

# ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE

*Gegründet von Gerhard Krüss, erweitert von Gustav Tammann*

*Chefredaktion: G. RIENÄCKER, Berlin*

*unter ständiger Mitarbeit von*

*G. FRITZ, Karlsruhe, R. HOPPE, Gießen, und L. KOLDITZ, Berlin*

*Redaktionssekretär: W. HANKE, Berlin*

*Unter Mitwirkung von*

M. Baudler, Köln

M. Becke-Goehring, Heidelberg

H. Behrens, Erlangen

G. Brauer, Freiburg i. Br.

H. Bremer, Merseburg

J. D. Corbett, Ames/Iowa

K. Dehnicke, Marburg

H.-H. Emons, Freiberg/Sachsen

F. Fehér, Köln

E. O. Fischer, München

W. Fischer, Freiburg i. Br.

E. Fluck, Frankfurt/M.

O. Glemser, Göttingen

J. Goubeau, Stuttgart

N. N. Greenwood, Leeds

H. Grunze, Berlin-Adlershof

V. Gutmann, Wien

P. Hagenmuller, Bordeaux

H. Haraldsen, Oslo-Blindern

S. Herzog, Freiberg/Sachsen

K. Issleib, Halle/S.

B. Jezowska-Trzebiatowska,  
Wroclaw

R. Juza, Kiel

W. Rüdorff, Tübingen

H. Schäfer, Münster i. W.

M. Schmidt, Würzburg

F. Seel, Saarbrücken

A. Simon, Stuttgart

V. I. Spitzin, Moskau

K.-H. Thiele, Merseburg

E. Uhlig, Jena

U. Wannagat, Braunschweig

W. Wieker, Berlin-Adlershof

**Band 553 mit 101 Abbildungen**

ISSN 0044-2313

Z. anorg. allg. Chem.

Leipzig 553 (1987)

S. 1-292



**JOHANN AMBROSIUS BARTH LEIPZIG**

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 553. Oktober 1987. S. 1-292

## Inhalt

Den Arbeiten ist das Datum des Einganges bei der Redaktion beigefügt

Seite

- R. APPEL und M. IMMENKEPPEL, Bonn: Niederkoordinierte Phosphorverbindungen. 58. Synthese und Reaktivität der 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl(halogenmethyl)phosphane. 4. Februar 1987 ..... 7
- M. BAUDLER, H. JACHOW und J. GERMESHAUSEN, Köln: Beiträge zur Chemie des Phosphors. 179. Triisopropyl-undecaphosphan(3),  $P_{11}(i-Pr)_3$  — Darstellung, Eigenschaften und Moleküldynamik. 4. März 1987 ..... 15
- M. BOWN, X. L. R. FONTAINE, N. N. GREENWOOD, J. D. KENNEDY, and M. THORNTON-PETT, Leeds (Great Britain): Polyhedral Ruthenaborane Chemistry. Preparation, Molecular Structure, and N.M.R. Properties of the Mixed-Ligand Eleven-Vertex *isocloso*-Type Compound [1,1-( $PMc_3$ )( $PPh_3$ )-*closo*-1-RuB<sub>10</sub>H<sub>8</sub>-2,3-(OEt)<sub>2</sub>]. 25. Februar 1987 ..... 24
- K. BRODERSEN und R. BECK, Erlangen: Die Kristallstrukturen der Diquecksilber(I)-Salze von Aminobenzolsulfonsäuren. 27. Februar 1987 ..... 35
- TENG-MING CHEN and J. D. CORBETT, Ames (U.S.A.): Synthesis, Structure, and Stability of  $Cs_4ZrO_4$ . 19. Februar 1987 ..... 50
- D. FENSKE, K. STEINER und K. DEHNICKE, Frankfurt/Main und Marburg: Azidocuprate(II). Die Kristallstruktur von  $(PPh_4)_2[Cu_2(N_3)_6]$ . 18. März 1987 ..... 57
- F. DAGEFÖRDE, R. ROSS und R. GRUEHN, Gießen: Beiträge zur Untersuchung anorganischer nichtstöchiometrischer Verbindungen. XXXIII. Darstellung und elektronenmikroskopische Untersuchung von  $Hf_2Nb_{20}O_{34}$ ,  $M_3Nb_{44}O_{116}$  und  $MNb_{24}O_{62}$  (M = Zr, Hf). 26. Februar 1987 ..... 64
- G. FRENZEN, S. KUMMER, W. MASSA und D. BABEL, Marburg: Tetragonale Fluorperowskite  $AM_{0,75}□_{0,25}F_3$  mit Kationendefizit:  $K_4Mn^{II}Mn_2^{III}F_{12}$  und  $Ba_2Cs_2Cu_3F_{12}$ . 20. Februar 1987 ..... 75
- G. FRITZ und T. VAAHS, Karlsruhe: Zum thermischen Verhalten teilsilylierter Tri- und Tetraphosphane. 13. März 1987 ..... 85
- H. GUNSILIUS, G. KLICHE und W. URLAND, Stuttgart und Hannover: Optische Untersuchungen an  $PrCl_3$  und  $Pr^{3+}$ -dotierten Selten-Erd-Trichloriden. 13. Februar 1987 ..... 90
- H.-U. HUMMEL, H. PROCHER und W. FÖRNER, Erlangen: Zur Protonierung und Methylierung des 1,1-Dicyanoethylen-2,2-dithiolat Dianions. Präparative und strukturelle Untersuchungen. 23. Februar 1987 ..... 95
- J. KÖHLER und A. SIMON, Stuttgart:  $Na_3Al_2Nb_{34}O_{61}$  und  $Na(Si, Nb)Nb_{10}O_{19}$ . Clusterverbindungen mit isolierten Nb<sub>6</sub>-Oktaedern. 6. März 1987 ..... 106
- K. V. KATTI, H. W. ROESKY und M. RLETZEL, Göttingen: Synthese und Charakterisierung einer neuen metallacyclischen Verbindung des Osmiums. 12. Februar 1987 ..... 123
- B. KREBS, C. BRENDDEL und H. SCHÄFER, Münster: Über die Reaktion von  $W_3O$  mit Iod. Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von  $WOI_3$ . 27. Februar 1987 ..... 127

