

## Gemischtvalente Bromoaurate(I, III) und ihre Mößbauer-Spektren

Mixed Valent Bromo Aurates(I, III) and their Mößbauer Spectra

P. Gütlich<sup>a</sup>, B. Lehnis<sup>b</sup>, K. Römhild<sup>a</sup> und J. Strähle<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie  
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Joh.-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **37b**, 550–556 (1982); eingegangen am 12. Januar 1981

Mixed Valent Bromo Aurates(I, III), Synthesis, Structure, Mößbauer Spectra

New nonstoichiometric cesium bromo aurates(I, III)  $Cs_{1+x}(AuBr_4)(AuBr_2, Br_3, Br)_x$  have been synthesized, in which the almost equally shaped anions  $AuBr_2^-$  and  $Br_3^-$  can interchange themselves. The compounds crystallize in a disordered cubic perovskite structure with  $a = 547.5$  pm or in a tetragonal superstructure with a 16-fold perovskite cell ( $a = 1553$ ,  $c = 1099$  pm). The investigations show that other bromoaurates as the previously reported “ $Cs_2AgAuBr_6$ ” can contain perceptible amounts of  $Br_3^-$  ions also. The IR and  $^{197}Au$  Mößbauer spectra of the new bromoaurates and of  $Cs_2Au_2Br_6$  are discussed.

### Einleitung

Die Kristallchemie der Halogenoaurate wird wesentlich durch die typische Koordination des Golds bestimmt. Meistens wird für einwertiges Gold die Koordinationszahl zwei mit linearer Anordnung beobachtet, während dreiwertiges Gold bevorzugt eine quadratisch-planare Koordination anstrebt. Im festen Zustand ergänzen deutlich weiter entfernte Halogenatome diese Baugruppen häufig zu gestauchten bzw. gestreckten Oktaedern. Hieraus ergeben sich interessante kristallchemische Beziehungen zu einfachen, hochsymmetrischen Strukturtypen mit Oktaederpackung. Schon 1938 haben Elliott und Pauling [1] die Verwandtschaft des gemischtvalenten Chloroaurats(I, III)  $Cs_2Au_2Cl_6$  zum Perowskit beschrieben. Inzwischen sind mit den Strukturen der Salze  $Rb_2Au_2Br_6$  [2] und  $K_2Au_2I_6$  [3] weitere Beispiele Perowskit-verwandter Auratstrukturen bekannt geworden. Eine entsprechende Verwandtschaft zum  $KAlF_4$ -Typ kann für die Aurate  $RbAuCl_4$  [4, 5] und  $RbAuBr_4$  [5] nachgewiesen werden.

Die kristallchemischen Beziehungen sind aufgrund der Oktaederverzerrung bei den Auratstrukturen in allen Fällen durch eine Symmetrierniedrigung charakterisiert. Es überrascht daher, daß Ferrari und Cecconi [6] ein Bromoaurat  $Cs_2AgAuBr_6$  mit unverzerrter Perowskitstruktur beschrieben haben, in dem das Gold ideal oktaedrische Koordi-

nation aufweisen soll. Nachfolgende Untersuchungen [3] haben jedoch gezeigt, daß die ideale, lokale Symmetrie durch eine statistische Überlagerung der bekannten Koordinationspolyeder von Silber und Gold vorgetäuscht wird. Die Fehlordnung der Struktur erlaubt allerdings keine genauen Aussagen über die Oxidationsstufe des Golds und die exakten Koordinationsverhältnisse. Von Interesse sind daher Mößbauer-Untersuchungen, die bereits in vielen Fällen gezeigt hatten [7–9], daß ein- und dreiwertiges Gold eindeutig unterschieden werden können, wobei besonders die Arbeiten über  $Cs_2Au_2Cl_6$  [7, 9] erwähnt werden sollen.

Wir berichten hier über die schwingungsspektroskopischen, röntgenographischen und Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen an Perowskit-verwandten Bromoauraten. Mit einbezogen wurden neue, nichtstöchiometrische Bromoaurate  $Cs_{1+x}(AuBr_4)(AuBr_2, Br_3, Br)_x$ .

Als wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen fanden wir, daß sich die Anionen  $AuBr_2^-$  und  $Br_3^-$  aufgrund ihrer gleichen Ladung und Geometrie in den nichtstöchiometrischen Bromoauraten gegenseitig ersetzen können.

