

Benrelationen der chemischen Verschiebungen der betreffenden P-Atome. So ist bei **3a** die Tieffeldlage von  $\delta(^{31}\text{P}_A)$  gegenüber  $\delta(^{31}\text{P}_B)$  ein Indiz, daß die Substituenten an  $\text{P}_A$ ,  $\text{P}_A'$  und  $\text{P}_A''$  *cis*-ständig zur exocyclischen Phosphor-Antimon-Bindung angeordnet sind. Bei **3b** führt der analoge Sachverhalt zur entsprechenden *cis*-Stellung der *tert*-Butylgruppen an  $\text{P}_A$ ,  $\text{P}_B$  und  $\text{P}_C$ . Nach allen NMR-spektroskopischen Befunden<sup>[5]</sup> hat **3a**  $\text{C}_3$ -Symmetrie, während **3b** kein Symmetrieelement aufweist. Beide Isomere liegen als Enantiomerenpaare vor.

Tabelle 2.  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte [a] und Zuordnung zu den P-Atomen von **3a** und **3b** [in THF,  $-80^\circ\text{C}$  (**3a**) und  $[\text{D}_6]$  THF,  $-50^\circ\text{C}$  (**3b**)].



| $\delta$ -Wert | Zuordnung                               | $\delta$ -Wert | Zuordnung    |
|----------------|---|----------------|--------------|
| -79.8          | $\text{P}_A, \text{P}_A', \text{P}_A''$ | -75.6          | $\text{P}_A$ |
| -106.4         | $\text{P}_B, \text{P}_B', \text{P}_B''$ | -83.3          | $\text{P}_B$ |
| -188.2         | $\text{P}_C, \text{P}_C', \text{P}_C''$ | -88.3          | $\text{P}_C$ |
|                |   | -101.5         | $\text{P}_D$ |
|                |   | -106.4         | $\text{P}_E$ |
|                |   | -108.2         | $\text{P}_F$ |
|                |   | -171.7         | $\text{P}_G$ |
|                |   | -182.3         | $\text{P}_H$ |
|                |   | -184.0         | $\text{P}_I$ |

[a] Aus den Signalgruppen-Schwerpunkten bei **3a** im 1D-NMR-Spektrum und bei **3b** im 2D-NMR-Spektrum ermittelt.

Die Konformationen von **3a,b** gehen aus großen P,P-Fernkopplungen hervor, die darauf hinweisen, daß die freien Elektronenpaare an den betreffenden P-Atomen einander zugewandt sind<sup>[8]</sup>. So ist bei **3a** der wenig strukturierte Habitus der Hochfeldgruppe bei  $\delta = -188$  auf große  $^2J$ -Kopplungen zwischen den Kernen  $\text{P}_C$ ,  $\text{P}_C'$  und  $\text{P}_C''$  zurückzuführen. Bei **3b** sind signifikante  $^2J$ -Kopplungen zwischen  $\text{P}_G$  und  $\text{P}_H$  sowie  $\text{P}_H$  und  $\text{P}_I$  durch entsprechende Kreuzsignale im 2D-NMR-Spektrum belegt. Die bei Variation der Filterfunktionen zusätzlich beobachtbare  $^3J(\text{P}_G\text{P}_D)$ -Kopplungskonstante bestätigt, in Einklang mit Modellbetrachtungen, daß der Dreiring  $\text{P}_B\text{P}_F\text{P}_G$  als Folge sterischer Wechselwirkungen der *tert*Bu-Gruppen an  $\text{P}_B$  und  $\text{P}_C$  um die exocyclische Bindung verdreht ist.

Die erste Tris(cyclotriphosphanyl)-Verbindung **3** verdankt ihre Existenz dem relativ großen Kovalenzradius von Antimon ( $1.41 \text{ \AA}$ <sup>[9]</sup>). Aufgrund ihrer „offenen“ Gerüststruktur weist sie eine hohe Reaktivität auf, die sich in der bevorzugten Eliminierung des Zentralatoms dokumentiert.

