

bei 1.5 Pa entfernt wird (Ausbeute: 40–45%). [PcFe(tz)<sub>2</sub>] 5 läßt sich wegen seiner geringen Löslichkeit nicht von unumgesetzten PcFe abtrennen. Mit 2,3-NcFe wird kein monomerer Komplex erhalten.

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

Von 2, 3 und 5 – mit Eisen als Zentralmetall – wurden <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektren aufgenommen. Im Vergleich zur quadratisch-planaren Umgebung der Eisenatome in PcFe<sup>[5]</sup> und 2,3-NcFe lassen die Werte für die Isomeriever-schiebung  $\delta$  und die Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  bei 2, 3 und 5 auf eine hexakoordinierte Anordnung von Fe<sup>II</sup> schließen (Tabelle 1). In den überbrückten Komplexen 2 und 3 kann daher Pentakoordination ausgeschlossen werden. Ähnliche Mößbauer-Parameter wurden bereits bei [PcFe(pyz)<sub>2</sub>] und [PcFe(pyz)]<sub>n</sub> gemessen<sup>[6]</sup>. Aus dem <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektrum von 5 geht hervor, daß nach der Darstellung in Ethanol noch unumgesetztes PcFe vorhanden ist.

Tabelle 1. <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Daten einiger Naphthalocyanin- und Phthalocyanin-Derivate.

| Verbindung   | T [K] | $\delta$ [mm/s] | $\Delta E_Q$ [mm/s] |
|--|-------|-----------------|---------------------|
| 2,3-NcFe   | 293   | 0.36 [a]        | 2.21 [c]            |
| 2 [2,3-NcFe(tz)·0.5CHCl <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>            | 293   | 0.19 [a]        | 1.97 [d]            |
| PcFe   | 293   | 0.38 [a]        | 2.60 [c]            |
| 3 [PcFe(tz)] <sub>n</sub>                                      | 293   | 0.13 [a]        | 2.23 [c]            |
|  | 112   | 0.19 [a]        | 2.16 [c]            |
| 5 [PcFe(tz) <sub>2</sub> ]                                     | 293   | 0.15 [a]        | 1.79 [e]            |
| [PcFe(pyz) <sub>2</sub> ] [6]                                  | 298   | 0.500 [b]       | 2.006               |
| [PcFe(pyz)·0.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>n</sub> [6] | 298   | 0.500 [b]       | 2.009               |

[a] Bezogen auf metallisches Eisen. [b] Bezogen auf Natriumnitroprussid. [c] Als einfaches Quadrupoldublett gefittet. [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 <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie<sup>[7]</sup>. 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-Verschiebungsreagentien<sup>[8]</sup> dienen können. Sowohl die <sup>1</sup>H-NMR- als auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren tragen somit dazu bei, die Art der Koordination des s-Tetrazins am Metall zu klären<sup>[2]</sup>. 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, Diisocyanatetramethylbenzol statt s-Tetrazin ([PcRu(Me<sub>4</sub>dib)<sub>2</sub>]), beobachtet<sup>[10]</sup>.

Die elektrische Dunkelleitfähigkeit von 1, 2, 3 und 4 wurde an Pulverpreßlingen gemessen<sup>[9]</sup> (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<sup>9</sup> geringere Leitfähigkeit auf.

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

| Verbindung                    | $\sigma_{RT}$ [S/cm]  | $E_a$ [eV] |
|-------------------------------|-----------------------|------------|
| 1 [PcRu(tz)] <sub>n</sub>     | 0.01 [b]              | 0.1        |
| 2 [2,3-NcFe(tz)] <sub>n</sub> | 0.3 [b]               | 0.07       |
| 3 [PcFe(tz)] <sub>n</sub>     | 0.02 [b]              | 0.1        |
| 4 [PcRu(tz) <sub>2</sub> ]    | 10 <sup>-11</sup> [c] | —          |

