

Beren Antimonatome aus der Äquatorebene in Richtung der jeweiligen Sulfonatgruppe gekippt sind (Mittelwert der O11-Sb-C-Winkel ( $C = C11, C21, C31$ ):  $82.3^\circ$ ), und der O1-Sb1-O11-Winkel mit  $174.4(2)^\circ$  ebenfalls stärker von der Linearität abweicht als der O1-Sb2-O1'-Winkel. Der große Sb1-O11-Abstand von  $250.9(5)$  pm (vgl. Tabelle 1), die auch in anderen, vergleichbaren Verbindungen beobachtete Verzerrung<sup>[6]</sup> und die IR-Daten (Tabelle 2) weisen auf einen relativ hohen ionischen Anteil an den Sb-OSO<sub>2</sub>-Bindungen hin.

Tabelle 1. Typische Sb-O-Abstände in Stibonylsulfonaten.

Verbindung	d(Sb-O) [pm]	Lit.
Ph <sub>3</sub> Sb(O <sub>3</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	212.8(2) und 210.6(3)	[4]
Ph <sub>4</sub> SbO <sub>3</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	250.6(4)	[6]
(Ph <sub>3</sub> SbO <sub>3</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	224.7(5) und 228.0(5)	[7a]

Tabelle 2. IR-Daten der Verbindungen 3 (in Nujol;  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>).

	$\tilde{\nu}_{as}(\text{SO}_2)$	$\tilde{\nu}_s(\text{SO}_2)$	$\tilde{\nu}(\text{SO})$	$\tilde{\nu}_{as}(\text{Sb-O-Sb})$
3a	1275	1192/1185	1020	750
3b	1290	1212	1030	750

Sb-O-Sb-Brücken können linear<sup>[8]</sup> oder gewinkelt<sup>[7]</sup> sein. In 3a beträgt der Winkel  $140.8(3)^\circ$  und entspricht damit weitgehend den in gewinkelten Distiboxanen beobachteten Werten<sup>[7]</sup>. Bemerkenswert ist die erhebliche Unsymmetrie innerhalb der Sb-O-Sb-Brücken. Der Sb2-O1-Abstand ( $203.5(5)$  pm) entspricht dem normalen Sb-O-Abstand für eine kovalente Bindung in Organoantimon(v)-Verbindungen<sup>[9]</sup>. Die erheblich kürzere Sb1-O1-Bindung ( $192.1(4)$  pm) ist mit den  $\mu$ -O-Sb-Bindungen der bisher bekannten Distiboxane<sup>[7,8]</sup> vergleichbar. Im Sb-O-Sb-O-Vierling von 1 liegen mit  $207.3(7)$  und  $192.5(7)$  pm (Mittelwerte)<sup>[2]</sup> ebenfalls stark unterschiedliche  $\mu$ -O-Sb-Bindungen vor, die jedoch wegen der unterschiedlichen Ausrichtung (apical und äquatorial in 1, apical in 3a) nur bedingt zum Vergleich herangezogen werden können. Die Bildung unsymmetrischer Sb-O-Sb-Brücken in 3a läßt sich auf die positive Partialladung der äußeren Antimonatome zurückführen. Diese bedingt eine stärkere Wechselwirkung des Metallatoms mit den freien Elektronenpaaren des Brückensauerstoffatoms und eine Verstärkung der  $\mu$ -O-Sb-Bindung.

#### Arbeitsvorschrift

3: 1.107 g (1.5 mmol) 1 [2, 4] und 0.496 g (2 mmol) 2a oder 0.586 g (2 mmol) 2b werden in 15 mL Aceton bei Raumtemperatur suspendiert. Nach kurzer Zeit bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Diese wird nach Zugabe von 10 mL 2,2-Dimethoxypropan ca. 12 h gerührt und schließlich im Vakuum auf etwa 10 mL eingeeengt. Das ausgefallene, feinkristalline, gelbe Pulver wird abfiltriert und mit etwas Ether gewaschen. Fp: 3a: 204–206°C (Zers.); 3b: 202–206°C (Zers.); Ausbeute: 30% 3a; 32% 3b.

