

# Thermolabile Edelmetallvorstufen: $(NO)[Au(NO_3)_4]$ , $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$ und $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$ \*\*

Mathias S. Wickleder,\* Frauke Gerlach, Steffen Gagelmann, Jörn Bruns, Mandus Fenske und Katharina Al-Shamery\*

Edelmetalle spielen in mehreren Bereichen eine entscheidende Rolle, z.B. in optischen und elektronischen Bauteilen sowie in der heterogenen Katalyse. Für die meisten dieser Anwendungen müssen die Metalle in einer definierten Form vorliegen, um die gewünschten Eigenschaften zu zeigen. So ist beispielsweise die katalytische Aktivität stark oberflächenabhängig und setzt die nanokristalline Beschaffenheit der Metalle voraus.<sup>[1–5]</sup> Ein weiteres Beispiel ist die Anwendung der Metalle in den Leiterbahnen elektronischer Bauteile, was ihre punktgenaue Abscheidung voraussetzt.<sup>[6,7]</sup> Entsprechend dieser großen Bedeutung wurden diverse physikalische und chemische Verfahren zur Abscheidung von Edelmetallen in unterschiedlichen Formen entwickelt. Unter ihnen ist die Abscheidung aus der Gasphase (chemical vapor deposition, CVD) eines der bedeutendsten chemischen Verfahren, und dementsprechend ist eine große Zahl unterschiedlicher Vorstufen, besonders für das Element Gold, bekannt.<sup>[8–12]</sup> Ein Nachteil der CVD-Methoden ist, dass üblicherweise metallorganische Verbindungen zum Einsatz kommen, die zu einer merklichen Kontamination der abgeschiedenen Metalle mit Kohlenstoff führen.<sup>[13–15]</sup> Wir konnten zeigen, dass das Nitryliumnitrat  $(NO_2)[Au(NO_3)_4]$ , das aus elementarem Gold und  $N_2O_5$  zugänglich ist, eine probate Vorstufe zur Abscheidung von Gold ist.<sup>[16]</sup> Der Einsatz von Stickstoffoxiden zur Synthese wasserfreier Nitrate wurde erstmals bereits in den 1970er Jahren von Addison et al. beschrieben, die vor allem  $N_2O_4$  einsetzten.<sup>[17]</sup> Der Vorteil von  $(NO_2)[Au(NO_3)_4]$  als Goldvorstufe ist, dass es weder Kohlenstoff noch Chlor enthält, sodass die Zersetzung außer dem Metall nur flüchtige Produkte liefert. Ferner ist das Nitrat löslich in  $N_2O_5$ , weshalb die Aufbringung der Vorstufe, z.B. auf Oberflächen, einfach ist. Die Zersetzung der Vorstufe kann nicht nur thermisch, sondern auch mithilfe eines Elektronenstrahls erfolgen, sodass Goldstrukturen in eine entsprechende Vorstufenschicht geschrieben werden

können.<sup>[17,18]</sup> Diese Befunde bestärkten uns darin zu untersuchen, ob grundsätzlich alle Edelmetalle durch Umsetzung mit  $N_2O_5$  in thermolabile Nitrate überführt werden können, die als Vorstufen geeignet sind. Im Zuge dieser Untersuchungen konnten nun die Palladium- und Platinverbindungen  $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$  und  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  sowie das neue Goldnitrat  $(NO)[Au(NO_3)_4]$  erhalten werden.

Rote Einkristalle von  $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$  und gelbe Einkristalle von  $(NO)[Au(NO_3)_4]$ , beide mit plättchenförmigem Habitus, bilden sich in Reaktionen der Metalle mit  $N_2O_5$  unter inertnen Bedingungen bei Raumtemperatur (Abbildung 1a,b). Das verwendete  $N_2O_5$  muss sehr rein sein, zumal zu hohe Anteile an  $N_2O_4$  eine Reaktion verhindern. Der



**Abbildung 1.** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle der komplexen Nitrate  $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$  (links),  $(NO)[Au(NO_3)_4]$  (Mitte) und  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  (rechts).

