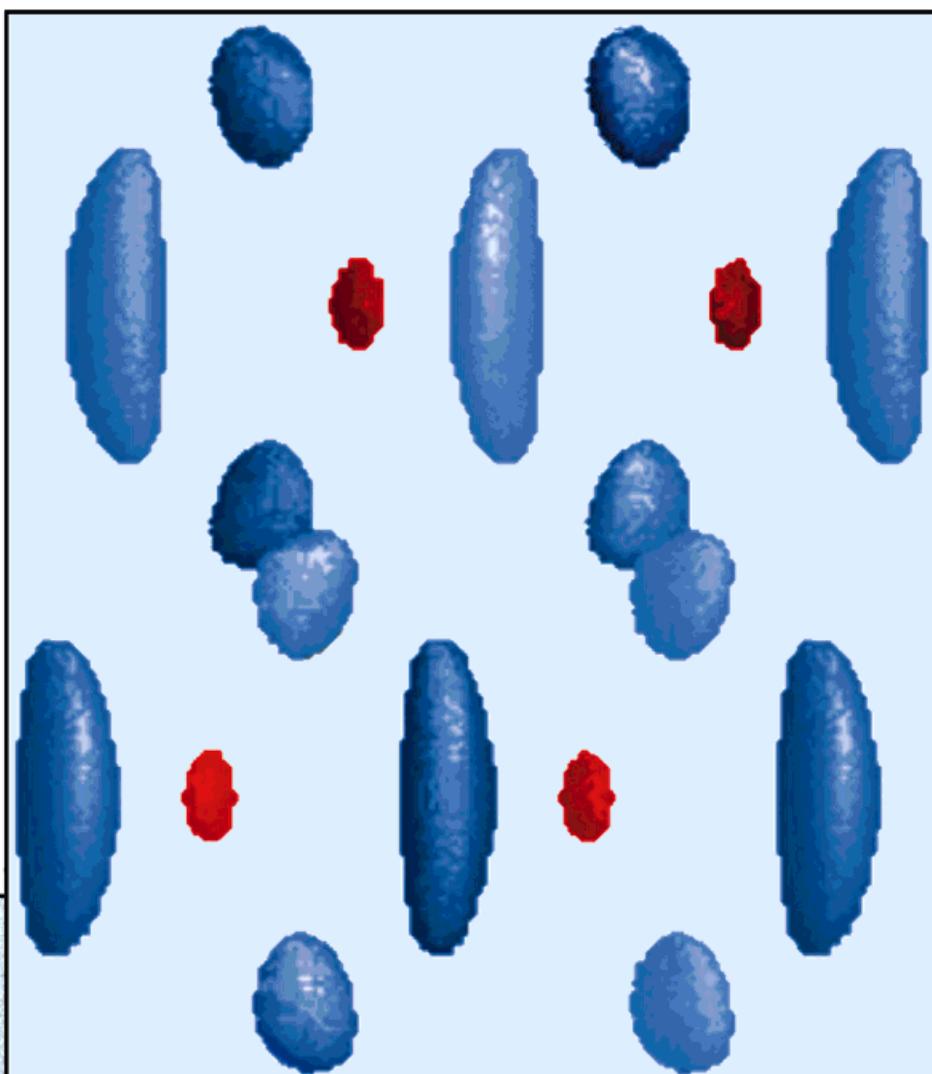