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

Mehrere theoretische Ansätze<sup>[10,11]</sup> 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<sub>2</sub> 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, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.04 (m, 8 H; H-1), 9.29 (m, 8 H; H-2), 3.79 (d, 2 H; H<sup>a</sup>), 7.69 (d, 2 H,  $J_{ab}$  = 2.64 Hz; H<sup>b</sup>); <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 143.96 (C-4), 139.62 (C-3), 129.20 (C-1), 122.11 (C-2), 159.55, 156.19 (C<sup>a</sup>, C<sup>b</sup>).
- [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<sub>4</sub><sup>4-</sup> \*\*

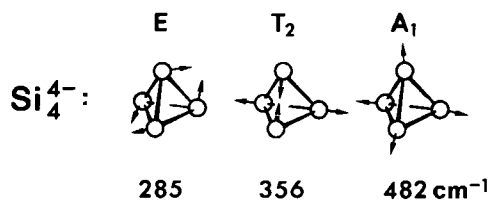
Von Gerhard Kliche, Martin Schwarz und Hans-Georg von Schnering\*

Kürzlich berichteten wir über die rot-transparenten Metallsilicide K<sub>3</sub>LiSi<sub>4</sub> und K<sub>7</sub>Li(Si<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[1]</sup>, 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<sup>[3]</sup>. Damit ergab sich erstmals die Möglichkeit zur Messung der Raman-Spektren der Alkalimetallsilicide, die wegen ihrer tetraedrischen  $\text{Si}_4^{4-}$ -Ionen von besonderem Interesse sind.



$\text{Si}_4^{4-}$  ist isostrukturell und isoelektronisch mit dem  $\text{P}_4$ -Molekül. Die Symmetrie  $\bar{4}3m-T_d$  läßt also die drei Schwingungen der Rassen  $A_1(\text{R})$ ,  $E(\text{R})$  und  $T_2(\text{R}, \text{IR})$  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  $\text{Si}_4^{4-}$ -Ionen entscheidende Raumgruppe und Elementarzelle erzeugt werden können. Schließlich sind die Anionen  $\text{Si}_4^{4-}$  nur bedingt als isolierte Einheiten anzusehen: a) Die Kationen M ergänzen als  $\mu_3$ -Liganden die Tetrahedran- zu  $\text{M}_4\text{Si}_4$ -Cubanstrukturen, wenn auch mit schwächeren Wechselwirkungen; b) über die M-Liganden werden Oligomere oder Polymere gebildet.  $\text{CsSi}$  kristallisiert kubisch ( $P\bar{4}3n$ ) mit acht isolierten  $\text{Si}_4$  (oder  $\text{Cs}_4\text{Si}_4$ ) pro Elementarzelle. Von diesen haben zwei  $\text{Si}_4$  ( $\text{Cs}_4\text{Si}_4$ ) Tetraedersymmetrie