F. KRECH, K. ISSLEIB, A. ZSCHUNKE und H. MEYER, Halle/Saale und Berlin: Cis- und trans-1-Phosphabicyclo[4.4.0]decan. 9. Februar 1987 .....	136
D. KUMMER, S. C. CHAUDHRY, U. THEWALT und T. DEBAERDEMAEKER, Karlsruhe und Ulm: Beiträge zur Chemie der Halogensilan-Addukte. XVII. Darstellung, Kristall- und Molekülstruktur von (2,2'-Bipyridin)-trichloro(trichlorosiloxy)-silicium, $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3 \cdot \text{bipy}$ . 16. März 1987 .....	147
M. KUSS, G. WENSKI, A. MEWIS und H.-U. SCHUSTER, Köln: Magnetische Eigenschaften von SEPtX-Verbindungen (SE = Seltenerdelement, X = P, As). 23. Februar 1987 .....	156
Y. LALIGANT, G. FERREY, G. HEGER, and J. PANNETIER, Le Mans (France), Karlsruhe, and Grenoble (France): Ordered Magnetic Frustration. XI. Refinement of the Crystal and Frustrated Magnetic Structures of the Direct Weberite $\text{Na}_2\text{NiCrF}_7$ by Neutron Powder Diffraction. 12. März 1987 .....	163
H. D. LUTZ, P. KUSKE und K. WUSSOW, Siegen: Neue Lithiumchlorid-Suzukiphasen: $\text{Li}_6\text{MCl}_8$ (M = Fe, Co, Ni). 5. November 1986 .....	172
H. LUEKEN, M. DEUSSEN, M. JANSSEN, W. HESSE und W. SCHNICK, Aachen und Hannover: Zum magnetischen Verhalten der Alkalimetallozonide $\text{KO}_3$ , $\text{RbO}_3$ und $\text{CsO}_3$ . 28. Februar 1987 .....	179
B. MACH, H. JACOBS und W. SCHÄFER, Dortmund und Bonn: Bindungsverhältnisse in kristallinen Phasen von Kaliumdeuterohydroxid, KOD. 26. Februar 1987 .....	187
B. G. MÜLLER, Gießen: Neue ternäre Silber(II)-fluoride: $\text{Ag}_3^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{IV}}\text{F}_{14}$ ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr, Hf}$ ). 20. Februar 1987 .....	196
B. G. MÜLLER, Gießen: Neue komplexe Fluoride mit $\text{Ag}^{2+}$ und $\text{Pd}^{2+}$ : $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ag, Pd}$ ) und $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$ . 20. Februar 1987 .....	205
Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM und A. BOEHLKE, Kiel: Metastabile Oxometallate der Lanthanoidmetalle. Zur Kenntnis von $\text{Sr}_3\text{Pr}_4\text{O}_9$ und $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Sm}_2\text{O}_9$ mit einem Beitrag über $\text{SrPr}_2\text{O}_4$ . 2. Februar 1987 .....	212
A. RABENAU und R. KNIEP, Stuttgart und Düsseldorf: Phasengleichgewichte im System $\text{TlI}-\text{PbI}_2$ . 27. Februar 1987 .....	219
H. SABBROWSKY und P. VOGT, Bochum: $\text{RbLiO}$ : Eine Variante der $\text{KNaS}$ -Struktur. 23. März 1987 .....	226
T. SCHLEID and G. MEYER, Gießen: Divalent Samarium. Synthesis and Crystal Structures of $\text{Sm}_4\text{OCl}_6$ and $\text{KSm}_2\text{Cl}_5$ . 2. Februar 1987 .....	231
M. SCHMIDT und B. FRÖHLICH, Würzburg: Reaktionen von elementarem Schwefel mit halogenierten Methanen. 6. Mai 1987 .....	239
D. SCHMITZ und W. BRONGER, Aachen: Zur Kristallchemie einiger Alkalithiomanganate und -zinkate. Mit einer Bemerkung zum $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ. 2. Februar 1987 .....	248
H. G. v. SCHNERING, T. MEYER, W. HÖNLE, W. SCHMETTOW, U. HINZE, W. BAUHOFFER und G. KLICHE, Stuttgart: Zur Chemie und Strukturchemie von Phosphiden und Polyphosphiden. 46. Tetraurubidiumhexaphosphid und Tetracäsiumhexaphosphid: Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $\text{Rb}_4\text{P}_6$ und $\text{Cs}_4\text{P}_6$ . 7. April 1987 .....	261
K. ZIMMERMANN und G. THIELE, Freiburg: Über $\text{Cs}_2\text{TlBr}_5$ — ein Pentabromothallat(III) mit tetraedrischen $\text{TlBr}_4^-$ - und oktaedrischen $\text{TlBr}_6^{3-}$ -Anionen. 27. Februar 1987 .....	280
W. WOJNOWSKI, B. BECKER, K. PETERS, E.-M. PETERS und H. G. VON SCHNERING, Gdańsk (VR Polen) und Stuttgart: Die Struktur des Pentaphenyldisilans. 27. März 1987 .....	287