Eingegangen am 30. März 1987 [Z 2169]

- [1] H. Landolt, *J. Prakt. Chem.* 84 (1861) 328; L. Kolditz, M. Gitter, E. Rösel, *Z. Anorg. Chem.* 316 (1962) 270; G. G. Long, G. O. Doak, L. D. Freedmann, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 209.  
 [2] R. Rütther, *Dissertation*, Universität Dortmund 1986.  
 [3] J. Bordner, G. O. Doak, T. S. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4206.  
 [4] R. Rütther, F. Huber, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 539 (1986) 110.  
 [5] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation von 3a aus Chloroform/Petrolether erhalten. Raumgruppe  $I2/a$ ,  $a = 2443.6(7)$ ,  $b = 1066.5(5)$ ,  $c = 2475.5(9)$  pm,  $\beta = 99.62(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), Mo $\alpha_K$ -Strahlung, Gra-

phitmonochromator,  $(2\theta/\omega)$ -Scans,  $2^\circ \leq \theta \leq 23.5^\circ$ , 3742 beobachtete ( $I > 3\sigma(I)$ ) unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe von 5104 gemessenen Reflexen, 412 verfeinerte Parameter, Einheitswichtung,  $R = 0.03$ ,  $S = 2.8$ , Restelektronendichte =  $0.2(1) \times 10^3$  e pm<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52490, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] R. Rütther, F. Huber, H. Preut, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) 21.  
 [7] a) H. Preut, R. Rütther, F. Huber, *Acta Crystallogr. Sect. C42* (1986) 1154; b) G. Ferguson, F. L. March, O. R. Ridley, *Acta Crystallogr. Sect. B31* (1975) 1260; G. Ferguson, D. R. Ridley, *ibid.* 29 (1973) 2221.  
 [8] Z. A. Starikova, T. M. Shchegoleva, V. K. Trunov, I. E. Pokrovskaya, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* 23 (1978) 547; H. Preut, R. Rütther, F. Huber, *Acta Crystallogr. Sect. C41* (1985) 358.  
 [9] a) A. L. Beauchamp, M. J. Bennett, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 297; b) K.-W. Shen, W. E. McEwen, S. J. La Placa, W. C. Hamilton, A. P. Wolf, *ibid.* 90 (1968) 1718.

## Kolloidale Bimetallkatalysatoren: Pt-Au\*\*

Von Paul A. Sermon\*, John M. Thomas\*, Kelei Keryou und G. Robert Millward

Wir berichten hier erstmals über Herstellung und Charakterisierung kolloidaler Bimetallsolle sowie über das katalytische Verhalten dieser Bimetallpartikel nach Aufbringen auf Graphit.

Kolloidale Sole aus nur einem Metall haben eine lange Geschichte<sup>[1]</sup>. Insbesondere Pt<sup>[2]</sup>- und Au<sup>[3]</sup>-Solen wurde großes Interesse entgegengebracht, und es ist seit langem bekannt<sup>[4]</sup>, daß sie potentiell wirkungsvolle Katalysatoren sind. Es wird daher laufend nach neuen Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden für derartige Sole gesucht<sup>[5]</sup>. Vermutlich aufgrund der größeren katalytischen Selektivität und geringeren Vergiftungsanfälligkeit von Metall-Legierungen nimmt jedoch auch das Interesse an diesen Systemen zu<sup>[6]</sup>. Aus diesem Grund haben wir Methoden zur Herstellung von Bimetallpartikeln über Sole entwickelt, da diese Technik gegenüber den traditionellen Methoden Co-impregnierung, Coadsorption und Mitfällung Vorteile bieten könnte.

Wir wählten Pt<sub>100-x</sub>Au<sub>x</sub> ( $0 < x < 100$ ), da die katalytische Wirkung der entsprechenden Monometallsolle wohl bekannt ist<sup>[2,3]</sup> und da mit steigendem  $x$  in normalen Pt/Au-Legierungen die Aktivität bei der Kohlenwasserstoff-Isomerisierung und -Hydrogenolyse ab-, die bei der Dehydrierung dagegen zunimmt<sup>[7]</sup>. Die Bimetallsolle wurden – ähnlich wie die Monometallsolle<sup>[2,3,8]</sup> – durch Reduktion hergestellt: Eine wäßrige Lösung von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und HAuCl<sub>4</sub> (jeweils 30 mg L<sup>-1</sup>) wurde mit einer einprozentigen Trinitriumcitrat-Lösung bei 373 K reduziert. Laut Elektronenmikroskopie sind die Partikel im Mittel größer als man aufgrund der Unterschiede in den kristallographischen Gitterenergien und Oberflächenenergien von Pt und Au vorher-

[\*] Dr. P. A. Sermon, K. Keryou  
 Department of Chemistry, Brunel University  
 Uxbridge, Middlesex UB8 3PH (Großbritannien)

Prof. Dr. J. M. Thomas  
 Davy Faraday Research Laboratories  
 The Royal Institution of Great Britain  
 21 Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)