Eingegangen am 20. November 1987 [Z. 2507]

- [1] M. Baudler, B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 528 (1985) 7.  
 [2] M. Baudler, B. Makowka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 987.  
 [3] M. Baudler, L. de Riese-Meyer, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 399.  
 [4] M. Baudler, L. de Riese-Meyer, C. Wiaterek, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.  
 [5] *Arbeitsvorschrift: 3a*: Unter Luft- und Lichtausschluß werden zu einer Lösung von 5.76 g (15.53 mmol) **1** in 30 mL THF bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren innerhalb von 10 min 1.12 g (4.91 mmol)  $\text{SbCl}_3$  in 9 mL THF getropft. Die Reaktionslösung wird sofort rot; nach 2.5 min beginnt ein gelboranger Feststoff auszufallen. Man rührt noch 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , trennt die Lösung durch Abhebern in der Kälte ab und nimmt den Niederschlag bei  $-30^\circ\text{C}$  in 30 mL kaltem THF auf. Der nach 2 d Aufbewahren bei  $-78^\circ\text{C}$  ausge-

fallene Feststoff wird nochmal in gleicher Weise aus 13 mL *n*-Pentan umkristallisiert; Ausbeute 0.98 g (27%, bezogen auf  $\text{SbCl}_3$ ) gelbes, isomerenreines **3a**.  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Toluol,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.23$  ( $\text{P}_A/\text{Bu}$ ), 1.11 ( $\text{P}_B/\text{Bu}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Toluol,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 32.4$  ( $\text{P}_A\text{C}$ ), 31.9 ( $\text{P}_A\text{C}'$ ), 29.9 ( $\text{P}_B\text{C}'$ ), 29.4 ( $\text{P}_B\text{C}$ ).

- [6] Übersicht: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350.  
 [7] Übersichten: a) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755; b) *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; c) *Z. Chem.* 24 (1984) 352.  
 [8] a) M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 847; b) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 955; c) M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *ibid.* B 38 (1983) 577.  
 [9] Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91-100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985, S. 133.

## Atomar aufgelöste Echtzeit-Abbildung polymorpher Änderungen bei Ruthenium-Clustern\*\*

Von Jan-Olle Malm, Jan-Olov Bovin\*, Amanda Petford-Long, David J. Smith, Günter Schmid und N. Klein

Die Kenntnis der Mikrostruktur einschließlich der freien Oberflächen und Defekte kleiner Partikel sowie die Kenntnis der zeitlichen Veränderungen aller dieser Eigenschaften sind von großer Bedeutung für das Verständnis der Mechanismen der heterogenen Katalyse und von Oberflächenreaktionen, z. B. der der Korrosion. Die Wirksamkeit und die Selektivität von Katalysatoren, die aus kleinen Metallkristallen bestehen, hängen von den Kristallflächen ab, die bei der Reaktion eine Rolle spielen. Es ist z. B. gezeigt worden, daß bei der Ammoniaksynthese<sup>[1]</sup> die (111)-Fläche von Eisen ungefähr vierhundertmal aktiver ist als die (110)-Fläche. Wie häufig eine Kristallfläche auftritt und wie groß sie ist, hängt direkt von Struktur, Habitus und Größe des Kristalls sowie von allen strukturellen Umordnungen ab, die sich im Verlauf der Reaktionszeit ergeben. D. h., daß bei katalytischen Reaktionen nicht nur die Dynamik jedes einzelnen Oberflächenatoms des Metalls von Bedeutung ist, sondern auch die der gesamten Struktur. Danach ist es wünschenswert, das Verhalten von Metallen bei solchen Temperaturen zu untersuchen, die bei katalytischen Reaktionen vorkommen können.

Es ist kürzlich gezeigt worden<sup>[2,3]</sup>, daß die atomare Struktur kleiner Metallpartikel ( $\approx 1-10 \text{ nm}$ ) mit modernen Hochauflösungs-Elektronenmikroskopen (HREM) direkt abgebildet werden kann. Dynamische in-situ-HREM-Beobachtungen mit TV-Bildgeschwindigkeit, für die lichtempfindliche Kameras mit SIT-Röhren benutzt wurden, machten strukturelle Umordnungen<sup>[4]</sup>, Vorgänge des Kristallwachstums<sup>[5]</sup> und Oberflächenstrukturen erkennbar<sup>[6]</sup>,

[\*] Dr. J.-O. Bovin, M.Sc. J.-O. Malm  
 National Center for High Resolution Electron Microscopy  
 Inorganic Chemistry 2, Chemical Center  
 P.O. Box 124, S-22100 Lund (Schweden)  
 Dr. A. K. Petford-Long [ \* ], Prof. D. J. Smith  
 Center for Solid State Science, Arizona State University  
 Tempe, AZ 85287 (USA)  
 Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. N. Klein  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
 Postfach 103764, D-4300 Essen 1

[ \* ] Derzeitige Adresse:  
 Department of Metallurgy and Science of Materials  
 Parks Road, Oxford OX1 3PH (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Swedish National Science Research Council (K-KU3914-120), dem National Swedish Board for Technical Development (81-5366), der Swedish National Energy Administration (276.332-1) und dem American Office for Naval Research gefördert; es wurden Einrichtungen und Geräte in der National Facility for High Resolution Electron Microscopy an der Arizona State University benutzt, die durch die U.S. National Science Foundation (DMR-8306501) gefördert werden.

