

## Zur Charakterisierung von Gold(III)-aquoxid und Gold(III)-oxid

Characterization of Goldaquoxide and Goldoxide

EINHARD SCHWARZMANN u. ERIKA FELLWOCK

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 26 b, 1369—1370 [1971]; eingeg. am 13. September 1971)

Bei der Neutralisation einer wäßrigen  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung fällt röntgenamorphes  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  aus. Durch hydrothermale Behandlung dieses Aquoxids entsteht polykristallines  $\text{Au}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup>. Beide Präparate wurden durch thermogravimetrische Analyse, Differential-Thermoanalyse und IR-Absorption charakterisiert.

Aus neueren Veröffentlichungen geht hervor, daß beim Erhitzen von Gold im  $\text{O}_2$ -Strom bei höheren Temperaturen zwar Peroxide an der Goldoberfläche gebildet werden, die Existenz von Goldoxiden aber unwahrscheinlich ist<sup>2</sup>. Ferner existieren in der Literatur Hinweise auf das Vorliegen von aus wäßrigen Lösungen erhaltenen amorphen Verbindungen, die als  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AuOOH}$ ,  $\text{Au}_2\text{O}_3$  und  $\text{Au}_2\text{O}$  formuliert werden, aber nicht eindeutig charakterisiert worden sind<sup>3</sup>.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Oxiden und Aquoxiden wurde Gold(III)-aquoxid und Gold(III)-oxid auf folgendem Wege dargestellt: bei der Neutralisation einer wäßrigen  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bildet sich bei 60 °C und einem pH von ca. 6 ein brauner Niederschlag, der mit verdünnter Schwefelsäure und anschließend mit Wasser gewaschen wird. Das Präparat ist frei von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen und wird an  $\text{CO}_2$ -freier Luft getrocknet. Chemische Analyse:

Oxidationsgrad von Au 3,0;  $81,5 \pm 1\%$  Au; 0,9% H (Werte schwanken je nach den Trocknungsbedingungen zwischen 0,8 und 1,0%);  $< 0,1\%$  C;  $< 0,01\%$  S; Na und Cl nicht nachweisbar. Bruttozusammensetzung  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=2,0$  bis  $2,4$ ). Bei einer Fällung im alkalischen Medium und bei höheren Temperaturen bildet sich neben  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  auch elementares Gold. Der thermische Abbau von Gold(III)-aquoxid (Abb. 1 a, Aufheizgeschwindigkeit 5 °C/min, Atmosphäre  $\text{N}_2$  5 l/Stde., Thermowaage L 81 Linseis Meßgeräte GmbH<sup>4</sup>) erfolgt in zwei Stufen. Der Verlauf der TG-Kurve zeigt, daß ausgehend von 25 °C mit steigender Temperatur ein zunehmender Gewichtsverlust stattfindet. TG besitzt zwei Wendepunkte, an deren Stelle DTG Maxima aufweist. T ist die zugehörige Temperaturkurve. Die Abgabe gasförmiger Stoffe findet also diskontinuierlich in zwei Stufen statt: bis 200 °C entspricht der Gewichtsverlust 8,5% der Einwaage. Die zweite Stufe reicht von etwa 257 °C bis 300 °C und ist mit einer weiteren Verminderung des Gewichts von 10% verbunden. Oberhalb 300 °C findet kein weiterer Gewichtsverlust mehr statt. Es haben sich Goldkristalle gebildet. In der ersten Stufe der Zersetzung wird Wasser abgegeben, in der zweiten Stufe gibt dann das entstandene amorphe  $\text{Au}_2\text{O}_3$  Sauerstoff ab. Nach der Micro-DTA (Abb. 1 a.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Inertsubstanz, Pt-Pt/Rh-Thermoelement, Atmosphäre  $\text{N}_2$  5 l/Stde.) erfolgt die Wasserabgabe endotherm, das Maximum des endothermen Effekts liegt bei ca. 100 °C. Die  $\text{O}_2$ -Abgabe verläuft exotherm, sie beginnt bei 263 °C. Röntgenbeugungsaufnahmen führen beim Gold(III)-aquoxid meist nur zu einer allgemeinen Schwärzung des Films oder selten zu sehr schwachen Beugungsreflexen von

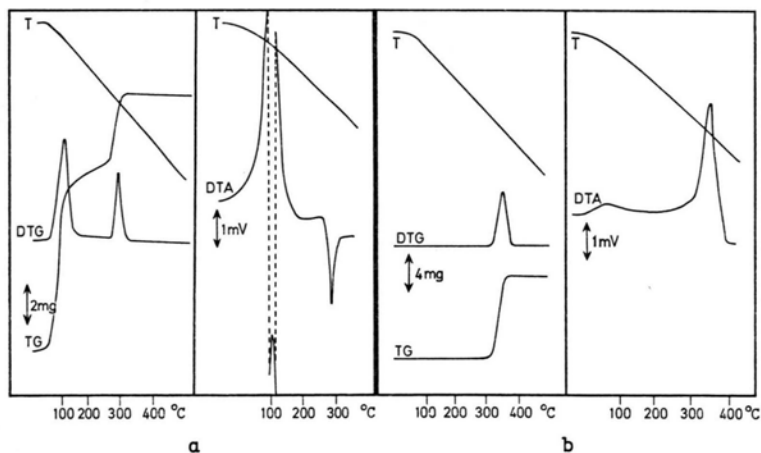


Abb. 1. Thermogramm und DTA von  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  (a) und  $\text{Au}_2\text{O}_3$  (b).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. SCHWARZMANN, Anorgan.-Chem. Institut d. Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Hospitalstr. 8—9.