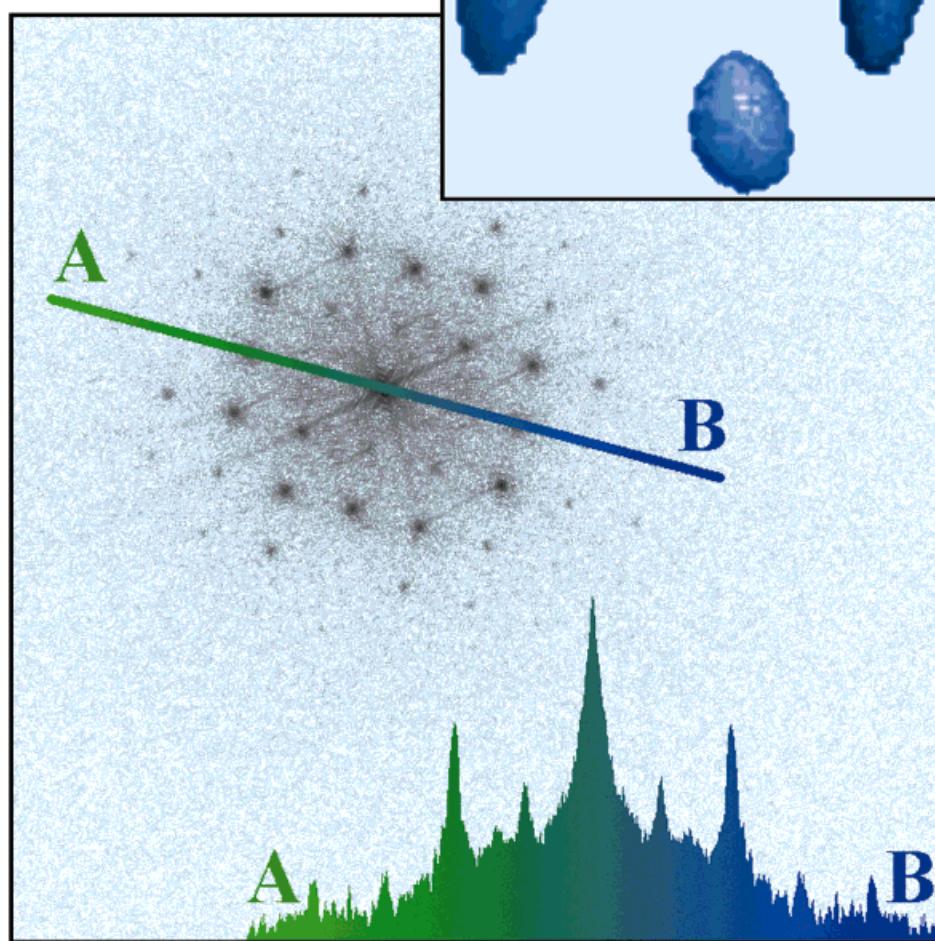


