

Abb. 3. RIR-Spektrum nach der Reaktion der APS-Monoschicht mit Chlordimethylsilan. A: Absorption (willkürliche Einheiten).

silylgruppe zugeordnet werden können. Die Bande bei 2860 cm^{-1} überlappt mit der CH_2 -Streckschwingung der Propylgruppe von APS. Die Bande bei 2131 cm^{-1} ist für die Si-H-Streckschwingung charakteristisch. Diese Bande ist verglichen mit der entsprechenden Bande von flüssigem Chlordimethylsilan (2175 cm^{-1} , Transmissionsspektrum) um ungefähr 40 cm^{-1} verschoben. Diese Verschiebung wird auf die veränderte elektronische Umgebung nach Austausch des Chloratoms zurückgeführt^[15]. Die Bande bei 1394 cm^{-1} ist nach der Reaktion viel stärker und wird der Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe, die der NH_2^+ -Gruppe direkt benachbart ist, zugeordnet, die Bande bei 1533 cm^{-1} der NH_2^+ -Deformationsschwingung. Der fortschreitende Kontaktwinkel nimmt von $52 \pm 2^\circ$ für den APS-Film auf $41 \pm 3^\circ$ nach der Reaktion ab. Die verstärkte Benetzbarkeit der Probe nach der Reaktion ist in Übereinstimmung mit der Bildung eines Ammonium-Salzes, wie bereits aus den RIR-Daten folgt. Die neu gebildete oberste Schicht aus Dimethylsilan-Einheiten scheint fehlgeordnet zu sein, was das Eindringen von Wasser in den Film ermöglicht. Dies ist in Einklang mit anderen Berichten, nach denen auch kurz-kettige *n*-Alkylthiole keine wohlgeordneten Monoschichten bilden^[16].

Die mittlere Frequenzverschiebung aus einer Vielzahl von QCM-Messungen beträgt $33 \pm 2\text{ Hz}$, was 5.3 ± 0.2 zusätzlichen HMe_2SiCl -Molekülen pro nm^2 entspricht; innerhalb der Meßgenauigkeit haben somit alle immobilisierten Aminogruppen mit gasförmigem Chlordimethylsilan reagiert. Im Gegensatz zu Umsetzungen an dicht gepackten, selbstorganisierten Monoschichten ist diese Umsetzung quantitativ, da der APS-Film nicht hochgeordnet ist.

Eingegangen am 2. Oktober 1991 [Z 4948]

CAS-Registry-Nummern:
 Me_2SiHCl , 1066-35-9; $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 919-30-2.