wie sie bei kleinen Kristallen von Gold<sup>[7]</sup> sowie Platin, Rhodium, Ruthenium und Zink<sup>[5]</sup> vorkommen. Wir zeigen hier, daß Videoaufzeichnungen, die an einem HREM bei atomarer Auflösung gemacht wurden, wichtige Informationen über die Morphologie und die atomare Struktur von kleinen Ruthenium-Partikeln geben können. Neuartige Präparationsmethoden<sup>[8]</sup> ermöglichen es, Ruthenium-Metallcluster  $[\text{Ru}_{55}(\text{PrBu}_3)_{12}\text{Cl}_2]$  konstanter Größe zu erhalten, die hinlänglich stabil sind, um in ein Elektronenmikroskop gebracht werden zu können.

Die Rutheniumcluster-Verbindung, die leicht an Luft oxidiert wird, wird in Methanol aufgeschlämmt und unter  $\text{N}_2$  auf eine Kohle-Lochfolie gebracht. Die noch vom Methanol feuchte Probe wird dann in das Mikroskop eingeschleust, und das Hochvakuum ( $\approx 5 \cdot 10^{-7}$  Torr) im Innern des Mikroskops führt zur Verdampfung des Lösungsmittels. Die organischen Liganden und die Chloratome, die den 55atomigen Clusterkern umhüllen, werden entfernt, wenn man das zu untersuchende Gebiet mit Elektronen bestrahlt (ein typischer Stromdichtewert ist  $20\text{--}40\text{ A cm}^{-2}$ ); dabei bleiben die bloßgelegten Metallpartikel auf dem Substrat von amorphem Kohlenstoff zurück. Die elektronenmikroskopische Untersuchung wurde mit einem JEM-4000 EX durchgeführt, das bei 400-kV-Beschleunigungsspannung betrieben wurde und mit dem man eine strukturelle Auflösung erreichen konnte, die besser als 0,17 nm ist. Üblicherweise wurde eine elektronenoptische Vergrößerung von 100000fach angewendet. Ein Glasfasergekoppeltes TV-System, das mit einem Yttrium-Aluminium-Granat (YAG)-Detektor und mit Verstärker ausgerüstet war, wurde für Videoaufzeichnungen benutzt. Die aufgezeichneten Bilder wurden mit einem digitalen Videoprocessor Quantex DS-30 weiterverarbeitet, um das Rauschen zu reduzieren, wobei eine Auflösung von  $512 \times 512 \times 256$  angewendet wurde. Mit dem Prozessor war es möglich, jederzeit einzelne Bilder (1/30 s Aufnahmezeit) anzuhalten, um Fotoaufnahmen der Bilder zu machen, die gerade auf dem TV-Monitor sichtbar waren.

Röntgenbeugungsuntersuchungen<sup>[9]</sup> an Ruthenium von Raumtemperatur bis  $1300^\circ\text{C}$  legen nahe, daß dessen Kristallstruktur über den gesamten Temperaturbereich aus einer hexagonal dichtesten Packung (hcp) besteht, deren Elementarzelle bei  $500^\circ\text{C}$  durch  $a=0,2713\text{ nm}$  und  $c=0,4303\text{ nm}$  beschrieben werden kann. Das Vorkommen von nur einer Phase in diesem Temperaturbereich stimmt nicht mit früheren Messungen der spezifischen Wärme<sup>[10]</sup> zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $1600^\circ\text{C}$  überein, die bis  $1200^\circ\text{C}$  zwei Phasen und zwei weitere bei höheren Temperaturen ergaben. Die Strukturen dieser Phasen wurden nicht bestimmt. Die genaue strukturelle Anordnung der 55 Rutheniumatome im Innern der hier untersuchten Cluster ist nicht bekannt, obwohl wir einen sehr kleinen Kristall beobachtet haben, der ungefähr 50–60 Atome enthält (Abb. 1) und der strukturelle Merkmale zeigt, die denen einer hexagonal dichtesten Packung gleichen, wenn man diese mit einem computersimulierten Bild längs einer ihrer  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen (siehe Abb. 5a) vergleicht. (Das Hauptproblem beim Aufzeichnen realer Kristallstrukturbilder ist bei kleineren Kristallen<sup>[7]</sup> das Auftreten von Umordnungen, die schneller als die Bildaufnahmezeit (1/30 s pro Bild) ablaufen.)

