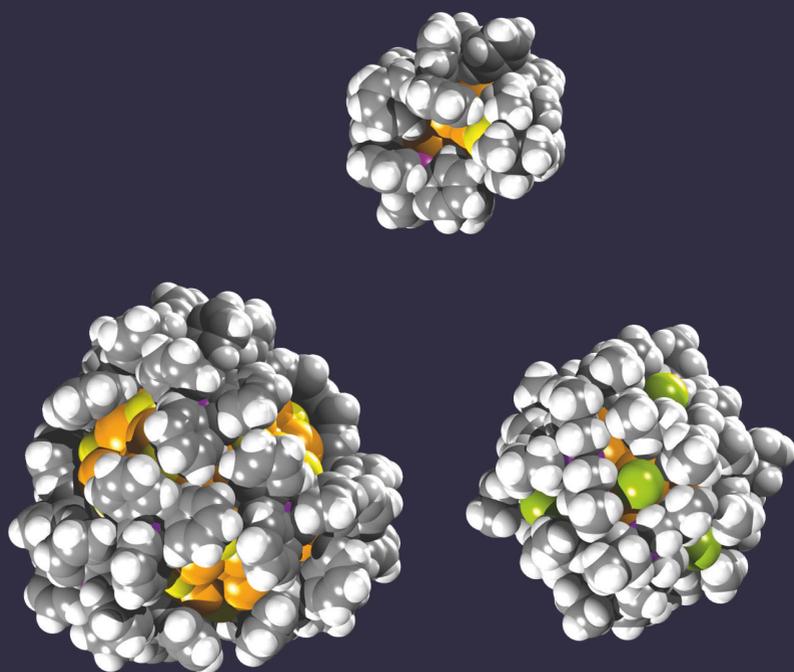


Sebastian I.J. Kenzler

Synthese und Charakterisierung metalloider Goldcluster



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Synthese und Charakterisierung metalloider Goldcluster





Synthese und Charakterisierung metalloider Goldcluster

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

Zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat)

vorgelegt von

Sebastian Ignaz Joachim Kenzler

aus Lindenberg im Allgäu

Tübingen 2020



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2020

Zugl.: Ulm, Univ., Diss., 2020

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2019

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2019

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier
aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7226-1

eISBN 978-3-7369-6226-2





Die vorliegende Arbeit wurde von November 2016 bis Januar 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen angefertigt.

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:	28.05.2020
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Andreas Schnepf
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Reiner Anwander







There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable.

There is another theory which states that this has already happened.

– Douglas Adams, The Restaurant at the End of the Universe





Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Das Element Gold	4
2.1	Gewinnung von Gold	4
2.2	Eigenschaften des Goldes	5
2.3	Wichtige Ausgangsverbindungen in der Goldchemie	8
3	Chemie nanoskaliger Cluster	10
3.1	Metallatomcluster-Verbindungen	10
3.2	Synthese metalloider Goldcluster	11
3.2.1	Entwicklung grundlegender Synthesemethoden	11
3.2.2	Synthese thiolatgeschützter Goldcluster	13
3.2.3	Grundlagen und Analytik	16
3.3	Aufbau metalloider Goldcluster	17
3.3.1	Verwendete Substituenten und Liganden	18
3.3.2	Einfluss der Substituenten und Liganden	20
3.3.3	Wiederkehrende Struktur motive	21
4	Motivation	26
5	Ergebnisse und Diskussion	27
5.1	Vorstufen, Substituenten und Reduktionsmittel	27
5.1.1	Synthese unterschiedlicher $(R_3P)AuCl$	27
5.1.2	Der Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituent	31
5.1.3	Synthese verschiedener $(R_3P)AuSC(SiMe_3)_3$	34
5.1.4	Eingesetzte Reduktionsmittel	39
5.2	Reduktionen von $(R_3P)AuCl$ mit $NaBH_4$	41
5.2.1	Die metalloiden Cluster $Au_{32}(R_3P)_{12}Cl_8$	41
5.2.2	Die metalloiden Cluster $Au_{53/54}(Et_3P)_{18}Cl_{12}$	48
5.2.3	Weiterführende Versuche und Ausblick	56



