

stabil und sublimiert im Vakuum erst oberhalb von Raumtemperatur.

Arbeitsvorschrift

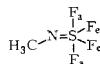
a) $\text{CH}_3\text{NSF}_3^+\text{AsF}_6^-$ (6): 8.50 g (28.6 mmol) AgAsF_6 , 3.50 g (34 mmol) (1) und 3.10 g (32.6 mmol) CH_3Br in 10 ml SO_2 werden bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 8.35 g kristallines Rohprodukt (Ausbeute 95%). Analysenreines (6) entsteht bei der Umsetzung von (7) mit AsF_5 in SO_2 .

b) CH_3NSF_4 (7): 8.06 g (26.3 mmol) (6) werden mit einem Überschuß NaF 20 h im Vakuum auf 160°C erhitzt und die flüchtigen Produkte in einer mit flüssigem N_2 gekühlten Falle aufgefangen. Mehrmalige fraktionierende Kondensation (–80, –110°C, flüssige Luft) ergibt bei –110°C 2.40 g (7) (Ausbeute 67%). EI-MS: $m/e = 137$ (67 %) M^+ .

c) $\text{CH}_3\text{NSF}_3^+\text{BF}_4^-$ (8): 0.94 g (6.9 mmol) (7) und 0.61 g (9.0 mmol) BF_3 werden mit 5 ml SO_2 in eine Glasbombe kondensiert und auf Raumtemperatur gebracht. Nach Ablassen von SO_2 wird der Rückstand trockengesaugt: 1.40 g farbloses (8), $F_p = 116^\circ\text{C}$ (Ausbeute quantitativ). NMR: $\delta_{\text{SF}} = 47.90$, $\delta_{\text{BF}_4} = -145.7$; $\delta_{\text{CH}} = 3.73$; $J_{\text{HF}} = 8.6 \text{ Hz}$.

Eingegangen am 15. März,
in geänderter Fassung am 26. April 1978 [Z 996]

- [1] A. F. Clifford, L. C. Duncan, Inorg. Chem. 5, 692 (1966); A. F. Clifford, G. R. Zeilenga, ibid. 8, 979 (1969).
- [2] R. Mews, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 19, 185 (1976).
- [3] P. E. Petersen, R. Brockington, D. W. Vidrine, J. Am. Chem. Soc. 98, 2660 (1976); G. A. Olah, D. J. Donovan, H. C. Liu, ibid. 98, 2661 (1976); R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, ibid. 98, 8069 (1976).
- [4] R. Mews, H. Henle, noch unveröffentlicht.
- [5] A. Müller, O. Glemser, K. Scherf, Chem. Ber. 99, 3568 (1966).
- [6] Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums macht deutlich, daß bereits bei Raumtemperatur der Platzwechsel der äquatorialen und axialen Fluoratome im



verlangsamt ist (die Halbwertsbreite des ^{19}F -Signals beträgt 200 Hz). Unterhalb 0°C gehen sowohl das ^{19}F - als auch das ^1H -Signal in komplexe Multiplets über, deren Erscheinungsbild sich bis zur tiefsten Meßtemperatur (-120°C) stetig ändert. Die Komplexität der Spektren wird zum einen durch die Austauschvorgänge am Schwefel, zum anderen durch Behinderung der Inversion am Stickstoff (Rotation um die C—N-Achse) verursacht [vgl. die Diskussion des Spektrums von CF_3NSF_4 : E. L. Muettterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964)].

- [7] M. Lustig, J. K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 2115 (1967); K. O. Christe, C. J. Schack, D. Pilipovich, E. C. Curtis, W. Sawodny, ibid. 12, 620 (1973).