## Contents

	Page
R. APPEL and M. IMMENKEPPEL, Bonn: Low-Coordinated Phosphorus Compounds. 58. Synthesis and Reactivity of the 2, 4, 6-Tri-tert-butylphenyl(halogenomethylene)phosphanes. Received February 4th, 1987 .....	7
M. BAUDLER, H. JACHOW, and J. GERMESHAUSEN, Cclogne: Contributions to the Chemistry of Phosphorus. 179. Triisopropyl-undecaphosphane(3), P <sub>11</sub> (i-Pr) <sub>3</sub> — Preparation, Properties, and Molecular Dynamics. Received March 4th, 1987 .....	15
M. BOWN, X. L. R. FONTAINE, N. N. GREENWOOD, J. D. KENNEDY, and M. THORNTON-PETT, Leeds (Great Britain): Polyhedral Ruthenaborane Chemistry. Preparation, Molecular Structure, and N.M.R. Properties of the Mixed-Ligand Eleven-Vertex <i>isocloso</i> -Type Compound [1,1-(PMe <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> )- <i>closo</i> -1-RuB <sub>10</sub> H <sub>8</sub> -2,3-(OEt) <sub>2</sub> ]. Received February 25th, 1987 ..	24
K. BRODERSEN and R. BECK, Erlangen: Crystal Structures of Dimercuri(I) Salts of p- and m-Sulfanilic Acids. Received February 27th, 1987 .....	35
TENG-MING CHEN and J. D. CORBETT, Ames (U.S.A.): Synthesis, Structure, and Stability of Cs <sub>4</sub> ZrO <sub>4</sub> . Received February 19th, 1987 .....	50
D. FENSKE, K. STEINER, and K. DEHNICKE, Frankfurt/Main and Marburg: Azidocuprates (II). Crystal Structure of (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]. Received March 18th, 1987 .....	57
F. DAGEFÖRDE, R. ROSS, and R. GRUEHN, Giessen: Contributions to the Investigation of Inorganic Non-stoichiometric Compounds. XXXIII. Preparation and Electron Microscopical Investigation of Hf <sub>2</sub> Nb <sub>20</sub> O <sub>54</sub> , M <sub>3</sub> Nb <sub>44</sub> O <sub>116</sub> , and MNb <sub>24</sub> O <sub>62</sub> (M = Zr, Hf). Received February 26th, 1987 .....	64
G. FRENZEN, S. KUMMER, W. MASSA, and D. BABEL, Marburg: Tetragonal Fluoroperovskites AM <sub>0.75</sub> □ <sub>0.25</sub> F <sub>3</sub> Deficient in Cations: K <sub>4</sub> Mn <sup>II</sup> Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> F <sub>12</sub> and Ba <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> F <sub>12</sub> . Received February 20th, 1987 .....	75
G. FRITZ and T. VAAHS, Karlsruhe: Concerning the Thermal Behaviour of Partially Silylated Tri- and Tetraphosphanes. Received March 13th, 1987 .....	85
H. GUNSILIUS, G. KLICHE, and W. URLAND, Stuttgart and Hannover: Optical Investigations on PtCl <sub>3</sub> and Pr <sup>3+</sup> -doped Rare Earth Trichlorides. Received February 13th, 1987 .....	90
H.-U. HUMMEL, H. PROCHER, and W. FÖRNER, Erlangen: Protonation and Methylation of 1,1-Dicyanoethylene-2,2-dithiolate Dianion. Preparative and Structural Investigations. Received February 23rd, 1987 .....	95
J. KÖHLER and A. SIMON, Stuttgart: Na <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Nb <sub>34</sub> O <sub>64</sub> and Na(Si, Nb)Nb <sub>10</sub> O <sub>19</sub> . Cluster Compounds with Isolated Nb <sub>6</sub> -Octahedra. Received March 6th, 1987 .....	106
K. V. KATTI, H. W. ROESKY, and M. RIETZEL, Göttingen: Synthesis and Characterization of a New Metallacyclic Compound of Osmium. Received February 12th, 1987 .....	123
B. KREBS, C. BRENDDEL, and H. SCHÄFER, Münster: On the Reaction of W <sub>3</sub> O with Iodine: Preparation, Crystal Structure, and Properties of WOI <sub>3</sub> . Received February 27th, 1987 ..	127
F. KRECH, K. ISSLEIB, A. ZSCHUNKE, and H. MEYER, Halle/Saale and Berlin: Cis- and trans-1-Phosphabicyclo[4.4.0]decane. Received February 9th, 1987 .....	136
D. KUMMER, S. C. CHAUDHRY, U. THEWALT, and T. DEBAERDEMAEKER, Karlsruhe and Ulm: Contributions to the Chemistry of Halosilane Adducts. XVII. Preparation, Crystal and Molecular Structure of (2,2'-Bipyridine)-trichloro-(trichlorosiloxy)-silicon, Cl <sub>3</sub> SiOSiCl <sub>3</sub> ·bipy. Received March 16th, 1987 .....	147