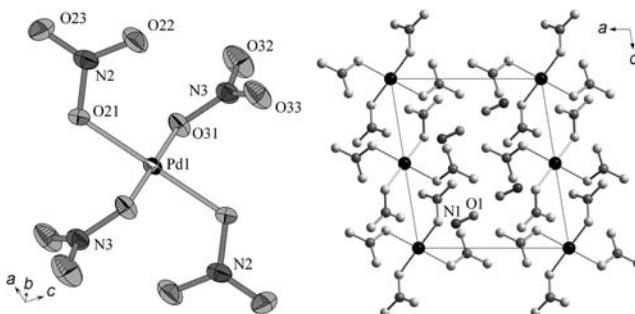
Unterschied zur Synthese der von uns beschriebenen Nitryliumverbindung  $(NO_2)[Au(NO_3)_4]$ <sup>[16]</sup> besteht in der geringeren Menge an  $N_2O_5$  im vorliegenden Fall. Unerwarteterweise reagiert Platin nicht unter den genannten Bedingungen, auch wenn das Metall in sehr feiner Verteilung vorliegt. Wir haben daher den Einsatz diverser Platinverbindungen getestet, wobei sich letztlich  $H_2[Pt(OH)_6]$ , das nach einer Literaturvorschrift synthetisiert wurde,<sup>[19]</sup> als geeignet erwiesen hat. Die entsprechende Reaktion führte bei Raumtemperatur zu hellgelben Plättchen von  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  (Abbildung 1). Die Nitryliumnitrate sind äußerst hygroskopisch und müssen unter striktem Feuchtigkeitsausschluss gehandhabt werden. Für  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  wird darüber hinaus der Zersetzungsbeginn bereits bei der Isolierung der Kristalle von der Reaktionsmischung beobachtet.

In der Struktur von  $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$  im Kristall liegt das Pd-Atom quadratisch-planar koordiniert von vier einzähnig angreifenden Nitratgruppen vor (Abbildung 2, links). Die Abstände Pd–O liegen einheitlich bei etwa 201 pm, und die Winkel O–Pd–O weichen um nicht mehr als 2° vom idealen Wert von 90° ab. Die Abstände N–O innerhalb der Nitratgruppen sind für jene Sauerstoffatome merklich aufgeweitet, die an das Pd-Atom gebunden sind. Im Einklang mit der

[\*] Prof. Dr. M. S. Wickleder, Dr. F. Gerlach, Dipl.-Chem. S. Gagelmann, M. Sc. J. Bruns, Dr. M. Fenske, Prof. Dr. K. Al-Shamery  
Institut für Reine und Angewandte Chemie  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11 26129 Oldenburg (Deutschland)  
E-Mail: mathias.wickleder@uni-oldenburg.de  
Katharina.Al.Shamery@uni-oldenburg.de

[\*\*] Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung der Metallindustrie im Nordwesten für die finanzielle Unterstützung. Dipl.-Chem. Wolfgang Saak danken wir für die Sammlung der Intensitätsdaten.

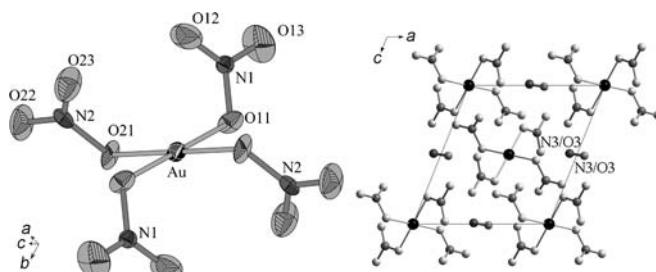
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106107> zu finden.



**Abbildung 2.** Der  $[Pd(NO_3)_4]^{2-}$ -Komplex (links) und die Kristallstruktur von  $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$  (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind für eine 75-prozentige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Pd1–O21/O31 201.0(1)/201.1(1), N2–O21/O22/O23 131.4(2)/123.1(2)/122.8(2), N3–O31/O32/O33 131.7(2)/124.0(2)/121.5(2), N1–O1 104.9(2); O21–Pd1–O31 87.97(6)/92.03(6).

Lagesymmetrie des Palladiumatoms weist der  $[Pd(NO_3)_4]^{2-}$ -Komplex Inversionssymmetrie ( $C_i$ ) auf und ist auf den Kantenmitten der Elementarzelle angeordnet (Abbildung 2, rechts). Der Ladungsausgleich erfolgt über  $NO^+$ -Ionen, die einen typischen Abstand N–O von 109.4 pm aufweisen.<sup>[20]</sup>

Die Struktur des anionischen Komplexes  $[Au(NO_3)_4]^-$  in  $(NO)[Au(NO_3)_4]$  ist nahezu identisch zu jener des Palladium-Analogons.  $[Au(NO_3)_4]^-$  hat ebenfalls  $C_i$ -Symmetrie, und die quadratisch-planare Koordinationsumgebung des Goldatoms ist nahezu unverzerrt, zumal die Abstände Au–O einheitlich bei 200 pm liegen und die Winkel O–Au–O im Rahmen der Standardabweichungen einen Wert von  $90^\circ$  aufweisen (Abbildung 3, links). Auch die starke Asymmetrie der Bindungslängen N–O innerhalb der Nitrationen wird beobachtet. Der wesentliche Unterschied der Strukturen des Palladium-

