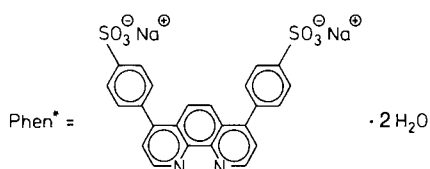


Pt₃₀₉Phen*₃₆O₃₀₊₁₀, ein vierschaliger Platincluster**

Von Günter Schmid*, Bernd Morun und Jan-Olle Malm

In mittleren bis großen Übergangsmetallclustern ähnelt die Anordnung der Metallatome mit zunehmender Clustergröße immer mehr derjenigen im Metall selbst. Die meisten Cluster können deshalb als Ausschnitte aus Metallgittern beschrieben werden, wobei die äußeren Atome durch geeignete Liganden geschützt werden müssen, um intermolekulare Wechselwirkungen und Koagulationsprozesse, wie sie bei nackten Clustern beobachtet werden, zu verhindern^[1]. Beim systematischen Aufbau höherkerniger Cluster nach dem Prinzip kubisch (ccp) oder hexagonal dichtester Packung (hcp) werden „magische Zahlen“ durchlaufen, wenn eine abgeschlossene äußere Form erreicht wird, nämlich ein Kuboktaeder (bei ccp) oder ein Antikuboktaeder (bei hcp). Diese Vorgänge können anhand des Schalenmodells am besten verstanden werden, wonach ein zentrales Metallatom in einer ersten Schale von 12, einer zweiten von 42 oder allgemein einer n-ten Schale von $(10n^2 + 2)$ Atomen umgeben wird. Bislang wurden ligandstabilisierte Cluster mit 13 (einschalig)^[2], 55^[3,4] (zweischalig) und angenähert 561 Atomen (fünfschalig)^[5,6] hergestellt.

Wir konnten nun einen vierschaligen Platincluster synthetisieren. Selbstverständlich können bei diesen großen Clustern keine exakten Angaben mehr über die Zahl der Metallatome gemacht werden. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen läßt sich jedoch die Zahl der [110]- und [100]-Atomebenen (Schalen) gut und zuverlässig erkennen und mit Berechtigung auf die jeweilige ideale Zahl der Atome schließen. Nicht unproblematisch ist auch die exakte Bestimmung der Liganden, im vorliegenden Fall besonders der Sauerstoffatome, deren Anzahl nicht mehr genau zu ermitteln ist.



Zur Herstellung des Platinclusters rührt man eine essigsaure Lösung von Platin(II)-acetat und Phen* · H₂O im Molverhältnis 7–8:1 unter Wasserstoff, bis die Gasaufnahme beendet ist (2,5–3 h). Anschließend wird die braunschwarze Reaktionslösung zur Oxidation freier Oberflächenatome einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Die Aufarbeitung liefert in ca. 30% Ausbeute einen wasserlöslichen, luftstabilen Cluster der idealisierten Zusammensetzung Pt₃₀₉Phen*₃₆O₃₀₊₁₀. Diese Zusammensetzung folgt 1) aus mehrfachen elementaranalytischen Bestimmungen sämtlicher Elemente, 2) aus Molmassebestimmungen mit einer

analytischen Ultrazentrifuge^[7] sowie 3) aus transmissions-elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Für obige Formel errechnet sich eine Molmasse von 81 368 g mol⁻¹. Wiederholte Molmassebestimmungen wäßriger Lösungen des Clusters ergeben einen Mittelwert von 79 500 mit einer methodenbedingten Fehlerbreite von ca. ± 10%.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde der Platincluster in einem Aceton-Wasser-Gemisch gelöst. Ein Kohlenstoff-bedecktes Kupfernetz wurde in die Lösung getaucht, anschließend getrocknet und in das Transmissions-elektronenmikroskop JEM 4000 EX überführt, das mit 400 kV betrieben wurde. Die Auflösung des Mikroskops von etwa 0,16 nm reicht zur atomaren Auflösung der [110]- und [100]-Richtungen im Platin aus. Daß zwischen verschiedenen Strukturtypen und Partikelformen von Metallteilchen unterschieden werden kann, wurde durch hochauflösende Elektronenmikroskopie und Bildsimulationen mehrfach gezeigt^[8,9]. Die hier untersuchten Platincluster hatten fast ausschließlich Kuboktaederstruktur mit kubisch dichtest gepackten Atomen. Abbildung 1 gibt eine typische Probe des

