

- [19] Der aktive Raum der CAS-SCF-Rechnungen am System $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_2)]$ bestand aus sechs aktiven mit acht Elektronen besetzten Orbitalen. Diese aktiven Orbitale (d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, $4s$, π_{CO_2} , $n\pi_{\text{CO}_2}$ und $\pi_{\text{CO}_2}^*$) sind notwendig, um die hauptsächlich Bindungswechselwirkungen und die sd-Hybridisierung zu beschreiben. Für das System $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_2)] + \text{C}_2\text{H}_4$ wurden die $\pi_{\text{C}_2\text{H}_4}$ - und $\pi_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$ -Orbitale hinzugenommen, was zu acht aktiven mit zehn Elektronen besetzten Orbitalen führte. Für die Rechnungen wurde die „frozen-core“-Näherung [20] benutzt, um Fehler aufgrund von Basisatzüberlagerungen zu vermeiden.
- [20] L. Pettersson, U. Wahlgren, *Chem. Phys.* **69** (1982) 185.
- [21] Siehe z. B. a) J.-E. Bäckvall, E. E. Björkman, L. Pettersson, P. Siegbahn, A. Strich, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7408; b) M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, J.-E. Bäckvall, *ibid.* **109** (1987) 4450.
- [22] Siehe z. B. a) M. R. A. Blomberg, U. B. Brandemark, P. E. M. Siegbahn, K. B. Mathisen, G. Karlström, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2171; b) P. O. Widmark, B. O. Roos, P. E. M. Siegbahn, *ibid.* **89** (1985) 2180.
- [23] Die CAS-SCF-Gesamtenergien betragen: **B** – 1803.7096, **C** – 1803.7075, **A** – 1803.6351 Hartree (1 Hartree = 627.7 kcal mol⁻¹).
- [24] Die SCF-Gesamtenergien betragen: **B** – 1803.6196, **C** – 1803.5774, **A** – 1803.5190 Hartree.
- [25] Dies entspricht einem bedeutenden Anteil der Konfiguration, die durch eine Doppelanregung vom HOMO ins LUMO erhalten wird, an der Cl-Expansion (35% verglichen mit 63% Anteil der SCF-Grundzustandskonfiguration).
- [26] Der Metallalacton-Ring des Produkts entspricht im Intermediat entweder einer $\eta^1\text{-CO}_2$ - oder einer $\eta^1\text{-C}_2\text{H}_4$ -Einheit. Darüber hinaus polarisiert der Übergang des Ethylenliganden von der dihapto- in die monohapto-Koordination das C_2H_4 - π -Orbital am nicht-kordinierten Kohlenstoffatom so, daß dieses von CO_2 leichter elektrophil angegriffen werden kann.
- [27] Dies entspricht einem C-C-Abstand von ca. 2.5 Å. SCF-Rechnungen für eine Annäherung auf 2.5 Å (entsprechend einem C-C-Abstand von ca. 2 Å) lieferten Gesamtenergien, die schon niedriger waren als die Energien der getrennten Reaktanten.

Anionkoordination und Cl–H···Cl-Brücken im tiefschmelzenden Polyhydrogenchlorid $\text{Me}_3\text{N} \cdot 5\text{HCl}^{**}$

Von Dietrich Mootz* und Jörg Hocken

Über Adduktbildung zwischen Basen und Halogenwasserstoffen in größerem molarem Überschuß (über die Zusammensetzung von Hydrogendihalogeniden hinaus) und hierfür geltende Strukturprinzipien liegen bisher nur im Fall des Fluorwasserstoffs systematische Untersuchungen vor^[1]. Erstmals konnten nun auch Polyhydrogenchloride strukturell charakterisiert werden^[2], darunter eine bei – 54 °C kongruent schmelzende^[3], besonders HCl-reiche Phase des Systems Trimethylamin – HCl der Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{N} \cdot 5\text{HCl}$.

Die Kristallstrukturanalyse dieser Phase^[4] ergab eine ionische Verbindung der Formel $(\text{Me}_3\text{NH})^+ [\text{Cl}(\text{HCl})_4]^-$, die unter den Gesichtspunkten Anionkoordination, Wasserstoffbrückenbindung und Ionenpaarbildung von Interesse ist. Dem durch Protonierung des Basenmoleküls Me_3N gebildeten Kation steht ein komplexes Anion gegenüber (Abb. 1), in dem ein zentrales Cl^- -Ion durch die restlichen vier HCl-Moleküle der Formeleinheit über Wasserstoffbrücken des selteneren Typs $\text{Cl}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ koordiniert ist. Kation und komplexes Anion sind über eine $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücke verbunden. Damit ist das Cl^- -Ion insgesamt verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert.