- [1] a) A. Ulman, N. Tillman, *Langmuir* **1989**, *5*, 1418; b) H. Lee, L. J. Kepley, H. Hong, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 618; c) R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir* **1987**, *3*, 1034; d) S. R. Wasserman, Y. Tao, G. M. Whitesides, *ibid.* **1989**, *5*, 1074.
- [2] a) C. Lu, A. W. Czanderma in *Applications of Quartz-Crystal Microbalance, Methods and Phenomena*, Vol. 7, Elsevier, New York, **1984**; b) M. D. Ward, D. A. Buttry, *Science* **1990**, *249*, 1000; c) R. Schumacher, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 329; d) R. R. McCaffery, S. Bruckenstein, P. N. Prasad, *Langmuir*, **1986**, *2*, 228.
- [3] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206.
- [4] M. R. Deakin, T. Li, O. R. Melroy, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 343.
- [5] R. C. Thomas, L. Sun, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Langmuir* **1991**, *7*, 620.
- [6] a) C. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, *28*, 506; *Adv. Mater.* **1989**, *110*; b) R. Nuzzo, E. Korenic, L. Dubois, *J. Phys. Chem.* **1990**, *93*, 767; c) J. Gun, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *112*, 457.
- [7] D. Kurth, T. Bein, *J. Phys. Chem.*, eingereicht.
- [8] Ultrareines Aluminium (99.999 %) wurde bei einem Basisdruck von 10^{-6} Torr auf Glasplättchen aufgedampft. Die Aluminiumplättchen wurden in Stickstoff- oder Sauerstoffplasma gereinigt und Wasserdampf ausgesetzt. Auf diese Weise bildet sich eine amorphe Aluminium-Hydroxid-Oxid-Schicht von 5–10 nm Schichtdicke, wie durch optische Ellipsometrie gezeigt wurde (P. Thiel, T. E. Maday, *Surf. Sci. Rep.* **1987**, *7*, 211, zit. Lit.). So hergestellte Plättchen wurden vollständig mit Wasser benetzt (M. E. Schrader, *Surf. Contam. Genesis Detect. Control, Proc. Symp.* **1978**, **1979**, *2*, 541).
- [9] RIR-Spektren wurden an einem Mattson-Polaris-FT-IR-Spektrometer mit einem Harrick-Zusatz und einem MCT-Detektor unter einem Einfallswinkel von 86° aufgenommen. 1000 Scans wurden registriert. Die Spektren der Probe wurden mit einem vorgeeigneten Goldplättchen als Referenz ausgewertet. Die Grundlinie der Spektren wurde elektronisch mit zwei oder drei Basispunkten für höhere und niedrigere Frequenz korrigiert.
- [10] Ellipsometrische Messungen wurden an einem Rudolf-Research-Ellipsometer (43603-200E) mit einem He-Ne-Laser unter einem Einfallswinkel von 70° und einem Azimuth von $45^\circ/135^\circ$ des Kompensators durchgeführt. Die Schichtdicke wurde unter Verwendung des komplexen Brechungsindex des Substrats, der vor der Derivatisierung bestimmt wurde, und dem Gesamtbrechungsindex des Films mit einem an den Sandia National Laboratories entwickelten Algorithmus berechnet (H. L. Tardy, *Ellipse User's Manual and Program Reference*, Report No. 89-0008, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, **1989**).
- [11] K. Nakamishi, P. H. Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2. Aufl., Holden-Day, San Francisco, **1977**.
- [12] Die QCM-Messungen wurden an polierten AT-geschnittenen Kristallen (AT: Schnittlage bezüglich der Kristallachsen) mit Aluminiumelektroden bei einer Frequenz von 9 MHz durchgeführt. Eine Oberflächenrauigkeit von 15 %, bestimmt über die Stickstoffadsorptionsisotherme, wurde berücksichtigt.
- [13] Die Banden bei 2975, 2888 und 1390 cm^{-1} in dem RIR-Spektrum spiegeln das Auftreten von Ethoxygruppen innerhalb der an der Oberfläche verankerten APS-Einheit wider. Die Banden bei 1089 und 1118 cm^{-1} sind für oligomere Siloxane charakteristisch und zeigen die Abspaltung von Ethoxygruppen und teilweise Quervernetzung auf der Oberfläche an.
- [14] C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, *Langmuir*, **1990**, *6*, 682.
- [15] D. Anderson in *Analysis of Silicones* (Hrsg.: A. Smith), Wiley, New York, **1974**, Kap. 10.
- [16] a) M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559; b) C. D. Bain, G. M. Whitesides, *ibid.* **1988**, *110*, 5897.

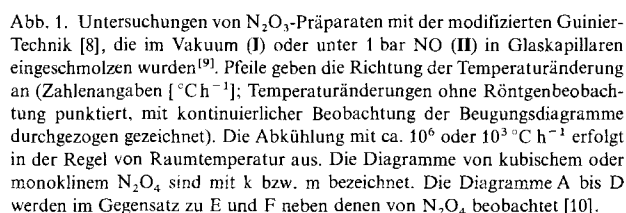
Kristalline Stickstoffoxide – Struktur von N_2O_3 mit einer Anmerkung zur Struktur von N_2O_5

Von Arndt Simon*, Jörg Horakh, Axel Obermeyer und Horst Borrmann

Die Kenntnis der Strukturen der kristallinen Stickstoffoxide N_2O , N_2O_2 , N_2O_3 , N_2O_4 und N_2O_5 ist noch lückenhaft. So wird die Aufklärung der Strukturen von $\text{N}_2\text{O}^{[1]}$ und $\text{N}_2\text{O}_2^{[2]}$ durch die Lagefehlordnung der Moleküle erschwert. Raman-Spektren^[3] widersprechen der für N_2O_5 im Kristall ermittelten Struktur $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ mit linearen NO_2^+ -Ionen^[4].