### Synthese, Eigenschaften und IR-Spektrum nichtstöchiometrischer Bromoaurate

Im System  $Cs/Au/Br$  sind bereits mehrere Verbindungen bekannt. Das Bromoaurat(III)  $CsAuBr_4$  [10] entsteht bei der Zugabe von  $CsBr$  zu einer wässrigen  $HAuBr_4$ -Lösung in verdünnter Bromwasserstoffsäure. Sofern die Lösung zusätzlich freies Brom enthält, bildet sich in der Kälte bevorzugt

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Joachim Strähle.

0340-5087/82/0500-0550/\$ 01.00/0

$\text{Cs}_3(\text{AuBr}_4)_2\text{Br}_3$  [11]. Beim Erhitzen zersetzt sich  $\text{CsAuBr}_4$  zum gemischtvalenten  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$  [12], das die Aurat-Ionen  $\text{AuBr}_2^-$  und  $\text{AuBr}_4^-$  in gleicher Menge enthält.

Wir fanden nun außerdem nichtstöchiometrische Caesium-bromoaurate  $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2, \text{Br}_3, \text{Br})_x$ , von denen eine kubische Phase mit der Gitterkonstanten  $a_0 = 548 \text{ pm}$  und eine tetragonale Überstrukturphase existieren. Letztere besitzt gegenüber der kubischen Phase eine 16-fache Elementarzelle mit

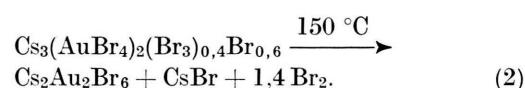
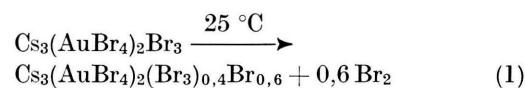
$$a = 1553 \text{ pm} \triangleq 2 \cdot \sqrt{2} \cdot a_0, \quad (a_0 = 548 \text{ pm}).$$

$$c = 1099 \text{ pm} \triangleq 2 \cdot a_0$$

In Tab. II sind die indizierten d-Werte der tetragonalen Phase angegeben. Beide Phasen erhält man ebenfalls aus bromhaltiger  $\text{HAuBr}_4$ -Lösung, sofern  $\text{CsBr}$  in der Hitze zugefügt wird. Ob im wesentlichen die kubische Verbindung oder die tetragonale Überstrukturphase entsteht, hängt vom Gehalt der Lösung an elementarem Brom ab, und zwar bildet sich die tetragonale Phase bei höherer Bromkonzentration.

Die kubische Phase entsteht auch bei der thermischen Zersetzung von  $\text{Cs}_3(\text{AuBr}_4)_2\text{Br}_3$  [11], die schon bei Zimmertemperatur unter  $\text{Br}_2$ -Abspaltung beginnt. Weitere Temperaturerhöhung auf 150 °C führt dann zu dem bereits bekannten  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$  und  $\text{CsBr}$ . Setzt man  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$  bei 500 °C einem hohen Druck von 40 kbar aus, so bildet sich neben elementarem Gold die tetragonale Überstrukturphase.

Eine Hochtemperatur-Guinier-Lenné-Aufnahme der kubischen Phase zeigt den in diesem Zusammenhang interessanten Effekt, daß im Temperaturbereich zwischen 20 und 150 °C die Gitterkonstante zunächst von etwa 548 pm auf 538 pm abnimmt, dann jedoch wieder bis 548 pm zunimmt, bevor die endgültige Zersetzung in  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$  erfolgt. Dieser Effekt kann mit den Reaktionsgleichungen (1) und (2) erklärt werden.



Die angegebene mittlere Formel

$\text{Cs}_3(\text{AuBr}_4)_2(\text{Br}_3)_{0,4}\text{Br}_{0,6} = \text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$  für die kubische Phase folgt aus der Analyse sowie den IR- und Mößbauer-Spektren. Somit beginnt die Zersetzung mit einem Abbau der  $\text{Br}_3^-$ - zu  $\text{Br}^-$ -Ionen. Bei Erhöhung der Temperatur wird dann in zunehmendem Maße Gold(III) zu  $\text{AuBr}_2^-$ -Ionen reduziert.

