

- Schwingungen in $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ und den bisher bekannten Wasserstoffkomplexen ähnliche Schwingungsbewegungen vorliegen.
- [12] Für die Modellrechnungen zum Kraftfeld von $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ (Rassen A_1 und B_1) wurden die folgenden Kraftkonstanten abgeschätzt: $f(\text{CuCl}) = 230$, $f(\text{CuH}) = 100$, $f(\text{HH}) = 300$, $f(\text{ClCuH}) = 10$, $f(\text{CuH/CuH}) = 45$, $f(\text{CuH/HH}) = 5$, $f(\text{CuCl/CuH}) = 10 \text{ N m}^{-1}$.
- [13] H. J. Becher, *Fortschr. Chem. Forsch.* 10 (1968) 156–205.
- [14] Wir vermuten, daß die Bande bei 3425.95 cm^{-1} einer durch Fermi-Resonanz verschobenen Kombinationsschwingung ($2 \times \nu(\text{CuH})_{\text{as}} + \nu(\text{CuH})_{\text{s}}$) zuzuordnen ist. Die Intensität dieser Absorptionsbande wäre dann fast ganz der HH-Schwingung entnommen. In Versuchen mit $^1\text{H}_2$, $^1\text{H}^2\text{H}$ und $^2\text{H}_2$ konnten im Bereich hoher Wellenzahlen (4122.14, 3731.13 bzw. 2965.44 cm^{-1}) zusätzliche, nur schlecht aufgelöste Absorptionen beobachtet werden. Sie entsprechen nicht den bisher beobachteten Schwingungen von matrixisoliertem Wasserstoff. Auch treten sie nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von CuCl in der Matrix auf. Wir ordnen diese Banden deshalb einer lockeren Wechselwirkung des molekularen Wasserstoffs mit monomerem Kupfer(I)-chlorid zu. Für diese Zuordnung spricht auch die geringe Abweichung der gemessenen HH-Absorptionsfrequenz von der im Wasserstoff sowie die entsprechenden Verhältnisse in den $^2\text{H}_2$ -Komplexen [20].
- [15] Es wurden sowohl CI-Rechnungen mit der CPF-Methode [18] (nur Geometrieoptimierungen) als auch MP2-Rechnungen mit dem Programmpaket CADPAC [19] (Geometrieoptimierungen und harmonische Frequenzen) durchgeführt. Basissätze für die CI-Rechnungen: Kupfer – relativistisches Pseudopotential (Ne-Rumpf) 8s7p6d2f/[6,5,3,2], Chlor – 12s9p2d1f/[7,5,2,1], Wasserstoff – 6s2p1d/[4,2,1]. Basissätze für die MP2-Rechnungen: Kupfer – 14s11p6d3f/[8,6,4,2], Chlor – 12s9p2d/[7,5,2], Wasserstoff – 5s1p/[3,1].
- [16] Für die unkoordinierten Moleküle CuCl und H_2 wurden die folgenden Ergebnisse erhalten (MP2/CPF/Exp. [20]): $d(\text{CuCl}) = 205.8/207.7/205.1 \text{ pm}$; $\omega(\text{CuCl}) = 420.3/412.5/415.3 \text{ cm}^{-1}$; $d(\text{HH}) = 73.8/74.5/74.1 \text{ pm}$; $\omega(\text{HH}) = 4545.3/4351.5/4401.2 \text{ cm}^{-1}$.
- [17] In den Bildungsgleichungen angegeben sind die berechneten Energien auf MP2-Niveau. Die entsprechenden Werte für die CPF-Methode sind in Klammern aufgeführt.
- [18] R. Ahlrichs, P. Scharf, C. Ehrhardt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 890.
- [19] R. D. Amos, J. E. Rice, *CADPAC: The Cambridge Analytic Derivatives Package*, Issue 4.0, Cambridge 1987.
- [20] K. P. Huber, G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, Toronto 1979.
- [21] Es wurde eine Populationsanalyse nach Roby und Davidson durchgeführt: E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3320; K. R. Roby, *Mol. Phys.* 27 (1974) 81; R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* 41 (1976) 33. Die dabei erhaltenen Besetzungszahlen (SEN – Shared Electron Number) sind ein zuverlässiges Maß für die kovalente Bindungsstärke. Typische Werte hierfür sind $\text{SEN} = 2.94$ für N_2 , $\text{SEN} = 2.28$ für eine C-C-Doppelbindung und $\text{SEN} = 1.46$ im Wasserstoffmolekül: R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* 19 (1985) 120.
- [22] In A. E. Stevens, C. S. Feigerle, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5026–5031: $\text{Ni} + \text{CO} \longrightarrow \text{Ni}(\text{CO}) + \text{ca. } 140 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Bestimmen ausschließlich Partialladungen die relative Stabilität der isomeren Heptaheteronortricyclan-Anionen $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^{3-}$?

Von Armin Burkhardt, Wolfgang Hönle* und Ulrich Wedig

Professor Hans Georg von Schnering

zum 60. Geburtstag gewidmet

Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Rb}_3[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]$ ($0 \leq x \leq 7$) können aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis bei 900 K synthetisiert werden. Die dunkelroten Mischkristalle mit $x \approx 3$ lösen sich rückstandsfrei in Ethylendiamin. Aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung folgt, daß wie bei den Polyphosphiden M_3P_7 ($\text{M} = \text{Li}-\text{Cs}$) Trianionen mit Heteronortricyclan-Struktur (vgl. Abb. 1) vorliegen, die bei Raumtemperatur Valenz-

tautomerie zeigen. Die Intensitäten der ^{31}P -NMR-Signale sprechen nicht für die ausgeprägte Bevorzugung eines bestimmten P/As-Verhältnisses in den Clustern^[1].

Böhm und Gleiter^[2] untersuchten die Valenztautomerie von P_7^{3-} mit MINDO/3-Rechnungen. Sie analysierten die Ladungsverteilung im Anion und die Struktur des Übergangszustandes und berechneten für die Tautomerie eine Aktivierungsenergie von $59.12 \text{ kJ mol}^{-1}$, die recht gut mit den Ergebnissen temperaturabhängiger ^{31}P -NMR-Untersuchungen von Baudler et al.^[3,4] übereinstimmt.

Gimarc und Joseph wandten das Konzept der „topologischen Ladungsstabilisierung“ auf gemischte Nortricyclan-Cluster an^[5]. Damit deuteten sie experimentelle Befunde von Blachnik und Wickel, nach denen in einer Mischung von P_4S_3 und As_4S_3 im Molverhältnis 1:3 vor allem PAs_3S_3 vorliegt^[6]. Nach ihrem Konzept entstehen besonders stabile Strukturen, wenn in einem homoatomaren isoelektronischen Referenzsystem die Positionen größter Ladungsdichte mit Heteroatomen größerer Elektronegativität besetzt werden. Die Ladungsdichte an den einzelnen Positionen bestimmten sie durch Populationsanalyse ausgehend von einer Extended-Hückel-Wellenfunktion für P_7^{3-} . In einer späteren Arbeit verwendeten Gimarc und Ott denselben Ansatz, um unter anderem Aussagen über die relative Stabilität von Clustern der Zusammensetzung $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^{3-}$ zu machen^[7].

Angeregt von Diskrepanzen zwischen den auf diesem Weg erhaltenen Vorhersagen und unseren NMR-Untersuchungen^[1] führten wir Restricted-Hartree-Fock-Rechnungen^[8] an Clustern der Zusammensetzung $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^{3-}$ durch ($x = 0, 1, 2, 3, 7$). Um einerseits die Ab-initio-Behandlung der Valenzschale zu gewährleisten, andererseits den Rechenaufwand in Grenzen zu halten, verwendeten wir an Ionisierungs- und Anregungsenergien justierte Pseudopotentiale^[9]. Als Basissatz wurde ein für diese Pseudopotentiale optimierter Double-Zeta-Basissatz mit Polarisationsfunktionen (DZP) verwendet^[10]. Eine Erweiterung des Basissatzes um diffuse s- und p-Funktionen (DZPD) – wie bei Anionen üblich – führte zu keinen wesentlichen Änderungen der Strukturparameter (Tabelle 1). Wegen der strukturellen Verwandt-

Tabelle 1. Vergleich unabhängiger Strukturparameter ($C_{3v} \sim 3m$) von P_7^{3-} und Li_3P_7 , die in HF-Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen erhalten wurden, mit den experimentellen Werten für Li_3P_7 (Energien in Hartree, Abstände in $a = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$, Winkel in °). Zur Struktur von P_7^{3-} siehe Abbildung 1 links oben.

