

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-

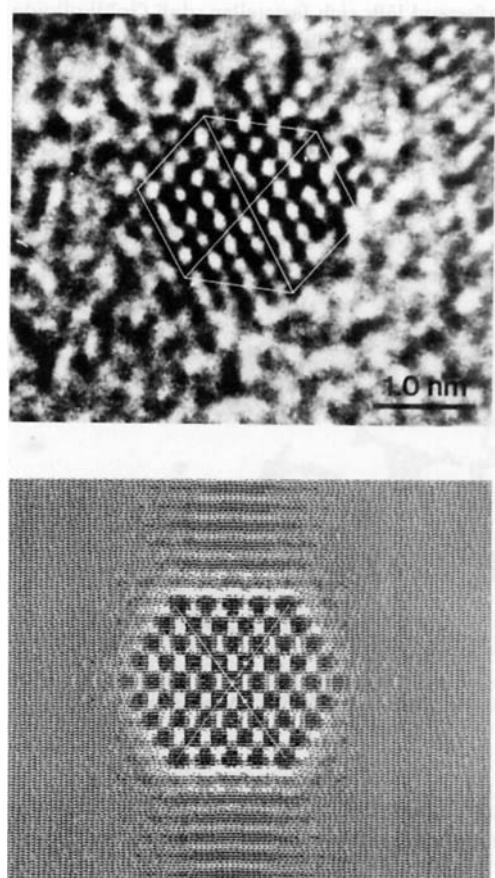


Abb. 2. Oben: hochauflöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines vierseitigen Pt-Clusters in der [110]-Richtung. Bedingt durch den Kontrast des Trägers aus amorphem Kohlenstoff ist es schwierig, die Oberflächenatome vollständig zu unterscheiden, jedoch ist die kuboktaedrische Gestalt deutlich 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 ± 1.0 , H 0.81 ± 0.07 , N 1.13 ± 0.12 , Na 1.95 ± 0.20 , O 6.22 ± 0.24 , Pt 74.5 ± 0.5 , S $2.49 \pm 0.26\%$. Ber. $C_{86.4} H_{6.8} N_{7.2} Na_{7.2} O_{3.18} Pt_{309} S_{7.2}$: 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. Zamaeva, 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.

ger Größenunterschied. Trotzdem sollten für Kolloide keine anderen chemischen Prinzipien gelten als für Cluster. Auf zwei wichtige Unterschiede sei jedoch hingewiesen: Kolloide zeigen eine Größenverteilung, in günstigen Fällen etwa $\pm 10\%$, und sie sind im allgemeinen polykristallin. Als Modelle für sehr große Cluster können Kolloide wohl trotzdem dienen, wie die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen.

Kolloide wurden schon früher durch Schutzkolloide stabilisiert, die die Koagulation der Kolloide in Lösung verhindern. Beispiele sind Gelatine, Albumin und andere Peptide^[9] sowie Makromoleküle wie Polyethylenimin, Polyvinylimidazol^[10] und Polyvinylalkohol^[11]. Unsere Wissens sind Kolloide jedoch noch nie im Sinne von Clustern behandelt und mit niedermolekularen, aus der Komplexchemie bekannten Liganden stabilisiert worden.

Wir verwendeten eine nach der Natriumcitrat-Methode^[12] hergestellte wässrige Lösung von Goldkolloiden, da deren Größenverteilung relativ eng sein soll (ca. 20 nm $\pm 10\%$), und versetzten diese mit dem wasserlöslichen Phosphan ($C_6H_5)_2PC_6H_4SO_3Na$, das sich schon in der Chemie größerer Cluster bewährt hat^[13]. Da ein bestimmtes Molverhältnis schlecht vorgegeben werden konnte, verwendeten wir den Liganden in großem Überschuß (Au:Ligand ca. 1:1).

In weitgehend reiner Form sind die ligandstabilisierten Kolloide wie folgt zugänglich: Man engt die nach der Phosphanzugabe unverändert rote Lösung im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur so lange ein, bis der größte Teil der Kolloide als schwarzer Niederschlag ausgefallen und die wässrige Lösung praktisch farblos geworden ist. Der abzentrifugierte Niederschlag löst sich in Wasser spontan mit tief dunkelroter Farbe. Zur weiteren Reinigung fällt man das stabilisierte Kolloid mit Ethanol aus, zentrifugiert ab und trocknet im Vakuum. Aus 50 mg Gold erhält man so etwa 60 mg Phosphan-stabilisiertes Kolloid als goldfarbene Flitter, die sich in Wasser in fast beliebiger Konzentration wieder lösen lassen. Diese Flitter enthalten durchschnittlich 90% Gold und 5% Kohlenstoff, was einem Au:Ligand-Verhältnis von etwa 20:1 entspricht. Die Adsorption von anderen Teilchen, z. B. Cl^- -Ionen, auf der Kolloidoberfläche in analytisch nicht faßbaren Mengen kann nicht ausgeschlossen werden. Eine insgesamt negative Oberflächenladung der Kolloide ergibt sich aus Elektrophoreseversuchen, die eine Wanderung der Kolloide zur Anode zeigen. Daß die Teilchengröße der Goldkolloide bei der Koordination der Phosphanmoleküle im wesentlichen unverändert bleibt, folgt aus dem Vergleich der UV/VIS-Spektren. Sowohl die ursprüngliche Kolloidlösung als auch eine aus isoliertem, Phosphan-stabilisiertem Kolloid hergestellte wässrige Lösung zeigen ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 520$ nm.