Aus hochauflösten transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Bildern wurde die Kristallstruktur von kolloidem  $\text{Pd}_3\text{P}$  bestimmt. Ein dreidimensionales Modell der Struktur (Bild rechts entlang [001]) wurde aus den Daten der Fourier-Transformierten der TEM-Bilder (unten) errechnet.



Sowohl die Pd- (blau) als auch die P-Positionen (rot) konnten bestimmt werden. Mehr über diese neue Möglichkeit der Strukturaufklärung von Kolloidteilchen finden sie auf den folgenden Seiten.

**Erstmalige Bestimmung der Struktur nanometergroßer Pd<sub>3</sub>P-Kolloidpartikel mit hochauflösender Elektronenmikroskopie\*\***

Anna Carlsson, Takeo Oku, Jan-Olov Bovin,\* Reine Wallenberg, Jan-Olle Malm, Günter Schmid und Thomas Kubicki

Die Bestimmung der Kristallstrukturen von Materialien, deren Partikelgrößen im Bereich von Clustern und Kolloidteilchen liegen, ist von Bedeutung, da die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Materialien von der Struktur abhängen. Nanometergroße kristalline Partikel werden auf vielen wichtigen Gebieten wie der Katalyse, der Dampfabscheidung von Metallen, der Photoelektronik, der Solarzelltechnologie und der Pulvermetallurgie verwendet. Künftige technische Entwicklungen von Lasern, Magnetscheiben, Photozellen und Quanten-Schaltelementen werden von den quantisierten Energieniveaus der Elektronen in Clustern abhängig sein. Die Einkristallstrukturanalyse, die am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen, ist zur Untersuchung von nanometergroßen Kristallen nur sehr eingeschränkt verwendbar. Die Kombination von hochauflösten transmissionselektronenmikroskopischen (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) Aufnahmen, die entlang unterschiedlicher kristallographischer Richtungen aufgenommen werden, mit Feinbereichsbeugungsdaten (selected area electron diffraction, SAED) ist zur Strukturbestimmung sehr kleiner Kristalle nützlicher. Weiterentwicklungen der Aufnahmetechnik für Bilder mit linearer Grauabstufung unter Verwendung von sogenannter Slow-scan-CCD-Kameras ermöglichen nun quantitative Auswertungen der mikroskopisch erhaltenen Informationen. Bei vielen Strukturbestimmungen anhand von HRTEM-Aufnahmen wurden Daten verwendet, die nur Informationen über zwei Dimensionen enthalten und entlang einer kurzen Achse der Elementarzelle aufgenommen wurden.<sup>[1,2]</sup> Die Atomlagen in dieser Richtung konnten unter Zuhilfenahme geometrischer und chemischer Überlegungen bestimmt werden. Eine Strukturbestimmung, bei der Informationen über alle drei Dimensionen verwendet werden, etwa durch Kombinieren von HRTEM-Aufnahmen entlang mehrerer kristallographischer Richtungen, wäre aber zu bevorzugen.<sup>[3]</sup> Wir zeigen hier erstmals, wie HRTEM-Aufnahmen zur Bestimmung der Palladium- und der Phosphorpositionen in der Kristallstruktur 15 bis 20 nm großer kolloider Pd<sub>3</sub>P-Partikel verwendet wurden.

Die Festkörperstruktur von Pd<sub>3</sub>P konnte röntgenographisch bestimmt werden.<sup>[5]</sup> Die Verbindung kristallisiert in

der Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterkonstanten  $a = 0.5980$ ,  $b = 0.7440$  und  $c = 0.5164$  nm und weist denselben Strukturtyp auf wie Zementit Fe<sub>3</sub>C<sup>[6]</sup> und Pd<sub>3</sub>B.<sup>[7]</sup> Aus Hunderten von HRTEM-Aufnahmen wurden 23 zur Bildverarbeitung ausgewählt, die parallel zu kristallographischen Richtungen mit kleinen Indices liegen und hochauflösen sind. Bildsimulationen ergaben, daß Mehrfachbeugungen in diesen palladiumhaltigen Partikeln die relativen Reflexamplituden mit Kristalldicken oberhalb von 5 bis 7 nm beeinflussen.<sup>[8]</sup> Im vorliegenden Fall gingen wir unter Annahme eines ungefähr kugelförmigen Partikels davon aus, daß die Kristalldicke nur nahe der Partikelkante kleiner als 5 bis 7 nm sein würde. Folglich wurde der Kern des Kristalls von der Bildverarbeitung ausgenommen – das verwendete Bild ähnelte der Aufsicht auf eine entkernte Olive, und in Abbildung 1 sind

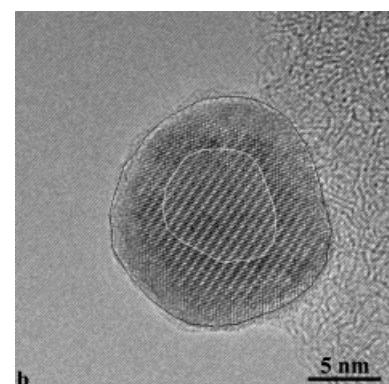
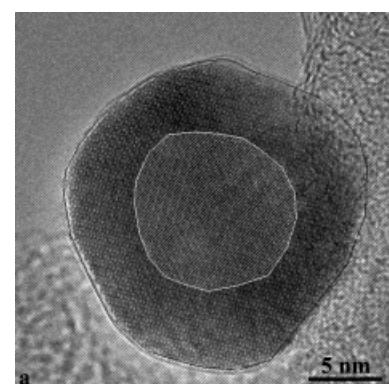


Abb. 1. HRTEM-Bilder von zwei Kolloidpartikeln, die parallel zu [010] (a) und [001] (b) aufgenommen wurden. Der zentrale Teil der Partikel wurde bei der Bildverarbeitung nicht verwendet, um Mehrfachstreuereffekte zu unterbinden.

zwei Beispiele gezeigt. Für die Bildverarbeitung wurden 23 Aufnahmen von 17 verschiedenen Partikeln verwendet, die parallel zu den Richtungen [100], [010], [110], [011] und [113] aufgenommen worden waren. Die Bildverarbeitung wurde mit der Semper-Software der Firma Synoptics durchgeführt. Jedes Bild wurde Fourier-transformiert (Abb. 2), und der Einfluß der (elektromagnetischen) Objektivlinse wurde mit der Kontrastumkehrfunktion (contrast transfer function, CTF) korrigiert. Der Fokus des Mikroskops wurde unter Verwendung der Fourier-Transformierten von amorphem Material abgeschätzt, das auf der Oberfläche der Partikel

[\*] Prof. Dr. J.-O. Bovin, A. Carlsson, T. Oku, R. Wallenberg, J.-O. Malm  
National Center for HREM  
Lund University  
PO Box 124, S-22100 Lund (Schweden)  
Fax: (+)46-462224012  
E-mail: Jan-Olov Bovin@oorg2.lth.se  
T. Kubicki, Prof. Dr. G. Schmid  
Institut für Anorganische Chemie, FB 8  
Universität-Gesamthochschule Essen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Science Research Council (Schweden) unterstützt.

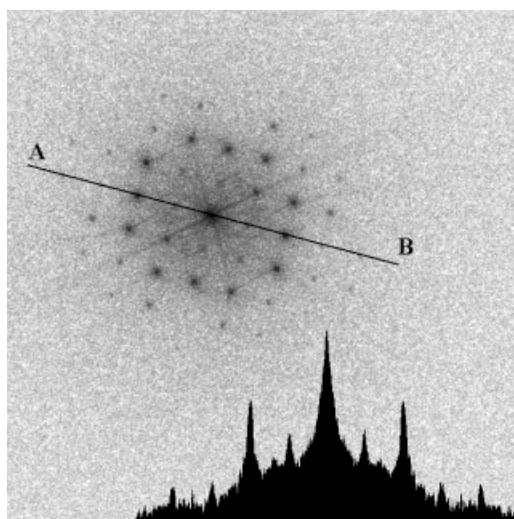


Abb. 2. Fourier-Transformierte eines Partikels, der entlang der [010]-Richtung aufgenommen wurde. Das Signal entlang einer Abtaststrecke – entlang der A-B-Verbindungslinie – ist im unteren rechten Teil gezeigt.

vorhanden war. Es wurde eine vollständige Korrektur unter Verwendung eines Wiener-Filters durchgeführt.<sup>[9]</sup> Aufnahmen mehrerer Partikel sowie Aufnahmen unter Verwendung unterschiedlicher Fokusse wiesen nach der Fokus-Korrektur identische gemessene Phasen auf (0 oder  $\pi$ , da die Struktur zentrosymmetrisch ist). Amplituden und Phasen mit einem Signal-Rausch-Verhältnis  $\geq 3$  wurden aus den fokuskorrigierten Fourier-Transformierten entfernt. Die Unterschiede der Amplituden zwischen verschiedenen Aufnahmen derselben Richtung betrugen typischerweise 30%. Der Ursprung wurde zum korrekten Phasenursprung der Projektion verschoben, und die Symmetrie der Projektion wurde auf die Amplituden und Phasen gelegt. Die Symmetrie wurde entsprechend der Symmetrie *Pnma* der röntgenographisch bestimmten Struktur von  $\text{Pd}_3\text{P}$  gewählt, die auch mit den Gitterkonstanten und der in den Aufnahmen zu erkennenden Symmetrie übereinstimmte, wie sich durch Messen der Phasendifferenzen ergab, nachdem die Symmetrie auf die Phasen angewendet worden war. Die aus verschiedenen Aufnahmen in unterschiedlichen Richtungen erhaltenen Amplituden und Phasen wurden skaliert und kombiniert, wobei von 26 unabhängigen Reflexen 17 erhalten wurden, die eine Auflösung von 0.17 nm aufwiesen (Tabelle 1). Das dreidimensionale Kristallpotential (die Kristallstruktur) wurde schließlich durch inverse Fourier-Transformation berechnet. Die Positionen der Palladium- und

Tabelle 1. Zur Berechnung der invers Fourier-Transformierten verwendete Strukturfaktoren.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> ( $10^5$ )	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> ( $10^5$ )
0	0	2	2.49	1	2	2	-1.87
0	1	1	-0.221	2	0	0	-1.14
0	2	2	1.57	2	0	1	-3.02
1	0	1	0.450	2	0	2	-1.36
1	0	2	-3.69	2	1	1	-3.00
1	1	1	0.160	2	2	0	0.959
1	1	2	-1.65	2	2	1	0.777
1	2	1	-0.136	3	0	1	-3.90
				3	1	1	0.750

der Phosphorzentren konnten direkt den Positionen der größten Elektronendichten der dreidimensionalen Abbildung entnommen werden (Abb. 3).

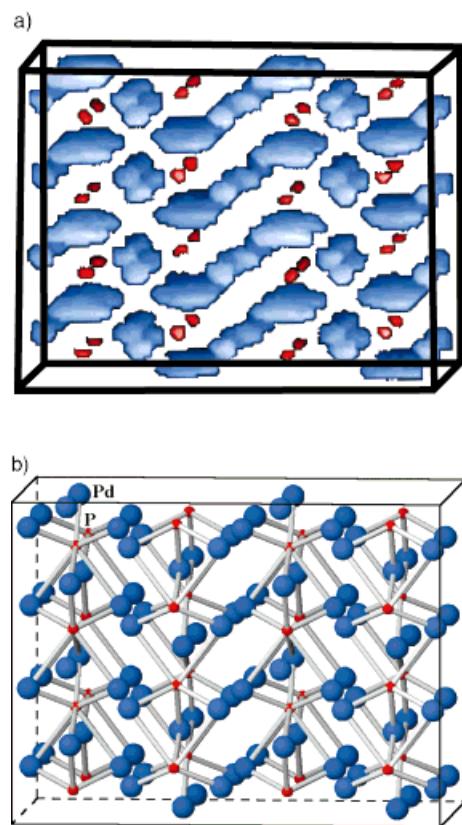


Abb. 3. Dreidimensionale Darstellungen der  $\text{Pd}_3\text{P}$ -Struktur. a) Berechnet aus der invers Fourier-Transformierten; b) Strukturmodell erzeugt aus Bild a).

Die Palladiumzentren befinden sich auf den Positionen  $x = 0.04, y = 0.25, z = 0.88$  sowie  $x = 0.21, y = 0.04, z = 0.35$  und ähneln den Palladiumpositionen in der röntgenographisch bestimmten Struktur ( $x = 0.03, y = 0.25, z = 0.87$  sowie  $x = 0.18, y = 0.06, z = 0.34$ ).<sup>[5]</sup> Es muß daran erinnert werden, daß die Atomlagen in einem kleinen Partikel nicht unbedingt dieselben sind wie in einem großen Kristall. Die Abweichungen zwischen den röntgenographisch bestimmten Lagen und den elektronenmikroskopisch erhaltenen betragen 0.017 sowie 0.027 nm. Das Phosphoratom befindet sich im Zentrum des dreifach überdachten trigonalen Prismas aus Palladiumzentren und weist die Koordinaten  $x = 0.84, y = 0.25, z = 0.35$  auf. In der röntgenographisch bestimmten Struktur befindet sich das Phosphorzentrum auf  $x = 0.88, y = 0.25, z = 0.46$ . Die Phosphorzentren können wegen der relativ geringen Elektronenstreufähigkeit von P nicht genauso präzise lokalisiert werden wie die Palladiumzentren. Der Unterschied der Phosphorlagen beider Strukturen beträgt 0.060 nm. Die Pd-P-Abstände im dreifach überdachten trigonalen Prisma liegen zwischen 0.203 und 0.299 nm (0.231 – 0.314 nm in der röntgenographisch bestimmten Struktur). Die Pd-Pd-Abstände innerhalb des trigonalen Prismas weisen Werte zwischen 0.306 und 0.331 nm auf. Daher ist das trigonale Prisma in den Kolloidpartikeln regelmäßiger als