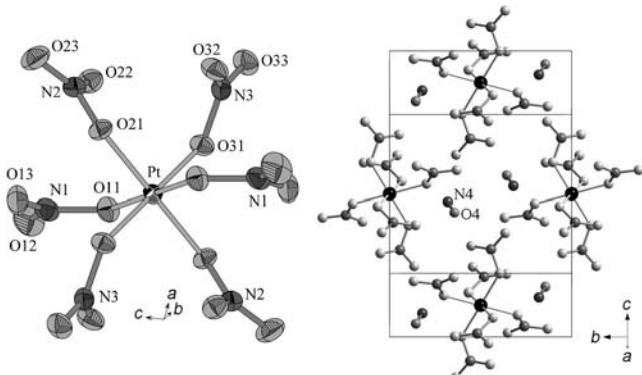


**Abbildung 3.** Der  $[Au(NO_3)_4]^-$ -Komplex (links) und die Kristallstruktur von  $(NO)[Au(NO_3)_4]$  (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind für eine 75-%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Au–O11/O21 200.3(7)/200.1(7), N1–O11/O12/O13 136(1)/124(1)/122(1), N2–O21/O22/O23 134(1)/121(1)/123(1), N3–O3 113(3); O11–Au–O21 90.0(3)/89.9(3).

und des Goldnitrats ist die Anordnung der komplexen Anionen zueinander, die auf die geringere Zahl der zum Ladungsausgleich benötigten  $NO^+$ -Kationen in  $(NO)[Au(NO_3)_4]$  zurückzuführen ist. Anders als bei der Palladiumverbindung befinden sich die  $NO^+$ -Kationen im Goldnitrat auf speziellen Lagen in dem Sinne, dass sich ein Inversionszentrum auf den Mittelpunkten der N–O-Bindungen befindet

(Lage 2b der Raumgruppe  $P2_1/n$ ). Zwischen den Sauerstoff- und Stickstoffatomen der  $NO^+$ -Hantel kann daher nicht unterschieden werden (Abbildung 3, rechts). Es ist hervorzuheben, dass die Struktur von  $(NO)[Au(NO_3)_4]$  eng mit jener der Nitrylium-Verbindung  $(NO_2)[Au(NO_3)_4]$  verwandt ist, in der das  $NO_2^+$ -Kation auf derselben Position zu finden ist (mit dem N-Atom auf der 2b-Lage) wie das  $NO^+$ -Ion im vorliegenden Fall.

Das Platin(IV)-nitrat  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  ist das erste Beispiel einer vierwertigen Platinverbindung mit einem komplexen Oxoanion. Im  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$ -Komplex sind sechs einzähnig angreifende Nitratgruppen an das Pt-Atom gebunden, wobei die Abstände Pt–O in einem engen Bereich zwischen 199.9 und 200.9 pm liegen (Abbildung 4, links). Der gebildete  $\{PtO_6\}$ -Oktaeder ist merklich verzerrt, und die Winkel O–Pt–O weichen zum Teil um mehr als  $10^\circ$  vom idealen Wert von



**Abbildung 4.** Der  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$ -Komplex (links) und die Kristallstruktur von  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind für eine 75-prozentige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Pt1–O11/O21/O31 199.9(2)/200.9(2)/200.3(2), N1–O11/O12/O13 134.2(3)/121.0(3)/121.6(4), N2–O21/O22/O23 135.0(3)/120.2(3)/122.3(4), N3–O31/O32/O33 133.8(3)/121.1(3)/121.8(3), N4–O4 102.9(4); O11–Pt1–O21 101.14(7)/78.86(7), O11–Pt1–O31 100.93(7)/79.07(7), O21–Pt1–O31 101.56(7)/78.44(7).