[*] Prof. Dr. A. Simon, J. Horakh, A. Obermeyer, Dr. H. Borrmann
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Indigofarbenes N_2O_3 existiert in reiner Form nur als Feststoff, der bei etwa -100°C schmilzt^[7]. Einkristalle werden nach Reed und Lipscomb^[5] bei -125°C durch eine Phasenumwandlung zerstört. Dem eigenen Versuch zur Einkristallzüchtung gingen daher eingehende Untersuchungen mit der modifizierten Guinier-Technik voraus^[8]. Die aus NO_2 und NO erhaltenen Proben^[9] zeigten dabei ein sehr komplexes Verhalten (Abb. 1), indem sich nicht weniger als sechs verschiedene charakteristische Beugungsmuster neben denen von N_2O_4 in Abhängigkeit von der Temperatur oder der thermischen Vorgeschichte nachweisen ließen^[10].



Die Züchtung eines N_2O_3 -Einkristalls gelang mit einer Probe, in der durch Zonenschmelzen N_2O_3 lokal angereichert worden war. Möglicherweise ist dies der Grund dafür, daß die reproduzierbar in Pulveraufnahmen beobachtete Hochtemperaturphase A bei der Kristallzucht nicht auftrat^[11, 12]. Abbildung 2 gibt die Projektion der Struktur auf (100) der orthorhombischen Elementarzelle wieder^[13]. Wie

Die Überprüfung der bereits bekannten Struktur von N_2O_5 [4] anhand von Diffraktometerdaten [24, 25] führte zu einer Überraschung. Die (scheinbar) hexagonale Struktur konnte zunächst bestätigt werden, und die Verfeinerung konvergierte auf einen Zuverlässigkeitswert $R = 0.028$. Im Ergebnis sind die N-O-Abstände im NO_2^+ -Ion 3.6 pm kürzer und im NO_3^- -Ion 1.5 pm länger als bei der früheren Strukturbestimmung. Verfeinerungen mit Datensätzen, die bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und -168°C gemessen worden waren, ergaben keinen Hinweis auf eine fehlerhafte Beschreibung. Diese ging jedoch eindeutig aus der Untersuchung mit der modifizierten Guinier-Technik hervor, bei der sich sehr geringe Linienaufspaltungen zeigten. Das Aufspaltungsmuster fordert einen Abstieg ins orthorhombische System [26], wobei das $a:b$ -Verhältnis um 0.3 % von dem für das (ortho-)hexagonale System geltenden Wert $1:\sqrt{3}$ abweicht. Mit der Aufklärung der strukturellen Konsequenz dieses Befundes sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 8. Oktober 1991 [Z 4959]

- [1] W. C. Hamilton, M. Petrie, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1453.
 [2] W. J. Dulmage, F. A. Meyers, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1432; *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 760; W. N. Lipscomb, F. E. Wang, W. R. May, E. L. Lippert, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1100.
 [3] W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1631.
 [4] E. Grison, K. Erics, J. L. De Vries, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 290.
 [5] T. B. Reed, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 781.
 [6] A. Obermeyer, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **1991**, *196*, 129.
 [7] I. R. Beattie, S. W. Bell, A. J. Vosper, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4796.
 [8] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3*, 11; *ibid.* **1971**, *4*, 138.
 [9] I: Zunächst bei -78°C kondensiertes festes N_2O_4 wird unter langsamer Temperaturerhöhung mit gasförmigem NO umgesetzt. Bei etwa -50°C läuft eine tiefblaue Flüssigkeit vom N_2O_4 an der Gefäßwand ab. Das mit einer 2 cm langen Substanzsäule gefüllte Markröhrchen ($\varnothing = 0.2$ mm) wird auf ca. -100°C (Ethanol/ N_2 (fl)) abgekühlt, kurz evakuiert und zugeschmolzen. II: Eine Gasmischung von NO_2 und NO wird bei -78°C direkt ins Markröhrchen kondensiert. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu N_2O_5 zu erreichen, wird in der Apparatur stets ein NO-Druck von ca. 1 bar aufrecht erhalten. Nach mehrstündigem „Tempern“ bei ca. -50°C und mehrfach kurzzeitigem Erwärmen auf Raumtemperatur hat sich die Farbe der Probe von zunächst grünblau nach tiefblau verändert. Das Röhrchen wird bei ca. -100°C unter 1 bar NO zugeschmolzen.
 [10] Die verschiedenen Pulverdiagramme in Abbildung 1 sind durch folgende d -Werte [pm] charakterisiert: A (-110°C): 557, 406, 401, 360, 349, 299, 290, 286, 281, 272, 258, 257, 236, 235, 198.1, 194.1, 185.2. B (-130°C): 523, 440, 402, 362, 331, 295, 275, 262, 261, 255, 252, 238, 235, 233, 209, 182.6. C (-145°C): 599, 461, 351, 336, 280, 269. D (-180°C): 420, 378, 347, 322, 297, 286, 274, 273, 258, 251, 249, 242, 231, 226, 213, 211, 197.6, 189.1, 178.5, 173.5. E (-155°C): 511, 479, 408, 349, 348, 312, 282, 277, 264, 257, 256, 242, 229, 225, 193.1. F (-150°C): 600, 426, 407, 404, 369, 353, 348, 300, 275, 256, 254. k (-170°C): 548.3, 387.7, 316.6, 245.2, 207.3, 182.8, 173.4, 152.1, 133.0, 129.2. m (-112°C): 517, 362, 351, 322, 285, 266, 259, 244, 235, 217, 194.7, 192.6, 181.5, 149.7, 148.0, 131.0.
 [11] Aus den von Reed und Lipscomb [5] angegebenen Strukturfaktoren läßt sich ein Pulverdiagramm rekonstruieren, das große Ähnlichkeit mit Diagramm A hat.
 [12] Die gesamte Probe II kristallisierte bei -115°C zu einem hellblauen Festkörper. Nach Temperaturerhöhung auf -106°C wird die Probe bis auf einen kleinen Rest aufgeschmolzen. Die vom hellen Kristallisationskeim ausgehende Wachstumsfront kann im Mikroskop sehr gut beobachtet werden und zeigt beim Durchlaufen der Substanzsäule eine deutliche Farbvertiefung. Nach Drehkristallaufnahmen liegt im wesentlichen kubisches N_2O_4 vor. Am unteren Ende der Säule verbleibt ein 0.5 mm schmaler separierter Abschnitt, der intensiv blau gefärbt ist und erst nach weiterem Abkühlen auf -108°C erstarrt. Dieser Teil wird bei -104.5°C nahezu vollständig aufgeschmolzen und dann mit 1°C pro h abgekühlt. Nach Drehkristall- und Schwenkaufnahmen bei -106.5°C liegen wenige Kristallite unterschiedlicher Größe vor. Im Verlauf der Messung eines Datensatzes bei dieser Temperatur bildete sich daraus innerhalb von 2 Tagen ein perfekter Einkristall, der ohne Zerstörung auf -160°C abgekühlt und vermessen werden konnte [13].
 [13] a) Kristalldaten N_2O_5 : $a = 506.86(4)$, $b = 647.96(5)$, $c = 863.26(6)$ pm bei Meßtemperatur -160°C ; $\rho_{\text{rel}} = 1.781 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $R = 0.022$ und $wR = 0.021$ für 1352 Reflexe und 47 verfeinerte Parameter. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft

für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55934, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [14] H. Wieland, *Berichte* **1921**, *54*, 1781.
 [15] W. A. Yeros, M. J. Joncich, *Mol. Phys.* **1967**, *13*, 263.
 [16] I. C. Hisatsune, J. P. Devlin, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 401.
 [17] H. Schultheiss, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 257; L. O. Andersson, J. Mason, *Chem. Commun.* **1968**, 99.
 [18] A. H. Brittain, A. P. Cox, R. L. Kuczkowski, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 1963.
 [19] D. B. Keck, C. D. Hause, *J. Mol. Spectroscopy* **1968**, *26*, 163.
 [20] J. Laane, J. R. Ohlsen, *Prog. Inorg. Chem.* **1980**, *27*, 473.
 [21] M. I. Kay, B. C. Frazer, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 56.
 [22] R. Ahlrichs, F. Keil, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7615; B. M. Gimarc, S. A. Khan, M. C. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1996.
 [23] S. A. Maluendes, A. H. Jubert, E. A. Castro, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1990**, *204*, 145.
 [24] Mit Argon verdünntes, durch mehrfache Sublimation von (farblosem) N_2O_4 gereinigtes NO_2 wurde in einer Glasapparatur nach dem Prinzip des Daniellschen Hahnes mit Ozon (ca. 20% O_3 in O_2) zu N_2O_5 umgesetzt. Das Mischungsverhältnis wurde so eingestellt, daß die Gasphase farblos war. Das in einer Kühlfalle bei -78°C kondensierte N_2O_5 wurde zur weiteren Reinigung in ozonhaltigem O_2 in eine Vorratsampulle sublimiert, aus der bei -78°C im Vakuum Markröhrchen beschickt wurden. Die bei -25°C gelagerte Probe von N_2O_5 war bereits deutlich rekristallisiert. Bei etwas höherer Temperatur wurde einer der Kristallite durch vorsichtige Sublimation auf dem Einkristalldiffraktometer vergrößert und bei -168°C vermessen.
 [25] Kristallstruktur N_2O_5 : Messung und Rechnung erfolgten für die pseudohexagonale Beschreibung (siehe Text). $a = b = 540.19(9)$, $c = 652.68(13)$ pm bei -168°C , $\rho_{\text{rel}} = 2.175 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194), 3674 gemessene Reflexe gemittelt zu 189 symmetrieunabhängigen ($R_{\text{int}} = 0.042$), $R = 0.028$ und $wR = 0.029$ für alle 189 Reflexe und 12 verfeinerte Parameter [13 b].
 [26] Die Ausgleichsrechnung über 34 Reflexe des vollständig indizierten Diagramms ergibt die Gitterkonstanten (-179°C) $a = 541.07(6)$, $b = 934.20(8)$ und $c = 653.22(8)$ pm.

Ab-initio-Untersuchungen zu Struktur und Stabilität von $[\text{R}_3\text{SiAl}]_4$, $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, t\text{Bu}^{**}$

Von Uwe Schneider, Reinhart Ahlrichs*, Hans Horn und Ansgar Schäfer

Die Synthese metastabiler Al^{I} -Verbindungen, z.B. AlCl in Toluol/Ether durch Schnöckel et al. [1], eröffnete neue Wege in der Aluminium-Chemie [2]. So konnte Cp^*Al_4 , $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, synthetisiert und strukturell charakterisiert werden [3]. Die Verbindung zeigt ein zentrales Al_4 -Tetraeder, wie es von analogen Borverbindungen (z.B. B_4Cl_4 [4, 5]) bekannt ist. Durch Reaktion des Natriosilans $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ mit AlCl gelang kürzlich die Synthese von $t\text{Bu}_3\text{SiAl}$, das nach massenspektrometrischen Untersuchungen ebenfalls als Tetramer vorliegt [6]. Eine Strukturaufklärung war bisher nicht möglich, da keine geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. Wir berichten hier vor allem über die Resultate von ab-initio-Rechnungen an $t\text{Bu}_3\text{SiAl}$ und dessen Tetramer, aus denen sich Aussagen über Struktur (Abb. 1) und relative Stabilität dieser Verbindungen ergeben.

B^{I} - und Al^{I} -Verbindungen neigen zur Bildung von Tetrameren und höheren Oligomeren, z.B. B_3Cl_3 [7]. Die Moleküle B_4R_4 ($\text{R} = \text{Cl}, \text{F}, \text{H}$) sind ebenso wie die Al_4R_4 -Analoge theoretisch bereits intensiv untersucht worden [5, 8, 9]. Für die Bindung im zentralen M_4 -Tetraeder von M_4R_4 ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}$)

* Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dipl.-Chem. U. Schneider, Dr. H. Horn, Dipl.-Chem. A. Schäfer
 Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
 Kaiserstraße 12, W-7500 Karlsruhe

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schnöckel für sehr hilfreiche Diskussionen und die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.