	P_7^{3-} isoliert		Li_3P_7	
	DZP	DZPD	exp. [13]	DZP [10]
E_{val}	–44.664092	–44.695588	–	–67.466587
ϵ_{homo}	+0.196383	+0.169834	–	–0.283442
r_{bb} [a]	4.25	4.24	4.26	4.19
r_{bc} [a]	4.09	4.09	4.05	4.16
r_{ac} [a]	4.18	4.18	4.17	4.15
ω_{ac} [a]	102.6	102.4	101.7	101.0

[a] r_{bb} : Abstand zwischen basalen Atomen; r_{ac} : Abstand zwischen den äquatorialen und dem apicalen Atom; r_{bc} : Abstand zwischen äquatorialen und basaler Atomen; ω_{ac} : Winkel am apicalen zwischen zwei äquatorialen Atomen.

schaft der diskutierten Cluster ist auch kein nennenswerter Einfluß der Valenzelektronenkorrelation auf die betrachteten Eigenschaften zu erwarten. Alle Clusterstrukturen wurden in der höchstmöglichen Punktsymmetrie optimiert, ebenso der in^[2] postulierte Übergangszustand.

Ab-initio-Rechnungen an isolierten anionischen Systemen sind problematisch, da Orbitale mit positiver Orbitalenergie besetzt werden können. Dies deutet darauf hin, daß derartige Systeme im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung nicht stabil sind. Durch Hinzufügen von Kontinuumsfunktionen

[*] Dr. W. Hönle, Dipl.-Chem. A. Burkhardt, Dr. U. Wedig
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und von der Hoechst AG gefördert.

können diese Orbitalenergien auf Null reduziert werden^[11]. Arbeiten von Pyykkö et al. zeigen jedoch, daß auf Hartree-Fock-Niveau optimierte Strukturen anionischer Systeme mit den experimentellen gut übereinstimmen^[12]. Dies wird auf die Verwendung eines beschränkten – für bindende Zustände optimierten – Basissatzes und die Stabilisierung dieser Systeme durch die Gegenionen im Festkörper oder in Lösung zurückgeführt.

Auch wir finden bei unseren Rechnungen für das freie Ion P_7^{3-} und für Li_3P_7 eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Strukturdaten (Tabelle 1)^[13]. Die Abweichungen bei Li_3P_7 resultieren daraus, daß die Vernachlässigung der Solvatmoleküle zu kleinen Li-P-Abständen führt. Die sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Werte für Li_3P_7 mit den für P_7^{3-} berechneten ließ uns die Anwendung der Methode und den Verzicht auf die Berechnung der Normalfrequenzen gerechtfertigt scheinen.

In Abbildung 1 sind Strukturen und Partialladungen von P_7^{3-} , dem postulierten Übergangszustand der Valenztautomerie sowie den stabilsten Isomeren von $[P_5As_2]^{3-}$ und $[P_4As_3]^{3-}$ dargestellt. Tabelle 2 bietet eine Übersicht über die

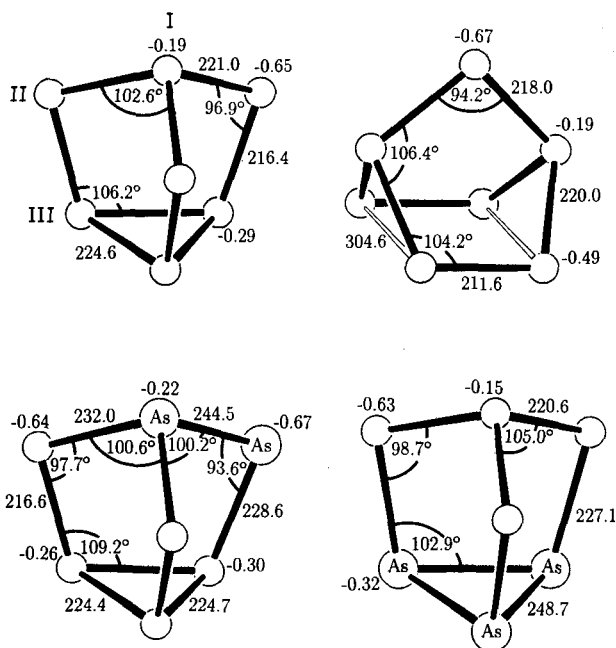


Abb. 1. Optimierte Strukturen ausgewählter Heteronortricyclan-Anionen. Die Mulliken-Partialladungen sowie wesentliche Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel sind angegeben. Die Arsen-Atome sind besonders gekennzeichnet. Oben links: P_7^{3-} , Grundzustand (C_{3v} , $-3m$); oben rechts: P_7^{3-} , Übergangszustand (C_{2v} , $-2m$); unten links: $[P_5As_2]^{3-}$, Isomer 110 (C_s , $-m$); unten rechts: $[P_4As_3]^{3-}$, Isomer 003 (C_s , $-3m$). I = apicale, II = äquatoriale, III = basale Position.