M. KUSS, G. WENSKI, A. MEWIS, and H.-U. SCHUSTER, Cologne: Magnetic Properties of SEPtX-Compounds (SE = Rare Earth Element, X = P, As). Received February 23rd, 1987 .....	156
Y. LALIGANT, G. FERREY, G. HEGER, and J. PANNETIER, Le Mans (France), Karlsruhe, and Grenoble (France): Ordered Magnetic Frustration. XI. Refinement of the Crystal and Frustrated Magnetic Structures of the Direct Weberite $\text{Na}_2\text{NiCrF}_7$ , by Neutron Powder Diffraction. Received March 12th, 1987 .....	163
H. D. LUTZ, P. KUSKE, and K. WUSSOW, Siegen: Novel Lithium Chloride Suzuki Phases, $\text{Li}_6\text{MCl}_8$ (M = Fe, Co, Ni). Received November 5th, 1986 .....	172
H. LUEKEN, M. DEUSSEN, M. JANSEN, W. HESSE, and W. SCHNICK, Aachen and Hannover: Magnetic Properties of the Alkali Metal Ozonides $\text{KO}_3$ , $\text{RbO}_3$ , and $\text{CsO}_3$ . Received February 28th, 1987 .....	179
B. MACH, H. JACOBS, and W. SCHÄFER, Dortmund and Bonn: Bonding Conditions in Crystal-line Phases of KOD. Received February 26th, 1987 .....	187
B. G. MÜLLER, Giessen: New Ternary Silver(II) Fluorides: $\text{Ag}_3^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{IV}}\text{F}_{14}$ ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr, Hf}$ ). Received February 20th, 1987 .....	196
B. G. MÜLLER, Giessen: New Complex Fluorides with $\text{Ag}^{2+}$ and $\text{Pd}^{2+}$ : $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ag, Pd}$ ) and $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$ . Received February 20th, 1987 .....	205
HK. MÜLLER-BUSCHBAUM and A. BOEHLKE, Kiel: Metastable Compounds of Rare Earth Oxides. About $\text{Sr}_3\text{Pr}_4\text{O}_9$ and $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Sm}_2\text{O}_9$ with a Remark about $\text{SrPr}_2\text{O}_4$ . Received February 2nd, 1987 .....	212
A. RABENAU and R. KNIEP, Stuttgart and Düsseldorf: Phase Equilibria in the $\text{TlI}-\text{PbI}_2$ System. Received February 27th, 1987 .....	219
H. SABROWSKY and P. VOGT, Bochum: $\text{RbLiO}$ : A Structure Related to $\text{KNaS}$ . Received February 23rd, 1987 .....	226
T. SCHLEID and G. MEYER, Giessen: Divalent Samarium. Synthesis and Crystal Structures of $\text{Sm}_4\text{OCl}_6$ and $\text{KSm}_2\text{Cl}_5$ . Received February 2nd, 1987 .....	231
M. SCHMIDT and B. FRÖHLICH, Würzburg: Reactions of Elemental Sulfur with Halogenated Methanes. Received May 6th, 1987 .....	239
D. SCHMITZ and W. BRONGER, Aachen: On the Crystal Chemistry of Some Alkali Thiomanganates and -zincates. With a Remark on the $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Type. Received February 2nd, 1987 ...	248
H. G. VON SCHNERING, T. MEYER, W. HÖNLE, W. SCHMETTOW, U. HINZE, W. BAUHOFFER, and G. KLICHE, Stuttgart: Chemistry and Structural Chemistry of Phosphides and Polyphosphides. 46. Tetrarubidiumhexaphosphide and Tetracesiumhexaphosphide. Preparation, Structure, and Properties of $\text{Rb}_4\text{P}_6$ and $\text{Cs}_4\text{P}_6$ . Received April 7th, 1987 .....	261
K. ZIMMERMANN and G. THIELE, Freiburg: On $\text{Cs}_2\text{TlBr}_5$ — a Pentabromothallat(III) with Tetrahedral $\text{TlBr}_4^-$ and Octahedral $\text{TlBr}_6^{3-}$ Anions. Received February 27th, 1987 .....	280
W. WOJNOWSKI, B. BECKER, K. PETERS, E.-M. PETERS, and H. G. VON SCHNERING, Gdańsk (Poland) and Stuttgart: Structure of Pentaphenyldisilane. Received March 27th, 1987 ...	287

## Zum magnetischen Verhalten der Alkalimetallozonide $\text{KO}_3$ , $\text{RbO}_3$ und $\text{CsO}_3$

H. LUEKEN, M. DEUSSEN

Aachen, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

M. JANSEN\*, W. HESSE, W. SCHNICK

Hannover, Institut für Anorganische Chemie der Universität

*Professor Rudolf Hoppe zum 65. Geburtstag am 29. Oktober 1987 gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Die magnetischen Suszeptibilitäten von  $\text{KO}_3$ ,  $\text{RbO}_3$  und  $\text{CsO}_3$  wurden zwischen 3,6 und 250 K bestimmt. Die Verbindungen zeigen oberhalb von 50 K Curie-Weiss-Verhalten. Die aus den Anstiegen der Curie-Weiss-Geraden berechneten magnetischen Momente ( $1,74 \mu_B$  für  $\text{KO}_3$  und  $\text{CsO}_3$ ;  $1,80 \mu_B$  für  $\text{RbO}_3$ ) entsprechen dem Spinnmoment für isolierte  $\text{O}_3^-$ -Anionen mit jeweils einem ungepaarten Elektron. Die  $\Theta$ -Werte betragen  $-34$  K ( $\text{KO}_3$ ),  $-23$  K ( $\text{RbO}_3$ ) und  $-10$  K ( $\text{CsO}_3$ ). Bei tiefen Temperaturen zeigen die für  $\text{KO}_3$  und  $\text{RbO}_3$  erhaltenen Suszeptibilitätskurven jeweils ein breites Maximum (20 bzw. 17 K) sowie ein Minimum (6 K). Dieses Verhalten, das auf eine zunächst mit fallender Temperatur einsetzende niederdimensionale, antiferromagnetische und eine anschließende dreidimensionale magnetische Ordnung deutet, wird im Zusammenhang mit den intermolekularen Sauerstoff–Sauerstoff-Abständen diskutiert.

### Magnetic Properties of the Alkali Metal Ozonides $\text{KO}_3$ , $\text{RbO}_3$ , and $\text{CsO}_3$

**Abstract.** The magnetic susceptibilities of  $\text{KO}_3$ ,  $\text{RbO}_3$  and  $\text{CsO}_3$  have been determined between 3.6 and 250 K. Above 50 K Curie-Weiss behaviour is observed. Magnetic moments of  $1.74 \mu_B$  ( $\text{KO}_3$ ,  $\text{CsO}_3$ ) and  $1.80 \mu_B$  ( $\text{RbO}_3$ ) calculated from the Curie-Weiss straight lines correspond with spin-only moments expected for isolated  $\text{O}_3^-$  species with one unpaired electron. The Weiss constants  $\Theta$  are  $-34$  K ( $\text{KO}_3$ ),  $-23$  K ( $\text{RbO}_3$ ) and  $-10$  K ( $\text{CsO}_3$ ). The low temperature behaviour of  $\text{KO}_3$  and  $\text{RbO}_3$  (broad maxima in susceptibility at 20 and 17 K, respectively, and minima at 6 K) is typical of systems which show with decreasing temperature low-dimensional antiferromagnetic and three-dimensional magnetic ordering. Inspecting the intermolecular distances between oxygen atoms the pathways of exchange interactions are discussed.

### Einleitung

Unter den wenigen bisher bekannten paramagnetischen Verbindungen der Hauptgruppenelemente spielen solche des Sauerstoffs eine wichtige Rolle. Als Beispiel seien die Alkalimetallverbindungen vom Typ  $\text{AO}_2$  mit dem paramagnetischen Hyperoxid-Ion  $\text{O}_2^-$  genannt. Durch eine Reihe von Untersuchungsmethoden, u. a. Suszeptibilitätsmessungen, ließen sich bei tiefen Temperaturen antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den  $\text{O}_2^-$ -Gruppen nachweisen [1].