Dr. G. R. Millward  
 Department of Physical Chemistry, University of Cambridge  
 Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EP (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Universität von Gezira (Sudan) und dem British Council (K. K.), dem Science and Engineering Research Council sowie der BP (Stipendium für G. R. M.) gefördert. Wir danken Dr. S. D. Berger für seine Hilfe.

gesagt hat. Die innere Struktur und die Oberflächenstruktur dieser Sole wurde mit hochauflösender Elektronenmikroskopie<sup>[9]</sup> untersucht. Das verwendete JEOL-200CX-Elektronenmikroskop ist mit einem verbesserten Polschuh und einer modifizierten Probenhalterung ausgerüstet, so daß zwei Punkte bis zu einem Abstand von 0.196 nm aufgelöst werden. Die Legierungszusammensetzungen wurden

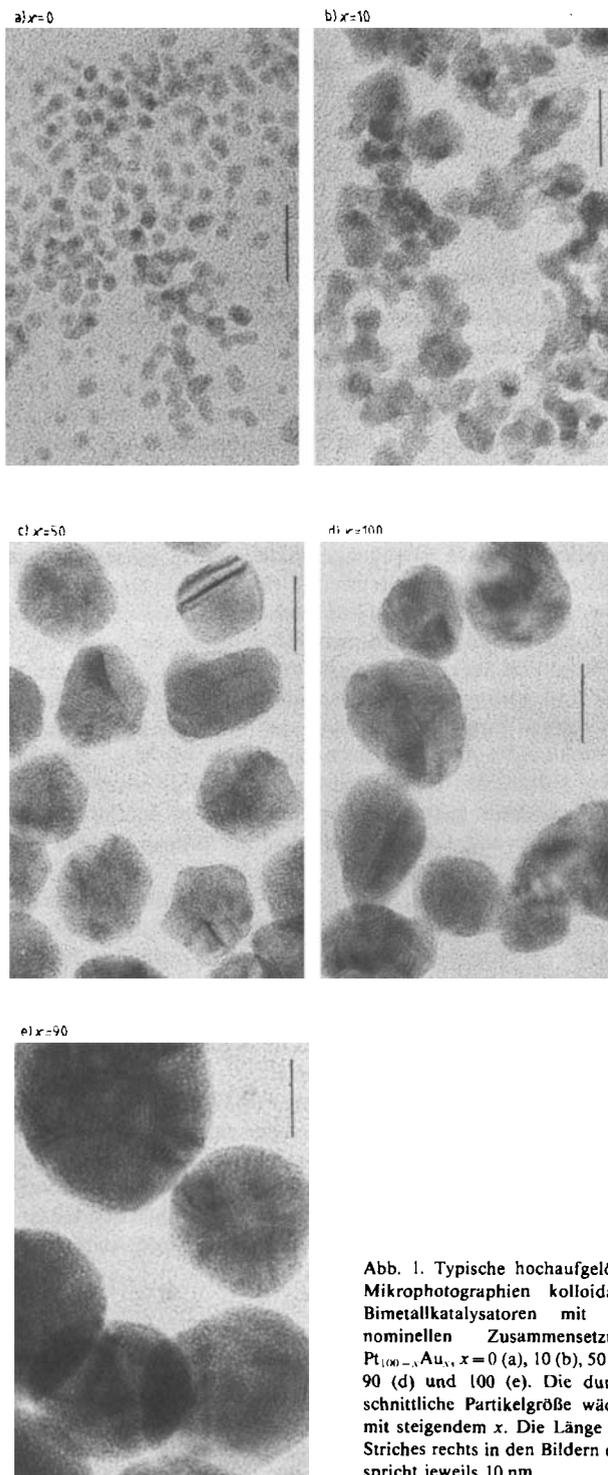


Abb. 1. Typische hochaufgelöste Mikrophotographien kolloidaler Bimetallkatalysatoren mit der nominellen Zusammensetzung  $Pt_{100-x}Au_x$ ,  $x=0$  (a), 10 (b), 50 (c), 90 (d) und 100 (e). Die durchschnittliche Partikelgröße wächst mit steigendem  $x$ . Die Länge des Striches rechts in den Bildern entspricht jeweils 10 nm.

nach zwei Methoden bestimmt: global über die Atomabsorptions(AA)-Analyse der Sole und lokal (Punkt mit einem Durchmesser von 2 nm) aus den Intensitäten der  $L_{\alpha}$ -

Röntgenemissionspeaks mit einem Raster-Transmissionselektronenmikroskop (STEM). Die katalytische Aktivität der kolloidalen Partikel bei der Hydrogenolyse, Isomerisierung und Dehydrierung wurde nach Adsorption auf Graphit (Fluka, 99.9% Reinheit) bei 633 K an  $n$ -Butan getestet und mit der einer Standard-Pt/SiO<sub>2</sub>-Probe (EuroPt<sup>[10]</sup>) verglichen. Die Teilchen wurden wie kürzlich für Pt-Sole beschrieben auf Graphit adsorbiert<sup>[11]</sup>.

