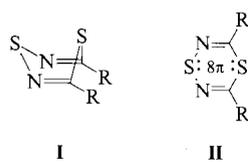


entsteht. Das Ringsystem **I** ist nicht planar, sondern liegt in einer Boot-Konformation vor. Die orangefarbene Verbindung **I**, R = Ph, ist daher nicht antiaromatisch.



Im Gegensatz dazu weicht das in **3** erstmals vorliegende Ringsystem des Typs **II** nur geringfügig von der Planarität ab (max. Abweichung 6(8) pm), und **3** ist durch eine blauschwarze Eigenfarbe in Lösung und im Kristall gekennzeichnet. In beiden Verbindungen sind die π -Bindungen lokalisiert. Die drei letztgenannten Charakteristika werden auch bei anderen vor wenigen Jahren bekannt gewordenen sechsgliedrigen CNS-Ringsystemen mit antiaromatischer 8π -Elektronenstruktur angetroffen^[8].

Die Strukturunterschiede zwischen den beiden Verbindungen führen wir auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Substituenten R zurück. Der Thiadiazolylrest in **3** hat eine höhere Elektronenaffinität als der Phenylrest in der von Rees beschriebenen Verbindung. Der elektronische Einfluss der Liganden auf die Planarität und elektronische Struktur ungesättigter CNS-Heterocyclen wurde auch bei unterschiedlich substituierten 1,5-Dithia-2,4,6,8-tetrazocinen beobachtet^[9].

Die hier beschriebene Verbindung **3** eröffnet neue Perspektiven für die Suche nach hochmolekularen kristallinen Oligomeren, die überwiegend aus kondensierten Dicyanmolekülen aufgebaut sind.

Experimentelles

5,5'-(1,4,2,6-Dithiadiazin-3,5-diy)bis(1,2,4-thiadiazol-3-carbonitril) **3**: 7,50 g (20 mmol) **2** [5] und 1,52 g (20 mmol) pulverisierter Thioharnstoff werden 1 h bei 40 °C in 150 mL MeCN gerührt. Es bildet sich eine Suspension eines grünlichgelben, mikrokristallinen Feststoffes, der bei 0 °C abfiltriert und mit 50 mL Ether gewaschen wird. Dieser Feststoff wird erneut in 100 mL MeCN suspendiert. Bei Raumtemperatur tropft man innerhalb von 1 h 3,20 g (40 mmol) Pyridin, verdünnt mit 20 mL MeCN, zu, wobei die Lösung sofort blauschwarz wird. Wenn nach ca. 2 h nahezu der gesamte gelbe Feststoff in Lösung gegangen ist, werden alle flüchtigen Anteile bei 40 °C/0,01 mbar abgezogen, und der blauschwarze Rückstand wird mit 3 × 20 mL Toluol extrahiert. Durch langsame Diffusion von Pentandampf in die eingeeigten Toluolextrakte lassen sich lange, blauschwarze Kristallnadeln züchten, die bei 125 °C/0,01 mbar im Kristallgitter eingelagertes Toluol verlieren. Man erhält 3,70 g (55 %) blauschwarze Kristalle vom Fp = 169–170 °C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1576, 1520, 1475, 1390, 1304, 1292, 988, 978, 857, 842, 812, 788, 710, 678, 665, 625, 555, 505, 432, 410. FI-MS: m/z 336 (M^+ , 55 %). EI-MS: m/z 336 (M^+ , 55 %), 252 (M^+ –S(CN)₂, 4), 200 (M^+ –S(CN)₄, 85) 154 (M^+ –S(CN)₄–SN, 100). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 183,4, 147,1, 143,6, 111,2. UV-VIS (CH₃CN): λ_{\max} [nm] = 218 (ϵ = 37 200), 286 (20 000), 351 (3680), 543 (3320).

Eingegangen am 14. Dezember 1988 [Z 3087]

CAS-Registry-Nummern:
2: 102247-21-2 / 3: 119877-45-1.

- [1] M. E. Fabian, *J. Mater. Sci.* 2 (1967) 424.
[2] L. S. Polak, A. F. Lunin, A. M. Nechushkin, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz.* 10 (1967) 147; *Chem. Abstr.* 67 (1967) 117 611.
[3] Koordinationspolymere dieser Substanzklasse siehe H. W. Roesky, T. Gries, J. Schimkowiak, P. G. Jones, *Angew. Chem.* 98 (1986) 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 84; H. W. Roesky, H. Hofmann, J. Schimkowiak, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, G. M. Sheldrick, *ibid.* 97 (1985) 403 bzw. 24 (1985) 417.
[4] H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 95 (1983) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 881; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1323; H. W. Roesky, K. Keller (Hoechst AG), DAS 3 309 515 (20. September 1984); *Chem. Abstr.* 102 (1985) 45 954e.