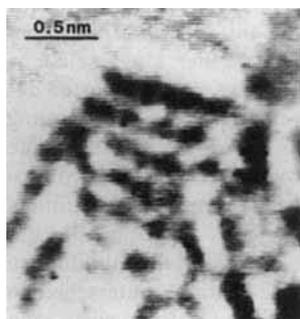


Abb. 1. Rutheniumkristall, mit ungefähr 50–60 Atomen, der vom Clustermolekül  $[\text{Ru}_{55}(\text{PrBu}_3)_{12}\text{Cl}_2]$  herrührt und als Metallkern solcher Moleküle aufgefaßt werden kann. Ein Vergleich mit Bildsimulation bestätigt, daß der Kristall annähernd hcp-Merkmale (vgl. Abb. 5a) aufweist.

Die Orientierung und Verteilung der Ru-Kristalle auf dem Substrat waren zufällig. Diejenigen, die an den Rändern der Löcher der Kohlefolie lagen, wurden für eine Beobachtung ausgewählt, um zu vermeiden, daß ihre Abbildung durch den Kontrast des darunterliegenden amorphen Kohlenstoffträgerfilms verschlechtert wurde. Ähnlich wie die kürzlich untersuchten Cluster von Gold, Platin und Rhodium<sup>[7]</sup> beginnen die (aus 55 Atomen bestehenden) Rutheniumcluster bei Temperaturerhöhung, die durch die Bestrahlung des Substrats mit Elektronen hervorgerufen wird, zu wachsen. Dieses Wachstum führt zu Kristallen, die üblicherweise eine Größe von 2–5 nm haben. Kristalle dieser Größe ändern ihre Struktur langsam, wobei die Änderungsgeschwindigkeit auch von der Größe der Berührungsfläche mit dem Substrat abhängt. Je besser der Kontakt ist, desto langsamer werden normalerweise die Umordnungsvorgänge.

Videoaufzeichnungen dieser Ru-Kristalle machen deutlich, daß deren Struktur nicht nur auf die von größeren Proben bekannte hcp-Abfolge beschränkt ist. Eine kubisch dichteste Packung (ccp) wurde ebenfalls oft beobachtet, und gelegentlich wurde ein Kristall gefunden, der halb ccp- und halb hcp-Anordnung aufwies (Abb. 2). Es ist seit langem bekannt<sup>[11, 12]</sup>, daß eine hcp-Struktur als ccp-Anordnung beschrieben werden könnte, die regelmäßig längs einer  $\langle 111 \rangle$ -Richtung verzwilligt ist. Die Kristallstrukturabbildung in Abbildung 2 zeigt, daß der untere rechte Teil des Kristalls fünf Ebenen in ccp-Anordnung hat, die hier entlang der  $\langle 110 \rangle_{\text{ccp}}$ -Achse zu betrachten sind und daß die obere Hälfte des Kristalls aus regelmäßig längs  $\langle 111 \rangle_{\text{ccp}}$ -verzwilligten Ebenen (insgesamt zehn) besteht. Diese ergeben dadurch das Bild einer üblichen hcp-Anordnung, die hier mit Blickrichtung längs einer  $\langle 100 \rangle_{\text{hcp}}$  zu sehen ist.

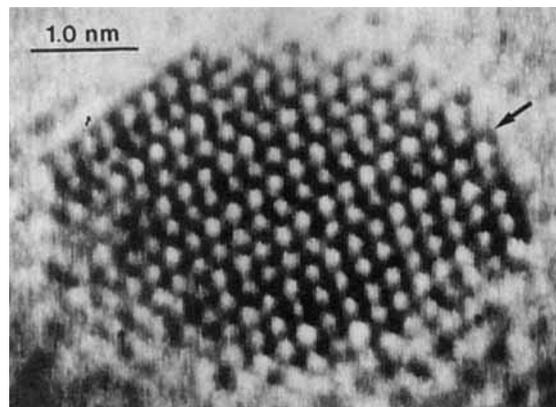


Abb. 2. Strukturabbildung, die die Koexistenz der hexagonal dichtesten Packung und der kubisch dichtesten Packung in ein und demselben Rutheniumkristall beweist. Im Bild oben links ist die typische hcp-Anordnung mit Blickrichtung längs  $\langle 100 \rangle_{\text{hcp}}$  zu sehen. Die fünf  $\langle 111 \rangle$ -Ebenen unten rechts sind eindeutig wie bei einer ccp-Packung angeordnet. Die  $\langle 111 \rangle$ -Ebene, die die hexagonale von der kubischen Struktur trennt, ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Die berechnete Energiedifferenz zwischen einer ccp- und einer hcp-Struktur soll bei Ru größer sein als bei jedem anderen 4d-Element<sup>[13]</sup>. Experimentelle Enthalpieunterschiede, die aus Phasendiagrammen abgeleitet wurden, ergeben Werte, die ungefähr um den Faktor 10 kleiner sind<sup>[14]</sup>. Da darüber hinaus ein und derselbe Ru-Kristall sowohl Bereiche mit ccp- als auch mit hcp-Anordnung enthalten kann, liegt der Schluß nahe, daß die Energiebeiträge für die ccp- und die hcp-Abfolge sehr ähnlich sind. Wenn