Eine neue Hochdruckphase von Bariumdisilicid^[**]

Von Jürgen Evers, Gilbert Oehlinger und Armin Weiss^[*]

Die in der orthorhombischen Normaldruck(ND)-Phase^[1] von Bariumdisilicid vorliegenden isolierten Si_4 -Tetraeder können durch eine Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung (40 kbar, 1000°C) in gewellte Si-Schichten des trigonalen EuGe_2 -Typs umgewandelt werden^[2]. Wir haben nun gefunden, daß die Polymerisation auch zu einem regelmäßigen dreidimensionalen Si-Netz führen kann. Diese neue Hochdruck(HD)-Phase von BaSi_2 ist bei Normaldruck metastabil zu fassen, wenn die orthorhombische Modifikation in einer belt-Apparatur^[3]

[*] Dr. J. Evers, G. Oehlinger, Prof. Dr. A. Weiss
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

bei 40 kbar auf 600–800°C erhitzt und unter Druck auf Raumtemperatur abgeschreckt wird. Sie ist bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit haltbar und von schwach goldener Farbe. Vollständige Rücktransformation in die Phase mit isolierten Si_4 -Tetraedern wird erreicht, wenn sie bei Normaldruck auf ca. 400°C erhitzt wird.

Das Pulverdiagramm der neuen HD-Phase läßt sich kubisch mit der für den SrSi_2 -Typ^[4] charakteristischen Reflexabfolge indizieren. Auch der Intensitätsgang entspricht diesem Gittertyp. Beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (24 Reflexe, MoK_{α} -Strahlung) ergab sich für den Parameter $x_{\text{Si}} = 0.419$ (Richtigkeitsquotient 0.087). Die kristallographischen Daten der kubischen, trigonalen und orthorhombischen Modifikation von BaSi_2 zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Vergleich der kristallographischen Daten der drei Modifikationen von Bariumdisilicid.

	Neue HD-Phase	HD-Phase [2]	ND-Phase [1]
Symmetrie	kubisch	trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$O_h^6\text{-P}4_3\text{32}$ (oder $O_h^7\text{-P}4_1\text{32}$)	$D_{3d}^3\text{-P}3\text{m}1$	$D_{2h}^6\text{-P}nma$ (oder $C_{2h}^6\text{-P}na2_1$)
Achsen [pm]	$a = 671.5 \pm 0.5$	$a = 404.7 \pm 0.3$ $c = 533.0 \pm 0.5$	$a = 892 \pm 6$ $b = 675 \pm 6$ $c = 1157 \pm 6$
Zellvolumen [pm^3]	$302.8 \cdot 10^6$	$75.6 \cdot 10^6$	$696.6 \cdot 10^6$
Dichte [g/cm^3]			
exp.	4.2 ₇	4.2 ₆	3.54
ber.	4.246	4.251	3.68
Zahl der Formeleinheiten	4	1	8
Punktlagen	4 Ba in 4a 8 Si in 8c	1 Ba in 1a 2 Si in 2d	4 Ba ₁ in 4c 4 Ba _{II} in 4c 4 Si ₁ in 4c 4 Si _{II} in 4c 8 Si _{III} in 8d

Vom SrSi_2 -Typ war bisher nur das SrSi_2 (ND) selbst bekannt. Die kubische Modifikation von BaSi_2 (HD) ist der zweite binäre Vertreter dieses Gittertyps. Sein Si-Teilgitter setzt sich aus sehr flachen trigonalen Pyramiden zusammen, die gegeneinander verdreht sind und so einen dreidimensionalen Verband bilden. In den entstehenden Hohlräumen befinden sich die Metallatome. Die Besonderheit dieses Gittertyps ist der Raumnetzverband aus nur dreibindigem Silicium. Das ideale Si-Teilgitter dieser Struktur ($x_{\text{Si}} = 0.375$) ist für dreibindige Atome das Analogon des Diamantgitters für vierbindige Atome^[5].

In Tabelle 2 sind die Anzahl der Nachbarn, ihr Abstand sowie der Si^{Si}-Valenzwinkel der kubischen und der trigonalen HD-Modifikation von BaSi_2 verglichen. Der Abstand der dreibindigen Si-Atome ist mit 245 pm in beiden HD-Phasen gleich; allerdings ist der Si^{Si}-Valenzwinkel der trigonalen Phase weniger stark aufgeweitet.

Tabelle 2. Anzahl der Nachbaratome und ihr Abstand sowie Si^{Si}-Valenzwinkel der beiden Hochdruckmodifikationen von Bariumdisilicid.

