

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 Si<sup>Si</sup>-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 orthorhombische ND-Phase.

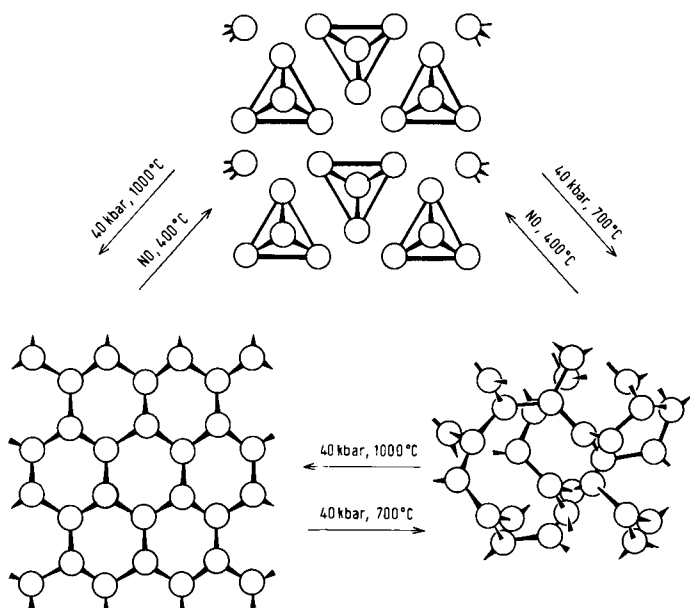


Abb. 1. Reversible Übergänge zwischen isolierten Si-Tetraedern, Si-Schichten und Si-Raumnetzverband in Bariumdisilicid.

Die gegenseitigen Umwandlungen zwischen isolierten Si<sub>4</sub>-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<sup>[\*]</sup>

Obschon seit etwa 25 Jahren mechanische, optische und elektrische Methoden zur Ableitung von Spektren (Differentiation von Signalen) bekannt sind<sup>[1]</sup>, 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

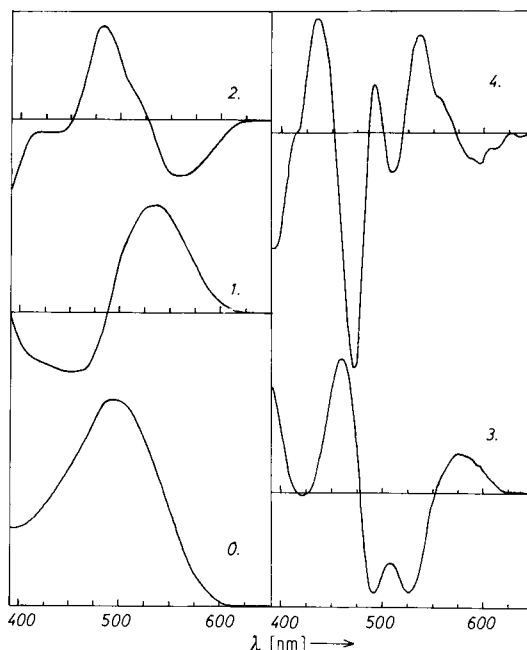


Abb. 1. Grundspektrum (links unten) sowie dessen erste bis vierte Ableitung von Kongorot; Konz. 0.002% in Wasser (Vergleich Wasser; Scan 5 nm/s; Bereich 2 E).

[\*] Univ.-Doz. Dr. G. Talsky, Dipl.-Chem. L. Mayring, H. Kreuzer  
Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

den Flanken kaum schwache Schultern erkennbar sind, werden die überlagerten Peaks bei der 1. und 2. Ableitung etwas besser unterscheidbar, wesentlich verstärkt jedoch bei den Ableitungen 3. und 4. Grades. Noch höhere Ableitungsordnungen bringen in diesem Fall keine weitere Auflösungsverbesserung.

Kompliziertere Spektren führen zu ähnlichen „Fingerprints“, wie man sie aus der IR-Spektroskopie kennt.

Trypsin und Chymotrypsin, zwei Proteasen, die sich in der Zusammensetzung ihrer UV-aktiven Aminosäuren Phe, Tyr und Trp unterscheiden, zeigen beide ein typisches Proteinspektrum mit einem Maximum bei 280 nm und einem Minimum bei 250 nm (Abb. 2a). Die Grundspektren weichen nur wenig voneinander ab. Hingegen gelingt die Charakterisierung der beiden Proteine sehr gut durch die 4. Ableitung des Spektrums. Abb. 2b ist zu entnehmen, daß die Maxima und Minima fast bei gleichen  $\lambda$ -Werten auftreten, die Amplituden aber wegen der unterschiedlichen Anteile an Phe, Tyr und Trp verschieden hoch sind. Wir prüfen derzeit, inwieweit es möglich ist, die Chromophore simultan nebeneinander auch quantitativ zu erfassen.

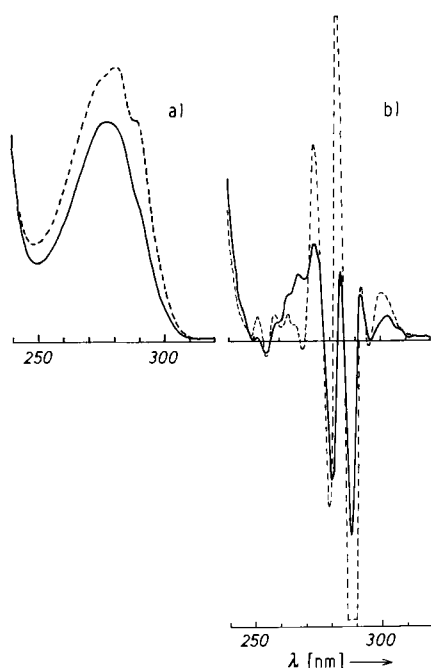


Abb. 2. a) Grundspektren von Rindertrypsin (—) und Rinderchymotrypsin (---); beide Proteinkonz. 0.05 % in Wasser (Vergleich Wasser; Scan 2 nm/s; Bereich 2 E). b) 4. Ableitung dieser Spektren.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen erwarten, daß die DSHO-Methode für die UV-VIS-Spektrophotometrie eine neue Ebene der Anwendung erschließt und neue Wege zur Lösung analytischer Probleme bietet, die durch die 1. und 2. Ableitung nicht zugänglich waren<sup>[2]</sup>.

Eingegangen am 22. Mai 1978 [Z 3]

- [1] V. J. Hammond, W. C. Price, J. Opt. Soc. Am. 43, 924 (1953); J. D. Morrison, J. Chem. Phys. 21, 1767 (1953); A. T. Giese, C. S. French, Appl. Spectrosc. 9, 78 (1955); M. C. Shaw, Anal. Biochem. 44, 291 (1972); G. L. Green, T. C. O'Haver, Anal. Chem. 46, 2191 (1974); S. Shibata, Angew. Chem. 88, 750 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 673 (1976); A. Schmidt, Firmenschrift Bodenseewerk Perkin-Elmer „Angewandte UV-Spektroskopie, Derivat-Spektroskopie“, Heft 1 (1977).
- [2] Übersicht: G. Talsky, Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.

## Gezielte Synthese von $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ , einem isolierten Cluster mit Schwefelatomen in drei verschiedenen Bindungszuständen

Von Achim Müller, Sabyasachi Sarkar, Ram Gopal Bhattacharyya, Siegfried Pohl und Mechthild Dartmann<sup>[\*]</sup>