5.3	Reduktionen von $(R_3P)AuCl$ und $HSC(SiMe_3)_3$ mit $NaBH_4$	59
5.3.1	Der Cluster $[Au_7(Ph_3P)_7]^+[Au(SC(SiMe_3)_3)_2]^-$	59
5.3.2	Der Cluster $Au_6[SC(SiMe_3)_3]_2(Ph_3P)_4$	63
5.3.3	Der metalloide Cluster $Au_{108}S_{24}(Ph_3P)_{16}$	66
5.3.4	Weiterführende Versuche und Ausblick	76
5.4	Reduktion von $(R_3P)AuSC(SiMe_3)_3$ mit $Li(sec-Bu)_3BH$	79
5.4.1	Der metalloide Cluster $Au_{70}S_{20}(Ph_3P)_{12}$	79
5.4.2	Der metalloide Cluster $Au_{112}S_{12}(Ph_3P)_{20}$	90
5.4.3	Weiterführende Versuche und Ausblick	97
6	Zusammenfassung	99
7	Experimentalteil	103
7.1	Allgemeine Synthese- und Arbeitstechniken	103
7.2	Charakterisierung	104
7.3	Synthese der Substituenten	106
7.3.1	Synthese von $HC(SiMe_3)_3$	106
7.3.2	Synthese von $LiC(SiMe_3)_3$	106
7.3.3	Synthese von $LiSC(SiMe_3)_3$	107
7.3.4	Synthese von $HSC(SiMe_3)_3$	108
7.4	Synthese der Goldverbindungen	109
7.4.1	Synthese von $HAuCl_4$	109
7.4.2	Synthese von $(THT)AuCl$	109
7.4.3	Synthese von $(Ph_3P)AuCl$	109
7.4.4	Synthese von $(Et_3P)AuCl$	110
7.4.5	Synthese von $(^nPr_3P)AuCl$	110
7.4.6	Synthese von $((MeO)_3P)AuCl$	111
7.4.7	Synthese von $((PhO)_3P)AuCl$	111
7.4.8	Synthese von $(Ph_3P)AuSC(SiMe_3)_3$	111
7.4.9	Synthese von $(Et_3P)AuSC(SiMe_3)_3$	112
7.4.10	Synthese von $(^nPr_3P)AuSC(SiMe_3)_3$	113
7.4.11	Synthese von $((MeO)_3P)AuSC(SiMe_3)_3$	113
7.4.12	Synthese von $((PhO)_3P)AuSC(SiMe_3)_3$	114
7.4.13	Synthese von $(THF)_3LiAu[SC(SiMe_3)_3]_2$	115
7.5	Synthese der Goldcluster	116
7.5.1	Synthese von $Au_{32}(Et_3P)_{12}Cl_8$	116



7.5.2	Synthese von $\text{Au}_{32}(\text{}^n\text{Pr}_3\text{P})_{12}\text{Cl}_8$	116
7.5.3	Synthese von $\text{Au}_{53/54}(\text{Et}_3\text{P})_{18}\text{Cl}_{12}$	117
7.5.4	Synthese von $[\text{Au}_7(\text{Ph}_3\text{P})_7]^+[\text{Au}(\text{SC}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^-$	118
7.5.5	Synthese von $\text{Au}_6[\text{SC}(\text{SiMe}_3)_3]_2(\text{Ph}_3\text{P})_4$	119
7.5.6	Synthese von $\text{Au}_{108}\text{S}_{24}(\text{Ph}_3\text{P})_{16}$	120
7.5.7	Synthese von $\text{Au}_{70}\text{S}_{20}(\text{Ph}_3\text{P})_{12}$	120
7.5.8	Synthese von $\text{Au}_{112}\text{S}_{12}(\text{Ph}_3\text{P})_{20}$	121
7.6	Rückgewinnung des Goldes	122
8	Anhang	123
8.1	TGA-Spektrum	123
8.2	EDX-Spektren	124
8.3	DLS-Daten	126
8.4	UV/VIS-Spektren	129
8.5	Kristallografische Daten	133
	Abkürzungsverzeichnis	144
	Abbildungsverzeichnis	147
	Abbildungsnachweise	150
	Tabellenverzeichnis	151
	Literaturverzeichnis	152
	Publikationsliste	166
	Tagungsbeiträge	168
	Lebenslauf	169



1 Einleitung

Die Geschichte der Menschheit ist eng mit dem Element Gold verknüpft. Die momentan ältesten Funde von verarbeitetem Gold lassen sich etwa 6000 Jahre zurückdatieren.^[1] Im Gegensatz zu anderen Metallen wie Kupfer oder Eisen, die maßgeblich am Fortschritt und der Entwicklung der Menschheit beteiligt waren und so der großen Masse der Menschen zur Verfügung standen, nahm Gold schon immer eine Sonderstellung ein.^[2]