Phase	kubisch	trigonal
Ba-Nachbarn	6 Ba 411 pm	6 Ba 405 pm 2 Ba 533 pm
	6 Si 337 pm 2 Si 342 pm	6 Si 328 pm 6 Si 382 pm
Si-Nachbarn	3 Si 245 pm 3 Ba 337 pm 1 Ba 342 pm	3 Si 245 pm 3 Ba 328 pm 3 Ba 382 pm
* Si ^{Si} Si	118.2°	111.6°

Bei einer sehr formalen Betrachtung als $\text{Ba}^{2+}(\text{Si}^-)_2$ gemäß dem Zintl-Klemm-Bussmann-Konzept erhielt jedes Si-Atom

fünf Valenzelektronen, von denen drei für die Bindung zu den dreibindigen Si-Nachbarn gebraucht würden. Wenn die beiden restlichen als „lone pair“ wirkten, müßte sich der Si²⁺Si-Valenzwinkel dem Tetraederwinkel nähern. Würden sie dagegen in das Bindungssystem miteinbezogen, wären planare Dreiecke der ideale Grenzzustand. Die Ba—Ba-Abstände (Tabelle 2) sind in der trigonalen Modifikation etwas kürzer als in der kubischen, ebenso die Ba—Si-Abstände. Die Koordination der kubischen Phase beträgt 8:4 (Ba hat 8 Si-, Si hat 4 Ba-Nachbarn), die der trigonalen 12:6. Überraschend ist also trotz höherer Koordination in der trigonalen Phase der Dichteunterschied zur kubischen Modifikation nur sehr gering (Tabelle 1), so daß beide um 13 % dichter gepackt sind als die orthorhomatische ND-Phase.

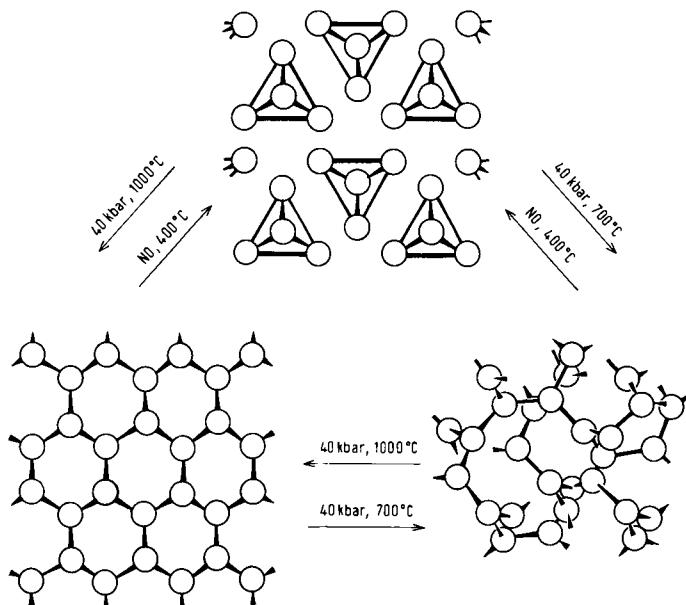


Abb. 1. Reversible Übergänge zwischen isolierten Si-Tetraedern, Si-Schichten und Si-Raumnetzverband in Bariumdisilicid.

Die gegenseitigen Umwandlungen zwischen isolierten Si₄-Tetraedern, gewellten Si-Schichten und dem Si-Raumnetzverband sind schematisch in Abbildung 1 zusammengefaßt.

Eingegangen am 3. Mai 1978 [Z 998]

- [1] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, Angew. Chem. 75, 451 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 393 (1963); Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 87 (1970).
- [2] J. Evers, A. Weiss, GDCh-Festkolloquium zum 80. Geburtstag von W. Klemm, Münster, Februar 1976; J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss, 3. Eur. Crystallogr. Meeting, Zürich, September 1976; Angew. Chem. 89, 673 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 659 (1977).
- [3] K.-J. Range, R. Leeb, Z. Naturforsch. B 30, 889 (1975).
- [4] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, Angew. Chem. 77, 258 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 245 (1965); G. E. Pringle, Acta Crystallogr. B 28, 2326 (1972).
- [5] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford 1975, S. 94.