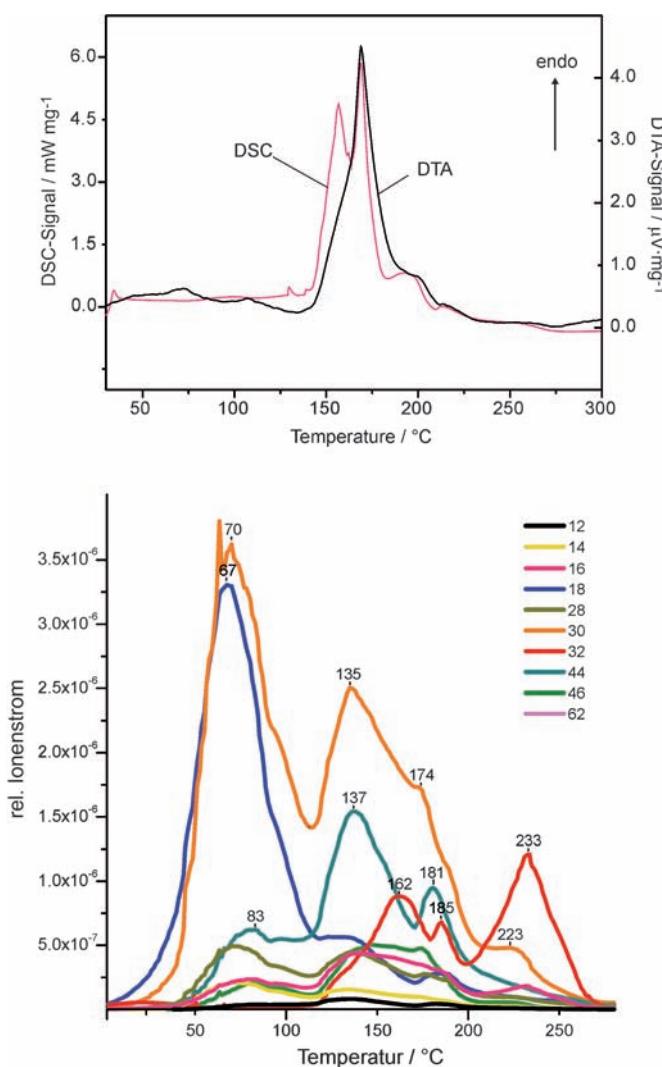
$90^\circ$  ab. Auch in dieser Verbindung findet man stark unterschiedliche Bindungslängen innerhalb der Nitratgruppe, wobei die größten Abstände wieder für die Pt-koordinierenden Sauerstoffatome gefunden werden. Das komplexe  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$ -Ion ist inversionssymmetrisch, entsprechend der 2d-Lage des Pt-Atoms. Die  $NO^+$ -Ionen befinden sich auf einer allgemeinen Lage, sodass die N- und O-Atome klar unterscheidbar sind (Abstand N–O: 102.9 pm).

Die DTA/TG-Messungen (DTA = Differenzthermoanalyse, TG = Thermogravimetrie) des thermischen Abbaus aller drei komplexen Nitrate zeigen, dass die jeweiligen Edelmetalle die finalen Abbauprodukte sind.  $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$  zersetzt sich in drei Schritten, von denen der erste bereits bei  $168^\circ C$  beendet ist. Hierbei bildet sich entsprechend dem beobachteten Massenverlust von 41.9 % (ber.: 42.4 %)  $Pd(NO_3)_2$ . Der zweite Abbauschritt folgt direkt auf den ersten und führt bei  $298^\circ C$  zu  $PdO$ . Dieses wird zwischen 602 und  $734^\circ C$  zu elementarem Palladium abgebaut, das anhand seines Pulverdiffraktogramms nachgewiesen wurde. Für

(NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] wurde die thermische Analyse an Proben durchgeführt, die überschüssiges N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthielten, um die Zersetzung der Probe vor der Messung zu unterdrücken. Dementsprechend ist der erste beobachtete Schritt zumindest zum Teil der Austreibung von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zuzuordnen. Auch wenn die beobachtete Massenabnahme daher nicht aussagekräftig ist, lässt sich doch die Bildung eines Intermediates erkennen, das im Weiteren zu einem Platinoxid (sehr wahrscheinlich PtO<sub>2</sub>) abgebaut wird. Das Oxid zerstellt sich schließlich bei 550 °C zu röntgenreinem elementarem Platin.