$\bar{4}3m-T_d$ , obgleich die Lagesymmetrie der Raumgruppe nur  $23-T$  ist<sup>[4]</sup>. Die anderen sechs  $\text{Si}_4$  ( $\text{Cs}_4\text{Si}_4$ ) weisen die Lagesymmetrie  $4-S_4$  auf.  $\text{K}_3\text{LiSi}_4$  kristallisiert orthorhombisch ( $Pnma$ ) mit vier  $\text{Si}_4$  der Symmetrie  $m-C_s$ , die über zwei Li-Atome zu eindimensional-unendlichen Ketten  $\infty[\text{Li}_{1/2}\text{Si}_4]$  verknüpft sind. Die Struktur von  $\text{K}_7\text{LiSi}_8$  (kubisch,  $Pa\bar{3}$ ) enthält vier dimere  $[\text{Si}_4-\text{Li}-\text{Si}_4]$ -Hanteln der Symmetrie  $3-S_6$ , wobei jede  $\text{Si}_4$ -Einheit (oder das zugehörige Cuban  $[\text{K}_3\text{LiSi}_4]$ ) zur Symmetrie  $3m-C_{3v}$  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  $\text{cm}^{-1}$ . Davon separiert liegen bei niedrigeren Wellenzahlen zahlreiche weitere Banden. Diese sollten neben den äußeren Gitterschwingungen vor allem die Librationen der  $\text{Si}_4^{4-}$ -Tetraeder enthalten, während die drei hochfrequenten Banden eindeutig den inneren Schwingungen E,  $T_2$  und  $A_1$  der  $\text{Si}_4^{4-}$ -Ionen zugeordnet werden können. Das rechtfertigt überzeugend die Behandlung der  $\text{Si}_4^{4-}$ -Ionen als quasi-isolierte Einheiten. – *Bürger und Eujen*<sup>[5]</sup> hatten bereits früher im IR-Spektrum von (schwarzem)  $\text{CsSi}$  zwei Banden bei 358 und 334  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet und der durch verschiedene Lagesymmetrie aufgespaltenen  $T_2$ -Schwingung zugeordnet. Unsere IR-Spektren (vgl. Abb. 2<sup>[6]</sup>) zeigen für die

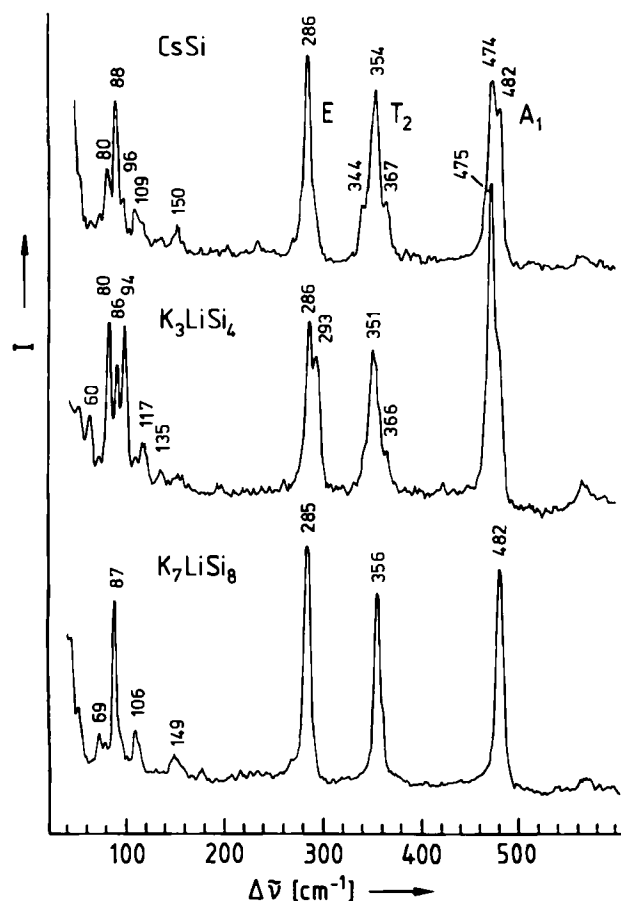


Abb. 1. Raman-Spektren der Silicide  $\text{CsSi}$ ,  $\text{K}_3\text{LiSi}_4$  und  $\text{K}_7\text{LiSi}_8$  (Raumtemperatur, Krypton-Ionenlaser, 676 nm (150 mW), Auflösung  $> 4 \text{ cm}^{-1}$ , Rückstreutechnik).