Für die tetragonale Überstrukturphase fanden wir die mittlere Zusammensetzung



Im IR-Spektrum der kubischen und tetragonalen Phase lassen sich eindeutig die charakteristischen Schwingungen der Baugruppen  $\text{Br}_3^-$  und  $\text{AuBr}_4^-$  nachweisen (Tab. I). Für ein symmetrisches  $\text{Br}_3^-$

Tab. I. IR-Spektrum der Verbindungen  $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2, \text{Br}_3, \text{Br})_x$  (kubisch und tetragonal und „ $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ “ (kubisch).

Zu- ordnung	Rasse	$\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)$ kubisch $\text{cm}^{-1}$	$(\text{AuBr}_2, \text{Br}_3, \text{Br})_x$ tetragonal $\text{cm}^{-1}$	„ $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ “ kubisch $\text{cm}^{-1}$	$[\text{AuBr}_4^-]$ (20) $\text{cm}^{-1}$	$[\text{AuBr}_2^-]$ (21) $\text{cm}^{-1}$	$\text{CsBr}_3$ (14) $\text{cm}^{-1}$	$\text{Cs}_3(\text{AuBr}_4)_2\text{Br}_3$ (11) $\text{cm}^{-1}$	$\text{AgBr}$ (22) $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{as}}\text{AuBr}_4$	$E_u$	250	sst	252	sst	250	252	253	
$\nu_{\text{as}}\text{AuBr}_2$	$\Sigma_u$								205
$\nu_{\text{as}}\text{AgBr}_6$	$F_{1u}$			204	m				
$\nu_{\text{as}}\text{Br}_3$ (asym.)	$\Sigma$	195	m-st	191	s-m	195	m	193	
$\delta_{\text{as}}\text{AgBr}_6$	$F_{1u}$				188	m			181
$\nu_{\text{as}}\text{Br}_3$ (sym.)	$\Sigma_u$			179	s			172	
$\nu_{\text{s}}\text{Br}_3$ (asym.)	$\Sigma$			168	s			164	
$\gamma\text{AuBr}_4$	$A_{2u}$	102	m	102	m	102	m	100	
$\delta\text{AuBr}_2$ , Gitter	$\pi_u$	74	m	75	m	74	m	78	
$\delta\text{Br}_3$ (sym.; asym.), Gitter	$\pi_u$	56	m	55	m	56	s-m	53	56

Ion mit der Symmetrie  $D_{\infty h}^{\infty}$  wie es im  $Cs_3(AuBr_4)_2Br_3$  auftritt, erwartet man zwei IR-aktive Schwingungen, und zwar die asymmetrische Valenzschwingung der Rasse  $\Sigma_u$  und die Deformationsschwingung der Rasse  $\pi_u$ . Eine asymmetrische  $Br_3^-$ -Gruppe besitzt die Symmetrie  $C_{\infty v}^{\infty}$ . In diesem Fall sind 2 Valenzschwingungen IR-aktiv, von denen eine bei höherer Frequenz als  $\nu_{as}Br_3$  des symmetrischen Ions liegen sollte. Im  $CsBr_3$  [13, 14] ist das  $Br_3^-$ -Ion merklich asymmetrisch,  $\nu_{as}Br_3$  liegt hier mit  $191\text{ cm}^{-1}$  tatsächlich bei höheren Wellenzahlen als im  $Cs_3(AuBr_4)_2Br_3$  ( $\nu_{as} = 172\text{ cm}^{-1}$  [11]).

In der kubischen Phase wird eine starke, breite Absorption mit einem Maximum bei  $195\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die für ein asymmetrisches  $Br_3^-$ -Ion spricht. Die Absorption erstreckt sich jedoch bis in den Bereich, der für ein symmetrisches  $Br_3^-$  erwartet wird, so daß auch die Anwesenheit eines symmetrischen  $Br_3^-$ -Ions nicht ausgeschlossen werden kann.

Mehr Aufschluß gibt das IR-Spektrum der tetragonalen Überstrukturphase. Hier beobachtet man eine Aufspaltung in 3 Absorptionen mit deutlich geringerer Intensität, und zwar bei  $191\text{ cm}^{-1}$ ,  $179\text{ cm}^{-1}$  und  $168\text{ cm}^{-1}$  (Tab. I). Diese können den Valenzschwingungen sowohl der symmetrischen als auch der asymmetrischen  $Br_3^-$ -Ionen zugeordnet werden, wobei das symmetrische Ion in geringerer Menge vorhanden ist. Die nachfolgende Diskussion der Kristallstruktur der kubischen Phase zeigt, daß beide Ionentypen mit dem Ergebnis der Strukturbestimmung verträglich sind.