Entsprechende magnetochemische Untersuchungen an Ozoniden liegen bisher nicht vor. Ein Hinweis findet sich für eine (nicht phasenreine)  $\text{RbO}_3$ -Probe, bei der Paramagnetismus entsprechend dem Radikalanion-Charakter des  $\text{O}_3^-$  bei Raumtemperatur beobachtet wird [2]. Die Gründe für das Fehlen genauer Daten sind in erster Linie in der schweren Zugänglichkeit der Substanzen zu sehen. Vor kurzem gelangen nun SCHNICK und JANSEN [3, 4] Reindarstellung und Kristallstrukturaufklärung der Alkalimetallozonide  $\text{KO}_3$  (Raumgruppe  $I4/mcm$ ) und  $\text{RbO}_3$  ( $P2_1/c$ ). Auch  $\text{CsO}_3$  besitzt, wie inzwischen nachgewiesen werden konnte, unterhalb von 281 K die  $\text{RbO}_3$ -Struktur [5] (mit den Gitterparametern  $a = 675,1(2)$  pm;  $b = 626,7(2)$  pm;  $c = 901,5(3)$  pm;  $\beta = 120,74(3)^\circ$ ). Die Untersuchungen ergaben isolierte, gewinkelte  $\text{O}_3^-$ -Anionen und in beiden Strukturen eine Packung aus Alkalimetallkationen und  $\text{O}_3^-$ , die man unter starker Vereinfachung auf den CsCl-Typ zurückführen kann. Unterschiede zwischen den Strukturen bestehen u. a. in der Orientierung der Anionen zueinander.

Da ein geeignetes Verfahren zur Präparation reiner Proben der Alkalimetallozonide jetzt vorliegt und die Atomanordnung in den Verbindungen bekannt ist, lag es nahe, den Magnetismus der Radikalanionen  $\text{O}_3^-$  zu untersuchen, insbesondere im Hinblick auf die zu erwartenden Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren bei tiefen Temperaturen. In dieser Arbeit wird zunächst über Suszeptibilitätsmessungen bis zu 3,6 K berichtet.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung der drei Ozonide erfolgte nach der an anderer Stelle ausführlich beschriebenen Arbeitstechnik [4, 5]. Als Ausgangsmaterialien dienten die Alkalimetalle, die durch Reduktion der Chloride mit Calcium dargestellt und durch anschließende Hochvakuumdestillation gereinigt wurden (Rb, Cs); im Falle des Kaliums wurde eine Reinigung des kommerziellen Rohmetalls durch Seigern vorgenommen. Die als Ausgangsverbindungen benötigten Alkalimetal-Hyperoxide wurden durch Oxidation der Metalle mit molekularem Sauerstoff erhalten. Die Umsetzung von feingepulvertem Hyperoxid ( $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$  bzw.  $\text{CsO}_2$ ) mit gasförmigen Ozon-Sauerstoff-Gemischen in einem Wirbelschichtreaktor, gefolgt von einer Extraktion mit flüssigem Ammoniak, führte zu reinen Alkalimetallozoniden.

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten erfolgte nach der Faraday-Methode im Temperaturbereich zwischen 3,6 und 250 K mit  $\text{HgCo(SCN)}_4$  als Standard [6]. Von jeder der drei Verbindungen wurden jeweils zwei bis drei Proben aus unterschiedlichen Präparations-Ansätzen untersucht. Die Einwaagen der in Ampullen aus synthetischem Quarz eingeschmolzenen Proben betragen 3 bis 7 mg. Wegen der thermischen Instabilität der Ozonide gegenüber einem Zerfall in Hyperoxid und  $\text{O}_2$  (schon bei Raumtemperatur beginnend) mußten die Proben in gekühltem Zustand in die Meßapparatur eingebracht werden. Ausgehend von etwa 250 K erfolgten die Messungen bei jeweils fünf verschiedenen Feldstärken zwischen  $2 \cdot 10^5$  und  $11 \cdot 10^5$   $\text{Am}^{-1}$ . Die Korrekturwerte für die diamagnetischen Beiträge wurden der Literatur entnommen [7], wobei für den Anteil des Ozonid-Anions eine Abschätzung in Anlehnung an den Wert für das Nitritanion vorgenommen wurde.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen sind in Form von  $1/\chi_{\text{mol}}\text{-T}$ -Diagrammen in Abb. 1 dargestellt. Zur Verdeutlichung des Tieftemperaturverhaltens zeigt Abb. 2 einen entsprechenden Ausschnitt in einer Auftragung  $\chi_{\text{mol}}\text{-T}$ . Eine Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilitätswerte wurde nicht beobachtet.

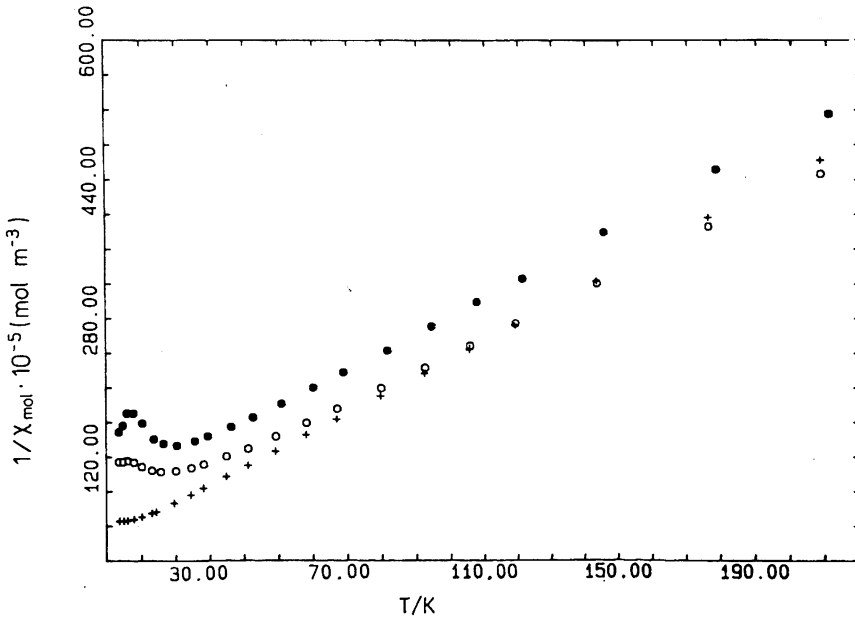


Abb. 1  $1/\chi_{\text{mol}}$ -T-Diagramme (SI-Einh.) von  $\text{KO}_3$  (●),  $\text{RbO}_3$  (○) und  $\text{CsO}_3$  (+)

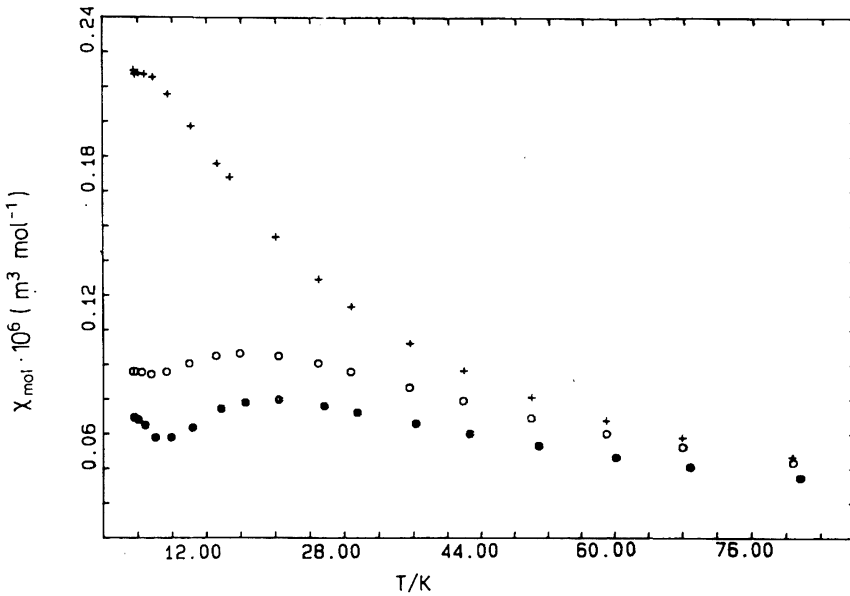


Abb. 2  $\chi_{\text{mol}}$ -T-Diagramme (SI-Einh.) von  $\text{KO}_3$  (●),  $\text{RbO}_3$  (○) und  $\text{CsO}_3$  (+)



Alle drei Verbindungen verhalten sich im oberen Temperaturbereich nach dem Curie-Weiss-Gesetz  $\chi_{\text{mol}} = C/(T-\Theta)$  (siehe Abb. 1). Mit sinkender Temperatur treten Abweichungen auf, die sich zunächst in einem langsamen Abbiegen vom linearen Bereich äußern. Im Falle des Kalium- und Rubidiumozonids wird darüber hinaus ein relativ breites Suszeptibilitätsmaximum beobachtet, an das sich ein Minimum anschließt (Abb. 2).

### Curie-Weiss-Bereich

Die sich aus dem Anstieg der Curie-Weiss-Geraden ergebenden magnetischen Momente und die  $\Theta$ -Werte sind in Tab. 1 aufgeführt. Wie aus den Fehlerbereichen ersichtlich, waren die Ergebnisse gut reproduzierbar. Das für die Kalium- und die Caesiumverbindung erhaltene magnetische Moment von  $1,74 \mu_B$ , das mit dem für ein Spin-1/2-System zu erwartenden Wert zusammenfällt ( $\mu = g\sqrt{3}/2 \mu_B$  mit  $g = 2$ ), ist im Einklang mit ESR-spektroskopischen Untersuchungen an  $\text{KClO}_3$ - und  $\text{NaBrO}_3$ -Proben, die zur Erzeugung von  $\text{O}_3^-$ -Radikalen mit Röntgenlicht bestrahlt wurden. In beiden Fällen ergaben sich geringfügig gegenüber 2 erhöhte mittlere  $g$ -Werte von etwa  $2,01 - 2,02$  [8, 9]. Demgegenüber wird für  $\text{RbO}_3$  aus den Suszeptibilitätsmessungen ein leicht erhöhtes magnetisches Moment von  $1,80 \mu_B$  erhalten. Für eine solche Abweichung können verschiedene Gründe verantwortlich sein, z. B. unterschiedliche  $\text{O}_3^-$ -Geometrien in den Verbindungen und damit verbunden unterschiedlich starke Bahnmomentbeiträge [10]. Wegen der nahezu gleichen Strukturparameter für das Molekülanion in  $\text{KO}_3$  und  $\text{RbO}_3$  scheidet diese Möglichkeit aber aus. Denkbar wäre auch eine Erhöhung des Momentes auf Grund der Bildung geringer  $\text{O}_2^-$ - und  $\text{O}_2$ -Anteile entsprechend der Reaktion  $\text{RbO}_3 \rightarrow \text{RbO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ . Dagegen spricht aber die Tatsache, daß  $\text{KO}_3$  thermisch instabiler als  $\text{RbO}_3$  ist und daher eher bei der Kalium-Verbindung mit Abweichungen zu rechnen wäre. Eine plausible Erklärung für die Vergrößerung des magnetischen Momentes bei  $\text{RbO}_3$  kann somit im Augenblick nicht gegeben werden; man sollte aber bedenken, daß die Abweichung nur gering ist.

Tabelle 1 Magnetische Kenngrößen der Alkalimetallozonide

	$\text{KO}_3$	$\text{RbO}_3$	$\text{CsO}_3$
$\mu/\mu_B$ <sup>a)</sup>	1,74(2)	1,80(2)	1,74(2)
$\Theta/\text{K}$	-34(1)	-23(1)	-10(1)
$T(\chi_{\text{max}})/\text{K}$	$\approx 20$	$\approx 17$	
$T(\chi_{\text{min}})/\text{K}$	$\approx 6$	$\approx 6$	

<sup>a)</sup>  $\mu_B$  = BOHRSCHEs Magneton

<sup>1)</sup> Legt man, um diese Menge abzuschätzen, für  $\text{RbO}_3$  ebenfalls  $\mu = 1,74 \mu_B$  und für  $\text{RbO}_2$  [1] und  $\text{O}_2$  [7] die bekannten magnetischen Momente von  $2,11$  bzw.  $2,00 \mu_B$  zugrunde, ergibt sich entsprechend der Genauigkeit in der  $\mu$ -Bestimmung ein 98–96%iger  $\text{RbO}_3$ -Anteil.

Die erhaltenen  $\theta$ -Werte sind im Falle der hier vorliegenden Verbindungen ein Maß für den summarischen Effekt der Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Anionen. Aus dem negativen Vorzeichen für  $\theta$  folgt, daß diese Wechselwirkungen überwiegend antiferromagnetischer Natur sein müssen. Die beobachtete Abfolge der  $\theta$ -Parameter von  $-34$ ,  $-23$  und  $-10$  K für die drei Verbindungen weist einen plausiblen Gang auf. Dies zeigt bereits eine grobe Abstandsbetrachtung, die sich nur auf die Schwerpunkte der  $\text{O}_3^-$ -Gruppen bezieht. Im  $\text{KO}_3$  betragen die kürzesten Abstände zwischen den Schwerpunkten je nach Raumrichtung etwa 400 bzw. 440 pm; im Falle des  $\text{RbO}_3$  liegen diese bei etwa 450 und 480 pm, und in der isotypen Caesium-Verbindung sollten wegen der gleichmäßigen Zunahme aller drei Kantenlängen der Elementarzelle um etwa 4% im Vergleich zur Rubidium-Verbindung entsprechend längere Abstände zwischen den Anion-Schwerpunkten auftreten. Der mit steigendem Anion-Anion-Abstand beobachtete Gang der  $\theta$ -Werte, der eine Abnahme der antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Ozonid-Anionen anzeigt, entspricht somit der Erwartung.

### Tiefemperatur-Bereich

Das magnetische Verhalten von  $\text{KO}_3$  und  $\text{RbO}_3$  ist im unteren Temperaturbereich zum einen gekennzeichnet durch ein breites Suszeptibilitätsmaximum bei etwa 20 bzw. 17 K, zum anderen durch ein Minimum bei 6 K (siehe Abb. 2). Ein ähnlicher Verlauf der Suszeptibilität mit der Temperatur wird bei einer Reihe von Übergangsmetallverbindungen beobachtet, in denen die paramagnetischen Zentren ein- oder zweidimensional unendlich verknüpft sind und mit fallender Temperatur zunächst eine niederdimensionale, antiferromagnetische Ordnung sowie anschließend eine schwächere dreidimensionale magnetische Ordnung einsetzt [11].

Ob auch in den Alkalimetallozoniden niederdimensionale magnetische Ordnungseffekte eine Rolle spielen können, sollte sich aus einer Betrachtung der Anion-Anion-Abstände ergeben. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren unter Beteiligung ausschließlich brückenständiger Sauerstoff-Atome vergleichsweise schwach sind, da die negative Überschlußladung der Anionen im wesentlichen an den terminalen Sauerstoff-Atomen lokalisiert sein sollte. (Diese Annahme wird durch SCF-MO-Rechnungen am Ozonid-Anion [9] sowie durch die Anordnung der  $\text{O}_3^-$ -Gruppen relativ zueinander und zu den Kationen in den Kristallstrukturen gestützt.) Im Fall des  $\text{KO}_3$  [3] liegen alle drei Sauerstoffatome des Anions in Ebenen senkrecht zu  $[001]$  der tetragonalen Elementarzelle. Die kürzesten intermolekularen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in der  $a-b$ -Ebene betragen 301 pm ( $\text{O}(1)-\text{O}(2)$ ) bzw. 315 pm ( $\text{O}(2)-\text{O}(2)$ ). Man erkennt aus Abb. 3, in der die Ozonid-Ionen in einer Projektion längs  $[001]$  dargestellt sind, daß „Verknüpfung“ zu einer Schicht erfolgt. Im Vergleich zu diesen intermolekularen  $\text{O}-\text{O}$ -Abständen inner-

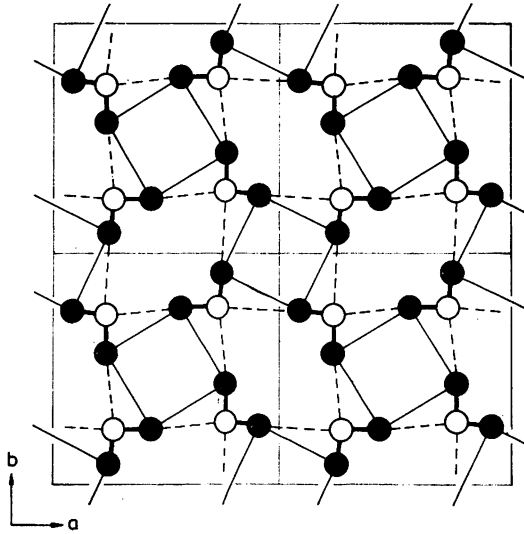


Abb. 3  $\text{KO}_3$ : [001]-Projektion einer Anionen-Schicht (mit eingezeichneten intermolekularen  $\text{O}(2)-\text{O}(2)$ - [—] und  $\text{O}(1)-\text{O}(2)$ -Verknüpfungen [-----])

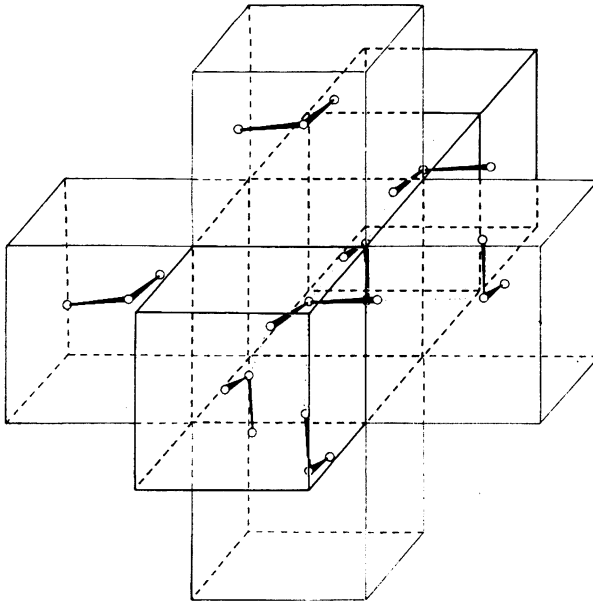


Abb. 4 Schematische Darstellung der Verknüpfung der  $\text{O}_3^-$ -Gruppen in  $\text{RbO}_3$

halb der Anion-Ebenen sind die entsprechenden Abstände zwischen Sauerstoffatomen unterschiedlicher Anion-Ebenen mit 375 pm ( $\text{O}(2) - \text{O}(2)$ ) bzw. 403 pm ( $\text{O}(1) - \text{O}(2)$ ) deutlich größer. Aufgrund der vorhandenen Abstandsverhältnisse werden somit die stärkeren Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren in der  $a-b$ -Ebene erwartet. Eine zunächst mit fallender Temperatur auftretende zweidimensionale magnetische Ordnung, gefolgt bei tiefen Temperaturen von einer dreidimensionalen, ist somit plausibel.

Bei  $\text{RbO}_3$  wird ein qualitativ ähnliches magnetisches Verhalten wie im Fall des  $\text{KO}_3$  gefunden, und daher liegt es nahe, einen entsprechenden Mechanismus für die Anion-Anion-Wechselwirkungen anzunehmen. Die Anordnung der Anionen ist hier jedoch etwas weniger übersichtlich [4]. Die niedrigere Symmetrie äußert sich u. a. darin, daß die terminalen Sauerstoff-Atome eines Anions ( $\text{O}(2)$  und  $\text{O}(3)$ ) kristallographisch unabhängig sind. Vor allem liegen die  $\text{O}_3^-$ -Baupgruppen nicht wie bei  $\text{KO}_3$  in einer Schar paralleler Ebenen, sondern in  $c$ -Richtung abwechselnd in zwei nahezu senkrecht aufeinander stehenden Ebenenscharen (siehe dazu Abb. 4). Aus Abstandsbetrachtungen ergeben sich folgende Abstufungen: Die intermolekularen Abstände zwischen den Anionen in Richtung der  $b$ -Achse betragen 301 pm ( $\text{O}(1) - \text{O}(3)$ ) bzw. 321 pm ( $\text{O}(3) - \text{O}(3)$ ) und in  $c$ -Richtung 310 pm ( $\text{O}(1) - \text{O}(2)$ ) bzw. 330 pm ( $\text{O}(3) - \text{O}(2)$ ); etwas aufgeweitet sind die entsprechenden Abstände in der dritten Raumrichtung, von denen  $\text{O}(1) - \text{O}(2)$  mit 365 pm der kürzeste ist. Damit sind auch im Fall von  $\text{RbO}_3$  wichtige strukturelle Vorbedingungen für ein Einsetzen von zunächst niederdimensionaler magnetischer Ordnung mit fallender Temperatur gegeben.

Bei  $\text{CsO}_3$  sind offensichtlich die Wechselwirkungen zwischen den Anionen durch die Aufweitung der intermolekularen  $\text{O} - \text{O}$ -Abstände soweit geschwächt, daß sich in dem untersuchten Temperaturbereich nur das Suszeptibilitätsmaximum andeutet.

Als Basis für die Interpretation der magnetischen Eigenschaften können im Augenblick nur die bei etwa 250 K ermittelten Strukturdaten dienen. Zur weiteren Absicherung wären Untersuchungen zur Kristallstruktur bis zu möglichst tiefen Temperaturen notwendig. Informationen über die vorliegenden magnetischen Strukturen sollten aus Neutronenbeugungsexperimenten unterhalb des (vermuteten) dreidimensionalen Ordnungspunktes von 6 K zu gewinnen sein.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Literatur

- [1] ZUMSTEG, W.; ZIEGLER, M.; KÄNZIG, W.; BÖSCH, M.: *Phys. Condens. Matter* **17** (1974) 267.
- [2] EVDOKIMOVA, A. D.; DOBROLYUBOVA, M. S.; TSENTSIPER, A. B.: *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **20** (1971) 387.
- [3] SCHNICK, W.; JANSEN, M.: *Angew. Chem.* **97** (1985) 48.
- [4] SCHNICK, W.; JANSEN, M.: *Z. anorg. allg. Chem.* **532** (1986) 37.

- [5] JANSEN, M.; HESSE, W.: unveröffentlicht.
- [6] LUEKEN, H.; ROHNE, W.: Z. anorg. allg. Chem. **474** (1975) 103.
- [7] WEISS, A.; WITTE, H.: Magnetochemie — Grundlagen und Anwendungen, Weinheim: Verlag Chemie 1973, S. 94.
- [8] SCHLICK, S.: J. Chem. Phys. **56** (1972) 654.
- [9] COSGROVE, M. M.; COLLINS, M. A.: J. Chem. Phys. **52** (1970) 989.
- [10] DAVIES, D. W.: The Theory of the Electric and Magnetic Properties of Molecules, London—New York—Sydney: Wiley 1967.
- [11] CARLIN, R. L.: Magnetochemistry, Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag 1986.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1987.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. H. LUEKEN und M. DEUSSEN,  
Inst. f. Anorg. Chemie d. TH,  
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Prof. Dr. M. JANSEN, W. HESSE und W. SCHNICK,  
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ.,  
Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1

neue Anschrift:

Anorg.-chem.-Inst. d. Univ.,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn