

bei 1.5 Pa entfernt wird (Ausbeute: 40–45%). $[PcFe(tz)_2]_5$ läßt sich wegen seiner geringen Löslichkeit nicht von umgesetzten $PcFe$ abtrennen. Mit 2,3-NcFe wird kein monomerer Komplex erhalten.

Die Komplexe **1**, **2** und **4** wurden durch simultane TG/DTG/DTA-Messungen^[4], Elementaranalysen sowie IR-Spektren charakterisiert.

Von **2**, **3** und **5** – mit Eisen als Zentralmetall – wurden ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren aufgenommen. Im Vergleich zur quadratisch-planaren Umgebung der Eisenatome in $PcFe$ ^[5] und 2,3-NcFe lassen die Werte für die Isomerieverziehung δ und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q bei **2**, **3** und **5** auf eine hexakoordinierte Anordnung von Fe^{II} schließen (Tabelle 1). In den überbrückten Komplexen **2** und **3** kann daher Pentakoordination ausgeschlossen werden. Ähnliche Mößbauer-Parameter wurden bereits bei $[PcFe(pyz)_2]$ und $[PcFe(pyz)]_n$ gemessen^[6]. Aus dem ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von **5** geht hervor, daß nach der Darstellung in Ethanol noch unumgesetztes $PcFe$ vorhanden ist.

Tabelle 1. ^{57}Fe -Mößbauer-Daten einiger Naphthalocyanin- und Phthalocyanin-Derivate.

Verbindung	T [K]	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
2,3-NcFe	293	0.36 [a]	2.21 [c]
2 $[2,3\text{-NcFe}(tz)\cdot 0.5CHCl_3]_n$	293	0.19 [a]	1.97 [d]
$PcFe$	293	0.38 [a]	2.60 [c]
3 $[PcFe(tz)]_n$	293	0.13 [a]	2.23 [c]
	112	0.19 [a]	2.16 [c]
5 $[PcFe(tz)]_2$	293	0.15 [a]	1.79 [e]
$[PcFe(pyz)]_2$ [6]	298	0.500 [b]	2.006
$[PcFe(pyz)\cdot 0.5C_6H_6]_2$ [6]	298	0.500 [b]	2.009

[a] Bezogen auf metallisches Eisen. [b] Bezogen auf Natriumnitroprussid. [c] Als einfaches Quadrupoldublett gefilzt. [d] Zusätzliches zweites schwaches Dublett geringer Intensität. [e] Zusätzliches Dublett von $PcFe$.

Röntgenpulveraufnahmen zeigen Isomorphie zwischen **3** und **1**, wobei die Reflexe bei **1**, wie erwartet, etwas zu höheren Netzebenenabständen verschoben sind.

Die Löslichkeit von **4** erweist sich als ausreichend für die Charakterisierung durch 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[7]. Bemerkenswert ist die starke Hochfeldverschiebung der beiden *s*-Tetrazinprotonen, hervorgerufen durch den Ringstrom von $PcRu$, sowie die im freien *s*-Tetrazin nicht aufgelöste *para*-Kopplung, die durch die Koordination an $PcRu$ auf 2.64 Hz erhöht wird. Dies zeigt erneut, daß Phthalocyaninatometall-Komplexe als wirksame NMR-Verschiebungsexagentien^[8] dienen können. Sowohl die 1H -NMR- als auch die ^{13}C -NMR-Spektren tragen somit dazu bei, die Art der Koordination des *s*-Tetrazins am Metall zu klären^[2]. Das Auftreten von je zwei Signalen für die beiden H- und C-Atome des koordinierten *s*-Tetrazins schließt eine edge-on-Koordination über zwei Stickstoffatome aus.

4 neigt in Lösung zur Oligomerbildung, die sich durch zusätzliche (hochfeldverschobene) Signale der Pc -Protonen äußert. Derartige Signale wurden bereits bei den Spektren von **4**, Diisocyanitetramethylbenzol statt *s*-Tetrazin ($[PcRu(Me_4dib)_2]$), beobachtet^[1e].

Die elektrische Dunkelleitfähigkeit von **1**, **2**, **3** und **4** wurde an Pulverpreßlingen gemessen^[9] (Tabelle 2). Die überbrückten Verbindungen **1**, **2** und **3** zeigen ohne zusätzliche Dotierung gute Halbleitereigenschaften, die sonst nur durch oxidative Dotierung vergleichbarer Koordinationspolymere erzielt werden. Das Monomer **4** weist dagegen eine um den Faktor 10^9 geringere Leitfähigkeit auf.