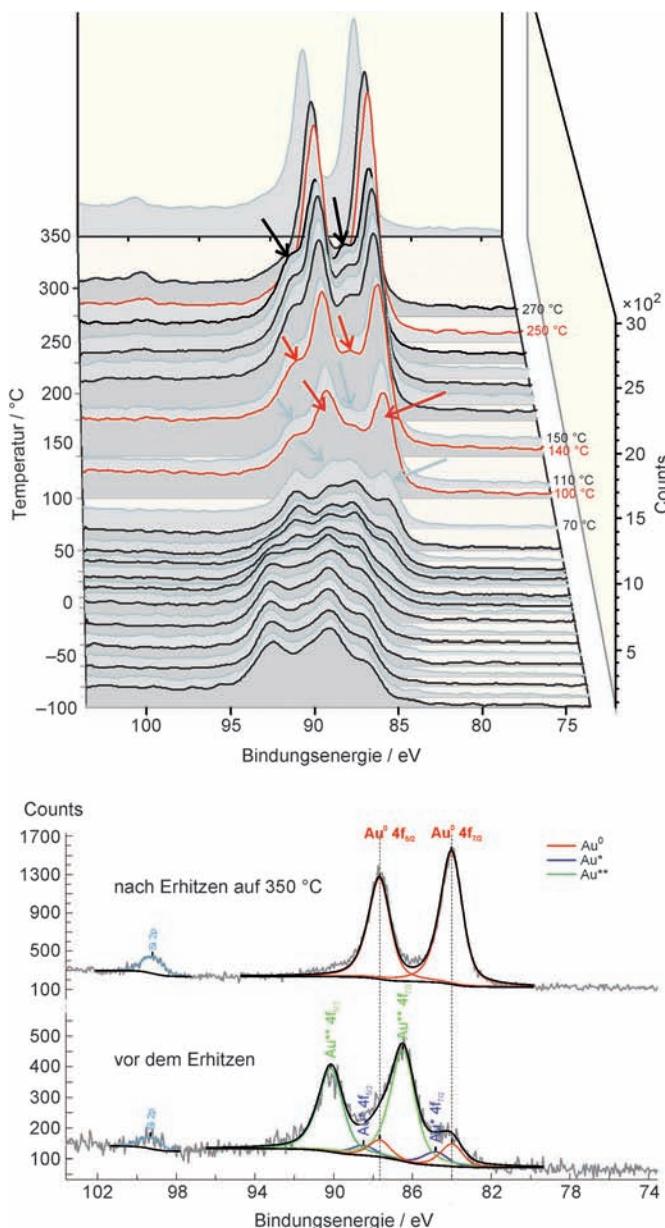
Der Abbau von (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] ist bereits bei 240 °C vollständig abgeschlossen. Die DTA/TG-Messung zeigt ein starkes, aber relativ breites Signal, das sich von 140 bis 190 °C erstreckt, sowie zwei deutliche schwächere Signale mit Maxima bei 200 und 215 °C (Abbildung 5). Das breite Signal zeigt eine Schulter die darauf schließen lässt, dass es sich um die Überlagerung zweier Signale handelt. Tatsächlich können diese beiden Signale in einer DSC-Messung (DSC = dynamische Differenzkalorimetrie) aufgelöst werden und führen zu zwei Maxima bei 156 und 169 °C. Auch die beiden schwächeren Signale sind in der DSC-Kurve identifizierbar, mit Maxima bei 193 und 213 °C. Um den thermischen Abbau von (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] im Hinblick auf das Vorstufenpotenzial der Verbindung detailliert zu untersuchen, führten wir TDS-Messungen (TDS = thermische Desorptionsspektroskopie) an Proben durch, die gelöst in N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Siliciumwafern aufgebracht wurden. Die beim Aufheizen beobachteten Ionen-Signale können in drei Bereiche eingeteilt werden: Der erste Bereich kann eindeutig der Abgabe des zur Lösung eingesetzten N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugeordnet werden, entsprechend der beobachteten Massen *m/z* bei 30 (NO), 28 (N<sub>2</sub>) und 44 (N<sub>2</sub>O). Ferner lässt ein Signal bei *m/z* = 18 darauf schließen, dass etwas H<sub>2</sub>O entsteht, wahrscheinlich durch Bildung von HNO<sub>3</sub> bei der Probenpräparation. Der zweite Bereich kann der Vorstufenzersetzung zugeordnet werden und zeigt die Abgabe von NO, N<sub>2</sub>O und, mit einer geringen Verzögerung, auch das Auftreten von O<sub>2</sub>. Die Region fällt mit den beiden starken Signalen der DSC- und DTA-Messung zusammen. Die dritte Region der TDS-Messung wird vom starken Signal für O<sub>2</sub> (*m/z* = 32) dominiert und passt zum Auftreten der beiden schwachen Signale in der DSC-Kurve. Aus diesen Befunden leiten wir ab, dass die Zersetzung von (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] über eine oxidische Zwischenstufe erfolgt, die sehr schnell zu elementarem Gold zerfällt.

Diese Annahme wird auch durch XPS-Messungen (XPS = Röntgenphotoelektronenspektroskopie) gestützt, mit denen die Vorstufenzersetzung verfolgt wurde (Abbildung 6). Das Spektrum bei 350 °C, d.h. nach der vollständigen Zersetzung der Vorstufe, zeigt Bindungsenergien bei 84.0 und 87.7 eV, ganz im Einklang mit den erwarteten Werten für die Au4f<sub>7/2</sub>- bzw. 4f<sub>5/2</sub>-Zustände des elementaren Goldes.<sup>[23]</sup> Für den Temperaturbereich zwischen 110 und 140 °C werden die Au4f<sub>7/2</sub>- und 4f<sub>5/2</sub>-Signale bei 85.7 und 86.4 eV beobachtet und können einem Goldoxid zugeordnet werden, im Einklang mit den Befunden der TDS-Untersuchung. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass es sich bei dem Oxid mit hoher Wahrscheinlichkeit um Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handelt,<sup>[23]</sup> auch wenn einige Arbeiten auch für Au<sup>1</sup>-Spezies Bindungsenergien in diesem Bereich angeben.<sup>[24]</sup> Jene Daten sind aber nicht sehr zuver-



