

ANGEWANDTE CHEMIE

87. Jahrgang 1975
Heft 7
Seite 213–258

Beziehungen zwischen der Chemie disperter Metalle und chemischen Synthesen mit Metall-Atomen^[**]

Von Hans Wolfgang Kohlschütter^[*]

Es ist eine aktuelle Frage, wie weit die Chemie disperter Metalle und chemische Synthesen mit Metall-Atomen voneinander entfernt sind – oder, wo sich diese beiden so verschiedenen alten Arbeitsgebiete berühren. Zum Versuch einer Antwort werden aus vielen Aspekten herausgegriffen: kolloide Metalle als Sole, aktive Metalle als feinteilige Pulver, Niederschläge in Vakuumprozessen (Verdampfung und kathodische Zerstäubung von Metallen).

1. Metall-Sole

Klassisches Beispiel ist das durch Reduktion von Goldchlorid (HAuCl_4) erhältliche rote Gold-Sol^[1]. Zwischen 1925 und 1972 wurden folgende Aussagen über seine Teilchen^[2] gemacht: Im ersten Abschnitt der Goldausscheidung bilden sich *primäre Keime* mit wenigen Goldatomen (Größenordnung 30 bis 300). Diese bilden miteinander einfache oder mehrfache Zwillinge; d. h., im zweiten Abschnitt entstehen durch kristallographisch geregelte Anlagerungsvorgänge *komplexe Keime*. Erst aus ihnen wachsen, wenn sie mit weiteren Goldatomen gefüttert werden, im dritten Abschnitt *Teilchen*, deren Größe vom Verfahren abhängt (Beispiele: 5000, 70000, 124000 Au-Atome). 1925 bedeutet: Nobel-Preis für R. Zsigmondy (Nachweis der Goldkeime und ihres Wachstums). 1972 bedeutet: Nachweis der kristallographischen Zwillingsbildung in den komplexen Keimen mit hochauflösender Elektronenmikroskopie^[3].

Die Teilchen roter Gold-Sole sind Träger negativer Ladungen^[4]. Die Ursachen dieser Ladungen werden sowohl in der Bildung ionischer Goldverbindungen an der Oberfläche der Goldteilchen als auch in der physikalischen Chemie der Grenz-

flächenzone Au-Metall/Elektrolytlösung gesucht^[5]. Die Ladungen tragen zur Stabilisierung der Gold-Sole im dynamischen Gleichgewicht bei, und zwar nach^[7]

$$V = V_R + V_A$$

V_R = Abstoßungspotential benachbarter Teilchen

V_A = Anziehungspotential

V = resultierendes Potential

Aufgrund dieser Ladungen können Goldteilchen aber auch an festen Oberflächen fixiert werden, wie ein anschauliches

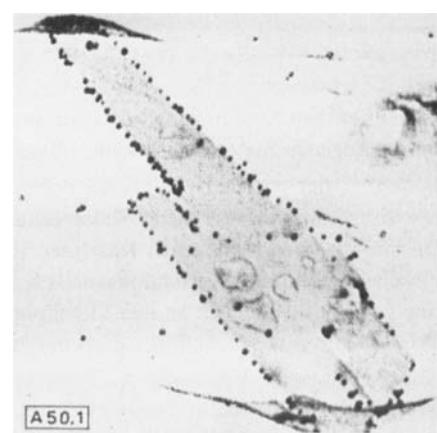


Abb. 1. Adsorption von Goldteilchen an Kaolin [6].

[*] Prof. Dr. H. W. Kohlschütter
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der
Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).

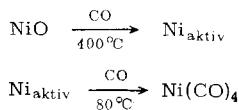
Experiment von Thiessen gezeigt hat^[6]. An dünnen blättchenförmigen Kaolin-Kristallen fand Adsorption von negativ geladenen Goldteilchen nur an den Kanten statt, wo das Kristallgitter des Kaolins aufgebrochen ist. Dort kann das positive Potential seiner Kationen im Innern mit dem negativen Potential der Goldteilchen überlappen. Die großen Basis-Flächen der Kaolin-Kristalle blieben hingegen leer, weil sich hier die negativen OH-Ionen des Gitters befinden.