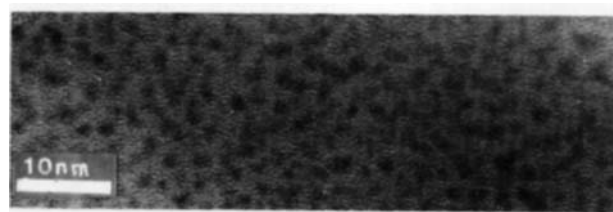


Abb. 1. Typische mikroskopische Aufnahme einer Pt₃₀₉-Cluster-Probe auf amorphem Kohlenstoff. Die Clusterteilchen, die keinen Koaleszenz-Vorgängen unterlagen, haben überwiegend einen Durchmesser von 1,7–1,8 nm (sehr gute Übereinstimmung mit der Größe eines vierschaligen Pt-Clusters).

Pt₃₀₉-Clusters wieder. Solche größerflächigen Aufnahmen sind als Beweis für die Einheitlichkeit der Proben wichtig. Die weitaus größte Zahl der Cluster hat einen Durchmesser von 1,7–1,8 nm, wie er für einen vierschaligen Platincluster auch berechnet wird.

Die Struktur eines einzelnen Clusters geht aus Abbildung 2 hervor. Man erkennt sehr gut die ccp-Anordnung der 309 Pt-Atome in der [110]-Richtung. Zum Vergleich ist eine Computer-Simulation eines vierschaligen Clusters in gleicher Blickrichtung abgebildet.

Röntgenpulverdiffraktogramme mehrerer Proben zeigen sehr breite Reflexe, deren Maxima mit den Werten für metallisches Platin übereinstimmen. Beobachtet wurden Reflexe für $d_{111} = 2,26 \text{ \AA}$ (Pt_{met.}: 2,265), $d_{220} = 1,38 \text{ \AA}$ (Pt_{met.}: 1,387) und $d_{113} = 1,18 \text{ \AA}$ (Pt_{met.}: 1,1826). Aus der Halbwertsbreite des [111]-Reflexes^[10] läßt sich die Teilchengröße zu $17,5 \pm 1 \text{ \AA}$ bestimmen. Wegen der großen Halbwertsbreiten und der relativ geringen Reflexintensitäten ist dieser Wert mit einem verhältnismäßig großen Fehler behaftet; er liegt aber im richtigen Bereich.

Daß der vierschalige Platincluster 36 Phen*-Liganden hat, ist im Modell gut nachvollziehbar und führt zu einer optimalen „Verpackung“ des Pt₃₀₉-Clusterkerns. Schwerer zu verstehen ist der elementaranalytisch ermittelte Sauerstoffgehalt. Kristallines Phen* · H₂O enthält pro Molekül drei Moleküle Wasser, je eines an jeder SO₃Na-Gruppe, eines zwischen den N-Atomen. Letzteres dürfte im komplexierten Zustand nicht mehr vorhanden sein – dagegen bleiben diejenigen an den Sulfongruppen auch im Cluster erhalten, wie unter anderem aus dem Vergleich der IR-Spektren hydratisierter und nicht hydratisierter SO₃Na-Gruppen hervorgeht^[11]. In 36 Phen*-Liganden sind somit 288 Sauerstoff-

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. B. Morun
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

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)

[**] Große Übergangsmetallcluster, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft, Brüssel, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Swedish National Science Research Council gefördert. Herrn Prof. Dr. F. Bandermann und Herrn D. Jacobi, Institut für Technische Chemie der Universität Essen, danken wir herzlich für die Molmassebestimmungen an der Ultrazentrifuge. – 6. Mitteilung: G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibig, D. Schöner, *Polyhedron* 7 (1988) 605.

atome gebunden. Aus dem elementaranalytisch ermittelten Wert von $6.22 \pm 0.24\%$ O verbleibt für die Belegung freier Platinatome an der Oberfläche eine Zahl von 30 ± 10 Sauer-

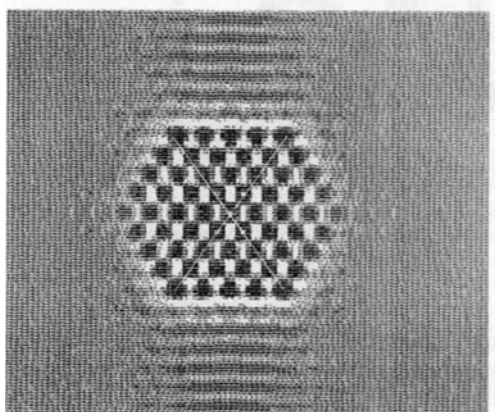
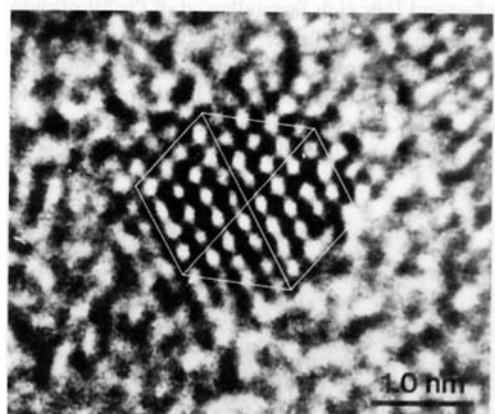


Abb. 2. Oben: hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines vierschalenigen Pt-Clusters in der [110]-Richtung. Bedingt durch den Kontrast des Trägers aus amorphem Kohlenstoff ist es schwierig, die Oberflächenatome vollständig zu unterscheiden, jedoch ist die kuboktaedrische Gestalt deutlich zu sehen. Der Durchmesser (111-Abstände) beträgt 1.8 nm (ber. 1.81 nm). Unten: Computer-simuliertes Bild eines M_{309} -Clusters in [110]-Richtung.

stoffatomen. Die Fehlergrenze von $\pm 0.24\%$ resultiert aus fünf Sauerstoffbestimmungen an verschiedenen Proben. Bei konstanter Zahl an Phen*-Liganden wirkt sich die geringe analytische Schwankung stark auf die Oberflächen-Sauerstoffatome aus. Ob diese als O_2 -Einheiten oder oxidisch als O^{2-} gebunden sind, läßt sich derzeit nicht entscheiden. Wir vermuten aber die Anwesenheit von O_2 -Gruppen.

Experimentelles

In einem 100 mL-Kolben, der über einen Hahn mit einer 100 mL-Gasbürette verbunden ist, werden in einer N_2 -Atmosphäre 380 mg (1.2 mmol) Pt^{II} -acetat vorgelegt und unter Rühren in 40 mL konz. Essigsäure gelöst. 95 mg (0.16 mmol) Phen* · H_2O werden in 1 mL H_2O gelöst, mit 20 mL konz. Essigsäure versetzt und zur Lösung des Platinsalzes gegeben. Man spült die Apparatur mit H_2 . Nach 15–20 min beobachtet man eine Gasaufnahme durch die Lösung, die nach 2.5–3 h beendet ist [H_2 -Verbrauch 38–39 mL (ca. 1.7 mmol)]. Während der Wasserstoffaufnahme färbt sich die Lösung braunschwarz. Man vertreibt den Wasserstoff mit Stickstoff und füllt anschließend die Anlage mit Sauerstoff. Mit dem Rühren beginnt die O_2 -Aufnahme, die nach Verbrauch von 17–18 mL (~ 0.8 mmol) beendet ist. Mit einer Laborzentrifuge wird ein schwarzer Feststoff abgetrennt, der mehrmals mit konz. Essigsäure behandelt und jeweils durch Zentrifugation zurückgewonnen wird, bis die Lösung farblos bleibt. Gleichermaßen behandelt man das Produkt mit Ethanol. Nach dem Trocknen im Vakuum wird der Feststoff mit vollentsalztem Wasser