man annimmt, daß das Atomvolumen für die beiden Arten der atomaren Packung des Rutheniums dasselbe ist wie für Cobalt<sup>[15]</sup>, dann kann die kubische Gitterkonstante zu  $a = 0.379$  nm berechnet werden. Die längs  $(110)_{\text{ccp}}$  projizierten interatomaren Abstände würden für Ru 0.232 nm betragen. Sie wären damit fast genauso groß wie die entsprechenden Abstände (0.235 nm) in Abbildungen (vgl. Abb. 2) von hcp-Kristallen. Abbildung 2 ist die erste experimentelle Abbildung mit einem Mikroskop, die dokumentiert, daß ccp- und hcp-Anordnungen im selben Kristall nebeneinander vorkommen, wobei die Atomabstände in beiden Fällen annähernd 0.27 nm betragen.

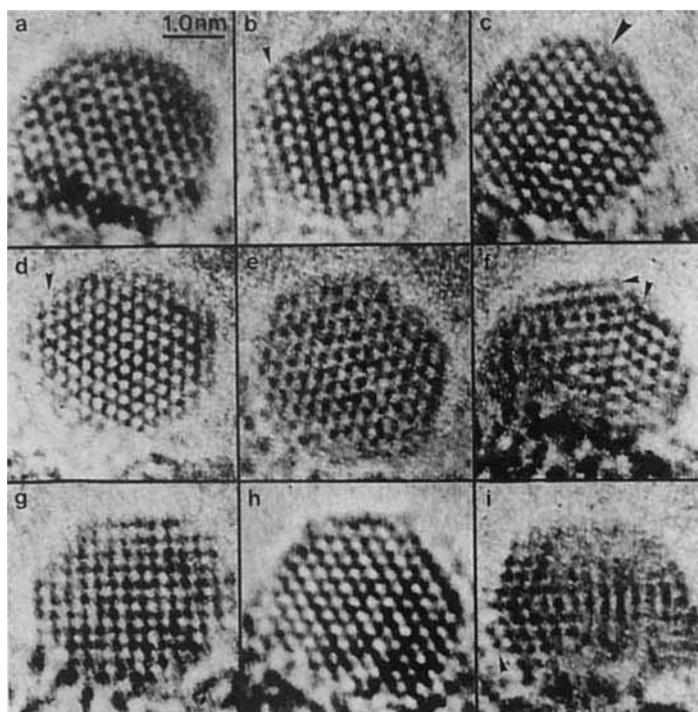


Abb. 3. Bilder eines 3 nm großen Rutheniumkristalls, die während eines Zeitraumes von 30 min aufgenommen wurden. Sie zeigen Umordnungen der Kristallstruktur und vier Grundstrukturtypen. a) Die hcp-Anordnung längs der  $(100)$ -Richtungen gesehen. b) Fehlgeordnete hcp-Anordnung, die von der unregelmäßig verzwilligten ccp-Abfolge abgeleitet werden kann. Vgl. Text im Hinblick auf Details der Stapelfolge der  $(111)$ -Ebenen. c) Halb hcp- und halb ccp-Struktur; die  $(111)$ -Ebene, die die zwei Strukturtypen trennt, ist mit einem Pfeil markiert. d) Hauptsächlich ccp, ausgenommen die drei, vier Ebenen (an der linken Seite), die hcp-Abfolge haben. e) Die gesamte Struktur hat ccp-Abfolge. f) Defekte und Verzwilligung (mit Pfeilen gekennzeichnet) sind üblich in der ccp-Anordnung. g) Die bcc-Struktur längs einer  $(100)$ -Richtung gesehen. h) Die bcc-Struktur längs einer  $(111)$ -Richtung gesehen. i) Die vielfach verzwilligte, ikosaedrische Abfolge. Die beiden äußeren atomaren Säulen (mit Pfeilen markiert) befinden sich, verglichen mit der Gesamtstruktur, nicht an den Stellen, an denen sie zu erwarten sind.