Die Physik kleiner Teilchen in Gold- und Silber-Solen erhält Besonderheiten nicht nur durch Vorgänge in der Grenzflächenzone zwischen Metall und Lösung, sondern auch durch die geringe Ausdehnung der metallischen Phase im Innern der Teilchen. So kommt etwa bei Messungen der Dielektrizitätskonstante die freie Weglänge der Leitungselektronen ins Spiel^[8].

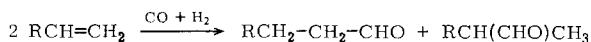
2. Aktive Metalle in Pulverform

Viele Beispiele dieser Stoffgruppe sind topochemisch durch Reduktion von feinteiligen Metalloxiden mit Wasserstoff bei möglichst niederer Temperatur herstellbar^[9]. Aus den Körnern der Metalloxide entstehen Körner der Metalle. Diese enthalten Aggregate von Primärteilchen mit Kristallgitterbereichen, die Röntgenstrahlen kohärent beugen. Die Größenordnung der Zahl der Atome in solchen Gitterbereichen wurde für Au, Cu, Fe, Ni zu 10^4 bis 10^5 gefunden^[10]. Der Wärmeinhalt der Metallpräparate erwies sich im Durchschnitt nur 1–3 kcal/mol größer als der Wärmeinhalt der kompakten Metalle. Die Erhöhung beruht auf der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, teilweise auch auf Störungen des Kristallgitters. Sie ist sehr klein gegenüber der Bildungsenthalpie freier Atome, die für Au, Cu, Fe, Ni ca. 100 kcal/mol erreicht. Trotzdem waren aktive Metalle dieser Art schon Ausgangsprodukte für Synthesen; zumindest waren sie Katalysatoren. Deshalb hat sich in der Chemie die Bezeichnung „aktive Metalle“ eingebürgert.

Erstes Beispiel: Der Mond-Prozeß^[11]



Zweites Beispiel: Reaktion ungesättigter Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff



im homogenen System mit dem Katalysator $(\text{CO})_3\text{CoH}$ ^[12], im heterogenen System mit dem Katalysator Co-Metall.

Ballard^[13] hat systematisch den Reaktionsmechanismus technisch angewandter heterogener Katalysen an Übergangsmetallen mit analogen homogenen Katalysen verglichen, in denen lösliche Organometallverbindungen als Katalysatoren fungieren. Er schloß, daß sich an den Metallocerflächen („in situ“) aktive Zentren von metallorganischem Charakter bilden.

Angaben über die Erhöhung des Wärmeinhalts von aktiven Metallpräparaten sind nur pauschale Angaben für 1 mol. Sie wurden ursprünglich aus Lösungswärmen der Metallpräparate in Säuren abgeleitet. Weitere Informationen liefert: 1. die Be-

rechnung der Ablösearbeit für ein einzelnes Atom an der Oberfläche von unpolaren Metallkristallen (durchgeführt für Cd)^[14]; 2. die Berechnung des Dampfdrucks kleiner Metallteilchen (durchgeführt für Sphärokolloide von Ag)^[15].

3. Niederschläge bei der Metallverdampfung und der kathodischen Metallzerstäubung im Vakuum

Auch bei diesen Vorgängen müssen Keimbildung und Keimwachstum der metallischen Phase unterschieden werden^[15]. Frühzeitig schon interessierten sich neben Physikern auch Chemiker dafür. Wegen der Gasreste in ungenügend evakuierter Systemen konnten die so hergestellten Präparate disperser Metalle zunächst noch nicht rein sein. Durch die Fortschritte der physikalischen Technologie sind jedoch die Elementarvorgänge beim Auftreffen von Metall-Atomen auf feste Unterlagen nun zugänglich geworden. Gleichzeitig hat diese experimentelle Entwicklung zu hohen Reinheitsgraden von Metallen geführt. Dies ist ebenfalls ein Ergebnis von grundlegender Bedeutung^[16].