Die asymmetrischen Valenzschwingungen der Bromoaurat-Ionen  $AuBr_4^-$  und  $AuBr_2^-$  sind wie auch im  $Rb_2Au_2Br_6$  und  $Rb_3Au_3Br_8$  [2] lagegleich und können daher nicht unterschieden werden, so daß eine sichere Entscheidung, ob neben Gold(III) auch Gold(I) in der jeweiligen Verbindung vorliegt, anhand des Schwingungsspektrums nicht möglich ist.

### Nichtstöchiometrisches, kubisches „ $Cs_2AgAuBr_6$ “

Ferrari und Cecconi [6] synthetisierten 1942 ein silberhaltiges, kubisches Bromoaurat, für das sie die Formel  $Cs_2AgAuBr_6$  angaben. Unsere eigenen Untersuchungen [3] zeigten dann, daß die Verbindung nichtstöchiometrisch zusammengesetzt ist und daß die kubische Perowskitstruktur durch eine statistische Überlagerung der charakteristischen Koordinationspolyeder von Silber und Gold entsteht.

Tab. II. Röntgenbeugungsdiagramm der tetragonalen Überstrukturphase mit  $a = 1553$  und  $c = 1099\text{ pm}$ .

$h \ k \ l$	$d_0\text{ [pm]}$	$d_c\text{ [pm]}$
1 0 1	889,3	897,2
2 1 1	584,5	587,0
2 2 0	547,8	549,0
3 0 1	467,5	468,2
3 2 1	399,7	400,9
4 0 0	387,8	388,1
4 1 1	355,9	356,2
4 0 2	317,2	317,0
5 0 1	298,7	298,8
5 2 1	278,9	278,8
4 4 0	274,9	274,5
6 1 1	248,3	248,6
6 2 0	244,1	245,5
7 0 1	217,7	217,4
7 2 1	209,5	209,4
5 4 3	202,1	202,2
8 0 0	190,1	194,1
7 4 1	189,8	189,7
6 6 0	183,0	183,0
8 3 1	179,3	179,3
6 5 3	174,8	174,7
8 4 0	173,6	173,6
9 2 1	166,5	166,5
8 4 2	165,6	165,5

Wir erhielten stets Produkte, deren Zusammensetzung stark von der Summenformel  $Cs_2AgAuBr_6$  abweichen und formulierten die Verbindung als  $Cs_2Ag_xAu^{I-x}Au^{III}Br_6$  mit  $x$  nahe bei 0,25.

Aufgrund der nun vorliegenden, neuen Untersuchungen ergibt sich, daß die Verbindung größere Mengen Tribromid-Ionen enthält, jedoch kein einwertiges Gold vorliegt, so daß sich als Formel  $Cs_{1+x}(AuBr_4)(AgBr_2, Br_3)_x$  ergibt.

Die Anwesenheit von Tribromid-Ionen geht wiederum aus dem IR-Spektrum (Tab. I) hervor. Allerdings ist die Zuordnung nicht völlig eindeutig, da im gleichen Bereich Ag-Br-Schwingungen auftreten.

### Kristallstruktur der kubischen Phase

Die kubische Phase bildet eine fehlgeordnete Perowskitstruktur in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ , wie sie auch für die nichtstöchiometrische, silberhaltige Verbindung  $Cs_{1+x}(AuBr_4)(AgBr_2, Br_3)_x$  gefunden wurde [3, 6]. Bei einer Zusammensetzung von etwa  $Cs_{1,5}(AuBr_4)(Br_3)_{0,2}Br_{0,3}$  findet man eine Gitterkonstante von  $a_0 = 547,5\text{ pm}$ .

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurde ein würfelförmiger Kristall auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 [15] im Beugungs-

winkelbereich von  $\theta = 3$  bis  $35^\circ$  mit monochromatischer MoKa-Strahlung vermessen. Nach der Mittelung über die symmetriäquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 104 unabhängige Intensitätswerte mit  $I > 3\sigma(I)$ .