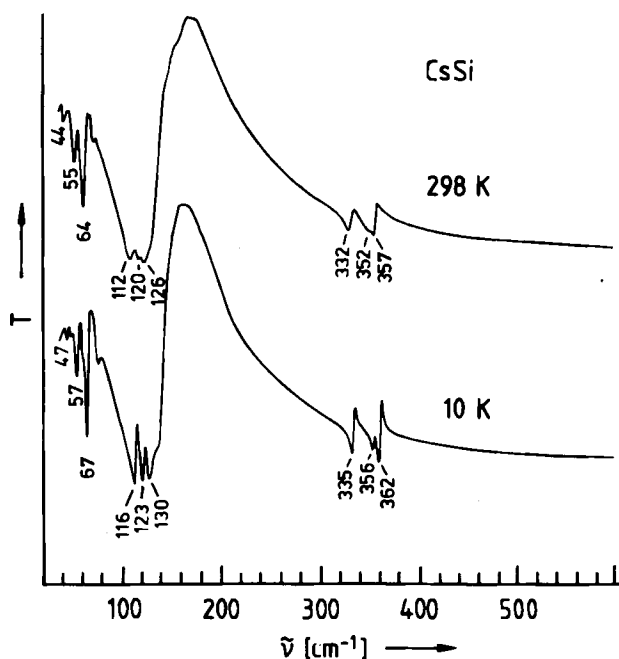


Abb. 2. IR-Spektren von  $\text{CsSi}$  bei 298 und 10 K (PE-Preßling, Bruker IFS 113v). Intensive Banden  $< 200 \text{ cm}^{-1}$ : Gitterschwingungen.

rot-transparenten Proben der untersuchten Verbindungen zwei bis drei Banden im Bereich oberhalb der Gitterschwingungen (298 K:  $\text{CsSi}$ : 332, 352, 357  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{K}_3\text{LiSi}_4$ : 340, 357  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{K}_7\text{LiSi}_8$ : 339, 356  $\text{cm}^{-1}$ ; 10 K:  $\text{CsSi}$ : 335, 356, 362  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{K}_3\text{LiSi}_4$ : 339, 345, 362  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{K}_7\text{LiSi}_8$ : 344, 356, 362  $\text{cm}^{-1}$ ), 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  $\text{Si}_4^{4-}$ -Ionen herrühren, sondern auch mit der Ankopplung der  $\mu_3$ -Li-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 ( $\alpha$ -P<sub>4</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>) gefundenen Aufspaltungen<sup>[6]</sup> berücksichtigt werden.

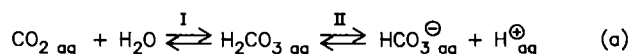
In Tabelle 1 wird das Raman-Spektrum des Anions Si<sub>4</sub><sup>4-</sup> in K<sub>7</sub>LiSi<sub>8</sub> (geringste Banden-Aufspaltungen) mit den Raman-Spektren von P<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>, Sb<sub>4</sub> und Bi<sub>4</sub> verglichen. Die Kraftkonstanten  $f_d$ ,  $f_{dd}$  und  $f_{dd}$  eines allgemeinen Valenzkraftfeldes wurden nach Pistorius<sup>[7]</sup>, der Bindungsgrad N nach Siebert<sup>[8]</sup> und die mittleren Schwingungsamplituden nach Cyvin<sup>[9]</sup> berechnet. Die Analogie der tetraedrischen Gruppen ist unmittelbar zu erkennen. Auffällig ist die starke Erniedrigung der Frequenzen für Si<sub>4</sub><sup>4-</sup>, verglichen mit denen des (etwas schwereren) P<sub>4</sub>-Moleküls. Die Kraftkonstante  $f_d$  (Si-Si) = 1.13 mdyn · Å<sup>-1</sup> entspricht dem aus dem IR-Spektrum abgeleiteten Wert (1.05 ± 0.1 mdyn · Å<sup>-1</sup>); der Wert für P<sub>4</sub> ist 2.07 mdyn · Å<sup>-1</sup>. Die Si-Si-Bindung ist also beträchtlich schwächer als die P-P-Bindung in P<sub>4</sub> und auch als andere Si-Si-Bindungen<sup>[5]</sup>; die Schwächung hängt sicher mit den negativen Partialladungen der Si-Atome zusammen. Dies kommt auch in dem nach Siebert<sup>[8]</sup> berechneten Bindungsgrad N = 0.60 zum