durchgeführten Rechnungen. Zur Benennung der Isomere verwenden wir die Zahl der apicalen, äquatorialen und basalen As-Atome (vgl. Abb. 1). Ergibt dies noch keine eindeutige Klassifizierung, wird ein Z hinzugefügt, wenn ein äquatoriales und ein basales As-Atom benachbart sind, ein E, wenn dies nicht der Fall ist.

Die Partialladungen bei P_7^{3-} und dessen postuliertem Übergangszustand sind ausgeglichener als von Gleiter und Böhm^[2] bestimmt, die Atomabstände geringfügig größer. Für die Aktivierungsenergie der Valenztautomerie des Ions finden wir einen Wert von 65.6 kJ mol^{-1} , ebenfalls in guter Übereinstimmung mit^[2]. Für As_7^{3-} – bei dem die Valenzfluktuation bisher experimentell nicht nachgewiesen werden konnte – errechnen wir eine Aktivierungsenergie von

Tabelle 2. Aus Hartree-Fock-Rechnungen an ausgewählten Heteronortricyclanen $[P_{7-x}As_x]^{3-}$ erhaltene Valenzenergien in Hartree und auf das jeweils energetisch günstigste Isomer bezogene Energien in kJ mol^{-1} . Zur Benennung der Isomere vgl. Text.

Isomer	Symmetrie	E_{rel} [Hartree]	ΔE_{rel} [kJ mol^{-1}]
P_7^{3-}			
000	C_{3v}	-44.6640925	0.00
ÜZ	C_{2v}	-44.6391043	65.61
$[P_6As]^{3-}$			
100	C_{3v}	-44.3151544	0.00
010	C_s	-44.3148276	0.86
001	C_s	-44.3137626	3.65
$[P_5As_2]^{3-}$			
110	C_s	-43.9673387	0.00
011Z	C_s	-43.9664889	2.23
020	C_s	-43.9655599	4.67
002	C_s	-43.9649991	6.14
101	C_s	-43.9649839	6.18
011E	C_1	-43.9645376	7.35
$[P_4As_3]^{3-}$			
003	C_{3v}	-43.6178362	0.00
030	C_{3v}	-43.6163156	3.99
As_7^{3-}			
133	C_{3v}	-42.2323509	0.00
ÜZ	C_{2v}	-42.2081733	63.48

63.5 kJ mol^{-1} . Bei den gemischten Clustern zeigt sich, daß der Ersatz eines P- durch ein As-Atom die entsprechenden Bindungen um 12–24 pm verlängert, wodurch der Cluster erheblich deformiert wird. Die Mulliken-Partialladungen sind an den As-Atomen – in Übereinstimmung mit neueren Elektronegativitätswerten^[14] – geringfügig größer als an den entsprechenden P-Atomen.

Ein Blick auf Tabelle 2 zeigt, daß die Energieunterschiede zwischen einzelnen Isomeren kleiner als 7.4 kJ mol^{-1} sind, also nur etwa 10% der zur Valenztautomerie notwendigen Aktivierungsenergie betragen. Eine Bevorzugung bestimmter Isomere während der Valenzfluktuation ist somit nicht zu erwarten und eine Einteilung in stabile, metastabile und instabile Isomere nicht sinnvoll. Die geringen Unterschiede zwischen den Isomeren lassen in Anbetracht der verwendeten Methode keine weiterreichenden Schlüsse zu.

Diese Resultate sind in Widerspruch zu den Vorhersagen von Gimarc und Ott^[7], die in ihrer Arbeit davon ausgehen, daß die relativen Energiedifferenzen erheblich größer sind als die gefundene Rotationsbarriere. Es genügt also nicht, die relative Clusterstabilität nur in Abhängigkeit von den Partialladungen zu betrachten, denn dabei wird eine Reihe wichtiger Faktoren wie Bindungsenergien, Polarisierbarkeiten und vor allem die in den betrachteten Clustern zweifellos vorhandene Gerüstspannung außer Acht gelassen. Am Beispiel von $[P_4As_3]^{3-}$ wollen wir den Einfluß der Substitution durch Arsen auf die Gerüstspannung diskutieren.