Die Struktur ließ sich mit den Lageparametern der Atome im  $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AgBr}_2, \text{Br}_3)_x$  [3] und isotropen Temperaturfaktoren bis zu einem Gütefaktor von  $R = 8,8\%$  verfeinern. Der relativ schlechte Gütefaktor zeigt, daß die Fehlordnung der Struktur mit dem vorliegenden Modell nur ungenau beschrieben werden kann.

Die Struktur ergibt sich durch die statistische Überlagerung der Ionen  $\text{AuBr}_4^-$  und  $\text{Br}_3^-$ , wobei jedes Komplexion in der Mitte der Elementarzelle zentriert ist und relativ zu den Kristallachsen drei alternative Orientierungen einnehmen kann. Diese Fehlordnung wirkt sich insbesondere auf die Position der Bromidionen aus, die gegenüber der idealen Perowskitstruktur in mehrere partiell besetzte Lagen aufspaltet (Tab. III, Abb. 1) und eine un-

scharfe Elektronendichtevertteilung bewirkt. Die Fehlordnung verhindert eine Bestimmung der relativen Menge an  $\text{AuBr}_4^-$ - und  $\text{Br}_3^-$ -Anionen in der kubischen Phase sowie eine Festlegung der genauen Koordination der Zentralatome. Man muß jedoch annehmen, daß in der Struktur Lehrstellen vorhanden sind, da die Ionen  $\text{AuBr}_4^-$  und  $\text{Br}_3^-$  nicht im gleichen Verhältnis vorkommen und somit die Summenformel  $\text{ABX}_3$  eines Perowskites nicht erreicht wird. Weiterhin kann man annehmen, daß die dreiwertigen Goldatome wie im  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$  [12] und im  $\text{Rb}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$  [2] eine quadratisch-planare Koordination aufweisen, die durch weiter entfernte Br-Atome zu einem gestreckten Oktaeder ergänzt wird.

Die langen und kurzen AuBr-Abstände in den verzerrten Koordinationsoktaedern des  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$  und  $\text{Rb}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$  stimmen dabei gut mit den unterschiedlichen Abständen von Zentralatom zu den beiden Splitpositionen in der kubischen Phase überein (244,7; 302,7 pm; Tab. IV).

Tab. IV. Interatomare Abstände [pm] in der kubischen Phase  $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$ .

Atome	Punktlage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B [10^4 \cdot \text{pm}^2]$
Cs	1a	0,0	0,0	0,0	2,6(4)
Au, Br	1b	0,5	0,5	0,5	3,3(3)
Br	3c	0,053(4)	0,5	0,5	2,5(4)

\* i = Es wird die innere der zwei möglichen Brompositionen besetzt;  
a = es wird die äußere der zwei möglichen Brompositionen besetzt.

In symmetrischen Tribromid-IONEN beobachtet man Br-Br-Abstände von 254 pm [16-18], während bei asymmetrischen Ionen eine Aufspaltung bis zu Werten von 239 und 291 pm erfolgen kann [19]. Beide Möglichkeiten liegen innerhalb des Abstandsbereiches in der kubischen Phase.

### Mößbauer-Untersuchungen

Da weder die chemische Analyse noch die Strukturbestimmung genauen Aufschluß über das Mengenverhältnis von Gold(I) und Gold(III) in den Verbindungen  $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AgBr}_2, \text{Br}_3)_x$  und  $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2, \text{Br}_3, \text{Br})_x$  geben können, wurden Mößbauer-Spektren aufgenommen, die im folgenden diskutiert werden.

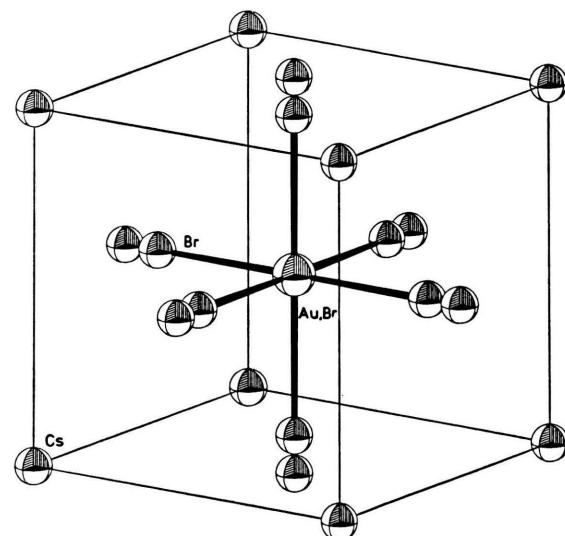


Abb. 1. Darstellung der fehlgeordneten Kristallstruktur der kubischen Phase  $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$ .