- [5] H. W. Roesky, J. Sundermeyer, J. Schimkowiak, T. Gries, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 162.
[6] Kristallstrukturanalyse von **3**: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 571,4(8)$, $b = 2278,4(30)$, $c = 1461,0(20)$ pm, $\beta = 99,4(10)^\circ$, $V = 1,877$ nm³, $C_8H_4N_4S_2 \cdot PhCH_3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1,516$ Mg m⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,5$ mm⁻¹, 5055 Reflexe gemessen, davon 2443 symmetrieunabhängig, 1408 mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ in der Verfeinerung berücksichtigt: $R = 0,08$, $R_w = 0,064$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0004 F^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53483, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
[7] S. T. A. K. Daley, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 207; S. T. A. K. Daley, C. W. Rees, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 57.
[8] A. W. Cordes, M. Hojo, H. Koenig, M. C. Noble, R. T. Oakley, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1137; T. Chivers, F. Edelmann, J. F. Richardson, N. R. M. Smith, O. Treu, Jr., M. Trsic, *ibid.* 25 (1986) 2119.
[9] I. Ernest, W. Holick, G. Rihs, D. Schomburg, G. Shoham, D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1540; R. Gleiter, R. Bartetzko, D. Cremer, *ibid.* 106 (1984) 3437.

Strukturelle Charakterisierung von kolloidalem Platin durch hochauflösende Elektronenmikroskopie und EXAFS-Analyse**

Von Daniel G. Duff, Peter P. Edwards*, John Evans, J. Trevor Gauntlett, David A. Jefferson, Brian F. G. Johnson, Angus I. Kirkland und David J. Smith

Strukturen und Morphologien kleiner Metallpartikel, besonders von Pd, Pt, Ru und Cu, sind gegenwärtig von großem Interesse, da sie für kommerzielle Katalysatoren verwendet werden. Zur strukturellen Charakterisierung solcher Partikel wird derzeit vor allem eine Kombination von Hell- und Dunkelfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)^[1,2] sowie Elektronenbeugungsanalyse verwendet. TEM liefert dabei Informationen über Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit der Probe; mit den Elektronenbeugungsdaten größerer Teilchen lassen sich hingegen Zelldimensionen und Orientierung bestimmen. Von großer Bedeutung ist ferner die hochauflösende Elektronenmikroskopie (HREM), mit der präzise Auskunft über die Anordnung der Atome und die Natur von Defektstrukturen wie Zwillingsebenen und Packungsfehler erhalten wird^[3–5]. Bei Partikeln in kolloidalen Lösungen treten jedoch spezifische Probleme auf. Die Homogenität eines Sols läßt sich zwar zuverlässig bestimmen, indem man mehrere Proben und mehrere Probenbereiche charakterisiert, doch ist nicht sicher, ob das elektronenmikroskopische Bild des Präparats die Verhältnisse in Lösung korrekt wiedergibt. Elektronenmikroskopie erfordert eine vollkommene Trocknung der Probe und eine Bestrahlung mit Elektronen; beides kann zu Veränderungen der Probe führen. So fanden Thomas, Millward und Harriman^[6] eine strahlungsinduzierte Reduktion von Iridiumdioxid-Kolloiden. Eigene Untersuchungen zeig-

[*] Dr. P. P. Edwards, D. G. Duff, Dr. D. A. Jefferson, Dr. B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland
Department of Chemistry,
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)
Dr. J. Evans, Dr. J. T. Gauntlett
Department of Chemistry, The University,
Southampton SO9 5NH (England)
Prof. D. J. Smith
Center for Solid State Science, Arizona State University
Tempe, AZ 40587 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC), dem Ernest Oppenheimer Foundation und British Alcan sowie der US National Science Foundation (Grant DMR-8677609 für D. A. J.) gefördert.

ten, daß solche Prozesse in manchen Systemen mit sehr kleinen Partikeln so schnell ablaufen, daß sie sich einer Beobachtung entziehen.

