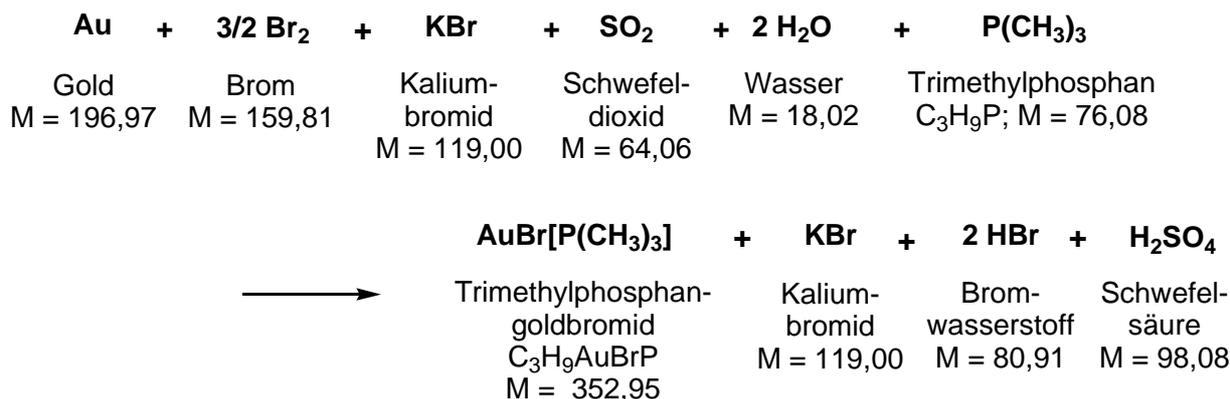


Darstellung von Trimethylphosphangoldbromid

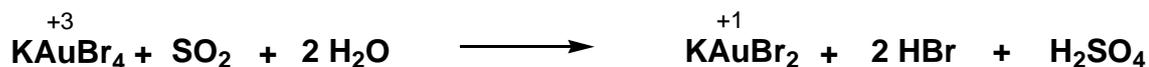


1. Mechanismus / Reaktionsgleichungen [1;2;3]:

Zunächst wird Gold in wässriger Brom/KBr-Lösung aufgelöst, es entsteht Kaliumtetrabromoaurat, wobei das Gold die Oxidationsstufe +3 besitzt:



Als nächstes wird durch Einleiten von Schwefeldioxid in die Wasser enthaltende Lösung Gold(III) zu Gold(I) reduziert und der Schwefel von +4 nach +6 oxidiert:



Gold(I)-Ionen sind in wässriger Lösung instabil, sie würden zu Au(0) und Au(III) disproportionieren. Sie werden bei dieser Umsetzung als K[AuBr₂] stabilisiert

Bei Zugabe von Trimethylphosphan fällt der Produkt-Komplex aus:



2. Durchführung:

2.1 Darstellung von Kaliumtetrabromoaurat:

In einem 250 ml Rundkolben wurden 10 g (50 mmol) Gold, 6 g (50 mmol) Kaliumbromid und 10 ml (31,2 g / 200 mmol) Brom in 100 ml Wasser gelöst. Nach vollständiger Auflösung des Goldstaubs wurden überschüssiges Brom und das Wasser bis fast zur Trockne aus der Reaktionsmischung entfernt. Es wurde ein tieferer Feststoff erhalten, der sofort weiterverarbeitet wurde. [1]

2.2 Reduktion von Au(III) zu Au(I):

Die in 2.1 erhaltene Mischung wurde in ca 70ml 95% Ethanol gelöst. In die Lösung wurde Schwefeldioxid bis zum Farbumschlag von tiefrot nach gelborange eingeleitet. [3]

2.3 Darstellung und Reinigung von Trimethylphosphangoldbromid:

In die Mischung aus 2.2 wurden 17 ml Trimethylphosphan-Dibutylether-Destillat (Stufe 3) gegeben, wobei der Komplex sofort als farbloser Feststoff ausfiel, welcher nach Stehen über Nacht unter Stickstoffatmosphäre aus der farblosen überstehenden Lösung in eine Schlenkfritte abgesaugt wurde.