**Abbildung 5:** Thermisches Verhalten von (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: Die DSC- und DTA-Messungen (oben) zeigen zwei eng aufeinanderfolgende, starke Signale und zwei schwache Signale kurz unter- und oberhalb von 200 °C. TDS-Messungen (unten) zeigen, dass das erste Signal mit dem Auftreten von Stickoxiden einhergeht, während für den zweiten Schritt zusätzlich O<sub>2</sub> beobachtet wird. Sauerstoff ist auch die dominierende Spezies im letzten Schritt. In den TDS-Messungen treten, anders als in den DTA/DSC-Untersuchungen, noch Signale unterhalb von 100 °C auf, weil die Proben für die Messung mit flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufgebracht wurden. Auch das starke H<sub>2</sub>O-Signal (*m/z* = 18) kann auf die Probenpräparation zurückgeführt werden.

lässig, zumal Au<sub>2</sub>O nach wie vor keine zweifelsfrei untersuchte Substanz ist. Die Spektren bei Temperaturen unterhalb der Zersetzung der Vorstufe zeigen die entsprechenden Bindungsenergien bei 86.5 und 90.2 eV. Sie können den 4f<sub>7/2</sub>- und 4f<sub>5/2</sub>-Zuständen von Au<sup>3+</sup> in der Vorstufe zugeordnet werden. Es bleibt hervorzuheben, dass geringe Intensitäten der entsprechenden Zustände des elementaren Goldes auch in den Spektren bei tiefen Temperaturen gefunden werden. Offenbar kann eine geringe Zersetzung der Vorstufe bei der Probenvorbereitung kaum vermieden werden. Dennoch liefert die Kombination der drei Untersuchungsmethoden (DSC/DTA/TG, TDS und XPS) ein klares und kongruentes



**Abbildung 6.** Temperaturabhängige XPS-Messungen an  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ , die die Änderungen der Energien der  $4f_{7/2}$ - und  $4f_{5/2}$ -Zustände des Goldes zeigen. Die Bereiche der stärksten Änderungen sind durch rot dargestellte Spektren und Pfeile im oberen Diagramm hervorgehoben. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Spektren vor und nach der Vorstufenzersetzung. Das beobachtete Signal des 2p-Zustandes des Siliciums ändert sich nicht während der Messung und dient als „Standardsignal“ bei der Datenbearbeitung.

Bild des thermischen Verhaltens von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und belegt, dass auch dieser Abbau über ein oxidisches Intermediat verläuft. Im Unterschied zu den Befunden für die entsprechenden Palladium- und Platinverbindungen wird dieses Oxid aber direkt nach seiner Bildung zu elementarem Gold abgebaut. Zurzeit untersuchen wir einerseits, ob auch  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in Analogie zu seinem  $\text{NO}_2^+$ -Kongener im Elektronenstrahl zersetzt werden kann, und andererseits, ob Mischungen des Goldnitrats und seiner Palladium- und Platin-

Analoga zur Strukturierung von Legierungen dieser Metalle genutzt werden können.

## Experimentelles

$\text{N}_2\text{O}_5$ : Reines  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurde durch Entwässerung von rauchender  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{P}_2\text{O}_{10}$  nach einer Literaturvorschrift erhalten.<sup>[21]</sup> Während der Entwässerung wurde ein konstanter Ozonstrom (ca. 5% in einem  $\text{O}_2$ -Strom) durch die Apparatur geleitet. Das gebildete  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurde direkt in die Reaktionsgefäße kondensiert.

$(\text{NO})[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ : 0.053 g Palladiumpulver wurden in einen 250-mL-Glaskolben gegeben. Der Kolben wurde auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt, und  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurde im Überschuss auf das Metallpulver kondensiert. Der Kolben wurde verschlossen und auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei reagierte das Metall unter Bildung einer rotbraunen Lösung und eines braunen Gases ( $\text{NO}_2$ ). Aus der Lösung kristallisierten im Verlauf von fünf Tagen orangefarbene Einkristalle. Durch Spülen des Kolbens mit trockenem  $\text{N}_2$  wurden überschüssiges  $\text{N}_2\text{O}_5$  und flüchtige Reaktionsprodukte ausgetrieben. Die Kristalle wurden in eine Handschuhbox überführt.

$(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ : Das für  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  beschriebene Verfahren wurde bei Ersatz des Palladiums durch 0.050 g Gold wiederholt. Das Metall löste sich schnell, und in der Lösung bildeten sich innerhalb von drei Tagen gelbe, plättchenförmige Einkristalle, die in einer Handschuhbox gehandhabt wurden, nachdem nicht umgesetztes  $\text{N}_2\text{O}_5$  und flüchtige Reaktionsprodukte mit  $\text{N}_2$  ausgetrieben worden waren.