Tabelle 2. Pulverleitfähigkeit bei Raumtemperatur (σ_{RT}) und Aktivierungsenergien (E_a) [a] der Verbindungen **1**–**4**, im Dunkeln gemessen.

Verbindung	σ_{RT} [S/cm]	E_a [eV]
1 $[PcRu(tz)]_n$	0.01 [b]	0.1
2 $[2,3\text{-NcFe}(tz)]_n$	0.3 [b]	0.07
3 $[PcFe(tz)]_n$	0.02 [b]	0.1
4 $[PcRu(tz)]_2$	10^{-11} [c]	—

[a] $\sigma_{RT} = \sigma_0 \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right)$; Temperaturbereich 80–350 K. [b] Vierkontakt-Methode, $1 \cdot 10^8$ Pa. [c] Zweikontakt-Methode, $1 \cdot 10^8$ Pa.

Mehrere theoretische Ansätze^[10,11] haben gezeigt, daß die Bildung der Kettenstruktur bei überbrückten Metallkomplexen wie **1**, **2** und **3** und in Abhängigkeit davon ihr elektrisches Verhalten in hohem Maße von der Natur des Zentralmetalls und des Brückenliganden bestimmt wird. Das Halbleiterverhalten der durch *s*-Tetrazin verbrückten Verbindungen **1**, **2** und **3** läßt sich mit einem vergleichsweise tief liegenden Leitfähigkeitsband, dessen Bildung hauptsächlich auf den Liganden *s*-Tetrazin zurückzuführen ist, erklären.

Eingegangen am 4. November,
veränderte Fassung am 18. Dezember 1986 [Z 1979]

- [1] a) M. Hanack, *Chimia* **37** (1983) 238; b) M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in T. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York 1986, S. 133; c) J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 828; d) S. Deger, M. Hanack, *Synth. Met.* **13** (1986) 319; e) M. Hanack, U. Keppeler, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3363.
- [2] O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 784.
- [3] Darstellung von *s*-Tetrazin: G. H. Spencer, P. Cross, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1939. Vor Versuchen, *s*-Tetrazin mit anderen Festkörpern ohne Lösungsmittel zu erwärmen, sei eindringlich gewarnt; siehe: T. Curtius, A. Darapsky, E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41** (1908) 3161.
- [4] Thermoanalytisch bestimmte Abspaltung der Liganden, Heizgeschwindigkeit 2 K/min, N_2 25 mL/min: 1 TG 195–360°C, Massenverlust 8.4% (ber. 11.8%), DTA exotherm (320°C). – 2 a) TG 80–190°C, Massenverlust 2.3% (ber. 2.7%), im Kristallgitter eingelagertes Chloroform; b) 190–340°C, Massenverlust 6.6% (ber. 9.4%), DTA exotherm (285°C). – 4 TG 90–500°C (ohne eindeutige Stufe), Massenverlust 20.2% (ber. 21.1%), DTA exotherm (220°C, 305°C).
- [5] R. Taube, H. Drews, E. Fluck, P. Kuhn, K. F. Brauch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364** (1969) 297.
- [6] B. N. Diel, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, L. H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3207.
- [7] 4, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.04$ (m, 8 H; H-1), 9.29 (m, 8 H; H-2), 3.79 (d, 2 H; H^a), 7.69 (d, 2 H, $J_{ab} = 2.64$ Hz; H^b); ^{13}C -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 143.96$ (C-4), 139.62 (C-3), 129.20 (C-1), 122.11 (C-2), 159.55, 156.19 (C^a, C^b).
- [8] U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2095.
- [9] W. Kobel, *Dissertation*, Universität Tübingen 1983.
- [10] E. Canadell, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 573.
- [11] W. Koch, *Dissertation*, Universität Tübingen 1986.