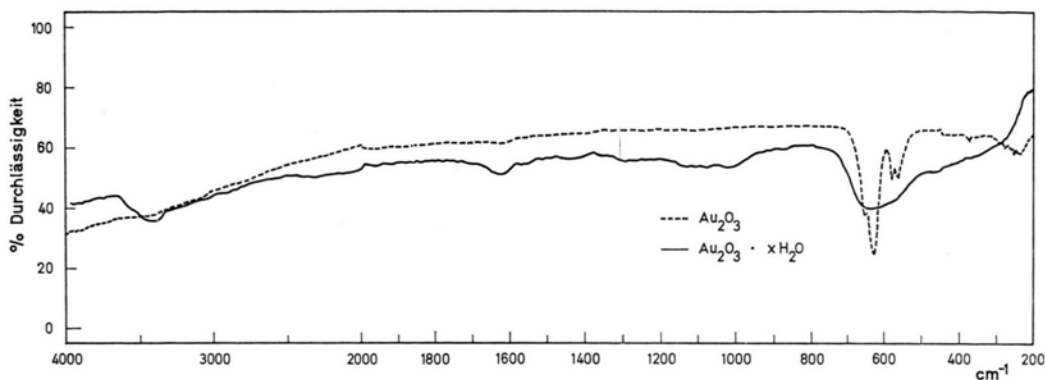
<sup>1</sup> E. SCHWARZMANN u. G. GRAMANN, Z. Naturforsch. 25 b, 1308 [1970].

<sup>2</sup> Siehe N. A. SHISHAKOV, J. phys. Chem. 64, 1580 [1960].

<sup>3</sup> G. BRAUER, Handbuch der Präparativen und Anorganischen Chemie, Bd. 2, S. 930. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

1962; F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Anorganische Chemie, 2. Auflage, S. 981 u. 982. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967; HOLLEMAN-WIBERG, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 71.—80. Auflage, S. 733 u. 734. Walter de Gruyter Verlag u. Co., Berlin 1971.

<sup>4</sup> Der Firma Linseis Meßgeräte GmbH sind wir für ihre Unterstützung bei den Messungen zu Dank verpflichtet.

Abb. 2. IR-Spektrum von  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

Gold. Das IR-Spektrum (Abb. 2, KBr- und CJ-Preßling, Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 325) zeigt Banden mit Maxima bei  $3400$  ( $\nu_{\text{HOH}}$ ),  $1620$  ( $\delta_{\text{HOH}}$ ) und  $640$  ( $\nu_{\text{Au-O}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Demnach liegt eine Verbindung mit Au-O-Bindungen vor. Das analytisch gefundene Wasser ist in Form von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen vorhanden, die kapillar und adsorptiv gebunden sind. Wahrscheinlich liegen daneben auch OH-Gruppen vor (Schulter der  $\nu_{\text{HOH}}$ -Bande bei  $3530$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Durch hydrothermale Behandlung des Gold(III)-aquoxyds ( $300^\circ\text{C}$ ,  $3000$  atm, 2 Wochen) entsteht ein braunes polykristallines Präparat, das durch eine Guinier-Aufnahme charakterisiert werden konnte<sup>1</sup>. Die chemische Analyse entspricht der Formel  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Die pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt  $9,4$   $\text{g}/\text{cm}^3$ . Der thermische Abbau (Abb. 1 b, Bedingungen wie bei

$\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ) zeigt, daß  $\text{O}_2$  oberhalb  $296^\circ\text{C}$  abgegeben wird. TG zeigt nur einen Wendepunkt, an dessen Stelle DTG ein Maximum aufweist. Die DTA-Kurve zeigt keine Aufspaltung. Im Gegensatz zum  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  erfolgt die  $\text{O}_2$ -Abgabe bei diesem Präparat endotherm. Irgendwelche Hinweise auf das Auftreten von Gold(I)-oxid liegen weder hier noch beim thermischen Abbau von  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  vor. Im IR-Spektrum von polykristallinem  $\text{Au}_2\text{O}_3$  (Abb. 2) erscheinen Banden bei  $660$ ,  $630$ ,  $566$  und  $517$   $\text{cm}^{-1}$ , die Au-O-Schwingungen zugeordnet werden. Bei einem Vergleich der IR-Spektren von Gold(III)-aquoxyd und Gold(III)-oxid zeigt sich, daß zwei verschiedene Verbindungen vorliegen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für ihre Unterstützung.