Die weiteren Arbeitsgänge wurden aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit in Schlenk-Technik mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt.

Der leicht graue Feststoff wurde nacheinander mit wenig entgastem Wasser, mit entgastem Ethanol und mit abs. Diethylether gewaschen und anschließend sorgfältig getrocknet. Hiernach wurde das Produkt unter leichtem Erwärmen in abs. Chloroform gelöst. Die fast klare Chloroform-Lösung wurde in einen ausgeheizten Stickstoffkolben überführt, vorsichtig mit der gleichen Menge abs. Diethylether überschichtet und dunkel über 48 Stunden stehen gelassen, wobei das Produkt langsam auskristallisierte. Der Feststoff wurde abgesaugt und getrocknet. [3]

2.4 Entsorgung der goldhaltigen Lösungen:

Alle Reaktionslösungen, die evtl. Goldreste enthalten könnten, wurden vereinigt, eingeeengt und zur Aufarbeitung weitergegeben.

3. Ausbeute:

Es wurden 14,5 g (41 mmol) Trimethylphosphangoldbromid erhalten, dies entspricht 84% der theoretischen Ausbeute bezogen auf Gold. Die Literatúrausbeute beträgt 83%. [3]

4. Charakterisierung:

Es wurde ein weißer, feinkristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 226 °C erhalten (Lit. 224-227 °C). [4]

^{31}P -NMR (200 MHz, CDCl_3 , H-entk.): $\delta/\text{ppm} = -5,15$ (s, 1 P, $[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{AuBr}$).

^{31}P -NMR (200 MHz, CDCl_3 , H-gek.): $\delta/\text{ppm} = -5,15$ (m^{10} , $^2J=11,2$ Hz, 1 P(s.o.)).

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,631$ (d, $^2J=11,2$ Hz, 9 H, $[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{AuBr}$). [5]

5. Gefahrenpotentiale / Entsorgung [5;6]:

Substanz	Gef.-Symb.	MAK-Wert	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
Diethylether	F+, Xn	308 mg/m ³ .	12-19-22-66-67	9-16-29-33	Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel
Trimethylphosphan	F+, Xi	k. A.	17-36/37/38	17-26-36/37/39	evtl. Reste m. verd. Natriumhypochloritlösung umsetzen, Behälter für neutrale Waschlsg.
Schwefeldioxid	T, C	k. A.	23-34	9-26-36/37/39-45	
Chloroform	Xn	10 mg/m ³	22-38-40-48/20/22	36/37	Behälter für halogenhaltige organische Lösungsmittel
Brom	T+, C, N	0,66 mg/m ³	26-35-50	7/9-26-45-61	in Natriumthiosulfatlösung einleiten, Behälter für anorg. Säuren
Kaliumbromid	-	-	-	-	Behälter für anorgan. Säuren
Gold (Goldstaub)	-	-	-	22	Aufarbeitung bzw. Rückgewinnung
Ethanol 95%	F	1900 mg/m ³	11	7-16	Behälter für halogenfreie organ. Lösungsmittel
Trimethylphosphangoldbromid (*)	-	-	36/37/38	26-36	Aufarbeitung bzw. Rückgewinnung des Goldes

(*) Daten für PMe_3AuCl

6.Literatur

- [1] P. Block, *Inorg. Synth.*, **1953**, 4, S. 16f.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter-Verlag, Berlin, 3. Auflage **1994**, S. 440f.
- [3] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (3 Bd.), Enke-Verlag, Stuttgart, 3. Aufl. **1981**, Bd. 3, S. 2020.
- [4] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, 5. überarb. Aufl. **1995**, S. 206.
- [5] Merck *ChemDAT Datenbank* Chemische Stoffe, Sicherheitsdaten, Stand Jan. **2003**.
- [6] Sigma-Aldrich Chemical Safety Data, www.sigmaaldrich.com.

Anlage: - NMR-Spektren