Raman-Spektrum des Tetrasilatetrahedran-Anions $Si_4^{4-}**$

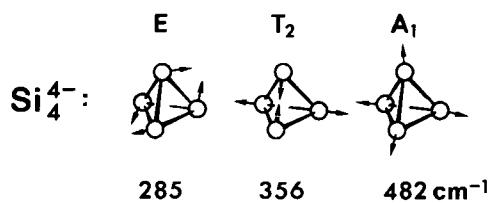
Von Gerhard Kliche, Martin Schwarz und Hans-Georg von Schnering*

Kürzlich berichteten wir über die rot-transparenten Metallsilicide K_3LiSi_4 und $K_2Li(Si_4)_2$ ^[1], und wir konnten jetzt

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. G. Kliche, Dr. M. Schwarz
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

auch das lange bekannte Silicid $\text{CsSi}^{[2]}$ als reine Verbindung in Form rot-transparenter Kristalle erhalten^[3]. Damit ergab sich erstmals die Möglichkeit zur Messung der Raman-Spektren der Alkalimetallsilicide, die wegen ihrer tetraedrischen Si_4^{4-} -Ionen von besonderem Interesse sind.



Si_4^{4-} ist isostruktuell und isoelektronisch mit dem P_4 -Molekül. Die Symmetrie $43m-T_d$ lässt also die drei Schwingungen der Rassen $\text{A}_1(\text{R})$, $\text{E}(\text{R})$ und $\text{T}_2(\text{R}, \text{IR})$ erwarten. Man hat aber mit Banden-Aufspaltungen zu rechnen, die einerseits durch die im allgemeinen von der Molekülsymmetrie abweichende Lagesymmetrie und andererseits durch die für die gegenseitige Anordnung der Si_4^{4-} -Ionen entscheidende Raumgruppe und Elementarzelle erzeugt werden können. Schließlich sind die Anionen Si_4^{4-} nur bedingt als isolierte Einheiten anzusehen: a) Die Kationen M ergänzen als μ_3 -Liganden die Tetraedran- zu M_4Si_4 -Cubanstrukturen, wenn auch mit schwächeren Wechselwirkungen; b) über die M-Liganden werden Oligomere oder Polymere gebildet. CsSi kristallisiert kubisch ($\overline{\text{P}}\overline{4}3n$) mit acht isolierten Si_4 (oder Cs_4Si_4) pro Elementarzelle. Von diesen haben zwei Si_4 (Cs_4Si_4) Tetraedersymmetrie

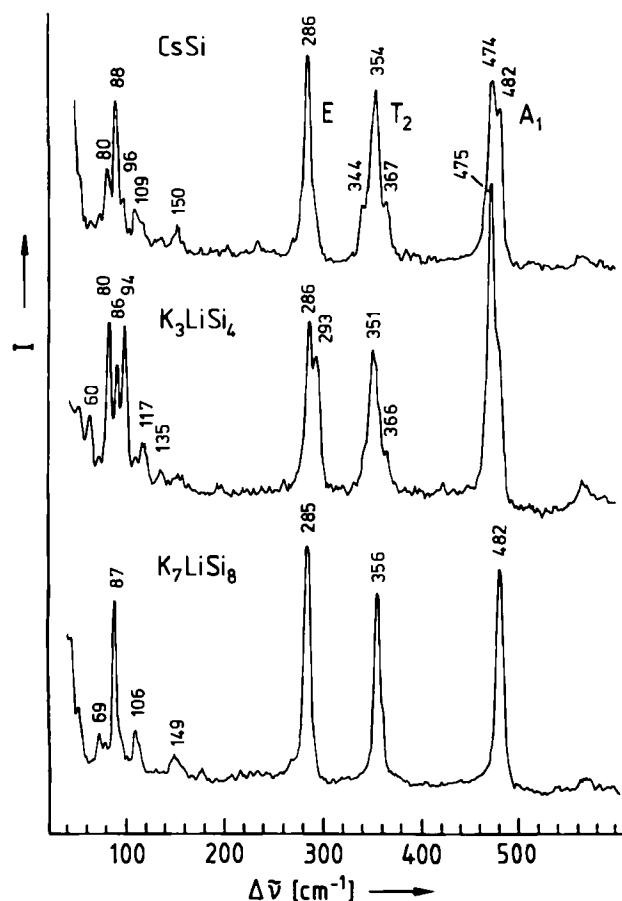


Abb. 1. Raman-Spektren der Silicide CsSi , K_3LiSi_4 und K_7LiSi_8 (Raumtemperatur, Krypton-Ionenlaser, 676 nm (150 mW), Auflösung $> 4 \text{ cm}^{-1}$, Rückstreutechnik).

$43m-T_d$, obgleich die Lagesymmetrie der Raumgruppe nur 23-T ist^[4]. Die anderen sechs Si_4 (Cs_4Si_4) weisen die Lagesymmetrie $\overline{4}\text{-S}_4$ auf. K_3LiSi_4 kristallisiert orthorhombisch (Pnma) mit vier Si_4 der Symmetrie $m\text{-C}_s$, die über zwei Li-Atome zu eindimensional-unendlichen Ketten $\text{Li}_{2/2}\text{Si}_4$ verknüpft sind. Die Struktur von K_7LiSi_8 (kubisch, $\text{Pa}\bar{3}$) enthält vier dimere $[\text{Si}_4\text{LiSi}_4]$ -Hanteln der Symmetrie $\overline{3}\text{-S}_6$, wobei jede Si_4 -Einheit (oder das zugehörige Cuban [K_3LiSi_4]) zur Symmetrie $3m\text{-C}_{3v}$ gehört.

Abbildung 1 zeigt die Raman-Spektren der drei Verbindungen. Praktisch unabhängig von den völlig verschiedenen Kristallstrukturen beobachtet man drei intensive Banden mit nur kleinen individuellen Verschiebungen und Aufspaltungen bei ca. 290, ca. 355 und ca. 480 cm^{-1} . Davon separiert liegen bei niedrigeren Wellenzahlen zahlreiche weitere Banden. Diese sollten neben den äußeren Gitterschwingungen vor allem die Librationen der Si_4^{4-} -Tetraeder enthalten, während die drei hochfrequenten Banden eindeutig den inneren Schwingungen E, T_2 und A_1 der Si_4^{4-} -Ionen zugeordnet werden können. Das rechtfertigt überzeugend die Behandlung der Si_4^{4-} -Ionen als quasi-isolierte Einheiten. – Bürger und Eujen^[5] hatten bereits früher im IR-Spektrum von (schwarzem) CsSi zwei Banden bei 358 und 334 cm^{-1} beobachtet und der durch verschiedene Lagesymmetrie aufgespaltenen T_2 -Schwingung zugeordnet. Unsere IR-Spektren (vgl. Abb. 2^[6]) zeigen für die

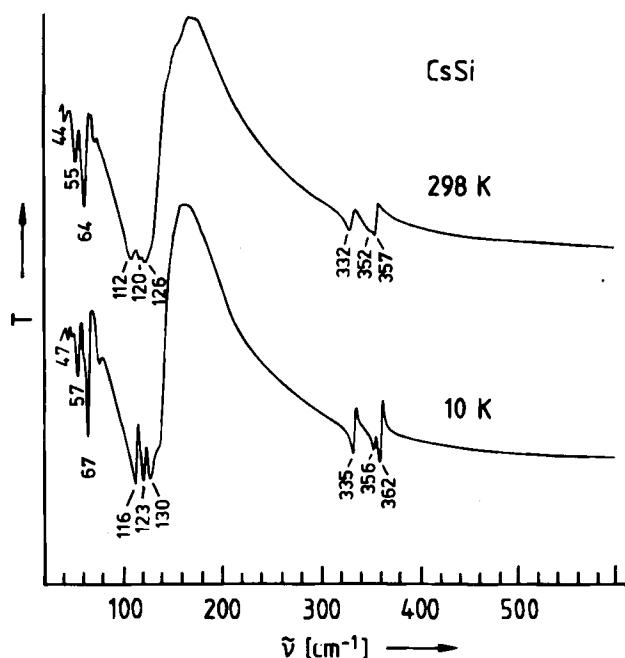


Abb. 2. IR-Spektren von CsSi bei 298 und 10 K (PE-Preßling, Bruker IFS 113v). Intensive Banden $< 200 \text{ cm}^{-1}$: Gitterschwingungen.

rot-transparenten Proben der untersuchten Verbindungen zwei bis drei Banden im Bereich oberhalb der Gitterschwingungen (298 K: CsSi : 332, 352, 357 cm^{-1} ; K_3LiSi_4 : 340, 357 cm^{-1} ; K_7LiSi_8 : 339, 356 cm^{-1} ; 10 K: CsSi : 335, 356, 362 cm^{-1} ; K_3LiSi_4 : 339, 345, 362 cm^{-1} ; K_7LiSi_8 : 344, 356, 362 cm^{-1}), wobei die Maxima der IR-Banden mit höheren Wellenzahlen sehr gut mit den Maxima der Raman-Banden übereinstimmen. Es spricht vieles dafür, daß die in den IR-Spektren beobachteten Aufspaltungen nicht nur von der unterschiedlichen Lagesymmetrie der Si_4^{4-} -Ionen herrühren, sondern auch mit der Ankopplung der μ_3 -Liganden (Kationen M) zu tun haben. Eine quantitative Aussage ist jedoch erst nach einer vertieften gitterdynamischen

Rechnung möglich. Bei dieser können dann auch die beim kristallinen weißen Phosphor (α -P₄, β -P₄) gefundenen Aufspaltungen^[6] berücksichtigt werden.