4. Folgerung

Aus den Beispielen der Abschnitte 1–3 geht hervor, daß sich die Chemie disperser Metalle in Bereichen zwischen kompakten Metall-Phasen und freien Metall-Atomen abspielt. Da Teilprobleme bei chemischen Synthesen mit Metall-Atomen die Erzeugung freier Metall-Atome und auch die Aggregation von wenigen Metall-Atomen sind, wird unmittelbar deutlich, daß sich die beiden Arbeitsgebiete berühren. Erweitert man diese Betrachtung, so zeigt sich zwischen beiden Arbeitsgebieten eine Demarkationslinie mit Brückenköpfen auf beiden Seiten. Als repräsentativ für diese Aussage kann unter anderem die Gegenüberstellung chemischer Synthesen mit freien Metall-Atomen, die aus Verdampfungs- oder kathodischen Zerstäubungsprozessen kommen, und chemischer Synthesen mit teilweise freien Metall-Atomen, die in den aktiven Zentren an der Oberfläche von Metallen vorliegen, gelten.

Als Besonderheiten, die gezielte chemische Synthesen mit freien Metall-Atomen mit sich bringen, dürfen die Reaktionsbedingungen angesehen werden: 1. Die freien Metall-Atome kommen zu den Reaktionszentren mit hoher kinetischer Energie oder in angeregten Zuständen; 2. Fremdstoffe beim Verdampfen oder Zerstäuben von Metallen in geschlossenen Systemen sind nicht mehr Störsubstanzen, sondern Reaktionspartner, die aufgrund der Theorie chemischer Bindungen ausgesucht werden.

Die flüchtige Übersicht über das Ganze macht verständlich, daß entlang der geschilderten Demarkationslinie Chemiker in sehr unterschiedlichen wissenschaftlichen Situationen ihr Interesse der neuen Arbeitsrichtung zuwenden. Diese beruht auf experimentellen Fortschritten in Chemie und Physik.

Eingegangen am 28. Juni 1974 [A 50]

[1] R. Zsigmondy u. P. A. Thiessen: Das kolloide Gold. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1925.

[2] Anzahl der Atome aus Angaben über lineare Durchmesser der Teilchen berechnet.

- [3] N. Uyeda, M. Nishino u. E. Suito, J. Colloid Interface Sci. 43, 264 (1973).
- [4] M. Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc. London 147, 145 (1875).
- [5] E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci. 43, 217 (1973).
- [6] P. A. Thiessen, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 48, 675 (1942).
- [7] S. Okamoto u. S. Hachisu, J. Colloid Interface Sci. 43, 30 (1973).
- [8] U. Kreibig u. C. v. Fragstein, Z. Phys. 224, 307 (1969).
- [9] R. Fricke in: Handbuch der Katalysc, Bd. IV. Springer-Verlag, Berlin 1942.
- [10] Gold: Z. Phys. Chem. A 181, 409 (1938); Kupfer: Z. Phys. Chem. A 183, 177 (1938); Eisen: Z. Phys. Chem. B 37, 60 (1937); Nickel: Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 46, 90 (1940).
- [11] Vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl. Urban u. Schwarzenberg, München 1960, Bd. 12, S. 700.
- [12] R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4023 (1961).
- [13] D. G. H. Ballard, Chem. Brit. 10, 20 (1974).
- [14] I. N. Stranski, Z. Phys. Chem. B 38, 451 (1938).
- [15] G. J. Zinsmeister in M. Auwärter: Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971, S. 205.
- [16] G. Möllenstedt, C. Jönsson u. K. Wittmann in M. Auwärter: Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971, S. 131.