Die größere Abweichung von der Linearität bei der $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücke (Winkel am H-Atom nur 141°) erklärt sich dadurch, daß diese Brücke nur eine Komponente einer gegabelten Wechselwirkung $\text{N}-\text{H}(\cdots\text{Cl})_2$ ist. Die andere Komponente, die zum Atom Cl(5) eines benachbarten

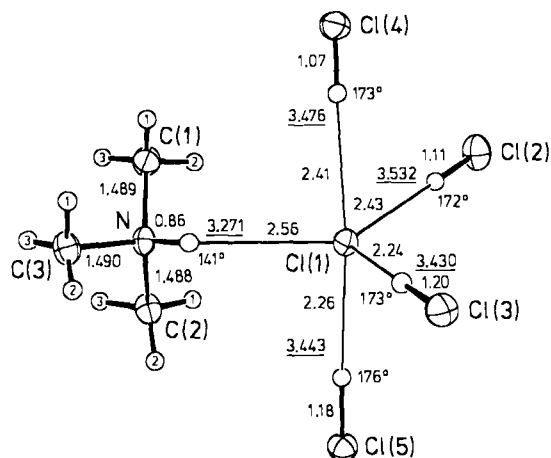


Abb. 1. Ein Ionenpaar $\text{Me}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-(\text{HCl})_4^{2-}$ als Bauelement der Kristallstruktur der Phase $\text{Me}_3\text{N} \cdot 5\text{HCl}$ mit ausgewählten Abständen [Å] und Winkeln [°]. Unterstrichene Werte für die Gesamtstände $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ und $\text{N}\cdots\text{Cl}$ in den Wasserstoffbrücken. Die Standardabweichungen betragen 0,001 Å für $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, 0,002 Å für $\text{N}\cdots\text{Cl}$, 0,004 Å für $\text{N}-\text{C}$ sowie 0,03–0,05 Å und 2–4° für die angegebenen Abstände und Winkel mit Beteiligung von H-Atomen.

Ionenpaars führt, ist jedoch mit viel größeren Abständen $\text{N}\cdots\text{Cl}$ und $\text{H}\cdots\text{Cl}$ (3,547 bzw. 2,96 Å) und noch kleinerem Winkel am H-Atom (128°) deutlich schwächer. Der kleinste $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Abstand außerhalb von Wasserstoffbrücken tritt zwischen benachbarten Ionenpaaren auf; er beträgt 3,723 Å.

Bei komplexen Anionen von Polyhydrogenfluoriden^[11] wurden anders als hier mehr als vier Wasserstoffbrücken am zentralen Halogenid-Ion bisher nicht beobachtet; statt dessen werden bei entsprechend hohem HF-Gehalt ausgedehntere, auch verzweigte Ketten gebildet.

Eingegangen am 24. Juli 1989 [Z 3457]

- [1] a) D. Boenigk, D. Mootz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2135, zit. Lit.; b) D. Mootz, D. Boenigk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544** (1987) 159, zit. Lit.
- [2] J. Hocken, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1988.
- [3] K. Angermund, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1983.
- [4] Kristallzucht und Strukturbestimmung: Miniatur-Zonenschmelzen mit fokussierter Wärmestrahlung (D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.* **18** (1985) 316) in abgeschmolzener Kapillare aus Quarzglas; Syntex-P2₁-Diffraktometer mit Tieftemperaturzusatz; MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan; H-Atome durch Differenz-Elektronendichte-Analyse; Verfeinerung nach der Methode kleinster Fehlerquadrate. Raumgruppe Cc , $Z = 4$; $a = 7,424(3)$, $b = 13,438(4)$, $c = 12,578(4)$ Å, $\beta = 107,61(3)^\circ$ bei – 145 °C; 1470 unabhängige beobachtete Reflexe, $R = 0,023$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54041, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Hinweise auf Caesium in einer höheren Oxidationsstufe**

Von Klaus Moock und Konrad Seppelt*

Die Idee, daß Alkalimetalle in einer höheren Oxidationsstufe als +1 existieren könnten, ist älter als der endgültige Nachweis von Edelgasverbindungen mit Oxidationsstufen

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dr. J. Hocken
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

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

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. K. Moock
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. U. Zenneck, Universität Heidelberg, für die Aufnahme von ESR-Spektren.