Derivativspektrophotometrie höherer Ordnung zur Feinauflösung von UV/VIS-Spektren

Von Gerhard Talsky, Lothar Mayring und Hans Kreuzer^[*]

Obwohl seit etwa 25 Jahren mechanische, optische und elektrische Methoden zur Ableitung von Spektren (Differentiation von Signalen) bekannt sind^[1], hat sich die Derivativspek-

trophotometrie erst – dank des Fortschritts moderner Elektronik – in den beiden letzten Jahren allmählich durchsetzen können. Bisher wurden allerdings nur die 1. und 2. Ableitung ausgenutzt. Das Studium der Derivativspektren ließ vermuten, daß durch höhere Ableitungen viele bis dahin nicht lösbare Probleme in Angriff genommen werden könnten.

Wir haben deshalb eine Analogrecheneinheit mit Verstärkern, Differenzierern, Trenn- und Dämpfungsgliedern sowie aktiven und passiven Filtern gebaut, mit der man erstmalig rauscharme und gut reproduzierbare Spektren bis zur 7. Ableitung analog on-line schreiben kann. Durch breite Variationsmöglichkeit der Differentiationszeitkonstanten, der Dämpfung sowie der Grenzfrequenzen und Güte der Filter gelingt die Adaption der Apparatur an das vorgegebene Problem.

Wie unsere Untersuchungen ergaben, wird in den meisten Fällen mit Ableitungen bis zur 4. Ordnung optimale Auflösung erreicht. Es sind dann in der Regel alle Schultern, Terrassen- und Wendepunkte der unipolaren Signale in bipolare Signale umgewandelt und unerwünschte Untergrundfunktionen eliminiert. Das Signal/Rausch-Verhältnis kann klein gehalten werden, was zu ausgezeichneter Reproduzierbarkeit führt, die erst eine quantitative Auswertung ermöglicht.

Wir haben die neue Methode der Derivativspektrophotometrie höherer Ordnung (DSHO-Methode; $n > 2$) an praktischen Beispielen aus den verschiedensten Gebieten der Analytik geprüft und dabei überraschend gute Resultate erhalten. Von den Anwendungsgebieten seien stichwortartig genannt: Spurenanalyse (anorganisch und organisch), Charakterisierung isomerer und homologer Verbindungen, Reinheitsprüfungen, Untersuchung von Lebensmitteln sowie Arzneimitteln, Bestimmung von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen, Nucleinsäuren, Farbstoffen, Polymeren etc., Messungen an trüben und stark gefärbten Proben, an Feststoffen und Gasen, spezielle Anwendungen in der Chromatographie, Reaktionskinetik, klinischen Chemie.

Die Leistungsfähigkeit der DSHO-Methode wird am wenig ausgeprägten Spektrum von Kongorot deutlich (Abb. 1). Das Absorptionsmaximum des Azofarbstoffs liegt im sichtbaren Spektralbereich bei 495 nm. Während im Grundspektrum an

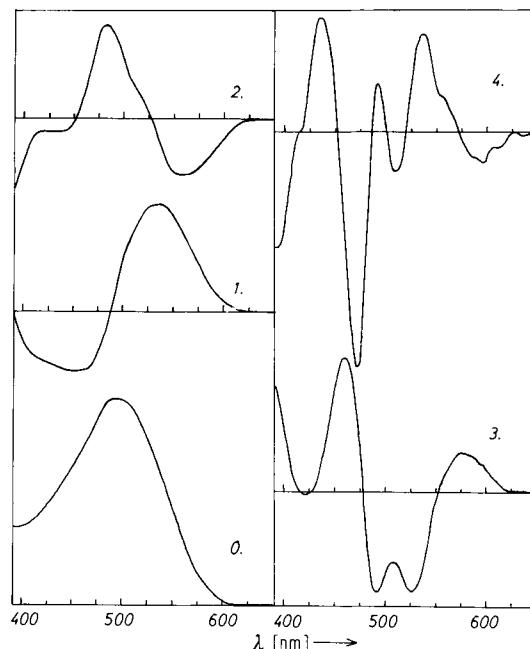


Abb. 1. Grundspektrum (links unten) sowie dessen erste bis vierte Ableitung von Kongorot; Konz. 0,002 % in Wasser (Vergleich Wasser; Scan 5 nm/s; Bereich 2E).