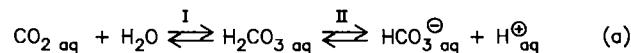
In Tabelle 1 wird das Raman-Spektrum des Anions Si₄⁴⁻ in K₇LiSi₈ (geringste Banden-Aufspaltungen) mit den Raman-Spektren von P₄, As₄, Sb₄ und Bi₄ verglichen. Die Kraftkonstanten f_d , f_{dd} und f_{dd} eines allgemeinen Valenzkraftfeldes wurden nach *Pistorius*^[7], der Bindungsgrad N nach *Siebert*^[8] und die mittleren Schwingungsamplituden nach *Cyvin*^[9] berechnet. Die Analogie der tetraedrischen Gruppen ist unmittelbar zu erkennen. Auffällig ist die starke Erniedrigung der Frequenzen für Si₄⁴⁻, verglichen mit denen des (etwas schwereren) P₄-Moleküls. Die Kraftkonstante f_d (Si-Si)=1.13 mdyn·Å⁻¹ entspricht dem aus dem IR-Spektrum abgeleiteten Wert (1.05±0.1 mdyn·Å⁻¹^[5]); der Wert für P₄ ist 2.07 mdyn·Å⁻¹. Die Si-Si-Bindung ist also beträchtlich schwächer als die P-P-Bindung in P₄ und auch als andere Si-Si-Bindungen^[5]; die Schwächung hängt sicher mit den negativen Partialladungen der Si-Atome zusammen. Dies kommt auch in dem nach *Siebert*^[8] berechneten Bindungsgrad N=0.60 zum

Thermolyse von NH₄HCO₃ – ein einfacher Weg zur freien Kohlensäure H₂CO₃ in der Gasphase**

Von *Johan K. Terlouw, Carlito B. Lebrilla* und *Helmut Schwarz**

Professor Tilman J. De Boer gewidmet

„Die Kohlensäure, (HO)₂CO, ist in freiem Zustand nicht existenzfähig“^[1]. Feststellungen dieser Art sind insofern zutreffend, als es bisher nur gelungen ist, Kohlensäure in Form ihrer Etheraddukte H₂CO₃·R₂O (R=CH₃, C₂H₅) bei $T < -30^\circ\text{C}$ herzustellen^[2]. Oberhalb 5°C zersetzen sich die Addukte in Lösung zu H₂O, CO₂ und R₂O. Bei der Hydratisierung von CO₂, einer der Fundamentalreaktionen in vielen biologischen und ökologischen Prozessen^[3], wird bei neutralem pH-Wert Schritt I in Gleichung (a) als ge-



schwindigkeitsbestimmend angesehen^[4]; die Ionenbildung (Schritt II) dagegen ist schnell^[4,5].

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹], Verhältnis der Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}$, Kraftkonstanten [mdyn·Å⁻¹], mittlere Abstände [Å], Bindungsgrad nach *Siebert* und mittlere Schwingungsamplituden (300 K) für den X-X-Abstand [Å] für Tetraedermoleküle.

X ₄	A ₁	T ₂	E	$\tilde{\nu}(A_1)$	$\tilde{\nu}(T_2)$	$\tilde{\nu}(E)$	f_d	f_{dd}	f_{dd}	\bar{r}_{xx}	N	u	Lit.
Si ₄ ⁴⁻ [a]	482	356	285	1.69	1.25	1	1.13	0.08	-0.06	2.42	0.60	0.068	
P ₄ [b]	606	464.5	363	1.67	1.28	1	2.07	0.10	-0.12	2.21	0.94	0.053	[11]
As ₄ [c]	353	265.6	207.5	1.70	1.28	1	1.64	0.08	-0.09	2.44	0.87	0.054	[12]
Sb ₄ [c]	241.5	178.5	137.1	1.76	1.30	1	1.20	0.05	-0.05		1.00 [d]	0.061	[13]
Bi ₄ [e]	149.5	120.4	89.8	1.66	1.34	1	0.89	0	-0.05		0.84 [d]	0.069	[14]

[a] Daten für K₇LiSi₈. [b] Gasphase, Berechnung der Kraftkonstante ohne Anharmonizitätskorrektur. [c] Argon-Matrix. [d] Berechnung unter Verwendung von $\bar{r}_{xx}=r_{\text{kov}}$. [e] Neon-Matrix.