Tab. V. Mößbauer-Parameter: Isomerieverziehung  $\delta$ , Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$ , Linienbreite  $\Gamma/2$  und Flächenanteil A.

	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )*		$\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> )		$\Gamma/2$ (mm s <sup>-1</sup> )		A (%)	
	Au(I)	Au(III)	Au(I)	Au(III)	Au(I)	Au(III)	Au(I)	Au(III)
$\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$	—	1,22	0,54	3,84	1,72	0,94	0,95	43,6
,, $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ “	—	—	0,42	—	0,99	—	1,09	—
$\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$	—	—	0,53	—	0,94	—	1,08	—
(kubisch)								100
$\text{Cs}_{1,16}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2)_{0,08}(\text{Br}_3)_{0,08}$	—	1,56	0,47	3,14	1,01	0,94	1,06	7
(tetragonal)								93

\* Bezogen auf die eingesetzte  $^{197}\text{Au}/\text{Pt}$ -Quelle.

Zur Aufnahme der Mößbauer-Spektren wurde ein konventionelles Mößbauer-Spektrometer benutzt. Als Quelle diente eine im Kernforschungszentrum Karlsruhe mit thermischen Neutronen aktivierte angereicherte  $^{196}\text{Pt}$ -Folie. Alle Messungen wurden bei  $T = 4,2$  K aufgenommen. Eine Zusammenstellung der erhaltenen Mößbauer-Parameter findet sich in Tab. V.

Für die Diskussion der Mößbauer-Spektren dient als unmittelbar vergleichbarer Standard das ge-

mischtvalente Bromoaurat(I, III)  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ , in dessen geordneter Struktur Gold(I) und Gold(III) in gleicher Menge vorliegen. Demzufolge zeigt das Mößbauer-Spektrum zwei annähernd gleich intensive Doublets (s. Abb. 2a), die aufgrund der Mößbauer-Parameter den Gold(I)- und Gold(III)-Gitterplätzen zuzuschreiben sind. Die Abweichung der Flächenverhältnisse der Resonanzlinien für Gold(I) und Gold(III) vom zu erwartenden Wert 1:1 resultiert vermutlich daraus, daß der Debye-Waller-Faktor vom quadratisch planar koordinierten Gold(III)-Gitterplatz höher ist, als der des Gold(I)-Gitterplatzes in der linearen  $\text{AuBr}_2^-$ -Hantel. Die Aufspaltung der Resonanzlinien der beiden Gitterplätzen in Doublets steht im Einklang mit der röntgenographisch beobachteten verzerrten Perowskit-Struktur, in der die Punktsymmetrie der Goldkoordination in Form von gestreckten bzw. gestauchten Oktaedern  $D_{4h}$  ist.

Beim „ $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ “ =  $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AgBr}_2, \text{Br}_3)_x$  erhält man im Mößbauer-Spektrum nur ein einziges unaufgelöstes Quadrupoldoublett (s. Abb. 2b), entsprechend einem Gold(III)-Gitterplatz. Die Quadrupolaufspaltung dieses Doublets liegt in der Größenordnung der Linienbreite und ist somit beträchtlich kleiner als beim  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ . Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die Verzerrung der Koordinationsoktaeder von Gold(I) und Gold(III) im  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$  stärker ausgeprägt ist. Extended Hückel MO-Berechnungen [23] haben ergeben, daß die Quadrupolaufspaltung in Bromoauraten für Gold(I) um den Faktor 2-3 größer ist als für Gold(III). Wie unser Meßergebnis zeigt, beträgt der entsprechende Faktor beim  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$  2,2 und beim tetragonalen  $\text{Cs}_{1,16}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2)_{0,08}(\text{Br}_3)_{0,08}$  3,1. Im übrigen muß das Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten für den Fall der gestauchten und gestreckten Koordinationsoktaeder unterschiedlich