behandelt, wobei ein Teil ungelöst bleibt, der mehrmals mit Wasser gewaschen wird. Aus den vereinigten Zentrifugaten werden durch Abziehen des Wassers im Vakuum 60–70 mg schwarzes Produkt erhalten, die unter N_2 aufbewahrt werden (bei längerer Lagerung an Luft verändert sich das Produkt, wie am zunehmenden Sauerstoffgehalt festgestellt wurde). Elementaranalyse (Mittelwerte aus fünf Bestimmungen fünf verschiedener Proben): Gef. C 12.62 \pm 1.0, H 0.81 \pm 0.07, N 1.13 \pm 0.12, Na 1.95 \pm 0.20, O 6.22 \pm 0.24, Pt 74.5 \pm 0.5, S 2.49 \pm 0.26%. Ber. $C_{864}H_{648}N_{72}Na_{72}O_{318}Pt_{309}S_{72}$: C 12.75, H 0.80, N 1.24, Na 2.03, O 6.25, Pt 74.09, S 2.84.

Eingegangen am 20. Januar 1989 [Z 3132]

CAS-Registry-Nummern:

Pt, 7440-06-4; Phen*, 53744-42-6; O_2 , 7782-44-7.

- [1] G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* 98 (1986) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 922.
- [2] V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, W. M. Anker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 859.
- [3] G. Schmid, R. Boese, R. Pfeil, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3634.
- [4] G. Schmid, W. Huster, *Z. Naturforsch. B 41* (1986) 1028.
- [5] M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolyarov, I. I. Moiseev, V. I. Likholobov, D. I. Kochubey, A. L. Chuvilin, V. I. Zaikowsky, K. I. Zamarayev, G. I. Timofeeva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 937.
- [6] G. Schmid, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1987) 249.
- [7] Die Methode ist unter [3] genauer erläutert.
- [8] J.-O. Malm, J.-O. Bovin, A. K. Petford-Long, D. J. Smith, G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* 100 (1988) 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 555.
- [9] M. Flueli, R. Spycher, P. A. Stadelmann, P. A. Buffat, J. P. Borel, *Europhys. Lett.* 6 (1988) 349.
- [10] Bestimmung der Teilchengröße nach der Scherrer-Formel P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* 2 (1918) 98; H. P. Klug, L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures*, 2. Aufl., Wiley, New York 1973.
- [11] A. F. Borowski, J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 137.

Die Komplexierung von Goldkolloiden**

Von Günter Schmid* und Andreas Lehnert

Die Entstehung metallischer Zustände gehört zu den noch weitgehend ungeklärten Phänomenen der Chemie und Physik. Die Entwicklung der Clusterchemie in den vergangenen Jahren hat allerdings zu einem beträchtlichen Fortschritt geführt, können wir doch nun in einer langen Reihe immer größer werdender Cluster den Aufbau winzigster Ausschnitte aus Metallgittern in atomaren Schritten verfolgen^[1]. Cluster mit bestimmten („magischen“) Zahlen an Metallatomen scheinen durch besondere Stabilität ausgezeichnet; sie entstehen häufig dann, wenn Metallatome möglichst ungestört zusammentreten können. M_{13} -^[2], M_{55} -^[3,4], M_{309} -^[5] und M_{561} -Cluster^[6,7] belegen dies eindrucksvoll. Noch werden in keinem Fall metallische Eigenschaften beobachtet, wohl aber Verhaltensweisen, die für niedermolekulare Cluster untypisch sind^[8]. Der Begriff des meta-Metalls wurde geprägt, um diesen Eigenschaften Rechnung zu tragen^[8].

Der Übergang vom Cluster zum Kolloid kann als kontinuierlich angenommen werden, allerdings fehlen Beispiele von Zwischengliedern: Zwischen dem größten ligandstabilisierten Cluster mit ca. 2.5 nm Durchmesser^[6,7] und einem kleinen Kolloid von 10–20 nm Durchmesser besteht ein gewalti-

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. A. Lehnert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Brüssel, und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. F. Bandermann und Herrn D. Jacobi, Institut für Technische Chemie der Universität Essen, danken wir herzlich für die Messungen an der Ultrazentrifuge.