Die zur Bildung des basalen Dreiringes notwendigen Bindungswinkel um 60° – ohne Berücksichtigung des Vorliegens gebogener Bindungen – erfordern bei einem Element mit größerem Atomradius eine geringere Winkeldeformationsenergie. Des weiteren werden die Bindungen in diesem Ring erheblich länger, was zu geringerer Winkeldeformation an den äquatorialen und apicalen Atomen führt. Dies erklärt nicht nur die Stabilität von PAs_3S_3 ^[6], sondern auch eine Reihe weiterer experimenteller Befunde, nach denen Phosphor bevorzugt dann durch Arsen ersetzt werden kann, wenn dadurch eine im reinen Phosphorgerüst vorhandene Spannung verringert wird. Beispiele hierfür sind arsensubstituierter Hittorfscher Phosphor der Zusammensetzung $P_{20}As$, die helicalen Strukturen des Typs $M(P_{1-x}As_x)_7$ mit $M = Li, Na$ und $x \leq 0.50$ sowie $P_2As_2S_7$. Im ersten Fall wird ausschließlich eine Position durch 0.5 As besetzt^[15], im zwei-

ten Fall gehorcht die Substitution der abnehmenden Spannung von der Peripherie zur Seelenachse der Helix^[16]. Im letzten Fall wird eine lange P-P-Bindung in P_4S_7 so substituiert, daß die Gerüstspannung abnimmt^[17].

Eingegangen am 27. Dezember 1990,
veränderte Fassung am 8. April 1991 [Z4362]

- [1] W. Hönle, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 98 (1986) 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 352.
- [2] M. C. Böhm, R. Gleiter, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 498.
- [3] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 1690.
- [4] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
- [5] B. M. Gimarc, P. J. Joseph, *Angew. Chem.* 96 (1984) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 506.
- [6] R. Blachnik, U. Wickel, *Angew. Chem.* 95 (1983) 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 217.
- [7] B. M. Gimarc, J. J. Ott, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2560.
- [8] R. Ahlrichs, M. Häser: *Programm TURBOMOLE (J. Comput. Chem.* 10 (1989) 104).
- [9] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1321.
- [10] A. Burkhardt, U. Wedig, W. Hönle, H. Preuß, H. G. von Schnering, unveröffentlicht; A. Burkhardt, *Diplomarbeit*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung 1989; A. Burkhardt, W. Hönle, H. G. von Schnering, U. Wedig, H. Preuß, 25. *Symp. Theor. Chem. Collect. Abstr.* 1989, 33.
- [11] R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 34 (1975) 570.
- [12] P. Pykkö, Y. Zao, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7753.
- [13] V. Manriquez, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 539 (1986) 95.
- [14] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5 (1958) 264; R. T. Sanderson: *Polar Covalence*, Academic Press, New York 1983.
- [15] W. Hönle, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [16] W. Hönle, H. G. von Schnering, *IVth Eur. Crystallogr. Meet. Oxford Collect. Abstr. B* 1977, 552.
- [17] W. Hönle, C. Wibbelmann, W. Brockner, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 1088.

Charakterisierung ligandstabilisierter Bimetall-Kolloide durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenmikroanalyse**

Von Günter Schmid*, Andreas Lehnert, Jan-Olle Malm und Jan-Olov Bovin

Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bimetall-Cluster und -Kolloide sind aus zwei Gründen von besonderem Interesse: Zum einen können sie als Modelle zur Bildung von Legierungen dienen, zum anderen könnte der Einsatz von teuren Metallen wie Pt durch Optimierung der Synthesebedingungen, die die Herstellung sehr dünner Oberflächenschichten ermöglichen, auf ein Minimum reduziert werden.

Miner et al.^[1] beschrieben die Synthese von Gold-Platin- und Palladium-Platin-Legierungen als monodisperse Sole durch die gleichzeitige Reduktion entsprechender Salzmischungen in verschiedenen molaren Verhältnissen. Danach ist die Bildung von Gold-Platin-Legierungen in jedem beliebigen

Atomverhältnis möglich, obwohl die beiden Metalle eine breite Mischungslücke zwischen 2 und 85 % Au aufweisen^[2]. Die Homogenität der Au/Pt-Legierungen wurde aufgrund optischer Spektren, Sedimentationsmessungen und elektronenmikroskopischer Untersuchungen postuliert. Die für diese Untersuchungen benutzten Partikelgrößen variierten zwischen 3–6 nm. Die Veränderungen der d_{111} -Abstände können jedoch mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) schwerlich genau genug bestimmt werden, um die Homogenität der Partikel zu beweisen, wie das in der Arbeit von Miner et al. behauptet wird.