Seine Seltenheit, Farbe und Unvergänglichkeit waren für die Menschen so beeindruckend, dass Gold in unterschiedlichen Kulturkreisen symbolisch mit den gleichen Attributen besetzt war; die Sonne, die Reinheit, das Göttliche und das Herrschaftliche (Abbildung 1).^[2] Sprichwörter wie ‚Es ist nicht alles Gold, was glänzt‘ oder ‚Morgenstund hat Gold im Mund‘^[3] und literarische Werke wie die Argonautensage mit der Suche nach dem goldenen Vlies^[4] oder das Nibelungenlied, in dem vom Rheingold erzählt wird,^[5] bekunden, wie tief Gold unsere Sprache und unser kulturelles Schaffen durchdrungen hat.



Abb. 1: Links: Sonnenmaske mit den Gesichtszügen Augusts II. des Starken, König von Polen und Kurfürst von Sachsen (Rüstkammer, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Foto: Jürgen Karpinski.). Rechts: Büste Karls des Großen aus der Domschatzkammer zu Aachen (©Domkapitel Aachen, Foto: Pit Siebigs, Aachen.).



Gold war lange Zeit nur der herrschenden Klasse und dem religiösen Kult vorbehalten. Über die Jahrhunderte wandelte sich die Rolle des Goldes jedoch zusätzlich zum Handels- und Währungsgut. Damit trieb es gleichzeitig die Gier der Menschen immer weiter an, weil sein Besitz Reichtum und Macht versprach.^[2] Diese Gier manifestierte sich besonders deutlich im 19. Jahrhundert, wenn durch Goldfunde oder Gerüchte über Goldfunde in bestimmten Regionen ein Goldrausch losbrach und Horden von Arbeitern und Glücksrittern loszogen, um der wagen Hoffnung unendlichen Reichtums zu folgen. Beispielsweise begann mit der Entdeckung des ersten Goldnuggets am Sacramento River im Jahr 1848 durch James W. Marshall der kalifornische Goldrausch, welcher bereits sechs Jahre später durch die industrielle Gewinnung des Goldes in dieser Region abgelöst wurde.^[2,6]

Die industrielle Gewinnung des Goldes markierte einen Wendepunkt, an dem Gold fortan nicht mehr nur ein Privileg der oberen Gesellschaftsschichten war, sondern den gewöhnlichen Menschen zugänglich wurde. Erneut vollzog Gold eine Transformation und wurde fortan immer mehr zum krisensicheren Anlagegut und prestigeträchtigen Schmuckobjekt. Von seiner Faszination hat es indes nichts eingebüßt.^[2]

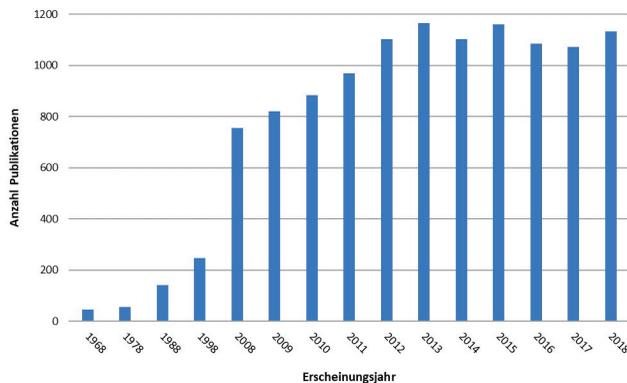


Abb. 2: Zahl der Publikationen pro Jahr mit dem Suchbegriff Gold in der SciFinder®-Datenbank. Die ersten fünf Einträge entsprechen 10-Jahres-Schritten, danach wird die jährliche Entwicklung angegeben.

Auch die Wissenschaften, beginnend mit den Alchemisten,^[7] und die Industrie hegen seit jeher ein großes Interesse an Gold. Sucht man beispielsweise im DPMA-register des Deutschen Patent- und Markenamts nach nationalen Patenten, die den Begriff Gold enthalten, findet man beinahe tausend Ergebnisse an Patenten und Ge-



brauchsmustern. Eine Recherche in den Datenbanken von SciFinder[®] ergibt allein für den Zeitraum von 2008 bis 2018 über 11.000 wissenschaftliche Publikationen, die sich ganz oder in Teilen mit dem Thema Gold auseinandersetzen. Im Vergleich zu 1968 hat sich der jährliche Ausstoß an Publikationen mit dem Thema Gold um den Faktor 25 erhöht (Abbildung 2). Dies ist keineswegs ein Indikator für die Qualität dieser Arbeiten, gibt jedoch einen sehr guten Eindruck davon, wie beliebt das Thema Gold bei Forschern und Entwicklern war und sich weiterhin wachsender Beliebtheit erfreut.