Die Umordnungen bei kleinen Rutheniumkristallen haben nicht nur hcp- und ccp-Anordnungen zur Folge. Die Videoaufzeichnungen zeigen, daß kubisch raumzentrierte (bcc) und ikosaedrische Packungen für kurze Zeit – von  $1/30$  s (unterer Grenzwert für die Aufnahmezeit eines TV-Bildes) bis zu mehreren Sekunden – existieren. Der in Abbildung 3 gezeigte Kristall wurde ununterbrochen mehr als 30 min beobachtet. Während dieser Zeit änderte er ständig seine Struktur, ohne zu wachsen. Unregelmäßige Verzwilligung der ccp-Struktur verursacht die Bildung einer ungeordneten hcp-Struktur, wie früher für hcp-Cobalt<sup>[16]</sup> berichtet wurde; solche fehlerhafte Verzwilligung tritt auch bei Ruthenium auf (siehe Abb. 3b). Die Stapelfolge ato-

mar dichtest gepackter  $(111)$ -Ebenen kann hier von links nach rechts gehend schematisch als

B C A C A B A B A B A

dargestellt werden, wenn, beginnend mit der durch einen Pfeil gekennzeichneten Ebene, die weißen Punkte als Säulen anordnungen von Atomen betrachtet werden. Derselbe Kristall durchlief auch eine Struktur, die halb ccp- und halb hcp-Anordnung aufwies (Abb. 3c). Zustände, die nur einen unbedeutenden hcp-Bereich haben, wurden ebenfalls registriert (siehe z. B. Abb. 3d). Die Stapelfolge der atomar dichtest gepackten  $(111)$ -Ebenen ist hier von links nach rechts (Bedingungen wie oben)

A C B A B C A B C A B C  
hcp ccp

Die kuboktaedrische Kristallform in der ccp-Anordnung wurde ebenso oft beobachtet wie die hcp-Anordnung, und ein Beispiel für erstere ist in Abbildung 3e gezeigt. Verzwilligung und Antiphasengrenzen kommen sehr häufig vor, wie schon früher für Gold berichtet wurde<sup>[4]</sup>. Ein typischer Defekt in der ccp-Anordnung – zwei Defektebenen – ist in Abbildung 3f gezeigt.

Der dritte Strukturgrundtyp der Metalle, die kubisch raumzentrierte Anordnung (bcc), konnte mehrmals und längs verschiedener kristallographischer Achsen aufgenommen werden (Abb. 3g, h). Berechnungen der Energie der verschiedenen Strukturen<sup>[13]</sup> zeigen ebenso wie die gemessenen Enthalpiewerte<sup>[14]</sup>, daß für Ruthenium das Auftreten der bcc-Packung nicht sehr wahrscheinlich sein sollte. Berechnungen für das entsprechende 3d-Element Eisen sagen jedoch auch nicht die bcc-Struktur voraus, deren Auftreten experimentell aber sicher nachgewiesen ist. Die sehr frühen Messungen der spezifischen Wärmen von Ru und Fe<sup>[10]</sup> ergaben für beide Elemente sehr ähnliche Kurven. Auch Molybdän soll ebenso wie Eisen sowohl die ccp- als auch die bcc-Abfolge annehmen<sup>[17]</sup>. Der Atomradius von Eisen beträgt 0.130 nm für die ccp- und 0.126 nm für die bcc-Packung; der Unterschied beträgt ungefähr 3%. Der entsprechende Unterschied beim Molybdän beträgt 8% ( $r_{\text{ccp}} = 0.147$  nm und  $r_{\text{bcc}} = 0.136$  nm). Wenn man beim Ruthenium diesen Unterschied mit ungefähr 5% ansetzt, dann kann für die bcc-Packung mit der Gitterkonstanten  $a = 0.300$  nm ein Atomradius von 0.130 nm errechnet werden. In der Projektion sollten dann Abstände zwischen Atomsäulen in kleinen bcc-Ru-Kristallen 0.212 nm betragen (bei einer quadratischen Anordnung), wenn man längs der  $(110)$ -Richtung blickt. Dies ist in Übereinstimmung mit den gemessenen Abständen, wie sie sich aus Abbildung 3g ergeben. Wenn derselbe Kristall längs einer  $(111)$ -Richtung betrachtet wird, sollte man eine hexagonale Anordnung von Atomsäulen beobachten (Abb. 3h), bei der die schwarzen Punkte 0.245 nm voneinander entfernt sind. Zu bedenken ist, daß bei einem hcp-Kristall, der längs seiner  $c$ -Achse betrachtet wird, auch ein hexagonales Muster des Kontrastes auftreten würde, aber die kürzeste Entfernung zwischen den Atomreihen wäre 0.117 nm. Dieser kleine Abstand kann jedoch mit dem von uns benutzten Mikroskop nicht mehr aufgelöst werden. Computersimulationen zeigen, daß die Identitätsperiode von 0.271 nm, die der Abmessung der Elementarzelle entspricht, in Abbildungen zu sehen und leicht vom Wert 0.245 nm zu unterscheiden sein sollte, der bei bcc-Ru als Abstand auftritt, wenn man längs  $(111)$  projiziert.