Diese Arbeit beschreibt die Synthese ligandstabilisierter Bimetall-Kolloide und identifiziert die Schalenstruktur solcher Partikel mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX).

Goldkolloide mit einem Durchmesser von 18 nm^[3, 4] können mit Platin- oder Palladiumschalen bedeckt werden, wenn eine wäßrige Lösung der Kolloide zu einer Lösung von H_2PtCl_6 bzw. H_2PdCl_4 und H_3NOHCl gegeben wird. Das ursprünglich rote Goldkolloid wird dabei braun-schwarz. Die Zugabe von $p-H_2NC_6H_4SO_3Na$ stabilisiert die erzeugten Partikel in entsprechender Weise wie $P(m-C_6H_4SO_3Na)_3$ die Goldkolloide^[3], so daß sie im festen Zustand isoliert werden können. Diese Art der Stabilisierung unterscheidet sich charakteristisch von früheren Methoden, bei denen Kolloide mehr oder weniger in Polymere eingebettet wurden. Die hier verwendeten Liganden verhalten sich wie in Komplexen und Clustern und verleihen den Kolloiden „molekularen“ Charakter. Die Kolloide zeigen Metallglanz. Die HRTEM-Untersuchungen der Gold-Platin- und Gold-Palladium-Partikel zeigen beträchtliche strukturelle Unterschiede, auch wenn beide mit ungefähr 35 nm gleich groß sind.

Im Falle der Au/Pt-Partikel beobachten wir einheitlich große heterogene Agglomerate, die einen durchschnittlichen Goldgehalt von etwa 15 Atom-% aufweisen. Diese Agglomerate sind aus einem Goldkern aufgebaut, der von etwa 5 nm großen Platinkristallen umgeben ist, die untereinander ziemlich „locker“ verbunden sind (Abb. 1 links). Die EDX-Mikroanalyse zeigt deutlich, daß die äußere Schicht aus kleineren Platinkristallen besteht (Abb. 1 rechts). Dies wird durch Vergleich des Spektrums, das durch Fokussieren des Elektronenstrahls (Durchmesser 39 nm) auf die gesamte Par-

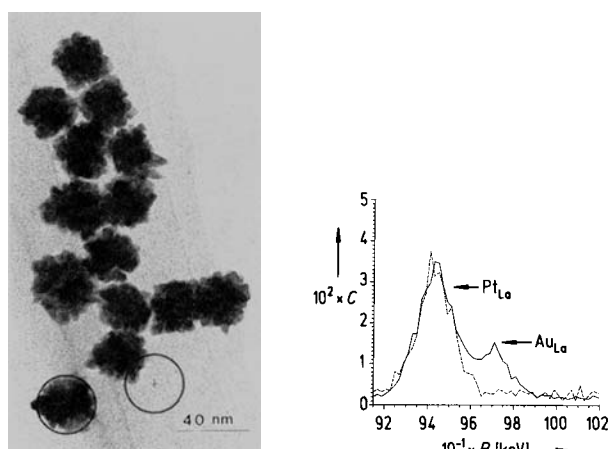


Abb. 1. Links: HRTEM-Aufnahme von Au/Pt-Partikeln auf einem amorphem Kohlenstoff-Film. Die EDX-Spektren (rechts) werden mit einem Elektronenstrahl erhalten, der wie die Kreise im linken Teil der Abbildung positioniert ist. Die Registrierzeit für das EDX-Spektrum, bei dem der Elektronenstrahl nur die Kante des Teilchens trifft, ist zehnmal länger als im Falle des zentrierten Strahls. --- Kante, — Zentrum der Partikel. C = Zählrate, R = Meßbereich. L_α bezeichnet den Elektronenübergang von der M- in die L-Schale.

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

Dr. J.-O. Bovin, M. Sc. J.-O. Malm
National Center of HREM, Inorganic Chemistry 2
Chemical Center, P.O. Box 124, S-22100 Lund (Schweden)

[**] G. S. und A. L. sind dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. J.-O. B. und J.-O. M. danken dem Swedish Natural Science Research Council und der Swedish National Energy Administration.