2 Das Element Gold

2.1 Gewinnung von Gold*

In der Natur liegt Gold in primären und sekundären Lagerstätten vor. Im Fall primärer Lagerstätten kann Gold direkt vor Ort abgebaut und dann verarbeitet werden. Sekundäre Lagerstätten bilden sich, wenn das goldhaltige Gestein durch Verwitterung ausgewaschen wird und somit in Flüsse gelangt, wo es sich als Flussschlämme ablagert.^[9]

Gold kommt einerseits gediegen als goldhaltiger Pyrit FeS_2 oder goldhaltiger Quarz SiO_2 vor. Ebenso ist es beispielsweise gebunden als Calaverit AuTe_2 oder Schrifitzerz AuAgTe_4 auffindbar (Abbildung 3). Natürlich vorkommendes Gold zeigt unterschiedlich starke Kontaminationen durch andere Metalle wie etwa Kupfer, Silber und Platin und muss daher aufgereinigt werden.



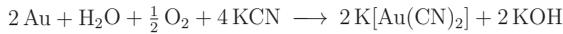
Abb. 3: Links: Calaverit gemeinsam mit Fluorit. Rechts: Schrifitzerz (Sylvanit) gemeinsam mit Quarz. Calaverit und Sylvanit heben sich in beiden Fällen goldglänzend hervor.

*Die Informationen der folgenden zwei Abschnitte 2.1 und 2.2 sind, wenn nicht anders kenntlich gemacht, dem Lehrbuch der Anorganischen Chemie (Holleman/Wiberg) entnommen.^[8]

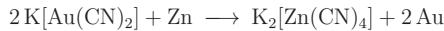


Es gibt unterschiedliche Verfahren zur Gewinnung von Gold. Die älteste Methode ist die Goldwäsche. Hierbei wird die Flusssseife geschlämmt und die hohe Dichte des Goldes ausgenutzt, da sich Gold vor allen leichteren Bestandteilen absetzt. Bei modernen industriellen Verfahren zerkleinert man dagegen das gewonnene Golderz so lange, bis es nur noch ein feines Pulver ist. Die Trennung des Goldes vom Golderz erfolgt dann entweder über das Amalgamverfahren oder die Cyanidlaugerei.

Beim Amalgamverfahren wird Gold mit Quecksilber amalgamiert und das Quecksilber anschließend erhitzt und abdestilliert, wobei nur das Rohgold übrig bleibt. Bei der Cyanidlaugerei wiederum laugt man das feinpulvrige, durch Nassmahlen erhaltene Golderz mit einer Kaliumcyanidlösung bei gleichzeitiger Durchlüftung aus, wodurch es als Cyanidkomplex in Lösung geht.



Anschließend kann das Gold durch Zugabe von Zinkstaub aus den Cyanidlaugen ausgefällt werden.



Das so erhaltene Gold lässt sich chemisch oder elektrolytisch von Verunreinigungen wie etwa Silber und Kupfer aufreinigen.

2.2 Eigenschaften des Goldes

Elementares Gold kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Raumgitter (cF4 oder fcc für face-centered cubic) und besitzt eine goldgelbe Farbe (Abbildung 4). Die hohe Dichte des Goldes von $19,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ im Vergleich zu Silber mit $10,49 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und Kupfer mit $8,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ lässt sich auf die Lanthanoidenkontraktion zurückführen. Die Lanthanoidenkontraktion beschreibt das Phänomen, dass die Ionenradien von Lanthan zu Lutetium abnehmen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kernladung durch die Elektronen der 4f-Orbitale nur schlecht abgeschirmt wird, wodurch die Elektronen der 6s-Orbitale eine stärkere Anziehungskraft des Kerns erfahren. Dieser Effekt setzt sich bei den darauf folgenden Nebengruppenelementen fort. Dadurch besitzt Gold einen geringeren Ionenradius, als man ohne die Lanthanoidenkontraktion erwarten würde. Dies wiederum wirkt sich auf die Dichte aus und erklärt die Zunahme der Dichte von Silber zu Gold.