Ausdruck, wenngleich dieser Wert mit der nach *Pauling*^[10] allein aus den Abständen d_1 (Si-Si)=235 pm und d_n (Si-Si)=242 pm zu erhaltenden Bindungsordnung PBO=0.76 nicht sonderlich gut übereinstimmt. In jedem Fall werden die zusätzlichen ionischen Wechselwirkungen mit den Kationen entscheidend zur Stabilität der Anionen Si₄⁴⁻ beitragen.

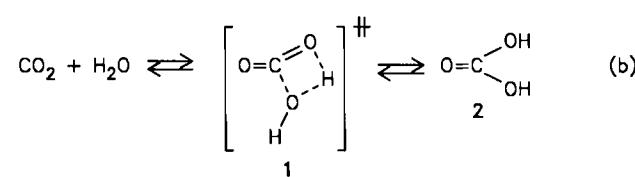
Experimentelles

CsSi, K₇LiSi₈ und K₇LiSi₄ wurden wie in [1] beschrieben dargestellt. Die Raman-Spektren wurden an polykristallinen Bruchstücken der Silicide in Rückstreutechnik bei Raumtemperatur registriert (Krypton-Ionenlaser, 647 und 676 nm (150 mW), Jarrell-Ash-Doppelmonochromator, RCA-Photomultiplier, Auflösung >4 cm⁻¹). Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an PE-Preßlingen mit dem FT-IR-Spektrometer IFS 113v der Firma Bruker, Auflösung 1 cm⁻¹.

Eingegangen am 4. Dezember 1986,
ergänzte Fassung am 22. Januar 1987 [Z 2000]

- [1] H. G. von Schnerring, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem.* 98 (1986) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 556.
- [2] E. Hohmann, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 257 (1948) 113.
- [3] M. Schwarz, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1987.
- [4] P. Engel, T. Matsumoto, G. Steinmann, H. Wondratschek, *The Non-characteristic Orbitals of the Space Groups*, Z. *Kristallogr. Suppl.* 1 (1984).
- [5] H. Bürger, R. Eujen, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 394 (1972) 19.
- [6] G. Kliche, M. Schwarz, H. G. von Schnerring, unveröffentlicht.
- [7] C. W. F. T. Pistorius, J. *Chem. Phys.* 29 (1958) 1421.
- [8] H. Siebert, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 273 (1953) 170.
- [9] S. J. Cyvin, *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 1397.
- [10] L. Pauling, J. *Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 542.
- [11] Y. M. Bosworth, R. J. H. Clark, D. M. Rippon, J. *Mol. Spectrosc.* 46 (1973) 240.
- [12] K. Manzel, W. Schulze, V. Wölfel, R. Minkwitz, Z. *Naturforsch.* B37 (1982) 1127.
- [13] H. Sontag, R. Weber, *Chem. Phys.* 70 (1982) 23.
- [14] V. E. Bondybey, J. H. English, J. *Chem. Phys.* 73 (1980) 42.

Detaillierte ab-initio-MO-Berechnungen^[6] und semiempirische (MNDO)^[7] MO-Berechnungen belegen für die Gasphasenreaktion (b) erhebliche Aktivierungsenergien (>40 kcal/mol) sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion, d. h. *freie Kohlensäure* 2 müßte ein stabiles Mo-



lekül sein. Ursache der hohen Barriere ist vermutlich, daß der über 1 verlaufende Reaktionsweg, der dem Weg geringster Energie entspricht, formal symmetrieverboten ist. In Lösung wird die Hydratisierung von CO₂ wie auch die H₂O-Abspaltung aus (H₂CO₃)_{aq} sowohl durch Säure/Base- als auch durch Solvenskatalyse erheblich beschleunigt. Daher ist 2 dort nicht faßbar.

Wir haben nun mit einem einfachen Versuch bewiesen, daß sowohl 2 als auch sein Radikalkation 2⁺ in der Gasphase als stabile Moleküle erzeugt werden können. Dazu wird entweder fein pulverisiertes NH₄HCO₃ direkt im

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. C. B. Lebrilla

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Dr. J. K. Terlouw

Analytisch-chemisches Laboratorium der Universität Utrecht
Croesestraat 77A, NL-3522 Ad Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.