in den großen Kristallen (Pd-Pd-Abstände: 0.278–0.322 nm). Das reguläre Polyeder und die chemisch plausiblen Bindungslängen unterstützen diese Strukturbestimmung. Wir versuchten die Strukturbestimmung zu wiederholen, ohne das Beugungsbild des Partikelkerns wegzulassen, aber wegen der starken Mehrfachstreuungen konnten keine eindeutigen Elektronendichten in der invers Fourier-Transformierten festgestellt werden.

#### Experimentelles

Die Verbindung  $\text{Pd}_4\text{B}_6\text{Cl}(\text{PBu}_3)$ ,<sup>[4]</sup> die als Vorstufe für die Kolloidpartikel diente und auf einem Träger aus Aktivkohle aufgebracht war (ca. 2 Gew.-% Pd), wurde im Vakuum auf 350–950 °C erhitzt. Die Palladiumcluster, die anfangs eine Größe von 2 nm aufwiesen, bildeten größere Partikel und reagierten, wenn die Temperatur erhöht wurde. Bei 850 °C bildeten sich nanometergroße Kohlenstoffkapseln. Die Größenverteilung der Partikel, die höheren Temperaturen ausgesetzt wurden, war breit, die meisten Partikel wiesen aber Größen zwischen 10 und 30 nm auf. Die Verwendung von Nanosondentechnik durchgeführte EDXS- und EELS-Analysen ergaben für die meisten Partikel die Zusammensetzung  $\text{Pd}_3\text{P}$ . Oberhalb 500 °C reagierten die anfangs 2 nm großen Cluster nur mit den Phosphorzentren des Liganden, denn weder Bor noch Kohlenstoff konnte in den größeren Partikeln nachgewiesen werden. Die Proben, die das Palladiumphosphidkolloid enthielten, wurden auf Kohlenstofffilmen auf einem Kupfernetz in einem JEM-4000EX-Elektronenmikroskop untersucht, das mit 400 kV Spannung betrieben wurde und eine Auflösung von ca. 0.16 nm erreicht ( $C_s = 1.0 \text{ mm}$ ,  $C_c = 2.7 \text{ mm}$ , Fokusbreite ca. 60 Å und halber Öffnungswinkel 0.50 mrad). Die Kristallstrukturaufnahmen wurden bei ca. 300 000facher Vergrößerung (3.4 Pixel pro 1.7 Å) mit einer Slow-scan-CCD-Kamera (Gatan-694) gemacht. Zwei in unterschiedlichen Richtungen aufgenommene Partikel sind in Abbildung 1 gezeigt. In allen Fällen wurden die Aufnahmen innerhalb des linearen Bereichs der CCD-Kamera gemacht (0–12 000 Graustufen). Die Partikel sind zu klein, um durch Kippen des Objektisches ausgerichtet werden zu können, wenn das Mikroskop im Beugungsmodus ist, so daß richtig angeordnete Partikel unter den zufällig orientierten herausgesucht werden müssen.

Eingegangen am 4. Dezember 1997 [Z 11230]