## Thermolyse von NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> – ein einfacher Weg zur freien Kohlensäure H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in der Gasphase\*\*

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

Professor Tilman J. De Boer gewidmet

„Die Kohlensäure, (HO)<sub>2</sub>CO, ist in freiem Zustand nicht existenzfähig“<sup>[1]</sup>. Feststellungen dieser Art sind insofern zutreffend, als es bisher nur gelungen ist, Kohlensäure in Form ihrer Etheraddukte H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · R<sub>2</sub>O (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bei T < -30 °C herzustellen<sup>[2]</sup>. Oberhalb 5 °C zersetzen sich die Addukte in Lösung zu H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und R<sub>2</sub>O. Bei der Hydratisierung von CO<sub>2</sub>, einer der Fundamentalreaktionen in vielen biologischen und ökologischen Prozessen<sup>[3]</sup>, wird bei neutralem pH-Wert Schritt I in Gleichung (a) als ge-



schwindigkeitsbestimmend angesehen<sup>[4]</sup>; die Ionenbildung (Schritt II) dagegen ist schnell<sup>[4,5]</sup>.

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

| X <sub>4</sub>                    | A <sub>1</sub> | T <sub>2</sub> | E     | $\bar{\nu}(\text{A}_1)$ | $\bar{\nu}(\text{T}_2)$ | $\bar{\nu}(\text{E})$ | $f_d$ | $f_{dd}$ | $f_{dd}$ | $\bar{r}_{xx}$ | N        | u     | Lit. |
|-----------------------------------|----------------|----------------|-------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------|----------|----------|----------------|----------|-------|------|
| Si <sub>4</sub> <sup>4-</sup> [a] | 482            | 356            | 285   | 1.69                    | 1.25                    | 1                     | 1.13  | 0.08     | -0.06    | 2.42           | 0.60     | 0.068 |      |
| P <sub>4</sub> [b]                | 606            | 464.5          | 363   | 1.67                    | 1.28                    | 1                     | 2.07  | 0.10     | -0.12    | 2.21           | 0.94     | 0.053 | [11] |
| As <sub>4</sub> [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 <sub>4</sub> [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 <sub>4</sub> [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 K<sub>7</sub>LiSi<sub>8</sub>. [b] Gasphase, Berechnung der Kraftkonstante ohne Anharmonizitätskorrektur. [c] Argon-Matrix. [d] Berechnung unter Verwendung von  $r_{xx} = r_{\text{kov}}$ . [e] Neon-Matrix.

Ausdruck, wenngleich dieser Wert mit der nach Pauling<sup>[10]</sup> allein aus den Abständen  $d_1$  (Si-Si) = 235 pm und  $\bar{d}_n$  (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 Si<sub>4</sub><sup>4-</sup> beitragen.

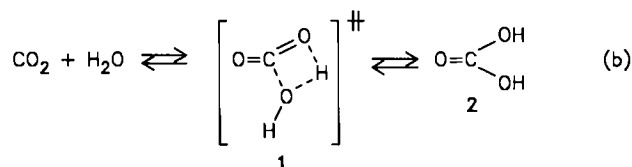
### Experimentelles

CsSi, K<sub>7</sub>LiSi<sub>8</sub> und K<sub>7</sub>LiSi<sub>8</sub> 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<sup>-1</sup>). Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an PE-Preßlingen mit dem FT-IR-Spektrometer IFS 113v der Firma Bruker, Auflösung 1 cm<sup>-1</sup>.

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

- [1] H. G. von Schnering, 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 Orbits 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 Schnering, 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<sup>[6]</sup> und semiempirische (MNDO)<sup>[7]</sup> 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 CO<sub>2</sub> wie auch die H<sub>2</sub>O-Abspaltung aus (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)<sub>aq</sub> 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<sup>•+</sup> in der Gasphase als stabile Moleküle erzeugt werden können. Dazu wird entweder fein pulverisiertes NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 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.