Es wird also eine Methodenkombination benötigt, mit der die Struktur getrockneter Präparate und der Spezies in Lösung bestimmt werden kann. VIS-spektrometrische Messungen lassen nur qualitative Aussagen über Teilchengröße und Aggregationsgrad zu. Bei nur geringfügiger Störung des Systems liefert eine EXAFS-Analyse die gewünschten Informationen. Diese Technik eignet sich zwar weniger zur Aufklärung von Fernordnungen, aber hervorragend für die Untersuchungen kleiner Teilchen ($< 30 \text{ \AA}$) und liefert somit komplementäre Ergebnisse zur Elektronenmikroskopie. Wir berichten hier über die strukturelle Charakterisierung eines Platinsols durch HREM und EXAFS-Analyse. Die Struktur der Partikel in Lösung gleicht der durch HREM ermittelten Festkörperstruktur.

Die Sole werden wie früher beschrieben^[7, 8] hergestellt, doch wird mit einem größeren Polymer/Metall-Verhältnis (54.05 gegenüber 40.95) und mit konzentrierteren Lösungen gearbeitet (Metallkonzentration: 10^{-2} M). TEM-Aufnahmen des dunkelbraunen Sols (Abb. 1a) zeigen kleine, nur schwach aggregierte Partikel. Im optischen Spektrum (Abb. 1b) erkennt man eine zu größeren Wellenlängen ab-

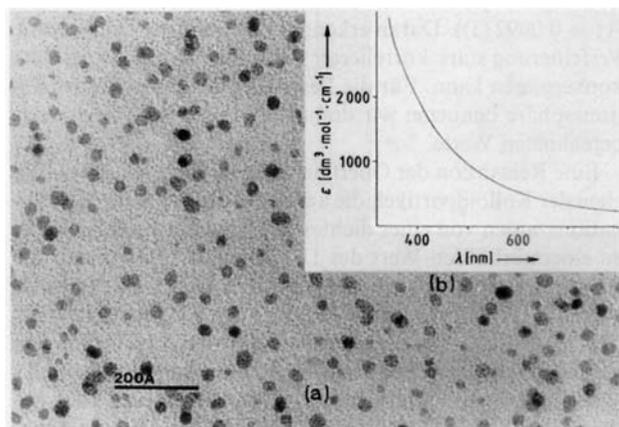


Abb. 1. a) Partikel des Pt-Sols in einer niedrigaufgelösten EM-Aufnahme. b) Optische Extinktion des Sols im Bereich des sichtbaren Lichts.

nehmende, unstrukturierte Absorptionsbande, die typisch für Platinsole ist. Bei der doppelt-logarithmischen Auftragung der Absorption gegen die Wellenlänge (400–600 nm) erhält man – wie für Platinsole, die schon früher auf andere Weise hergestellt wurden^[9] – eine Gerade. Die Steigung von -3.3 entspricht den Werten, die von *Furlong et al.*^[9] für gut dispergierte Sole und kleine Partikel gefunden wurden; aggregierte Sole ergeben flachere Absorptionsbanden und bei

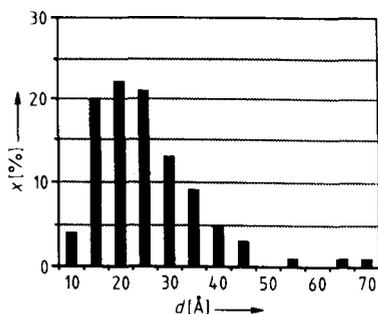


Abb. 2. Histogramm der Partikeldurchmesser aus niedrig aufgelösten EM-Aufnahmen. x = Anteil der Partikel in Prozent, d = Partikeldurchmesser-Äquivalent.

der doppelt-logarithmischen Auftragung eine geringere Steigung. Diese Ergebnisse bestätigen die durch TEM gefundene hochdisperse Natur des Sols. Sol-Proben enthalten vermehrt aggregierte Partikel, wenn sie bei den von *Hirai et al.*^[7, 8] verwendeten Konzentrationen oder bei Metall- und Polymerkonzentration von 1/10 der hier eingesetzten (10^{-3} M Pt und $0.3 \text{ g Polyvinylpyrrolidon (PVP)}$) erzeugt wurden.

Abbildung 2 zeigt ein Histogramm der Größenverteilung der Partikel im Sol. Es beruht auf der Auszählung von 100 Partikeln in einer EM-Aufnahme niedriger Auflösung. Die Auswertung ergab eine fast logarithmische Normalverteilung für die Teilchengröße. Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt 26 \AA mit einer Standardabweichung von 11 \AA . Das entspricht einem Variationskoeffizienten von 43% . Der volumengewichtete Partikeldurchmesser liegt bei 31 \AA .