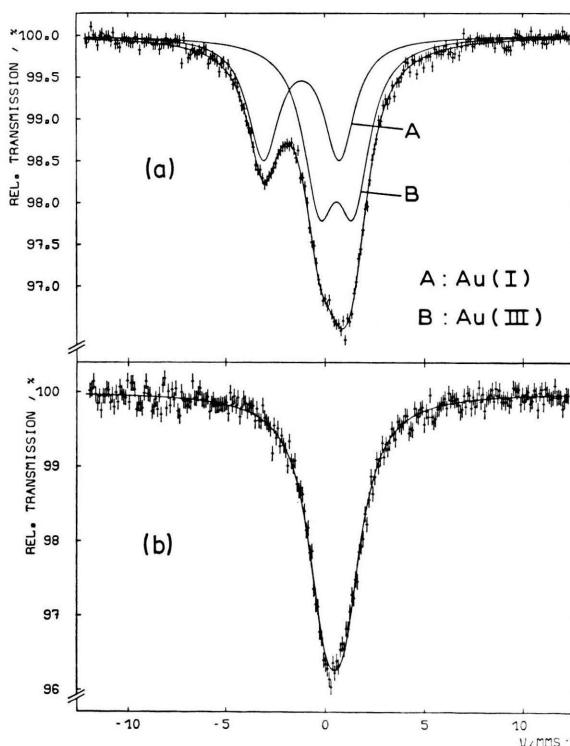


Abb. 2.  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektren von (a)  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ , (b) „ $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ “ =  $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AgBr}_2, \text{Br}_3)_x$  bei  $T = 4,2$  K. Quelle:  $^{197}\text{Au}/\text{Pt}$  bei 4,2 K.

sein, was auch durch die MO-Berechnungen bestätigt wird. Das Fehlen eines Au(I)-Mößbauer-Signals ist ein Beweis dafür, daß in dieser Verbindung alle Au(I)-Ionen durch Ag bzw. Br substituiert sind.

Die Mößbauer-Spektren des kubischen  $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$  und des „ $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ “ sind nahezu identisch (s. Abb. 3a). Wieder erhält man ein einziges unaufgelöstes Quadrupoldoublett, welches einem Gold(III)-Gitterplatz entspricht; das Au(I)-Mößbauer-Signal fehlt. Auch bei dieser kubischen Probe muß man deshalb annehmen, daß an-

stelle von  $\text{AuBr}_2$ -Ionen nur Tribromid-Ionen enthalten sind.

Bei der tetragonalen Überstrukturphase  $\text{Cs}_{1,16}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2)_{0,08}(\text{Br}_3)_{0,08}$  findet sich neben dem Gold(III)-Dublett ein weiteres schwach ausgeprägtes Dublett (7% Intensität), entsprechend einem Gold(I)-Gitterplatz (s. Abb. 3b). Dieser Befund stimmt mit dem Ergebnis der Elementaranalyse überein, das einen deutlich höheren Goldanteil ausweist als bei der kubischen Phase. Dabei ist, wie das Mößbauer-Spektrum zeigt, das überschüssige Gold auf Au(I)-Gitterplätzen zu finden.

## Darstellung der Proben

### Darstellung der kubischen Phase

0,500 g (2,54 mmol) frisch ausgefälltes Gold werden in einem Gemisch aus 12 ml konz. HBr und 2 ml  $\text{Br}_2$  ungefähr eine halbe Stunde unter Rühren auf ca. 80 °C erwärmt. Anschließend fügt man 0,648 g (3,04 mmol) CsBr in 5 ml konz. HBr hinzu. Der dabei sofort ausfallende schwarze Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{KOH}$  getrocknet.

### Darstellung der tetragonalen Überstrukturphase

0,500 g (2,54 mmol) frisch ausgefälltes Gold werden mit einem Gemisch aus 12 ml konz. HBr und 4 ml  $\text{Br}_2$  versetzt und 40 min auf ca. 80 °C erwärmt. Nachdem sich alles Gold gelöst hat, läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und fügt noch einen weiteren ml  $\text{Br}_2$  hinzu. Anschließend gibt man 0,598 g (2,81 mmol) CsBr gelöst in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hinzu. Nach 2–3 Tagen wird der schwarze Niederschlag abfiltriert und im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{KOH}$  getrocknet.

### Analysenergebnisse

Kubische Phase  $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$ , Au: 25,83%, Br: 49,49%.