Molmassebestimmungen mit einer analytischen Ultrazentrifuge^[14] ergaben einen Wert von $(38 \pm 8) \cdot 10^6$ g mol⁻¹. Unter Vernachlässigung der Ligandhülle wurde hieraus das Volumen der Goldkolloide und aus diesem wiederum deren Durchmesser berechnet^[15]. Der Teilchendurchmesser ergibt sich so zu 18 ± 1 nm.

Der mittlere Teilchendurchmesser lässt sich auch aus Röntgenbeugungsperimenten ermitteln. Röntgenpulverdiffraktogramme des isolierten Kolloids zeigen sämtliche Reflexe des metallischen Goldes, womit bewiesen ist, daß die Goldatome hier wie im kompakten Metall überwiegend in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter angeordnet sind. Nennenswerte Anteile früher postulierter ikosaedrischer oder polytetraedischer^[16] Strukturen sind deshalb auszuschließen. Aus der Halbwertsbreite des intensiven [111]-Reflexes wurde nach der Scherrer-Formel^[17] die mittlere Teilchengröße der Metallkerne zu 17 nm bestimmt.

Die Auswertung der in Abbildung 1 gezeigten elektronenmikroskopischen Aufnahme einer Probe des Phosphan-stabilisierten Kolloids ergab eine angenäherte Gauß-Verteilung mit einem Maximum bei 18.6 ± 0.1 nm bei einer Standard-Abweichung von 2.8 nm^[18].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Goldkolloide chemisch als extrem große Cluster behandelt und in Form von festen „Phosphan-Komplexen“ isoliert werden können. Diese sind gut wasserlöslich, so daß lange haltbare kolloidale Lösungen beliebiger Konzentration hergestellt werden können. Ferner können derartig präparierte Kolloide auch in



Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Phosphan-stabilisierten Goldkolloiden aus wässriger Lösung (100 kV). Verteilungsmaximum 18.6 ± 0.1 nm.

festem Zustand untersucht werden. So dürften z. B. Leitfähigkeitsmessungen im Vergleich zu solchen an Clustern mit gleichen oder ähnlichen Liganden von besonderem Interesse sein. Erste Versuche zur Stabilisierung von Cu-, Ag-, Pd- und Pt-Kolloiden scheinen ähnlich wie bei Au-Kolloiden zu verlaufen.

Eingegangen am 20. Januar 1989 [Z 3133]

- [1] Vgl. beispielsweise G. Schmid, *Chem. Unserer Zeit* 22 (1988) 85.
- [2] V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, S. 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] G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm, *Angew. Chem.* 101 (1989) 772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989), Nr. 6.
- [6] M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolyarov, I. I. Moiseev, V. A. Likhobov, D. I. Kochubey, A. L. Chuvilin, V. I. Zaikovsky, K. I. Zamařaev, G. I. Timofeeva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 937.
- [7] G. Schmid, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1987) 249.
- [8] L. J. De Jongh, H. B. Brom, G. Longoni, P. R. Nyuysteren, B. J. Pronk, G. Schmid, M. P. J. van Staveren, R. C. Thiel, *Physics and Chemistry of Small Clusters, Series B: Physics* 158 (1987) 807.
- [9] D. Matuszewska, W. Wojciak, *Colloid Polym. Sci.* 255 (1977) 492.
- [10] H. Thiele, J. Kowallik, *Kolloid Z. Z. Polym.* 234 (1969) 1017.
- [11] P. C. Lee, D. Meisel, *Chem. Phys. Lett.* 99 (1983) 262.
- [12] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55.
- [13] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibig, D. Schönauer, *Polyhedron* 7 (1988) 605.
- [14] Das Verfahren ist in [3] beschrieben.
- [15] $V = M/\rho N_L$ (M = Molmasse, $\rho_{Au} = 19.32$ g cm⁻³, N_L = Loschmidt-Konstante); $d = \sqrt[3]{M/4\pi\rho N_L}$.
- [16] M. R. Harrison, P. P. Edwards in P. P. Edwards, C. N. R. Rao (Hrsg.): *The Metallic and Nonmetallic States of Matter*, Taylor and Francis, London 1985.
- [17] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* 2 (1918) 98; H. P. Klug, L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures*, 2. Aufl., Wiley, New York 1973.
- [18] Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Herrn Prof. Dr. A. Kreibig, Fachbereich Physik der Universität des Saarlandes, zur Verfügung gestellt.