$(\text{NO})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ :  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  wurde nach Literaturangaben synthetisiert.<sup>[19]</sup> Von der Substanz wurden 109 mg mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  wie oben beschrieben umgesetzt. Das Wachstum gelber Einkristalle begann unmittelbar nach Beendigung der Reaktion. Die Zersetzung der Kristalle erfolgte bereits, wenn überschüssiges  $\text{N}_2\text{O}_5$  ausgetrieben wurde. Zur Lagerung wurde daher immer etwas  $\text{N}_2\text{O}_5$  im Kolben belassen.

Röntgenographische Untersuchungen: Von allen Verbindungen wurden in einer Handschuhbox geeignete Einkristalle in ein inertes, perfluoriertes Öl überführt. Die Kristalle wurden mithilfe eines Glasfadens aus dem Öl direkt in den kalten  $\text{N}_2$ -Strom ( $-120^\circ\text{C}$ ) eines Einkristalldiffraktometers überführt. Nach Ermittlung der Elementarzelle wurden die Reflexintensitäten gemessen.<sup>[22]</sup> An  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  wurden pulverdiffraktometrische Messungen durchgeführt. Dazu wurden fein verriebene Proben in einer Handschuhbox in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Messungen erfolgten mit  $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ -Strahlung mithilfe des STADI-P-Pulverdiffraktometers. Die Daten wurden mit der Software des STOE-Pulverdiffraktometers bearbeitet.<sup>[23]</sup> Wegen der leichten Zersetzbarkeit von  $(\text{NO})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  konnte von dieser Verbindung kein Pulverdiffraktogramm erhalten werden.

DTA/TG-Messungen: Der thermische Abbau der Nitrate wurde mit dem Gerät TGA/SDTA851<sup>c</sup> (Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach) untersucht. Dazu wurden ca. 10 mg von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  oder  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in einer Handschuhbox in Korundiegel gefüllt. Die Messung der Platinverbindung wurde an einer  $\text{N}_2\text{O}_5$ -haltigen Probe durchgeführt, um eine Zersetzung der Probe vor der Messung zu verhindern. Alle Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von  $4 \text{ K min}^{-1}$  bis auf  $900^\circ\text{C}$  geheizt. Die Daten wurden mit der Software des Gerätes bearbeitet.<sup>[26]</sup>

DSC-Messungen: An  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  wurde eine DSC-Messung mithilfe des Gerätes DSC-204 Phoenix cell (Netzsch GmbH, Selb) unter Nutzung einer TASC-414/3 A-Kontrolleinheit durchgeführt. Für die Messung wurden 4 mg der Probe in einen Korundiegel gefüllt, der mit einem perforierten Deckel verschlossen wurde. Die Heizgeschwindigkeit betrug  $5 \text{ K min}^{-1}$ , und die Daten wurden mit der Software des Geräts bearbeitet.<sup>[27]</sup>

TDS-Messungen: Die Zersetzung der Vorstufe wurde durch Aufheizen eines Siliciumwafers erreicht, der mit einer Lösung von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in  $\text{N}_2\text{O}_5$  beschichtet war. Die Aufheizung bis auf

350 °C erfolgte in 15-K-Schritten. Flüchtige Zersetzungprodukte wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Pfeiffer QMS/QMA-200) charakterisiert. Die Daten wurden mit der Spektrometersoftware bearbeitet.<sup>[28]</sup>

Photoelektronenspektroskopie (XPS). Die XP-Spektren eines mit der Vorstufe beschichteten Siliciumwafers wurden in Schritten von etwa 10 K (angepasst an die beobachteten TDS-Daten) in einer Ultrahochvakuumkammer (Basisdruck  $3 \times 10^{-10}$  hPa) aufgenommen. Die Probe wurde mit Mg-K<sub>α1,2</sub>-Photonen (kinetische Energie: 1253.6 eV) bestrahlt, die mithilfe einer SPECS-XR-50-Röntgenkanone erzeugt wurden. Die emittierten Elektronen wurden mit einem halbkugelförmigen Energiemessgerät (Leybold EA-10) analysiert und mit einem Elektronenmultiplier (Leybold) detektiert.