Wenn die Konfigurationsenergie berücksichtigt wird<sup>[18]</sup>, kann eine ikosaedrische Anordnung der Atome für sehr kleine Metallcluster ( $N \leq 14$ ) günstig sein. Sobald eine

dritte Schicht von Atomen hinzukommt, können die passende Koordinationszahl und die richtigen Bindungslängen nicht mehr erhalten werden. Auf diese Weise entstehen beim Wachsen eines Kristalls Defekte an Oberflächen und im Innern. Für größere Silberkristalle ( $\approx 10$  nm) sind kürzlich durch HREM Defekte dieses Typs beobachtet worden<sup>[19]</sup>. Kleine Goldkristalle ( $\approx 3.5$  nm) können manchmal während der Umordnungsprozesse eine ikosaedrische Struktur annehmen<sup>[5, 6]</sup>; Abbildung 3i zeigt, daß diese strukturelle Anordnung auch bei Ru vorkommt. Diese Form ist jedoch nicht sehr häufig anzutreffen; während der gesamten Aufzeichnungszeit wurden nur ein paar dieser Fälle beobachtet. (Man beachte, daß die zwei äußeren atomaren Säulen einer Kristallfläche (Pfeil) sich nicht in der zu erwartenden Position relativ zur Struktur des Gesamtkristalls befinden).

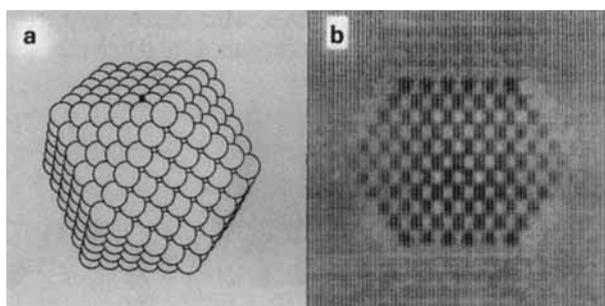


Abb. 4. a) Modell eines idealen Kuboktaeders, bestehend aus 561 Atomen und von ungefähr derselben Größe wie der Kristall, der in Abb. 3a gezeigt wird. b) Zugehörige simulierte Abbildung, Blickrichtung längs (110). Zur Rechnung wurden die elektronenoptischen Parameter des JEM-4000 EX benutzt

Bildsimulationen, die die Abbildungsbedingungen des Mikroskops bei der Rechnung berücksichtigen, wurden herangezogen, um das Aussehen der verschiedenen strukturellen Formen zu bestätigen, die die Ru-Cluster annehmen. Das Modell eines ccp-Kuboktaeders, das 561 Atome umfaßt und hier längs einer (110)-Richtung zu betrachten ist, zeigt Abbildung 4a; daneben ist in Abbildung 4b das entsprechende simulierte Bild zu sehen. Diese Computersimulation ist mit dem experimentell erhaltenen Bild (Abb. 3e) vergleichbar. Der hcp-Ordnungszustand desselben Kristalls (Abb. 3a) kann mit der Bildsimulation (Abb. 5a) verglichen werden. In diesem Fall wurde die Simulation für einen viel kleineren Kristall (54 Atome) von gleicher Gestalt durchgeführt, um die Rechenzeit kurz zu

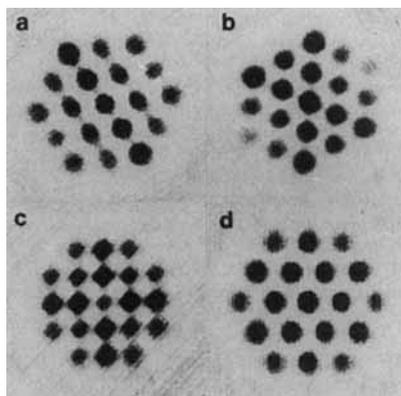


Abb. 5. Computersimulationen verschiedener Strukturtypen zum Vergleich mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen. a) hcp-Anordnung aus 54 Atomen aufgebaut; Blickrichtung längs (100). b) ccp-Anordnung aus 55 Atomen aufgebaut; Blickrichtung längs (110) (idealer Kuboktaeder). c) bcc-Anordnung, aufgebaut aus 59 Atomen; Blickrichtung längs (100). d) hcc-Anordnung, aufgebaut aus 59 Atomen; Blickrichtung längs (111).

halten. Abbildung 5b zeigt ein errechnetes Bild für einen idealen Kuboktaeder, der aus 55 Atomen aufgebaut ist und längs (110) betrachtet wird. Zum Abschluß werden mit den Abbildungen 5c und 5d die simulierten Abbildungen der bcc-Struktur mit Blickrichtung längs einer (100)- bzw. längs einer (111)-Achse gezeigt. Sie sollten mit den experimentell gewonnenen Bildern der Abbildungen 3g bzw. 3h verglichen werden.