Nach HREM-Aufnahmen haben die Mehrzahl der Partikel Strukturen, die auf einem perfekten kubisch-flächenzentrierten (fcc) Packungsmuster beruhen; die Partikel zeigen in Projektion längs der $<110>$ -Richtung annähernd hexagonale Umrisse, haben also vermutlich eine kuboktaedrische Morphologie. Einige Teilchen wurden auch in $<100>$ -Orientierung beobachtet. Abbildung 3a zeigt eine typische Aufnahme eines kleinen Partikels mit anscheinend perfektem fcc-Gitter. Man erkennt glatte $\{111\}$ -Flächen, jedoch sichtbar aufgerauhte $\{100\}$ -Flächen. Eine solche Aufrauung wurde auch schon von *Schmid et al.*^[11] an kleinen Pt-Partikeln beobachtet, die durch Elektronenstrahl-Zersetzung des Clusters $[\text{Pt}_{55}(\text{AsfBu}_3)_{12}\text{Cl}_{20}]$ erhalten wurden^[12]. Wir konnten jedoch den von *Schmid et al.* gefundenen Adatom-Wachstumsprozeß auf den $\{100\}$ -Flächen auch bei einer Realzeitbeobachtung mit einem Videorecorder nicht

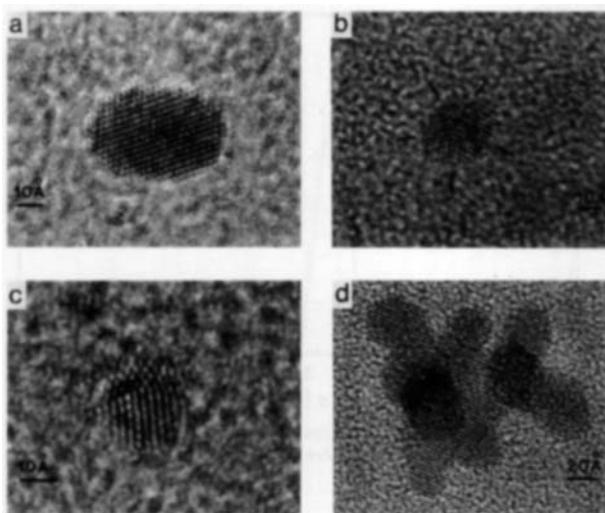


Abb. 3. a) HREM-Aufnahme eines anscheinend perfekt kubisch-flächenzentrierten (fcc) Pt-Partikels in $<110>$ -Orientierung. b) Anscheinend perfektes dekaedrisches Partikel (längs der C_5 -Achse). c) Dekaedrisches Partikel (gegen die C_5 -Achse gekippt). d) Agglomerat aus fcc-Partikeln in $<110>$ -Orientierung. Diese Teilchen werden in stärker verdünnten Solen gefunden.

feststellen. Kleine Pt-Partikel auf Aktivkohle weisen, im Gegensatz zu den hier beschriebenen, stärker abgerundete Oberflächen auf^[13].

Obwohl die meisten Partikel die obengenannten Strukturen haben, zeigen einige andere Struktur motive. Man erkennt sehr wenige dekaedrische, mehrfach verzwilligte Partikel (Abb. 3b, c) sowie einige mit einzelnen Mikrozwillingbereichen auf $\{111\}$ -Flächen. Theoretische Untersuchungen^[14] ergaben, daß dekaedrische Partikel, gegen die fünfzählige Symmetrieachse gekippt, ebenfalls Bilder erzeugen, die einzelne Mikrozwillinge enthalten, d. h. diese Parti-

kelsorte könnte zur Fraktion der verzwilligten Partikel beitragen. Die weitaus meisten Partikel sind jedoch nicht radial verzwilligt. Komplikationen treten auf, wenn die Sole bei verschiedenen Metall- und Polymerkonzentrationen hergestellt werden. Man findet dann häufig Partikelaggregate (Abb. 3 d). Die Einzelteile dieser Aggregate sind jedoch perfekte fcc-Kristalle. Einzelheiten dieser Sole werden an anderer Stelle beschrieben^[15].

