Reaktivität dieser Superbasen-Metallierungsreagentien sind bisher kaum Kenntnisse über ihre molekulare Struktur vorhanden. Der einzige Bericht über die Struktur derartiger Verbindungen basiert auf NMR-Studien an dem Modellsystem Caesiumtriphenylmethan/Lithium-(3-ethyl-3-heptoxid)<sup>[3]</sup>. Die Autoren konnten bei ihren Messungen keine gemischten Aggregate nachweisen.

Alle Anstrengungen, Kristalle von Superbasenmischungen für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen zu erhalten, sind bisher erfolglos gewesen. Das Mischen einer Reihe von Organolithiumverbindungen mit Natrium- oder Kaliumalkoxiden in Lösung führt zu mikrokristallinen Niederschlägen der reinen Organonatrium- bzw. -kaliumverbindungen<sup>[6]</sup>. Diese Beobachtung schließt jedoch ein Vorliegen gemischter Aggregate in Lösung nicht aus, da mit den Natrium- oder Kaliumverbindungen nur die am schwersten löslichen Spezies ausfallen.

Um Kenntnisse über die strukturellen Eigenschaften von  $\text{RM}/\text{R'OLi}$ -Mischungen ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ) zu erhalten, könnten auch Verbindungen, die beide Funktionalitäten ( $\text{C}-\text{M}$  und  $\text{O}-\text{Li}$ ) in einem Molekül vereinigen, synthetisiert, kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Hierbei wird das eigentliche Problem zwar umgangen, aber zumindest werden Informationen über Bindungs- und Koordinationsverhältnisse in gemischten Aggregaten zugänglich. Bei diesen Aggregaten sind z.B. Strukturen denkbar, in denen Li und M doppelt verbrückend zwischen den anionischen Zentren liegen (**3**) (ein bei Dilithiumverbindungen anzutreffender Strukturtyp<sup>[4a]</sup>), oder es können polymere Anordnungen vorliegen, in denen definierte C-M- und O-Li-Wechselwirkungen erkennbar sind (**4**).



Eine Verbindung mit beiden Funktionalitäten ( $\text{C}-\text{Na}$  und  $\text{O}-\text{Li}$ ) konnte durch Umsetzung von Natrium-2,4,6-trimethylphenoxid **5** mit Butyllithium in Hexan erhalten werden: Lithium(4,6-dimethyl-2-natriomethyl-phenoxid) **6**<sup>[7]</sup>. Die

