

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

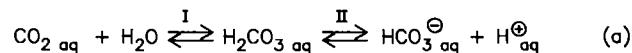
In Tabelle 1 wird das Raman-Spektrum des Anions Si₄⁴⁻ in K₂LiSi₄ (geringste Banden-Aufspaltungen) mit den Raman-Spektren von P₄, As₄, Sb₄ und Bi₄ verglichen. Die Kraftkonstanten f_d , f_{dd} und f_{dd} eines allgemeinen Valenzkraftfeldes wurden nach *Pistorius*^[7], der Bindungsgrad N nach *Siebert*^[8] 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 $\bar{\nu}$, 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	$\bar{\nu}$ (A ₁)	$\bar{\nu}$ (T ₂)	$\bar{\nu}$ (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 K₂LiSi₄. [b] Gasphase, Berechnung der Kraftkonstante ohne Anharmonizitätskorrektur. [c] Argon-Matrix. [d] Berechnung unter Verwendung von $\bar{r}_{xx} = \bar{r}_{\text{kov}}$. [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.

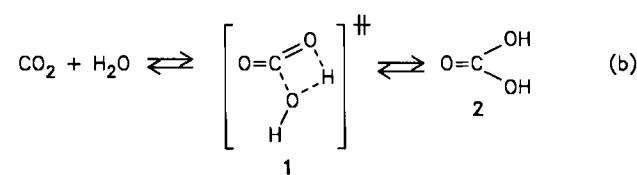
Experimentelles

CsSi, K₂LiSi₄ und K₂LiSi₄ 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.

Massenspektrometer erhitzt (Kontakt eines NH_4HCO_3 gefüllten Quarz-Tiegel mit dem Ionenblock; Vakuum-Generator ZAB-2F, 150°C), oder es werden die beim Erhitzen von NH_4HCO_3 in einem evakuierten Glaskolben auf ca. 120°C (Ölbadtemperatur) gebildeten gasförmigen Produkte über eine Strecke von > 30 cm in die Ionenquelle des Massenspektrometers geleitet. Man beobachtet nach Elektronenstoßionisation (Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 50 μA) Signale bei m/z 17 ($\text{NH}_3^{\oplus\ominus}$), 18 ($\text{H}_2\text{O}^{\oplus\ominus}$, NH_4^{\oplus}), 44 ($\text{CO}_2^{\oplus\ominus}$) und 62. Obwohl die Signalintensitäten stark schwanken und das Signal bei m/z 62 weniger als 1% der Intensität des Signals bei m/z 44 hat, ist das Signal/Rausch-Verhältnis für m/z 62 immer noch besser als 100:1. Die exakte Massenbestimmung liefert für m/z 62 einen Wert von 62.00002 Dalton, der nur mit der Elementarzusammensetzung CH_2O_3 (62.00039 Dalton) verträglich ist; für die nächstbeste Kombination, CH_4NO_2 , ist die berechnete Masse 62.02401 Dalton. Das Fehlen eines Signals bei m/z 79 wie auch das eines Übergangssignals für die Reaktion



weisen darauf hin, daß $\text{CH}_2\text{O}_3^{\oplus\ominus}$ durch direkte Ionisation der entsprechenden Neutralverbindung entstanden sein muß und nicht durch NH_3 -Verlust aus $\text{NH}_4\text{HCO}_3^{\oplus\ominus}$ erzeugt worden ist. Unterschreitet die Verdampfungstemperatur einen bestimmten Wert (ca. 100°C), so verschwindet m/z 62, und die übrigen Signalintensitäten werden ebenfalls stark reduziert.

Massenselektion des Ions m/z 62 (MSMS-Experiment^[8]), gefolgt von Stoßaktivierung (Collisional Activation^[9]), liefert das CA-Massenspektrum in Abbildung 1a. Ausgeprägter Verlust von OH^{\ominus} via direkte α -Spaltung ($\rightarrow m/z$ 45), wie auch Abspaltung von H_2O als Neutralteilchen ($\rightarrow m/z$ 44) oder als Ion (m/z 18), sind verträglich mit dem Vorschlag, daß es sich bei dem zu m/z 62 gehörenden Ion um $2^{\oplus\ominus}$, das Radikalkation der Kohlensäure, handelt.

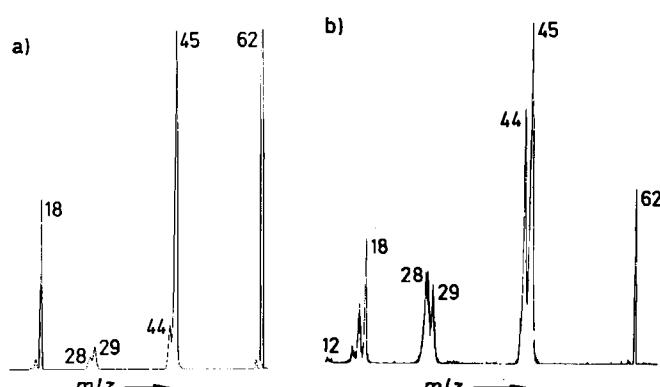


Abb. 1. a) CA-Massenspektrum (Stoßgas: Helium) von massenselektierten $\text{CH}_2\text{O}_3^{\oplus\ominus}$ -Ionen (m/z 62), erzeugt durch Thermolyse von NH_4HCO_3 und anschließende 70 eV-Ionisation. - b) NRM-Spektrum von $\text{CH}_2\text{O}_3^{\oplus\ominus}$ (Neutralisationsgas: Xenon; Ionisationsgas: Sauerstoff).