Die EXAFS-Daten stützen die Annahme, daß die kolloidalen Teilchen in Lösung Platinkristallite mit fcc-Packung sind. Abbildung 4a gibt einen Vergleich der EXAFS-Spektren von kolloidalem und „Bulk“-Platin. Die Ähnlichkeit der beiden Strukturen ist nicht nur aus den k^3 -gewichteten EXAFS-Spektren ersichtlich, sondern auch aus ihrer Fourier-Transformierten (Abb. 4b). Die Radienverhältnisse in

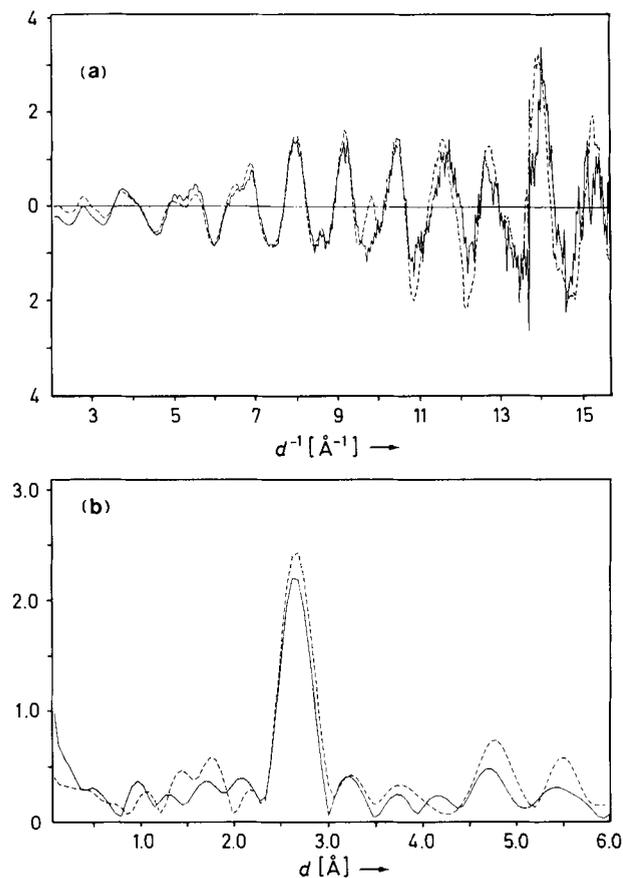


Abb. 4. a) k^3 -Gewichtete EXAFS-Spektren nach Subtraktion des Untergrunds. b) Fourier-Transformierte der Spektren in Abb. 4a. — Kolloid, ---- Bulk-Metall.

der radialen Verteilungsfunktion deuten eindeutig auf eine fcc-Packung hin. Die Spektren weisen jedoch einen kleinen Frequenzunterschied im Bereich $> 11 \text{ \AA}^{-1}$ auf. Eine Fourier-Filtration im Bereich der ersten Koordinationssphäre führte zu einer Identifizierung der Hauptkomponente dieser Differenz. Eine Verfeinerung von E_0 , R_1 und A_1 (siehe Experimentelles) konvergierte in die Minima, die in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1. Experimentelle EXAFS-Daten für kolloidales und Bulk-Platin.

	Pt-Metall	Pt-Kolloid
E_0	12.1 (5)	12.7 (8)
R_1	2.748 (1)	2.737 (2)
A_1	0.0104 (1)	0.0115 (2)
R	25.3	38.1

Der Frequenzunterschied der beiden Spektren wird durch den unterschiedlichen Abstand des Streuzentrums zur ersten Koordinationssphäre hervorgerufen; er ist im kolloidalen Platin um $0.011 (2) \text{ \AA}$ kürzer als im Metall, was auf eine Relaxation der fcc-Packung in den Kolloidteilchen hindeutet. Der Debye-Waller-Faktor für die erste Koordinationssphäre des Kolloidspektrums bezieht sich auf eine auf 11.2 Atomen korrigierte Besetzung dieser Sphäre. Folgende Näherungen führen zu dieser Korrektur. Aus der Verteilung der Partikelgrößen errechnet sich ein mittleres Partikelvolumen von 16470 \AA^3 ; dieses entspricht in einer dichtest gepackten Struktur mit einer Raumerfüllung von 74% einem Gesamtvolumen der Metallatome von 12190 \AA^3 oder 1110 Atomen. Ungefähr 250 dieser Atome befinden sich auf der Oberfläche der Teilchen. Jedes dieser Atome hat durchschnittlich 8.5 nächste Nachbarn. Daraus ergibt sich eine mittlere Koordinationszahl von 11.2 für das Gesamtpartikel. Bei einer freien Verfeinerung der Koordinationszahl N mit den übrigen drei Parametern konvergiert diese bei $N = 9.9 (7)$. Der interatomare Abstand und E_0 verändern sich dabei nicht, A_1 sinkt hingegen auf $0.0108 (5)$. Für nicht sphärisch aufgebaute Partikel mit relativ mehr Atomen an ihrer Oberfläche ist eine Koordinationszahl von 10 sinnvoller, also für solche, die das Kolloid aufbauen. Eine analoge Verfeinerung der gleichen Parameter für das Bulk-Metall konvergiert jedoch bei ähnlichen Werten ($N_1 = 9.7 (5)$; $A_1 = 0.0092 (3)$). Daran erkennt man, daß eine gemeinsame Verfeinerung stark korrelierter Parameter in falsche Minima konvergieren kann. Für die Besetzung der ersten Koordinationssphäre benutzen wir deshalb stets die auf obige Weise berechneten Werte.

Eine Relaxation der Oberflächenstruktur bestimmter Flächen der Kolloidpartikel, die aufgrund der kleineren Koordinationszahlen von einer dichtesten Packung abweicht, führt zu einem erhöhten Wert des Debye-Waller-Faktors für die Atome der ersten Koordinationssphäre. Dieser Effekt dürfte ebenfalls bei einem kleinen Teil der nicht fcc-gepackten Partikel eine Rolle spielen. Daneben dürften Fehlordnungen aufgrund größerer Schwingungsamplituden als im Bulk-Metall auftreten. Schon früher wurde über Gitterkontraktionen bei kleinen Pt-Partikeln berichtet^[16-18]. Wir beobachten eine Gitterkontraktion von 0.4%, ein Wert, der gut mit berechneten Werten^[19] übereinstimmt. Die Elektronenbeugungsexperimente von *Solliard* und *Flueli*^[18] führen jedoch bei einer Extrapolation auf einen volumengewichteten mittleren Partikeldurchmesser von 31 \AA zu einer Gitterkontraktion von 0.6% (ebenfalls noch Übereinstimmung mit den Berechnungen). Der Unterschied könnte durch Oberflächenadsorption von z. B. Sauerstoff hervorgerufen sein, die zu einer Änderung der Oberflächenspannung führt (*Solliard* und *Flueli* arbeiteten an Partikeln, die durch Vakuumdeposition hergestellt wurden und daher wahrscheinlich sauberere Oberflächen hatten). EXAFS-Analysen wurden schon früher zur Untersuchung von Gitterrelaxationen in Platin-Clustern mit Durchmessern von 12 \AA benutzt; die Autoren fanden eine Gitterkontraktion von 4.3%^[17], die jedoch sehr empfindlich auf Gasadsorption reagierte und fast vollständig verschwand, wenn die Partikel einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt wurden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit demonstrieren, daß EXAFS-Analyse und elektronenmikroskopische Untersuchungen bei der Aufklärung von Strukturen kleiner Partikel sinnvoll kombiniert werden können. Die EXAFS-Analyse eignet sich zur genauen Bestimmung von Gitterparametern wie der hier beobachteten Gitterkontraktion der Teilchen in Lösung. HREM liefert hingegen Informationen, die durch EXAFS-Analyse nicht zugänglich sind, z. B. über eng begrenzte Strukturdefekte und Minoritätsstrukturen. Durch EXAFS-

Analyse kann die Natur kleinster Kolloidteilchen in Lösung untersucht werden, die wahrscheinlich bei Keimbildungs- und Wachstumsprozessen in Kolloidlösungen eine zentrale Rolle spielen.

Experimentelles

Die Synthesen wurden in einem 100 mL-Pyrex-Rundkolben durchgeführt, der wie folgt gereinigt wurde. Eine Reinigungslösung [20] aus Flußsäure, Salpetersäure und einer oberflächenaktiven Substanz (Lipsol) wurde 10 min im Kolben stehen gelassen, dann wurde zehnmal mit heißem Leitungswasser, fünfmal mit destilliertem Wasser und noch dreimal mit in einer Glasapparatur destilliertem Wasser gespült. PTF-beschichtete Magnetrührstäbe wurden durch mehrstündiges Kochen in Königswasser von Metallresten gesäubert und anschließend wie der Kolben gespült. Kolben und Rührstab wurden mit in Glas destilliertem Wasser 30 min ausgekocht; dieses wurde anschließend verworfen.

Eine Lösung von 248 mg H_2PtCl_6 (Johnson Matthey Chemicals, 39,34 % Pt) in 25 mL in Glas destilliertem Wasser wurde unter Rühren zu einer Lösung von 3 g PVP (Polysciences, mittleres Molgewicht 10 000) in 25 mL Methanol (analyserein) gegeben. Der Rührstab wurde entfernt und die Mischung in einer Stickstoffatmosphäre 70 min zum Sieden erhitzt. Danach ließ man das Sol auf Raumtemperatur abkühlen. Ein kleiner Anteil (< 1 mL) wurde für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen abgetrennt. Nach Hinzufügen eines aliquoten Teils (0,5 mL) einer 0,2 M NaOH-Lösung wurde das Sol im Stickstoffstrom bis auf 5 mL eingengt. Das Sol änderte während dieser beiden Prozesse seine Farbe nicht, und auch nach erneuter Verdünnung blieb das optische Spektrum gleich. Diese Probe wurde für die EXAFS-Untersuchung verwendet.