Die gezielte Synthese von Clusterverbindungen ist ein aktuelles Problem der Übergangsmetallchemie<sup>[1]</sup>. Für Metalle der 6. Nebengruppe sind bei einer Elektronenkonfiguration  $d^n$  die Cluster-Formen Metall-Hantel (im Falle von  $n=1$ ), -Dreieck ( $n=2$ ), -Tetraeder ( $n=3$ ) und -Oktaeder ( $n=4$ ) zu erwarten (hierbei gibt  $n$  auch die Zahl der von einem Metallatom ausgehenden Metall-Metall-Bindungen an). Vor kurzem konnte  $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$ , die erste binäre Spezies mit  $n=1$ , als Ammoniumsalz isoliert werden<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über die Darstellung des homologen Clusters mit  $n=2$  aus einer  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -haltigen Lösung. Übergangsmetall-Schwefel-Cluster, als Modellverbindungen für die bioanorganische Chemie von Interesse, konnten bisher meist nur „durch ungewöhnliche Reaktionen mit ungewöhnlichen Reaktanten und oft niedrigen Ausbeuten“ erhalten werden<sup>[3]</sup>.

Dunkelrotes, kristallines  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (1) bildet sich in wäßriger Lösung von Molybdän(IV)-Ionen durch Umsetzung mit Polysulfid-Ionen und wurde durch Elementaranalyse, DTA-, TG- und magnetische Messungen, anhand von ESCA-, VIS-, IR- und Raman-Spektren sowie durch Einkristallstrukturanalyse<sup>[4]</sup> charakterisiert. Das Salz ist diamagnetisch und weist Hauptabsorptionsbanden (IR) des Anions bei 545 (m), 511 [m;  $\nu(\text{SS})$ ], 459 [w;  $\nu(\text{Mo}_3\text{S})$ ], 386 (w), 362 (w), 342 (m), 330  $\text{cm}^{-1}$  [s;  $\nu(\text{MoS})$ ] auf (Zuordnung<sup>[5]</sup> unter Verwendung von  $^{92}\text{Mo}$ - und  $^{100}\text{Mo}$ -Isotopen). Die Verbindung ist außergewöhnlich stabil und wird selbst durch Salzsäure nicht zersetzt. In Wasser ist (1) nahezu unlöslich, etwas löslicher in Dimethylformamid.

Wie  $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$  enthält auch der neue Cluster  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  terminale und Brücken-Disulfidgruppen (Abb. 1), äquivalente Bindungen in beiden Anionen sind praktisch gleich lang<sup>[2]</sup>. Die Mo—Mo-Abstände (2.67 Å) sind in (1) erwartungsgemäß etwas kürzer, Molybdän hat auch hier wieder die Koordinationszahl 9<sup>[4]</sup>.

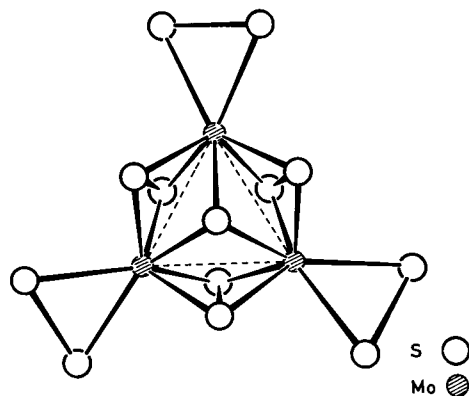


Abb. 1. Struktur des Clusters  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  in Kristallen von (1) [schematisch].

Der Ligand  $\text{S}_2^{2-}$  begünstigt hohe Koordinationszahlen und eignet sich zur Stabilisierung von Metallclustern, da wegen der sehr kleinen  $\text{MS}_2$ -Winkel bei hoher Koordinationszahl eine optimale Abschirmung der Metallatome erreicht wird. Als nächsthöherer homologer Cluster sollte nach dem eingangs erwähnten Schema  $[\text{Mo}_4^{\text{III}}\text{S}_4(\text{S}_2)_4]^{4-}$  existenzfähig sein<sup>[6]</sup>. Die

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. S. Sarkar, Dr. R. G. Bhattacharyya, Dr. S. Pohl, M. Dartmann  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1