Ermöglicht durch Neutralisations-Reionisations-Experimente (NRMS^[10]), durch die wir jüngst exotische Moleküle wie $\text{HC}\equiv\text{COH}^{\oplus\ominus}$ ^[11a], $\text{HC}\equiv\text{CNH}_2^{\oplus\ominus}$ ^[11b] und $\text{XC}\equiv\text{CY}$ mit $\text{X}, \text{Y}=\text{OH}, \text{NH}_2^{\oplus\ominus}$ ^[11c] durch Neutralisation der entsprechenden Radikalkationen in der Gasphase herstellen konnten, führten wir auch mit $2^{\oplus\ominus}$ ein NRMS-Experiment durch. Das NRM-Spektrum (Abb. 1b) läßt keinen Zweifel, daß $\text{CH}_2\text{O}_3^{\oplus\ominus}$ -Ionen (m/z 62) wenigstens teilweise während der

Neutralisation und der Reionisation nicht zerstört werden^[12]. Wir schließen daraus, daß $\text{CH}_2\text{O}_3^{\oplus\ominus}$ und CH_2O_3 in der Gasphase stabil sind. Bei dem Neutralmolekül mit der Summenformel CH_2O_3 kann es sich, wie eine Analyse der Potentialhyperfläche von CH_2O_3 ^[6] ergibt, nur um die freie Kohlensäure 2 handeln.

Für die Bildungsenthalpie ΔH_f^0 von 2 (*syn/anti*-Konformation der OH-Gruppen) berechnen wir nach MNDO einen Wert von -146.1 kcal/mol, der identisch ist mit dem unter Benutzung von *Bensons* Inkrementen^[13] erhaltenen Wert. Für $2^{\oplus\ominus}$ liefern die Holmes/Lossing-Inkremeante^[14] zusammen mit der Ionisierungsenergie von 10.8 eV^[15] für $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$ eine Bildungsenthalpie von 110–115 kcal/mol.

Eingegangen am 8. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 13. Januar 1987 [Z 2003]

- [1] a) H. Beyer, W. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 20. Auflage, Hirzel, Stuttgart 1984, S. 328; b) *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: „Kohlenstoff“*, Teil C 3, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 117.
- [2] a) G. Galinos, A. A. Carotti, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 752; b) G. Gattow, U. Gerwarth, *Angew. Chem.* 77 (1965) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 149.
- [3] I. Zelitch, *Annu. Rev. Biochem.* 44 (1975) 923, zit. Lit.
- [4] a) D. M. Kern, *J. Chem. Educ.* 37 (1960) 14; b) E. Magid, B. O. Turbeck, *Biochim. Biophys. Acta* 165 (1968) 515; c) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, B. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 41 (1976) 317.
- [5] M. Eigen, G. G. Hammes, *Adv. Enzymol. Relat. Subj. Biochem.* 25 (1964) 1.
- [6] a) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, S. Forsén, B. Roos, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4628; b) J. O. Williams, C. v. Alsenoy, L. Schäfer, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 76 (1981) 109; c) Y. Jean, F. Volatron, *Chem. Phys.* 65 (1982) 107; d) C. McMichel Rohlfs, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4958; e) M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 599.
- [7] C. B. Lebrilla, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [8] Übersicht: F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York 1983.
- [9] Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [10] Übersicht zur Methode: a) C. Wesdemiotis, R. Feng, E. R. Williams, F. W. McLafferty, *Org. Mass. Spectrom.* 21 (1986) 689; b) J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, C. E. C. A. Hop, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 68 (1986) 249.
- [11] a) B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 282; b) B. van Baar, W. Koch, C. Lebrilla, J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 827; c) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. van Baar, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 357.
- [12] Die Unterschiede in den Spektren (Abb. 1a,b) sollen hier nicht eingehend analysiert werden. Es mag genügen, auf folgende Punkte hinzuweisen: Die Halbwertsbreite des Signals bei m/z 44 in Abb. 1b ist bedeutend kleiner als die des Signals bei m/z 45. Das bedeutet, daß das Ion m/z 44 zum größten Teil durch direkte Reionisation von neutralem CO_2 entsteht, während die Peakverbreiterung bei m/z 45 darauf hinweist, daß das zugehörige Ion aus einer Zerfallsreaktion (d. h. m/z 62 \rightarrow m/z 45 + OH^{\ominus}) stammt.
- [13] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, 2. Auflage, Wiley, New York 1970.
- [14] J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 2365; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2648.
- [15] F. P. Lossing, unveröffentlicht.

Azoalkan-Nitren-Spaltung auf einem Fe_3 -Cluster**

Von Edward J. Wucherer und Heinrich Vahrenkamp*

Es ist durch viele Beispiele belegt, daß ungesättigte Substrate durch Mehrzentren-Anbindung auf Clustern zu un-

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. E. J. Wucherer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch ein NATO Postdoctoral Fellowship gefördert.