Die VIS-Spektren (400–800 nm) (PYE-Unicam-SP-8800-Spektralphotometer) wurden an Proben in 1 mm dicken Quarzzellen aufgenommen. Die Sole waren zwar unter Stickstoff hergestellt worden, bei Luftzutritt konnten aber optisch keine Veränderung an ihnen festgestellt werden; deshalb wurden die Proben für die EXAFS- und HREM-Untersuchungen nicht vor Luftzutritt geschützt.

Die Proben für die EM-Untersuchungen wurden durch Trocknung eines Tropfens des Sols auf einem mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Kupfernetz hergestellt. Erste TEM-Untersuchungen wurden bei 200 kV an einem Elektronenmikroskop (JEOL-JEM-200CX) mit einem seitlichen „double-tilt“-Goniometerkopf unternommen; für die HREM-Studien wurden ein modifiziertes Gerät gleichen Typs [21] ($C_s = 0,52$ mm, $C_c = 1,05$ mm bei 200 kV) und ein JEOL-JEM-400EX-Elektronenmikroskop ($C_s = 1,0$ mm, $C_c = 1,7$ mm bei 400 kV) benutzt (Auflösung bis zu 1,95 bzw. 1,7 Å). Geeignet orientierte Partikel wurden durch „Trial und Error“ gesucht. Die Ausrichtung des Linsensystems [22] wurde optimiert, und der Objektivlinsen-Astigmatismus wurde anhand der Körnung des amorphen Kohlenstofffilms korrigiert. Alle hochaufgelösten Aufnahmen wurden bei Vergrößerungen zwischen 300 000 x und 700 000 x erhalten.

EXAFS-Spektren des hochkonzentrierten Sols (ca. 0,1 M) und von Pt-Pulver (Johnson Matthey Chemicals) wurden an der „Beam Line“ 9 der Synchrotronstrahlenquelle am SERC Daresbury Laboratory im Transmittance-Modus aufgenommen. Die Hintergrundstrahlung wurde mit dem Programm PAXAS [23] subtrahiert. Die Fenstergrenzen für die Fourier-Filtration an den Spektren der ersten Koordinationssphäre lagen bei 1,98 bis 3,42 Å bzw. 1,97 bis 3,47 Å für Bulk-Metall bzw. Kolloid in den nicht-phasenverschobenen Spektren. Die Fourier-Filtration stellt sicher, daß die Beiträge von entfernten Koordinationssphären herausgefiltert werden und liefert zudem ein Spektrum mit 200 gleichmäßig verteilten Punkten im k-Raum.

Allen Berechnungen liegt die Spherical-Wave-Theorie von Lee und Pendry [24] zugrunde, wobei Algorithmen verwendet wurden, die auf polykristalline oder amorphe Proben zugeschnitten sind [25]. 25 Phasenverschiebungen wurden zur Berechnung der Rückstreuterme verwendet. Die Wellenfunktion für den angeregten Zustand wurde für ein Atom berechnet, dessen äußere Elektronen in Gegenwart einer Lücke in den 2p-Orbitalen völlig relaxiert sind. Ein konstantes imaginäres Potential von -7 eV wurde zur Beschreibung der inelastischen Prozesse benutzt. Dieser kleine Wert stellt ein adäquates Modell für kurzlebige Metallatomzustände mit Löchern in inneren Schalen dar.

Die Analyse besteht aus einer Minimierung des Fit-Indexes

$$S(k^3(X_i^T - X_i^E))^2$$

mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate; X^T und X^E sind die theoretischen und gemessenen EXAFS-Kurven. Diese Verfeinerung hängt von der absoluten Amplitude des Spektrums ab. Der Index R ist danach ein Maßstab für die Genauigkeit der Anpassung.

$$R = \frac{\int |(X^T(k) - X^E(k))| k^3 dk \times 100}{\int |X^E(k)| k^3 dk}$$

Die verfeinerten Parameter sind: der Abstand des absorbierenden Teilchens zu der rückstreuenden Sphäre der nächsten Nachbarn, $R1$; der Debye-Waller-Faktor der ersten Sphäre der nächsten Nachbarn, $A1$, mit $A1 = 2 s^2$; die Energie des emittierten Photoelektrons bei $k = 0$, $E0$.