Reaktionen von Übergangsmetallatomen mit organischen Verbindungen^[***]

Von Philip S. Skell und Michael J. McGlinchey^[*]

1. Einleitung

Die Atomchemie wurde vor fünf oder sechs Jahrzehnten durch die Untersuchung von Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen z. B. in Gasentladungen begründet und in den zwanziger Jahren von Pionieren wie *Michael Polanyi* durch Arbeiten an Alkalimetallatomen ausgebaut. Die Chemie freier Radikale entwickelte sich allmählich, und Kettenreaktionen, an denen Halogenatome beteiligt sind, wurden schließlich aufgeklärt. Anfang der fünfziger Jahre war indes die Chemie von weniger als einem Dutzend Atomarten einigermaßen gut bekannt, doch besonders die höher siedenden (und möglicherweise viel interessanteren) Elemente hatte man praktisch völlig vernachlässigt, wohl weil es an einer einfachen experimentellen Methode fehlte.

Die Entwicklung der Chemie der Kohlenstoffatome in den sechziger Jahren war eine Folge unseres Interesses an Carbenen und anderen kurzlebigen Spezies. Einen wichtigen Beitrag leistete *Lyle Wescott*^[1], der das Problem der Darstellung und Umsetzung von Kohlenstoffatomen löste. Kohlenstoff wurde in einem Lichtbogen oder durch Widerstandsheizung verdampft; die heißen Teilchen wurden dann in einen kalten Reaktionsbereich gebracht, der durch eine Vakuumzone von der heißen Atomquelle isoliert war. Der Restdruck (10^{-5} Torr) und die Dimension des Reaktionsgefäßes wurden so gewählt, daß die mittlere freie Weglänge viel größer war als der Abstand von der Quelle bis zum Reaktionsbereich, wodurch Gaspha-

senreaktionen vermieden wurden. Man erwartete nämlich, daß sich durch exotherme Reaktionen bei niedrigen Drücken in der Gasphase „heiße“ Moleküle bilden, die wiederum vor der Abkühlung fragmentieren. Seit damals hat es viele Neuerungen gegeben, etwa die Metallverdampfung mit Lasern oder den rotierenden Kryostaten, aber das Prinzip ist das gleiche geblieben, wenn auch die Untersuchungen inzwischen erheblich ausgedehnt wurden. – Man sollte auch erwähnen, daß *Margrave, Timms* et al. schon damals erfolgreich mit der interessanten und besonders langlebigen Hochtemperaturspezies SiF₂ experimentiert hatten^[2].

Es muß noch die Vorstellung ausgeräumt werden, daß sich infolge der kinetischen Energie der thermisch erzeugten Atome eine Chemie „heißer Atome“ ergibt. Ein Teilchen aus einer 3000°C heißen Quelle hat eine mittlere Bewegungsenergie von nur etwa 6 kcal/mol (≈ 0.25 eV), die nur unwesentlich zur gesamten Reaktionsenergie beiträgt. Trotzdem sind die so erzeugten Atome reaktiver als solche in kondensierter Phase, denn die Bindungen zu gleichen Nachbarn sind ja aufgehoben.

2. Aluminiumatome und Alkene

Nachdem wir der Metallatomchemie etliche Jahre gewidmet haben, finden wir nun, daß eine ansehnliche Zahl von Reaktionen sehr verschiedener atomarer Spezies beschrieben werden kann. Die Skala reicht von Hauptgruppenelementen wie Mg, B, Al, C und Si über typische Übergangselemente wie Cr, Mn, Fe, Co und Ni bis hin zu den sehr hoch siedenden Elementen wie Mo, W, Re und Pt.

Am breitesten untersucht wurde die Cokondensation von Metallatomen und Propen, bei der mit wenigen Ausnahmen Organometall-Verbindungen entstehen. Keine zwei Elemente verhalten sich völlig gleich; man beobachtet aber einen deutlichen Trend von σ - zu π -Verbindungen beim Gang durch das Periodensystem von links nach rechts. Beispielsweise ergab

[*] Prof. Dr. P. S. Skell [**] und Dr. M. J. McGlinchey
The Pennsylvania State University
College of Science, Department of Chemistry
University Park, Pa. 16802 (USA)

[**] Zur Zeit: Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[***] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).