**Stichwörter:** Kolloide • Elektronenmikroskopie • Palladium • Phosphor • Strukturbestimmung

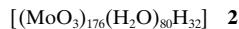
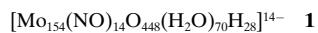
- [1] S. Hovmöller, A. Sjögren, G. Farrants, M. Sundberg, B.-O. Marinder, *Nature*, **1994**, 311, 238.
- [2] T. E. Weirich, R. Ramlau, A. Simon, S. Hovmöller, X. Zou, *Nature*, **1996**, 382, 144.
- [3] K. H. Downing, H. Meisheng, H.-H. Wenk, M. A. O'Keeffe, *Nature*, **1990**, 348, 525.
- [4] G. Schmid, E. Schöps, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1170.
- [5] S. Rundqvist, L.-O. Gullman, *Acta Chem. Scand.* **1960**, 14, 2246.
- [6] B. Aronsson, S. Rundqvist, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 878.
- [7] E. Stenberg, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 861.
- [8] MacTempas v. 1.6.7, Total Resolution, CA, USA.
- [9] W. O. Saxton, *Scanning Microsc. Suppl.* **1988**, 2, 213.

#### Synthese und Struktur des ringförmigen, reduzierten „Metalloxids“ $[(\text{MoO}_3)_{176}(\text{H}_2\text{O})_{80}\text{H}_{32}]^{**}$

Achim Müller,\* Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge, Marc Schmidtmann, Christian Beugholt, Paul Kögerler und Canzhong Lu

Professor Heribert Offermanns zum 60. Geburtstag gewidmet

Nachdem wir vor etwa zwei Jahren über das ringförmige Polyoxometallation **1**<sup>[1]</sup> berichteten, beschreiben wir jetzt die noch größere ringförmige Clusterverbindung **2**. Dabei handelt es sich formal um ein durch konservative Selbstorganisation<sup>[2]</sup> gebildetes, hochsymmetrisches, reduziertes, protoniertes und hydratisiertes molekulares Metalloxid aus 176 Molybdän- und 608 Sauerstoffzentren, das bezogen auf die Zahl der Metallzentren das zur Zeit größte röntgenstrukturanalytisch charakterisierte molekulare anorganische Gebilde ist.<sup>[3]</sup> Der Hohlraum ist mit einem Durchmesser von 2.3 nm so groß, daß sich Perspektiven für eine neuartige Wirt-Gast-Chemie und die supramolekulare Chemie ergeben.



Nach starkem Ansäuern einer relativ hochkonzentrierten, ca. 1 M wässrigen Lithiummolybdatlösung und anschließender Reduktion mit Zinn(II)-chlorid bei Raumtemperatur fallen aus der blauen Reaktionsmischung neben einem Anteil von chemisch nahezu äquivalentem, amorphem Material langsam dunkelblaue Kristalle (rhombisch-bipyramidal, Kristallklasse *mmm*) einer Verbindung aus, die den Cluster **2** enthält. Die blaue Verbindung, in deren Kristallen neben **2** weitere, zum Teil fehlgeordnete Strukturbausteine vorhanden sind (Kristallwassermoleküle sowie geringe Mengen an  $\text{Li}^{+}$ - und  $\text{Cl}^{-}$ -Ionen), wurde elementaranalytisch (einschließlich cerimetrischer Titration zur Bestimmung der Zahl der  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Zentren), thermogravimetrisch (zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes), durch Bindungsvalenzsummen(BVS)-Berechnungen<sup>[4]</sup> (zur Ermittlung der Lage und Zahl von protonierten O-Zentren sowie der Zahl der  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Zentren), spektroskopisch (IR-, Raman-, UV/Vis- und NIR-Spektroskopie), durch Extended-Hückel-Molekülorbital(EHMO)-Rechnungen und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.<sup>[5]</sup>

Der Cluster **2** weist bemerkenswerterweise die Stöchiometrie eines protonierten, reduzierten molekularen Molybdäntrioxids mit zahlreichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden auf. Trotz der signifikant unterschiedlichen Eigenschaften von **1** und **2** fallen beim Strukturvergleich infolge der topologischen Ähnlichkeiten Analogien auf. Einem Baukastenschema<sup>[6]</sup> mit

[\*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, M. Schmidtmann, Dipl.-Chem. C. Beugholt, Dipl.-Chem. P. Kögerler, Dr. C. Lu  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld  
Fax: (+49) 521-106-6003  
E-mail: amueller@cheops.chemie.uni-bielefeld.de

[\*\*] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. F. Peters für die Anfertigung der Abbildungen.