Eingegangen am 29. August 2011  
Online veröffentlicht am 27. Januar 2012

**Stichwörter:** Analytische Methoden · Edelmetalle · Nitrate · Photoelektronenspektroskopie

- 
- [1] T. Ishida, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7154.
  - [2] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896.
  - [3] G. C. Bond, D. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319.
  - [4] M. Haruta, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 61.
  - [5] M. J. Kahlisch, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Catal.* **1999**, *182*, 430.
  - [6] S. Graells, R. Alcubilla, G. Badenes, R. Quidant, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 121112.
  - [7] J. Messelhäuser, E. B. Flint, H. Suhr, *Appl. Phys. A* **1992**, *55*, 196–202.
  - [8] J. Haight, M. R. Aylett in *Laser Microfabrication-Thin Film Processes and Lithography* (Hrsg.: D. J. Ehrlich, J. Y. Tsao), Academic Press, San Diego **1989**, S. 453.
  - [9] A. N. Broers, W. W. Molzen, J. J. Cuomo, N. D. Wittels, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 596.
  - [10] P. Hoffmann, I. Utke, F. Cicora, *10<sup>th</sup> Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“*, St. Petersburg, Russland, **2002**.
  - [11] N. Silvis-Cividjian, *Electron Beam Induced Nanometer Scale Deposition*, Delft University Press, Delft, Niederlande, **2002**.
  - [12] A. Folch, J. Tejada, C. H. Peters, M. S. Wrighton, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 2080.
  - [13] T. H. Baum, C. R. Jones, *Appl. Phys. Lett.* **1985**, *47*, 538.
  - [14] T. H. Baum, C. R. Jones, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1986**, *4*, 1187.
  - [15] T. H. Baum, E. E. Marinero, C. R. Jones, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1213.
  - [16] M. S. Wickleder, O. Büchner, F. Gerlach, M. Necke, K. Al-Shamery, T. Wich, T. Luttermann, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5181.
  - [17] C. C. Addison, G. S. Brownlee, N. Logan, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 1440; C. C. Addison, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 21.
  - [18] T. Wich, K. Al-Shamery, T. Luttermann, M. Wickleder, F. Gerlach, M. Necke, H. Schnars, O. Büchner, German Patent 102007018845.7-45, **2007**.
  - [19] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, S. 1719.
  - [20] Z. Mazej, M. Ponikvar-Svet, J. F. Lieberman, J. Passmore, H. D. Brooke Jenkins, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 788.
  - [21] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, S. 473.
  - [22] Messungen: STOE IPDS I/BRUKER κ-APEX2,  $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 71.073$  pm,  $T = 153$  K; Rechnungen: Strukturlösung mit Direkten Methoden, Full-Matrix-least-Square-Verfeinerungen, Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Göttingen **1997**), numerische Absorptionskorrektur mit X-RED 1.22 und X-SHAPE 1.06 (Stoe, Darmstadt, **2001** und **1999**); Kristalldaten: (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: gelber Block ( $0.55 \times 0.38 \times 0.37$  mm<sup>3</sup>), monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 827.01(9)$ ,  $b = 726.38(9)$ ,  $c = 909.20(10)$  pm,  $\beta = 111.907(10)$ °,  $506.74(10)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 3.133$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\max} = 52.34$ °, 6208 Reflexe, 1000 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.1064$ ),  $\mu = 146.11$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission = 0.0459/0.0745, 89 Parameter,  $R_1 = 0.0342$ ,  $wR_2 = 0.0618$  für alle Reflexen, max./min. Restelektronendichte = 1.620/−1.495 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>. (NO)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: rote Platte ( $0.40 \times 0.15 \times 0.07$  mm<sup>3</sup>), monoklin,  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 806.93(9)$ ,  $b = 747.31(5)$ ,  $c = 917.08(10)$  pm,  $\beta = 99.372(13)$ °,  $545.64(9)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 2.523$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\max} = 56.50$ °, 7773 Reflexe, 1266 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0514$ ),  $\mu = 18.80$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission = 0.5316/0.8839, 97 Parameter,  $R_1 = 0.0215$ ,  $wR_2 = 0.0446$  für alle Reflexe, max./min. Restelektronendichte = 0.468/−0.678 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>. (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]: gelber Block ( $0.41 \times 0.23 \times 0.21$  mm<sup>3</sup>), monoklin,  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 711.38(2)$ ,  $b = 934.96(3)$ ,  $c = 1156.68(4)$  pm,  $\beta = 107.559(2)$ °,  $733.48(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 2.840$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\max} = 56.60$ °, 12740 Reflexe, 3041 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0596$ ),  $\mu = 97.09$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission = 0.1097/0.2350, 134 Parameter,  $R_1 = 0.0258$ ,  $wR_2 = 0.0734$  für alle Reflexe, max./min. Restelektronendichte = 4.068/−2.172 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-423407 für (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 423406 für (NO)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und 423405 für (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]) angefordert werden.
  - [23] B. V. Crist in *PDF Handbook of Monochromatic XPS-Spectra*, Vol. 2, XPS International, **2005**, S. 75–83.
  - [24] O. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **2003**, *301*, 935.
  - [25] WIN X<sup>POW</sup> 3.01, Stoe & Cie, Darmstadt, **1996**.
  - [26] STARe V8.1, Mettler-Toledo, Schwerzenbach, **2004**.
  - [27] Netzsch Instrumental Software Version 3.5.
  - [28] Quadstar 422.