Tetragonale Überstrukturphase

$\text{Cs}_{1,16}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2)_{0,08}(\text{Br}_3)_{0,08}$ , Au: 29,06%, Br: 51,86%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dem Kernforschungszentrum in Karlsruhe danken wir für die Neutronenaktivierung der Mößbauerquelle.

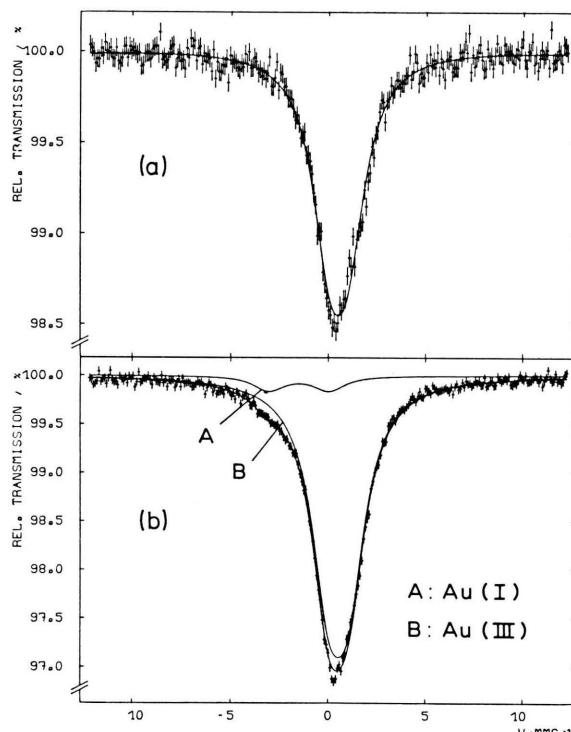


Abb. 3.  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektren von  
(a)  $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$  (kubisch),  
(b)  $\text{Cs}_{1,16}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2)_{0,08}(\text{Br}_3)_{0,08}$   
(tetragonale Überstrukturphase) bei  $T = 4,2$  K.  
Quelle:  $^{197}\text{Au}/\text{Pt}$  bei 4,2 K.

- [1] M. Elliott und L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1864 (1938).
- [2] J. Strähle, J. Gelinek und M. Kölmel, Z. Anorg. Allg. Chem. **456**, 241 (1979).
- [3] J. Strähle, J. Gelinek, M. Kölmel und A. Nemecek, Z. Naturforsch. **34b**, 1047 (1979).
- [4] J. Strähle und H. Bärnighausen, Z. Naturforsch. **23b**, 1186 (1970).
- [5] J. Strähle und H. Bärnighausen, Z. Kristallogr. **134**, 471 (1971).
- [6] A. Ferrari und R. Ceconi, Gazz. Chim. Ital. **72**, 170 (1942).
- [7] M. O. Faltens und D. A. Shirley, J. Chem. Phys. **53**, 4249 (1970).
- [8] P. Gütlich, R. Link und A. Trautwein, Mößbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- [9] J. Stanek, S. S. Hafner und H. Schulz, Phys. Lett. **76 A**, 333 (1980).

- [10] H. L. Wells, H. L. Wheeler und S. L. Penfield, *Z. Anorg. Chem.* **2**, 304 (1892).
- [11] B. Lehnis und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1504 (1981).
- [12] G. Brauer und G. Sleater, *J. Less-Common Met.* **21**, 283 (1970).
- [13] G. L. Breneman und R. D. Willet, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 1073 (1969).
- [14] W. Gabes und H. Gerching, *J. Mol. Struct.* **14**, 267 (1972).
- [15] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4, Firma Enraf Nonius, Delft, mit Programmsystem SDP zur Strukturbestimmung.
- [16] S. L. Lawton und R. A. Jacobsen, *Inorg. Chem.* **7**, 2124 (1968).
- [17] O. Andresen und C. Romming, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1882 (1962).
- [18] C. Romers und E. W. M. Keulemans, *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.* **B 61**, 345 (1958).
- [19] G. L. Breneman und R. D. Willet, *Acta Crystallogr.* **23**, 467 (1967).
- [20] S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill, London 1972.
- [21] G. A. Bowmaker und R. Whiting, *Aust. J. Chem.* **29**, 1407 (1976).
- [22] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Princeton 1950.
- [23] K. M. Hasselbach, private Mitteilung.