Eingegangen am 25. Oktober 1988 [Z 3025]

- [1] M. J. Yacaman, K. Heinemann, C. Y. Yang, H. Poppa, *J. Cryst. Growth* 47 (1979) 187.
- [2] H. Hofmeister, H. Haefke, M. Krohn, *J. Cryst. Growth* 58 (1982) 507.
- [3] D. G. Duff, A. C. Curtis, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, D. E. Logan, *Angew. Chem.* 99 (1987) 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 676.
- [4] D. J. Smith, L. D. Marks, *J. Cryst. Growth* 54 (1981) 433.
- [5] G. Schmid, *Struct. Bonding (Berlin)* 62 (1985) 51.
- [6] J. M. Thomas, G. R. Millward, A. Harriman, *New J. Chem.* 11 (1988) 757.
- [7] H. Hirai, *J. Macromol. Sci.-Chem. Part A* 13 (1979) 633.
- [8] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem. Part A* 13 (1979) 727.
- [9] D. N. Furlong, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, J. V. Sanders, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 80 (1984) 571.
- [10] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 2200.
- [11] L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin, A. K. Petford-Long, D. J. Smith, *Ultramicroscopy* 20 (1986) 71.
- [12] G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* 98 (1986) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 922.
- [13] M. L. Sattler, P. N. Ross, *Ultramicroscopy* 20 (1986) 21.
- [14] D. A. Jefferson, A. I. Kirkland, *Institute of Physics Short Meetings Series (Institute of Physics, Bristol, U.K.)* 11 (1988) 71.
- [15] D. G. Duff, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, unveröffentlicht.
- [16] J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 2009.
- [17] B. Moraweck, G. Clugnet, A. J. Renouprez, *Surf. Sci.* 81 (1979) L361.
- [18] C. Solliard, M. Flueli, *Surf. Sci.* 156 (1985) 487.
- [19] S. N. Khanna, J. P. Bucher, J. Buttet, F. Cyrot-Lackmann, *Surf. Sci.* 127 (1983) 165.
- [20] P. R. van Rheenen, M. J. McKelvy, W. S. Glaunsinger, *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 151.
- [21] D. A. Jefferson, G. R. Millward, J. M. Thomas, R. Brydson, A. Harriman, K. Tsuno, *Nature* 323 (1986) 428.
- [22] D. J. Smith, L. A. Bursill, G. J. Wood, *Ultramicroscopy* 16 (1985) 19.
- [23] N. Binsted, *Program for the Analysis of X-ray Absorption Spectra (PAXAS)*, University of Southampton (U.K.) 1988.
- [24] P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 2795.
- [25] S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C* 17 (1984) 143.

Kettenförmige Komplexe mit elf Metallatomen**

Von Simon J. Davies, Judith A. K. Howard, Rupert J. Musgrove und F. Gordon A. Stone*

Die Synthese mehrkerniger Metallkomplexe durch gezieltes Vorgehen und nicht durch glückliche Zufälle ist eine große Herausforderung. Um Spezies mit W–Pt-Bindungen aufzubauen, sind wir von Verbindungen des Typs **1** mit drei Metallatomen ausgegangen^[1]. Daraus können kettenförmige Komplexe mit bis zu sieben Metallatomen synthetisiert werden (Schema 1). Bei Verwendung von $[Ni(cod)_2]$ oder $[Mo(=CR)(CO)_2Cp]$ ^[1,2] lassen sich nach dieser Methode auch Ni- bzw. Mo-Atome in die Ketten einbauen. Die so erhaltenen mehrkernigen Metallverbindungen liegen in Lösung immer als Diastereomeren-Gemische vor^[3]. Versuche, die Kettenlänge von siebenkernigen Metallclustern wie **3** mit terminalen C=M-Gruppen (M = Mo oder W) zu vergrößern, blieben erfolglos. Dies beruht auf der Form dieser bereits früher zugänglichen Intermediate, die vorzugsweise zur Bildung von Metallacyclen führt („Sterncluster“, Abb. 1 a)^[4]. Das Problem konnte nun durch Verwendung siebenkerniger Metallverbindungen vom Typ **5** mit terminalen Pt(cod)-Gruppen überwunden werden: Diese Verbindungen liegen nicht in der Kettenkonformation vor, welche die Bildung von Metallacyclen begünstigt.

[*] Prof. Dr. F. G. A. Stone, S. J. Davies, Dr. J. A. K. Howard, R. J. Musgrove
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom US Air Force Office of Scientific Research gefördert (Grant 86-0125).