Erwähnenswert sind folgende Beobachtungen: 1. Die individuellen kolloidalen Partikel sind weitgehend kristallin (siehe Abb. 1a, b) mit wohldefinierten (111)- und (200)-Ebenen bei allen  $x$ -Werten. 2. Die Verteilung der Solpartikelgrößen ist bei jedem  $x$ -Wert schmal ( $2.3 \pm 0.9$  nm,  $4.8 \pm 1.8$  nm,  $12.3 \pm 1.4$  nm,  $14.3 \pm 4.0$  nm und  $24.7 \pm 6.4$  nm für  $x=0, 10, 50, 90$  bzw. 100); die Durchschnittsgröße der Partikel wächst mit steigendem Au-Gehalt (Abb. 1). Die nach der Keimbildungstheorie<sup>[12]</sup> für den Gleichgewichtszustand berechneten Durchschnittsradien sind sehr viel kleiner als die bei allen  $x$ -Werten gemessenen. 3. Eine deutliche Trennung der beiden Metalle ist nicht zu beobachten. Beispielsweise ergab die STEM-Analyse von neun Partikeln mit einem Durchmesser von  $12.0 \pm 0.1$  nm in Solen der nominellen Zusammensetzung  $Pt_{50}Au_{50}$  ( $x=50$ ) eine Durchschnittszusammensetzung, die einem  $x$ -Wert von  $47 \pm 3$  entspricht. Die Partikel in Pt-reichen Solen waren etwas weniger homogen als die in Au-reichen Solen. Die AA-Analysen lieferten Pt : Au-Verhältnisse sehr nah an den erwarteten Werten (für Sole mit  $x=10, 25$  und 50 wurden die Pt : Au-Verhältnisse von 9.0, 2.7 bzw. 1.0 gefunden).

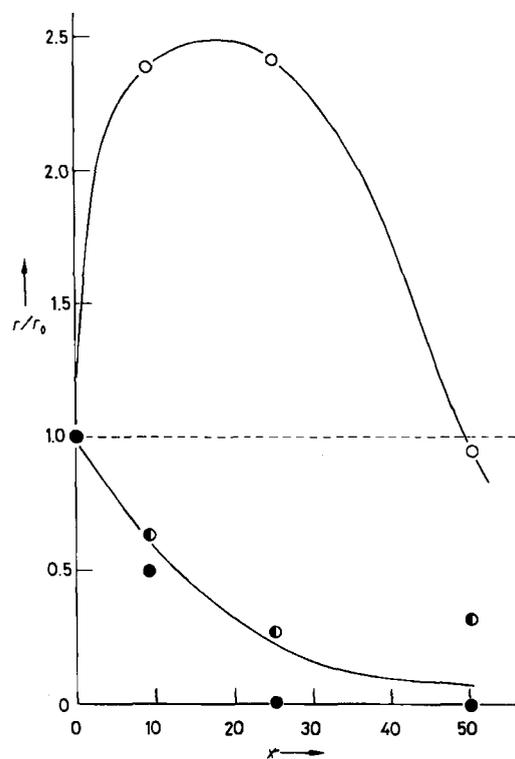


Abb. 2. Geschwindigkeit ( $r$ ) der Dehydrierung (○), Isomerisierung (◐) und Hydrogenolyse (●) von  $n$ -Butan mit Graphit-gebundenen, aus Solen erhaltenen  $Pt_{100-x}Au_x$ -Partikeln im Vergleich zu Pt-Partikeln ( $x=0, r_0$ ).

Abbildung 2 zeigt, daß mit steigendem Au-Gehalt die Aktivität der trägergebundenen Sole bei der Hydrogenolyse und Isomerisierung von  $n$ -Butan kontinuierlich sinkt und bei der Dehydrierung ein Maximum durchläuft. Im großen und ganzen stimmen diese Befunde mit denen für Pt-Au<sup>[7]</sup>- und Ni-Cu<sup>[13]</sup>-Legierungen aus nicht-kolloidalen