Diese Beobachtungen an dem wichtigen Katalysator Ruthenium demonstrieren, daß sich dessen Kristallstruktur und daher auch dessen Oberflächenstruktur sehr rasch unter dem Einfluß des Elektronenstrahls ändern. Frühere Untersuchungen an kleinen Goldkristallen<sup>[4]</sup> deuteten darauf hin, daß die lokale Temperatur in der Umgebung des bestrahlten Bereichs wahrscheinlich oberhalb 500 °C lag. Solch ein Zustand eines Metallclusters, bei dem sich die Struktur ständig ändert, könnte sehr wohl als quasi-flüssiger Zustand charakterisiert werden, der bisher wegen der Schwierigkeiten, ihn zu beobachten und zu dokumentieren, nicht nachgewiesen werden konnte. Ergebnisse, die vor kurzem mit zeitaufgelöster NMR-Spektroskopie erhalten wurden<sup>[20]</sup>, könnten dahingehend interpretiert werden, daß kleine ligandkoordinierte Metallcluster ihre Struktur in Lösung sogar bei Raumtemperatur ändern. Die Befunde sind von enormer Bedeutung für die Klärung der Mechanismen katalytischer Reaktionen an Metalloberflächen.

Eingegangen am 30. Oktober 1987 [Z 2490]

- [1] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **74** (1982) 129.
- [2] L. D. Marks, D. J. Smith, *Nature (London)* **303** (1983) 316.
- [3] J.-O. Bovin, *ORDO* **16** (1982) 13.
- [4] D. J. Smith, A. K. Petford-Long, L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin, *Science (Washington)* **233** (1986) 872, zit. Lit.
- [5] A. K. Petford-Long, D. J. Smith, L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin, *J. Cryst. Growth* **80** (1987) 218, zit. Lit.
- [6] J.-O. Bovin, *Proc. XI Int. Cong. Electron Microsc. Jpn. Soc. Electron Microsc. Tokyo 1986*, Abstr. S. 83, zit. Lit.
- [7] A. K. Petford-Long, N. J. Long, D. J. Smith, L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin in P. Jena, B. K. Rao, S. N. Khanna (Hrsg.): *Physics and Chemistry of Small Clusters*, Plenum, New York 1987, S. 127, zit. Lit.
- [8] G. Schmid, W. Huster, *Z. Naturforsch B41* (1986) 1028.
- [9] E. O. Hall, J. Crangle, *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 240.
- [10] E. M. Jaeger, E. Rosenbohm, *Proc. Acad. Sci. Amst.* **34:2** (1941) 808.
- [11] W. Barlow, *Nature (London)* **24** (1883) 205 (Ausgabe vom 27. Dezember).
- [12] G. Aminoff, B. Bloom, *Z. Kristallogr. Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **80** (1931) 355.
- [13] N. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 1909.
- [14] A. R. Miedema, K. A. Niessen, *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **7** (1983) 27.
- [15] A. R. Troiano, J. L. Takich, *Met. Technol. (N.Y.)* **15** (1947) 3.
- [16] O. S. Edwards, H. Lipsom, *Proc. R. Soc. A* **180** (1947) 268.
- [17] P. S. Aggarwal, A. Goswami, *Proc. Phys. Soc.* **70B** (1957) 708.
- [18] M. R. Hoare, P. Pal, *Nature (London), Phys. Sci.* **230** (1971) 5.
- [19] D. J. Smith, L. D. Marks, *Ultramicroscopy* **16** (1985) 101.
- [20] G. Schmid, U. Giebel, W. Huster, A. Schwenk, *Inorg. Chim. Acta* **85** (1984) 97.

### Verknüpfung von Metallzentren durch linear verbrückende, $\pi$ -gebundene Liganden: *p*-Phenylendiimidodimolybdän-Komplexe\*\*

Von Eric A. Maatta\* und David D. Devore

Übergangsmetallkomplexe, in denen die Metallatome durch eine Brücke mit einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem verbunden sind, wurden in den letzten Jahren in-

[\*] Prof. Dr. E. A. Maatta, D. D. Devore  
Department of Chemistry, Kansas State University  
Manhattan, KS 66506 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert.