

# 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-Goecking, 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

K. Gleu, Frankfurt/M.  
J. Goubeau, Stuttgart  
N. N. Greenwood, Leeds  
H. Grunze, Berlin-Adlershof  
V. Gutmann, Wien  
P. Hagenmüller, Bordeaux  
H. Haraldsen, Oslo-Blindern  
S. Herzog, Freiberg/Sachsen  
U. Hofmann, Heidelberg  
K. Issleib, Halle/S.  
B. Jezowska-Trzebiatowska,  
Wrocław  
R. Juza, Kiel

H. W. Kohlschütter, Darmstadt  
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  
A. Westgren, Stockholm  
W. Wieker, Berlin-Adlershof



**Band 532 mit 68 Abbildungen**

**1986**

**JOHANN AMBROSIOUS BARTH LEIPZIG**

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 532. Januar 1986. S. 1-240

## Inhalt

Den Arbeiten ist das Datum des Einganges bei der Redaktion beigelegt

	Seite
Nachruf auf Wilhelm Klemm .....	7
ST. SCHIFFLER und HK. MÜLLER-BUSCHBAUM, Kiel: Ein neuer Strukturtyp zur Formel $ABLn_2O_5$ . Zur Kenntnis von $BaNiNd_2O_5$ . 10. Mai 1985 .....	10
D. KISSEL und R. HOPPE, Gießen: Zur Konstitution von $Cs_2K[CuF_6]$ . 2. August 1985 .....	17
K. O. KLEPP und W. BRONGER, Aachen: $Na_3FeS_4$ — das erste Thioferrat(III) mit diskreten tetraedrischen Anionen. 21. August 1985 .....	23
G. MEYER und TH. STAFFEL, Gießen: Die Tieftemperatur-Synthese von Oxidhalogeniden. $YOX$ ( $X = Cl, Br, I$ ), als Quelle der Verunreinigung von Yttriumtrihalogeniden, $YX_3$ , bei der Gewinnung nach der Ammoniumhalogenid-Methode. Die Analogie von $YOCl$ und $YSCl$ . 30. Mai 1985 .....	31
W. SCHNICK und M. JANSEN, Hannover: Über Rubidiumozonid. Reindarstellung und Kristallstruktur. 8. August 1985 .....	37
A. SORKAU, K.-H. THIELE, V. GALAMB und G. PALYI, Merseburg und Veszprém (VR Ungarn): Beiträge zur Chemie der Alkylverbindungen von Übergangsmetallen. XLIV. Tetrakis-(alkoxycarbonylmethyl)titan-Verbindungen. 17. April 1985 .....	47
A. KRÜGER und K.-H. THIELE, Merseburg: Beiträge zur Chemie der Alkylverbindungen von Übergangsmetallen. XLV. Zur Bildung von Tetraorganylzirconaten(II). 20. August 1985 .....	53
G. SCHOLZ, R. LÜCK und L. KOLDITZ, Berlin: Zur Möglichkeit der planaren Tetrakoordination von Elementen der IV. Hauptgruppe (C, Si, Ge). 23. Mai 1985 .....	57
M. DÖRING, M. RUDOLPH, E. UHLIG, V. I. NEFEDOV und I. V. SALYN, Jena und Moskau (UdSSR): Neue Redoxserien auf der Basis von Übergangsmetallkomplexen heterocyclischer Arensulfonylhydrazone. 20. August 1985 .....	65
B. EISENMANN, H. JORDAN und H. SCHÄFER, Darmstadt: $Ba_3Sn_2P_4$ , ein neues Inophosphidostannat(III). 14. Juni 1985 .....	73
S. ADAMS, M. DRÄGER und B. MATHIASCH, Mainz: Über Polystannane. III. 1,2-Dichlortetramethyldistannan, eine Sn—Sn-verknüpfte helicale Bandstruktur $[(\cdots SnMe_2-Cl\cdots SnMe_2-Cl\cdots)_2]_\infty$ . 23. April 1985 .....	81
R. BLACHNIK, TH. WEBER und U. WICKEL, Osnabrück: Mischkristalle aus $A_4B_3$ -Molekülen ( $A = P, As$ ; $B = S, Se$ ). 15. Mai 1985 .....	90
R. GERNER und G. KIEL, Mainz: Kristall- und Molekülstruktur von Tetra-n-butylammonium-N-methyl-N-thioformyldithiocarbamat. 3. Mai 1985 .....	99
U. KUNZE und H. JAWAD, Tübingen: Phosphinsubstituierte Chelatliganden. XVIII. Penta- und Tetracarbonylmetall-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit sekundären und tertiären Phosphinothioformamid-Liganden. 16. Mai 1985 .....	107

B. KREBS, N. RIESKAMP und A. SCHÄFFER, Münster: Chloroselenate(IV): Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{Se}_2\text{Cl}_{10}$ und $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Se}_2\text{Cl}_9$ . 6. Juni 1985	118
H. W. ROESKY, N. K. HOMSY und H. G. SCHMIDT, Göttingen: Über die Cycloaddition von Dithiocyan und Trithiocyan mit Hexafluoraceton und Folgeprodukte aus der Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung mit elementarem Chlor im Dithiocyan-Hexafluoraceton-Addukt. 15. Mai 1985	131
W. WILLING, F. SCHMOCK, U. MÜLLER und K. DEHNICKE, Marburg: $(\text{PPh}_4)_2[\text{WO}_2\text{Cl}_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Synthese, Schwingungsspektrum und Kristallstruktur. 23. Mai 1985	137
U. MIKLOWEIT und R. MATTES, Münster: Darstellung und Eigenschaften von Alkalimetall-Tetrathioterephthalaten. Die Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CS}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 23. April 1985	145
W. HÖNLE, G. KÜHN und H. NEUMANN, Stuttgart und Leipzig: Die Kristallstruktur von $\text{LiInTe}_2$ . 20. Juni 1985	150
U. HAUBENREISSER, A.-R. GRIMMER und G. SCHELER, Jena und Berlin-Adlershof: Hochauflösende $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR bei 109,3 MHz an den Pentanatrium-catena-triphosphaten $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -I, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -II und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . 24. Mai 1985	157
J. FUHRMANN und J. PICKARDT, Berlin(West): Bildung von $\text{HfSiO}_4$ -Einkristallen durch chemische Transportreaktion. 4. Juni 1985	171
U. DEMANT, W. WILLING, U. MÜLLER und K. DEHNICKE, Marburg: Thionitrosylkomplexe des Rutheniums. Die Kristallstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{RuBr}_4(\text{NS})\}_2(\mu\text{-N}_2\text{S}_2)]$ . 13. Mai 1985	175
J. WEISS, Heidelberg: Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen. 19. Neue Komplexe von $\text{Cu}^{\text{I}}$ mit dem $\text{S}_3\text{N}^-$ -Chelatliganden. Darstellung und Struktur von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Cu}(\text{S}_3\text{N})(\text{CN})]$ , $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Cu}(\text{S}_3\text{N})(\text{S}_7\text{N})]$ und $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[(\text{S}_3\text{N})\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)\text{Cu}(\text{S}_3\text{N})]$ . 25. Juni 1985	184
R. G. MATVEEVA, M. B. VARFOLOMEEV, N. B. ŠAMRAJ und H.-J. LUNK, Moskau (UdSSR) und Berlin: Röntgenographische Kristallstrukturuntersuchung von Magnesiumpererrhenat-tetrahydrat $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . 25. April 1985	193
W. JANSEN und R. ULSES, Oldenburg: Über die Reaktionen von 1-Oxo-1-chlor-phospholen $\Delta^3$ mit Hexamethyldisiloxan und Hexamethyldisilazan. 3. Mai 1985	197
G. HENRION, R. STÖSSER, U. PRÖSCH und P. HEININGER, Berlin: Zur Mitfällung von $\text{Fe}^{\text{III}}$ und $\text{Cu}^{\text{II}}$ mit Bismutphosphat und Calciumfluorid. 31. Mai 1985	204
D. TUDELA, V. FERNANDEZ, J. D. TORNERO und A. VEGAS, Madrid (Spain): Mixed Halide Tin(IV) Complexes with NN-Dimethylformamide and Dimethylsulfoxide. 15. Februar 1985	215
F. HUND, Krefeld-Uerdingen: Rein- und Mischphasenpigmente mit Klinopyroxenstruktur. 10. Mai 1985	225
P. RAMÍREZ DE LA PISCINA, N. HOMS, J. L. G. FIERRO, and J. E. SUEIRAS, Tarragona (Spain): Surface Structure of $\gamma$ -Alumina-Supported Ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis. 16. Mai 1985	235

## Contents

	Page
In Memoriam Wilhelm Klemm .....	7
ST. SCHIFFLER and HK. MÜLLER-BUSCHBAUM, Kiel: A New Crystal Structure of $ABLn_3O_5$ Compounds. About $BaNiNd_2O_5$ . Received May 10th, 1985 .....	10
D. KISSEL and R. HOPPE, Giessen: On the Structure of $Cs_2K[CuF_6]$ . Received August 2nd, 1985 .....	17
K. O. KLEPP and W. BRONGER, Aachen: $Na_3FeS_4$ — the First Thioferrate(III) with Discrete Tetrahedral Anions. Received August 21st, 1985 .....	23
G. MEYER and TH. STAFFEL, Giessen: Low-Temperature Synthesis of Oxyhalides, $YOX$ ( $X = Cl, Br, I$ ), as the Source of Impurity in the Preparation of Trihalides, $YX_3$ , via the Ammonium Halide Route. Analogy of $YOCl$ and $YSCL$ . Received May 30th, 1985 .....	31
W. SCHNICK and M. JANSEN, Hannover: On Rubidium Ozonide. Synthesis and Crystal Structure. Received August 8th, 1985 .....	37
A. SORKAU, K.-H. THIELE, V. GALAMB, and G. PALYI, Merseburg and Veszprém (Hungary): Contributions to the Chemistry of Transition Metal Alkyl Compounds. XLIV. Tetrakis-(alkoxycarbonylmethyl)titanium Compounds. Received April 17th, 1985 .....	47
A. KRÜGER and K.-H. THIELE, Merseburg: Contributions to the Chemistry of Transition Metal Alkyl Compounds. XLV. Formation of Tetraorganylzirconates(II). Received August 20th, 1985 .....	53
G. SCHOLZ, R. LÜCK, and L. KOLDITZ, Berlin: On the Possibility of Planar Tetracoordination of the Fourth Main Group Elements (C, Si, Ge). Received May 23rd, 1985 .....	57
M. DÖRING, M. RUDOLPH, E. UHLIG, V. I. NEFEDOV, and I. V. SALYN, Jena and Moscow (USSR): New Redox Series Based on Transition Metal Complexes of Heterocyclic Arene-sulfonylhydrazones. Received August 20th, 1985 .....	65
B. EISENMANN, H. JORDAN, and H. SCHÄFER, Darmstadt: $Ba_3Sn_2P_4$ , a New Inophosphidostannate(III). Received June 14th, 1985 .....	73
S. ADAMS, M. DRÄGER, and B. MATHIASCH, Mainz: On Polystannanes. III. 1,2-Dichloro-tetramethyl-distannane, Forming a Sn—Sn-connected Helical Double Chain Structure $[(\cdots SnMe_2Cl \cdots SnMe_2 - Cl \cdots)_\infty]_2$ . Received April 23rd, 1985 .....	81
R. BLACHNIK, TH. WEBER, and U. WICKEL, Osnabrück: Mixed Crystals from $A_4B_3$ Molecules ( $A = P, As; B = S, Se$ ). Received May 15th, 1985 .....	90
R. GERNER and G. KIEL, Mainz: Crystal and Molecular Structure of Tetra-n-butylammonium N-Methyl-N-Thioformyl Dithiocarbamate. Received May 3rd, 1985 .....	99
U. KUNZE and H. JAWAD, Tübingen: Phosphine Substituted Chelate Ligands. XVIII. Penta- and Tetracarbonylmetal Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten with Secondary and Tertiary Phosphinothioformamide Ligands. Received May 16th, 1985 .....	107
B. KREBS, N. RIESKAMP, and A. SCHÄFFER, Münster: Chloroselenates(IV): Synthesis, Structure, and Properties of $[As(C_6H_5)_4]_2Se_2Cl_{10}$ and $[As(C_6H_5)_4]Se_2Cl_9$ . Received June 6th, 1985 .....	118
H. W. ROESKY, N. K. HOMSY, and H. G. SCHMIDT, Göttingen: Cycloaddition of Dithiocyanogen and Trithiocyanogen with Hexafluoroacetone and Products of the Cleavage of the Sulfur-Sulfur Bond in Dithiocyan-Hexafluoroacetone Adduct by Elemental Chlorine. Received May 15th, 1985 .....	131
W. WILLING, F. SCHMOCK, U. MÜLLER, and K. DEHNICKE, Marburg: $(PPh_4)[WO_2Cl_3]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ . Synthesis, Vibrational Spectrum, and Crystal Structure. Received May 23rd, 1985 .....	137

U. MIKLOWEIT, and R. MATTES, Münster: Preparation and Properties of Alkalimetal-Benzene-1,4-dicarbotetrathiolates. The Crystal Structure of $K_2[S_2C-C_6H_4-CS_2] \cdot 2H_2O$ . Received April 23rd, 1985 .....	145
W. HÖNLE, G. KÜHN, and H. NEUMANN, Stuttgart and Leipzig: Crystal Structure of $LiInTe_2$ . Received June 20th, 1985 .....	150
U. HAUBENREISSER, A.-R. GRIMMER, and G. SCHELER, Jena and Berlin-Adlershof: High-resolution Solid-state $^{31}P$ NMR at 109.3 MHz of Penta-sodium Catena-triphosphates, $Na_5P_3O_{10}$ -I, $Na_5P_3O_{10}$ -II, and $Na_5P_3O_{10} \cdot 6 H_2O$ . Received May 24th, 1985 .....	157
J. FUHRMANN and J. PICKARDT, Berlin(West): On the Formation of $HfSiO_4$ Single Crystals by Chemical Transport Reactions. Received June 4th, 1985 .....	171
U. DEMANT, W. WILLING, U. MÜLLER, and K. DEHNICKE, Marburg: Thionitrosyl Complexes of Ruthenium. Crystal Structure of $(PPh_4)_2[\{RuBr_4(NS)\}_2(\mu-N_2S_2)]$ . Received May 13th, 1985 .....	175
J. WEISS, Heidelberg: Metal Sulfur-Nitrogen Compounds. 19. Novel Complexes of $Cu^I$ with the $S_3N^-$ Chelate Ligand. Preparation and Structure of $[Ph_4As][Cu(S_3N)(CN)]$ , $[(Ph_3P)_2N][Cu(S_3N)(S_7N)]$ , and $[Ph_4As]_2[(S_3N)Cu(S_2O_3)Cu(S_3N)]$ . Received June 25th, 1985 .....	184
R. G. MATVEEVA, M. B. VARFOLOMEEV, N. B. ŠAMRAJ, and H.-J. LUNK, Moscow (USSR) and Berlin: Crystal Structure of Magnesium Perrhenate Tetrahydrate $Mg(ReO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ . Received April 25th, 1985 .....	193
W. JANSEN and R. ULSES, Oldenburg: About the Reaction of 1-Oxo-1-chloro-phospholene $\Delta^3$ with Hexamethyldisiloxane and Hexamethyldisilazane. Received May 3rd, 1985 .....	197
G. HENRION, R. STÖSSER, U. PRÖSCH, and P. HEININGER, Berlin: About the Coprecipitation of $Fe^{III}$ and $Cu^{II}$ with Bismuth Phosphate and Calcium Fluoride. Received May 31st, 1985 .....	204
D. TUDELA, V. FERNANDEZ, J. D. TORNERO, and A. VEGAS, Madrid (Spain): Mixed Halide Tin(IV) Complexes with NN-Dimethylformamide and Dimethylsulfoxide. Received February 15th, 1985 .....	215
F. HUND, Krefeld-Uerdingen: Pure and Mixed-phase Pigments with Clinopyroxene Structure. Received May 10th, 1985 .....	225
P. RAMÍREZ DE LA PISCINA, N. HOMS, J. L. G. FIERRO, and J. E. SUEIRAS, Tarragona (Spain): Surface Structure of $\gamma$ -Alumina-Supported Ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis. Received May 16th, 1985 .....	235

## Über Rubidiumozonid [1] Reindarstellung und Kristallstruktur

W. SCHNICK und M. JANSEN\*

Hannover, Institut für Anorganische Chemie der Universität

*Professor Wilhelm Klemm † gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Es wird ein verbessertes Darstellungsverfahren für Rubidiumozonid mitgeteilt, das über die Ozonisierung des Hyperoxides bei Raumtemperatur und anschließende Anreicherung durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak erstmals  $\text{RbO}_3$  in einkristalliner Form und in präparativen Mengen (1–5 g) zugänglich macht. Die Röntgenstrukturanalyse ( $P2_1/c$ ;  $a = 645,2(3)$ ,  $b = 602,2(3)$ ,  $c = 876,3(3)$  pm,  $\beta = 122,34(2)^\circ$ ;  $-20^\circ\text{C}$ ;  $\text{MoK}\alpha$ ; 2640 Diffraktometerdaten;  $R_w = 2,6\%$ ) sichert die vermutete Konstitution des Anions  $\text{O}_3^-$ , das innerhalb der Fehlergrenzen die Punktsymmetrie  $C_{2v}$  aufweist mit  $\bar{d}(\text{O}—\text{O}) = 133,6(9)$  pm und einem Bindungswinkel von  $113,7(7)^\circ$ . Hinsichtlich der Packung von Kationen und Anionen besteht eine enge Beziehung zur CsCl-Struktur.

### On Rubidium Ozonide. Synthesis and Crystal Structure

**Abstract.** An improved route for the synthesis of rubidium ozonide is reported. Via repeated ozonization of the hyperoxide at room temperature and extraction with liquid ammonia, pure rubidium ozonide is for the first time available in preparative amounts (1–5 g) and moreover as single crystals. The crystal structure determination ( $P2_1/c$ ;  $a = 645.2(3)$ ,  $b = 602.2(3)$ ,  $c = 876.3(3)$  pm,  $\beta = 122.34(2)^\circ$ ;  $-20^\circ\text{C}$ ;  $\text{MoK}\alpha$ ; 2640 diffractometer data;  $R_w = 2.6\%$ ) proves the expected constitution of the anion  $\text{O}_3^-$ , which within the range of error belongs to the point group  $C_{2v}$  with  $\bar{d}(\text{O}—\text{O}) = 133.6(9)$  pm and a bonding angle of  $113.7(7)^\circ$ . With respect to the packing of cations and anions there is a close relationship to the CsCl-type of structure.

### Einleitung

Die Chemie der Alkalimetalle gilt gewöhnlich als einförmig und farblos. Wie man jedoch schon an ihren binären Verbindungen, z. B. mit den Chalkogenen, feststellen kann, ist eine derart pauschale Auffassung nicht gerechtfertigt. Besonders ausgeprägt bei den Oxiden ist eine Fülle verschiedener Formeltypen realisiert, von extrem sauerstoffarmen ( $\text{Cs}_7\text{O}$ ) bis sehr sauerstoffreichen ( $\text{CsO}_3$ ) Verbindungen. Ohne den zweifellos vorhandenen Einfluß der Alkalimetalle, die stets ein- oder nullwertig vorliegen, zu unterschätzen, dürfte diese ausgeprägte Variabilität überwiegend dem Sauerstoff zuzuschreiben sein.

Die Erforschung der Alkalimetalloxide hat — in Anbetracht ihrer schwierigen Handhabung verständlich — relativ spät begonnen und ist gegenwärtig noch nicht abgeschlossen. Gut informiert ist man über die Oxide  $\text{A}_2\text{O}$  [2, 3], die bis auf

$\text{Cs}_2\text{O}$  (anti- $\text{CdCl}_2$ ) im anti- $\text{CaF}_2$ -Typ kristallisieren, allerdings stützen sich diese Kenntnisse nur auf Röntgenpulverdaten. Die ersten Einkristalluntersuchungen an Alkalioxiden wurden 1957 von FÖPPL [4] an  $\text{Na}_2\text{O}_2$  durchgeführt. Die Hyperoxide der allgemeinen Formel  $\text{AO}_2$  ( $\text{CaC}_2$ -Typ) wurden zunächst mit Pulvermethoden eingeordnet [5–9], vor wenigen Jahren wurden an  $\text{NaO}_2$  ausführliche Einkristalluntersuchungen durchgeführt [10]. Bezüglich Existenz und Aufbau der Hyperoxide gibt es somit keine generellen Zweifel, wenn auch noch Detailfragen offen sind. Erst in jüngster Zeit wurden die Alkalimetallsuboxide aufgeklärt [11]. Am wenigsten zuverlässig ist man gegenwärtig über die Alkalimetallozonide informiert, obwohl es auch hier in der Vergangenheit nicht an Anstrengungen gefehlt hat, die Natur dieser Verbindungen aufzuklären [12–23].

Erste Hinweise auf die Existenz der Ozonide erhielten WURTZ [24] bzw. BAEYER und VILLIGER [12], als sie bei der Einwirkung von Ozon auf Kaliumhydroxid ein dunkelorange bis braunes Produkt beobachteten, welches von nur geringer Stabilität war und bald wieder zerfiel. Die Autoren vermuteten, ein Salz der hypothetischen „ozonigen Säure“  $\text{H}_2\text{O}_4$  gefunden zu haben. Von KAZARNOVSKII u. Mitarb. wurde 1949 erstmals die zutreffende Bruttozusammensetzung  $\text{KO}_3$  für das bei der Umsetzung von Ozon mit festem  $\text{KOH}$  als braunorange Nebenprodukt entstehende Kaliumozonid erwähnt [25]. Dieselben Autoren berichteten von der guten Löslichkeit des Kaliumozonids in flüssigem Ammoniak, womit erstmals ein präparativer Zugang zu den Alkalimetallozoniden eröffnet zu sein schien. Eine Überprüfung dieser Methode ergab jedoch, daß im Falle von Rubidium und Caesium das Reaktionsprodukt durch größere Anteile (etwa 30%) der in flüssigem Ammoniak ebenfalls gut löslichen Hydroxide verunreinigt war [21, 22]. Ein Verfahren zur Darstellung hydroxidfreier Produkte beschrieben VOL'NOV u. Mitarb. [19], die bei der Synthese der Ozonide von den entsprechenden Hyperoxiden ausgingen, allerdings auch auf diesem Wege keine reinen Ozonide erhielten [22]. Von SARIN u. Mitarb. wurde 1974 eine Strukturanalyse an  $\text{RbO}_3$ -Zwillingen mit Filmmethoden (Weißbergaufnahmen) versucht [23], die zu ungenauen und wenig plausiblen Strukturergebnissen — insbesondere hinsichtlich der Abmessungen der Ozonidgruppe — führten.

Somit fehlt immer noch eine optimierte Methode zur Darstellung reiner Alkalimetallozonide im präparativen Maßstab. Darüber hinaus ist der bisherige Kenntnisstand über die Ozonide sowohl hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität als auch ihrer Struktur völlig unbefriedigend. Aus diesen Gründen haben wir damit begonnen, die Alkalimetallozonide erneut zu untersuchen.

### Darstellung, Züchtung von Einkristallen

In einer Serie von Vorversuchen, in deren Verlauf u. a. auch die Umsetzung von in flüssigem Ammoniak gelösten Alkalimetallen mit reinem Ozon erprobt wurde, erwies sich die Einwirkung von Ozon/Disauerstoff-Gemischen auf die festen Alkalihyperoxide bei Raumtemperatur als am gefahrlosesten und effektivsten.

Das als Ausgangsverbindung benötigte Rubidiumhyperoxid wurde durch Oxydation von metallischem Rubidium mit molekularem Sauerstoff [26] erhalten. Ozon-Sauerstoffgemische (etwa 6 Vol.-% Ozon) wurden in einem kommerziellen Laborozonisator der Firma Sander (Eltze) bei einer Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit von etwa 150 Nl/h und einer Ozonisierungsspannung von 7 kV erzeugt.

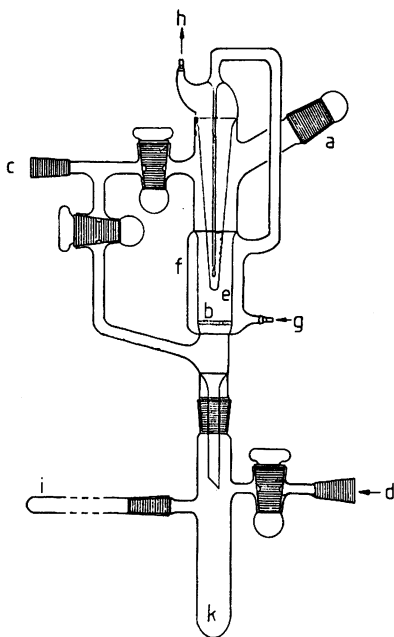


Abb. 1 Glasapparatur zur Darstellung von  $\text{RbO}_3$

a Einfüllstutzen, b Glasfritte, c Anschluß Argon, Vakuum, Ammoniak, d Zuleitung  $\text{O}_3/\text{O}_2$ , e Kühlfinger, f Kühlmantel, g u. h Anschlüsse zum Kryostaten, i Glasampulle, k Vorlage

Die Umsetzung des Hyperoxids mit Ozon-Sauerstoffgemischen, gefolgt von einer Extraktion des gebildeten Ozonids mit flüssigem Ammoniak, erfolgte in einer speziell für diesen Zweck entwickelten Glasapparatur (Abb. 1), welche über den Anschluß c mit Argon-Schutzgas, Vakuum bzw. getrocknetem Ammoniak versorgt wurde. Die zuvor sorgfältig ausgeheizte und mehrfach evakuierte Apparatur wurde im Argongegenstrom über den Einfüllstutzen a mit fein pulverisiertem Hyperoxid (typischer Ansatz  $\sim 0,02$  mol) beschickt. Das auf der Glasfritte b liegende Edukt wurde unter Ausbildung einer Wirbelschicht mit dem von unten durch die Fritte strömenden Ozon umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug etwa eine Stunde, währenddessen man den an einen Kryostaten angeschlossenen Kühlmantel f langsam von  $25^\circ\text{C}$  auf  $-70^\circ\text{C}$  abkühlte. Das bei der Reaktion nur oberflächlich gebildete Rubidiumozonid wurde aus dem Rohprodukt mit flüssigem Ammoniak extrahiert, wobei die erhaltene tiefdunkelrote Lösung in der Vorlage k aufgefangen wurde. Durch langsames Abziehen des Lösungsmittels wurde Rubidiumozonid in transparenten tiefdunkelroten Kristallen erhalten. Das auf der Fritte zurückbleibende nicht umgesetzte Hyperoxid konnte erneut mit Ozon umgesetzt und mit flüssigem Ammoniak extrahiert werden, so daß durch eine zyklische Vorgehensweise nahezu quantitative Umsätze erzielt wurden. Das erhaltene Produkt wurde abschließend direkt in der angesetzten Glasampulle i unter Argon-Schutzgas eingeschmolzen.

Das so erhaltene Rubidiumozonid ist extrem luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlich. Die Substanz zersetzt sich bei Raumtemperatur auch unter Schutzgas im Verlaufe mehrerer Monate vollständig unter Sauerstoffabspaltung zum Hyper-



oxid. Aus den geschilderten Gründen wurde das Abfüllen, Aufbewahren sowie die Suche geeigneter Einkristalle unter Argon und Kühlung durchgeführt. In Glasampullen eingeschmolzene Proben können bei  $-25^{\circ}\text{C}$  mehrere Monate ohne feststellbare Veränderung aufbewahrt werden.

## Röntgenographische Untersuchungen

### a) Einkristalluntersuchungen

Für die Strukturanalyse wurde ein tafelförmiger Einkristall von  $\text{RbO}_3$  isoliert und unter trockenem Argon in ein zur Spitze ausgezogenes Markröhrchen eingekeilt, welches zuvor mit Königswasser gereinigt worden war. Bei Zimmertemperatur zersetzen sich die Kristalle im Röntgenlicht im Verlaufe einiger Stunden. Die Einkristalluntersuchungen wurden daher unter Kühlung ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) auf einem Rechner gesteuerten Vierkreisdiffraktometer vorgenommen. Auf der Basis von 28 Reflexen wurde ein monoklines Kristallsystem ermittelt. Zur Kontrolle der gefundenen Gitterkonstanten (vgl. Tab. 1)

Tabelle 1  $\text{RbO}_3$ , kristallographische Daten

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}-\text{C}_{2\text{h}}^5$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten ( $-20^{\circ}\text{C}$ )	$a = 645,2(3) \text{ pm}$
(Least-squares Verfeinerung mit 43	$b = 602,2(3) \text{ pm}$
jeweils bei pos. und neg. $2\theta$	$c = 876,3(3) \text{ pm}$
gemessenen Reflexen)	$\beta = 122,34(2)^{\circ}$
Volumen d. Elementarzelle	$2,8765 \times 10^3 \text{ pm}^3$
Zahl d. Formeleinheiten pro E.Z.	4
Dichte (röntgenographisch)	$3,082 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallform, Größe	tafelig ( $0,15 \times 0,09 \times 0,01 \text{ mm}^3$ )
Kristallfarbe	dunkelrot
lin. Absorptionskoeffizient $\mu$	$166,39 \text{ cm}^{-1}$
( $\text{MoK}\alpha$ )	
Diffraktometer	Siemens-Stoe AED-2 m. Tieftemp.-Zusatz (Stoe)
Strahlung, Monochromator	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ ), Graphit
Korrekturen	Polarisations-, Lorentzfaktor, numerische Absorptionskorrektur
Meßbereich	$7,5^{\circ} < 2\theta < 55^{\circ}$
Abtastung, Abtastbreite,	$\omega\text{-Scan}, 2,4^{\circ} + \frac{\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}}{\lambda_{\text{MoK}\alpha 1}} \cdot \tan \theta$
max. Meßzeit pro Reflex	3,2 min
Anzahl gemessener Reflexe	2640
Anzahl symmetrieunabhängiger	664, davon 395 mit $F \geq 3\sigma(F)$
Reflexe	
Strukturlösung	direkte Methoden, Differenzfourier-Synthesen
Parameterverfeinerung	"full matrix" least squares „anisotrope Temperaturfaktoren“
Anzahl der freien Parameter	37
$F(000)$	244,0
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	3,84%
$R_w = \Sigma \sqrt{w}   F_o  -  F_c   / \Sigma \sqrt{w}  F_o $	2,60% $w = 1,0 / [\sigma^2(F_o)]$

Tabelle 2 Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und „anisotrope“ Temperaturfaktoren<sup>a)</sup> [ $\text{pm}^2$ ] mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Rb	2286(1)	2437(2)	850(1)	297(4)	327(3)	285(3)	−13(11)	116(3)	40(8)
O1	2838(10)	7858(12)	3907(9)	401(35)	609(56)	449(44)	133(38)	259(29)	100(34)
O2	3238(9)	7433(7)	5533(7)	442(33)	518(28)	241(30)	−50(64)	48(24)	83(52)
O3	1033(11)	9329(8)	2951(8)	400(35)	373(31)	371(38)	31(32)	159(28)	55(28)

a) Temperaturfaktorexponent in der Form  $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$ 

wurden Oszillationsaufnahmen um alle drei Achsen mit möglichst großem Schwenkbereich angefertigt. Während der Datensammlung wurden in Abständen von 120 Minuten drei Referenzreflexe vermessen, deren Intensitäten praktisch linear im Verlaufe der Meßzeit (4 Tage) um 15% abnahmen. Eine entsprechende Korrektur der Intensitäten wurde vor Beginn der Strukturrechnungen vorgenommen.

Tabelle 3 Pulverauswertung  $\text{RbO}_3$ ,  $T = -25^\circ\text{C}$ , Referenzsubstanz Tiefquarz, Intensitäten visuell geschätzt

h k l	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$d_{\text{beob.}}$
1 0 -2	315,6	25	4,307	4,304
1 1 0	526,4	50	4,032	4,026
0 0 2	180,2	20	3,697	3,696
1 1 -2	33,9	5	3,500	3,498
0 1 2	876,8	80	3,148	3,148
2 0 -2	124,5	10	3,127	3,124
1 1 1	29,9	5	3,066	3,065
0 2 0	609,3	60	3,004	3,004
2 1 -2	1000,0	100	2,774	2,772
2 0 0	431,2	45	2,719	2,718
1 0 2	173,8	20	2,499	2,498
2 1 0	79,0	10	2,477	2,479
1 2 -2	376,8	40	2,464	2,463
0 2 2	218,1	20	2,331	2,331
1 1 2	95,7	10	2,308	2,307
2 0 -4	127,4	12	2,153	2,153
3 0 -2	79,2	8	2,140	2,139
1 0 -4	149,7	15	2,130	2,130
2 1 -4	81,4	8	2,027	2,028
2 2 0	364,8	40	2,016	2,016
1 1 -4	71,2	8	2,008	2,007
1 2 2	120,8	10	1,921	1,921
1 3 0	119,6	10	1,879	1,879
0 0 4	30,1	5	1,848	1,848
3 1 -4	100,7	10	1,8069	1,8069
2 0 2	43,4	5	1,7828	1,7829
0 1 4	71,0	8	1,7666	1,7663
0 3 2	99,2	10	1,7609	1,7611
2 2 -4	58,3	6	1,7502	1,7514
3 2 -2	77,1	8	1,7431	1,7442
1 2 -4	84,7	8	1,7377	1,7377
3 1 0	97,5	8	1,7353	1,7354
2 1 2	52,3	7	1,7091	1,7090
2 3 -2	138,5	12	1,6864	1,6862
2 3 0	39,2	4	1,6125	1,6128
3 2 -4	48,8	5	1,6025	1,6022
0 2 4	47,5	5	1,5742	1,5747
4 0 -4	39,6	5	1,5633	1,5630
4 1 -2	137,2	12	1,5255	1,5255
0 4 0	66,5	5	1,5021	1,5018

Weitere Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturanalyse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die ermittelten Lageparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 aufgeführt.

### b) Pulveruntersuchungen

Zur Bestimmung der genauen Gitterkonstanten wurde bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Guinieraufnahme angefertigt und ausgewertet (vgl. Tab. 3). Eine Ausgleichsrechnung über 40 Reflexe ergab die Gitterkonstanten  $a = 642,89(7)$ ,  $b = 600,82(7)$ ,  $c = 874,1(1)\text{ pm}$ ,  $\beta = 122,245(9)^{\circ}$ .

### Beschreibung der Kristallstruktur, Diskussion

Nach der Röntgenstrukturanalyse enthält  $\text{RbO}_3$  gewinkelte Radikalanionen  $\text{O}_3^-$  (vgl. Abb. 2). Die Abstände vom mittleren Sauerstoffatom (O1) zu den beiden kristallographisch unabhängigen terminalen (O2 und O3) unterscheiden sich mit

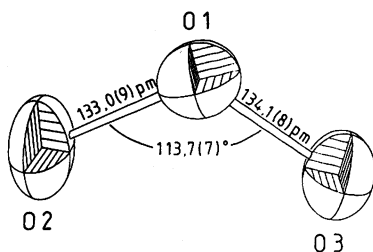


Abb. 2 Struktur der Ozonid-Gruppe in  $\text{RbO}_3$ ; die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit

$133,0(9)$  und  $134,1(8)\text{ pm}$  (Mittelwert  $= 133,6(9)\text{ pm}$ ) geringfügig, die Punktsymmetrie  $C_{2v}$  ist innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt. Der O—O—O-Valenzwinkel beträgt  $113,7(7)^{\circ}$ . Damit sind die bislang bestehenden Unsicherheiten hinsichtlich der Geometrie des Ozonidanions, wie sie die Literaturzusammenstellung in Tab. 4 verdeutlicht, ausgeräumt.

Die Vergrößerung des O—O-Abstandes gegenüber Ozon ( $128\text{ pm}$ ) [28] entspricht in ihrer Tendenz der Erwartung, da das zusätzliche Elektron in  $\text{O}_3^-$  ein antibindendes Molekülorbital besetzt. Durch die Abstandsvergrößerung wird naturgemäß auch der nichtbindende O—O-Kontakt auf  $224\text{ pm}$  aufgeweitet, der mit  $218\text{ pm}$  in Ozon eine ganz erhebliche Spannung signalisiert.

Der Valenzwinkel ist gegenüber Ozon ( $116,8^{\circ}$ ) verkleinert [28]. Zur Klärung der Frage, ob diese Abnahme mit der Entspannung der nichtbindenden O—O-Kontakte zusammenhängt oder auf die Veränderungen in der Elektronenstruktur des Molekülanions zurückzuführen ist, kann ein Vergleich dreiatomiger Einheiten  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{O}_3$  und  $\text{O}_3^-$  mit 16, 17, 18, 18 und 19 Valenzelektronen beitragen. Aus der Änderung der Molekülorbitalenergien mit dem Bindungswinkel von  $180^{\circ}$  auf  $90^{\circ}$  nach WALSH [29] und der Besetzung der MO's ergibt sich quali-

Tabelle 4 Angaben über Abmessungen der  $O_3^-$ -Gruppe in der Literatur

$d_{O-O}$ [pm]	Winkel [°]	Untersuchungsmethode	Literatur
119	100	Pulveruntersuchung an $KO_3$	[20]
135	108	Abschätzung VB-Methode	[27]
142(9)	101(5)	Weißenberguntersuchungen an $RbO_3$ -Zwillingen	[23]
134(5)	110(5)	Abschätzung über Extrapolation	[17]
135,7(5)	113,4(8)	Einkristall-Daten von $KO_3$	[1]
133,6(9)	113,7(7)	Einkristall-Daten von $RbO_3$	diese Arbeit

tativ, daß beim Übergang von  $NO_2^+$  zu  $NO_2$  (es wird das antibindende Orbital  $\bar{\pi}_u - a'_1 S_A$ , dessen Energie sich mit abnehmendem Winkel stark absenkt, mit einem Elektron besetzt) der Winkel sich verringern muß. Ein zusätzliches Elektron in diesem Orbital ( $NO_2^-$ ) führt zu einer weiteren Verkleinerung des Bindungswinkels von  $134^\circ$  [30] auf  $115^\circ$  [31], ein Betrag, der demjenigen im isoelektronischen Ozon ( $116,8^\circ$ ) [28] sehr nahe kommt. In  $O_3^-$  befindet sich schließlich ein zusätzliches Elektron in dem antibindenden MO  $\pi_u - b'_1$ , dessen Energie mit dem Winkel im Vergleich zu  $\bar{\pi}_u - a'_1 S_A$  weniger stark abfällt, was mit der relativ geringen Abnahme des Bindungswinkels auf  $113,7^\circ$  vereinbar wäre. Diese Veränderungen in der Geometrie der angeführten dreiatomigen Einheiten mit der Anzahl der Valenzelektronen gestatten den indirekten Schluß, daß die intramolekulare Abstoßung zwischen den jeweils endständigen Sauerstoffteilchen keinen wesentlichen Einfluß auf die Größe des Bindungswinkels hat. Andernfalls wäre bei der deutlichen Entspannung beim Übergang von  $O_3$  auf  $O_3^-$  eine stärkere Verkleinerung des Winkels zu erwarten.

In der Chemie der Hauptgruppenelemente sind stabile Bindungssysteme mit ungerader Elektronenzahl an sich selten. Gegenwärtig nicht schlüssig erklärbar ist die Häufung solcher Fälle in Form dreiatomiger 19-Elektronensysteme, zu denen neben  $ClO_2$ ,  $S_3^-$  sowie den Monomeren von  $N_2F_4$  und  $S_2O_4^{2-}$  auch das  $O_3^-$ -Ion gehört. Auffällig ist der große Unterschied in der Dimerisierungsneigung der einzelnen Spezies:  $ClO_2$  liegt monomer,  $SO_2^-$  dimer als Dithionit-Anion (mit einer S—S-Bindungsordnung  $<1$ ) vor,  $N_2F_4$  enthält bei Zimmertemperatur merkliche Anteile  $NF_2$ , während das Ozonidanion bisher nur als Monomeres bekannt ist. Jedes für die Erklärung des Dimerisierungsverhaltens von Radikalen geeignete Kriterium (Abstoßung nichtbindender Elektronenpaare, Unterschiede in der Elektronegativität [32], Ladung des Monomeren, sterische Hinderung) führt bei Anwendung auf die hier diskutierten Moleküle bzw. Molekülanionen zu Widersprüchen.

Wie aus Abb. 3 ersichtlich, leitet sich die Packung der Anionen und Rubidiumkationen von der CsCl-Struktur ab. Von der monoklinen Gitterbasis erhält man über die Transformationsmatrix  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 1/4 \\ 1/2 & -1/2 & 1/4 \end{pmatrix}$  einen CsCl-analogen Ausschnitt mit  $a = 438,2$ ,  $b = c = 408,8$  pm,  $\alpha = 94,88^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 96,53^\circ$ . Im Gegensatz zu den ähnlich aufgebauten Nitriten der schweren

Alkalimetalle [33], sind die Anionen in  $\text{RbO}_3$  bei Zimmertemperatur streng geordnet. Die  $\text{O}_3^-$  füllen die Polyeder (verzerrte Würfel) aus den acht nächsten Rubidiumatomen in der Weise, daß die terminalen O2 und O3 jeweils auf eine Flächenmitte des „Würfels“ gerichtet sind. Die Abstände zur Flächenmitte bzw. von der besten Ebene durch die vier Rb betragen 97,2 bzw. 94,0 für O2 und 69,4 bzw. 69,2 pm für O3. Dabei ist der Schwerpunkt der Anionen deutlich (um 57,4 pm) aus dem Zentrum der Polyeder aus den acht nächsten Rubidiumatomen (arithmetisches Mittel der Ortskoordinaten) ausgelenkt. Die terminalen O weisen zu den vier nächsten Rubidiumatomen Abstände auf, die im Mittel (O2: 306 pm, O3: 302 pm) geringfügig die Summe der Ionenradien (290 pm) übersteigen. Überraschenderweise tritt in der Koordinationssphäre von Rubidium (bis 309 pm acht Nachbarn, bis 319 pm neun Nachbarn) nur einmal der Brückensauerstoff O1 ( $d_{\text{Rb1-O1}} = 305 \text{ pm}$ ) auf (vgl. Tab. 5). Neben den intramolekularen Bindungen

Tabelle 5 Interatomare Abstände [pm] und Winkel [Grad] in Rubidiumozonid, Standardabweichungen in Klammern

intramolekulare O—O-Abstände			
O1—O2	133,0(9)	O2—O1—O3	113,7(7)
O1—O3	134,1(8)		
O2—O3	223,7(8)		
intermolekulare O—O-Abstände			
O1—O3	300,9(6)	O1—O2	310,7(7)
Rb—O-Abstände			
Rb—O2	293,2(5)	Rb—O1	304,8(6)
Rb—O3	295,0(6)	Rb—O3	306,5(6)
Rb—O3	302,3(6)	Rb—O2	309,0(6)
Rb—O3	303,0(6)	Rb—O2	319,1(8)
Rb—O2	303,9(8)	Rb—O1	342,1(7)

und dem erwähnten Abstand zu Rb gibt es zu diesem Sauerstoffatom bis 340 pm nur zwei weitere Abstände, nämlich zu den terminalen O benachbarter Ozonidgruppen, denen allerdings mit 301 und 311 pm kaum noch ein Bindungscharakter zugeordnet werden kann. Abb. 4 gibt einen CsCl-analogen Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit den sechs unmittelbar benachbarten Ozonidgruppen wieder. Die oben diskutierten intermolekularen Sauerstoffabstände O1—O2 bzw. O1—O3 sind ebenfalls eingezeichnet, die Situation scheint mit der Annahme von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Anionen vereinbar. Die beschriebene Anordnung der Ozonidionen in der Kristallstruktur von Rubidiumozonid relativ zueinander und zu den Kationen rechtfertigt es somit, die negative Überschußladung als überwiegend auf den terminalen Sauerstoffatomen lokalisiert anzu-

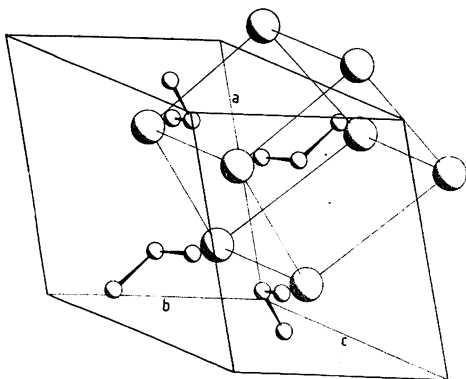


Abb. 3

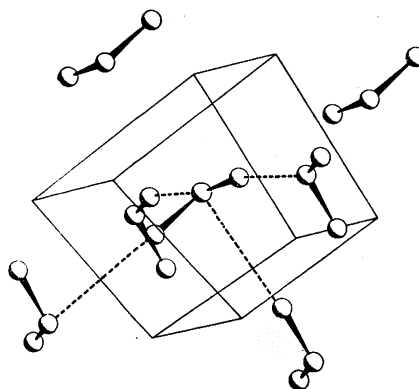


Abb. 4

Abb. 3 Elementarzelle von  $\text{RbO}_3$  mit eingezeichnetem CsCl-analogen Ausschnitt

Abb. 4 CsCl-analoger Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{RbO}_3$ . Zusätzlich eingezeichnet sind die 6 benachbarten  $\text{O}_3^-$ -Gruppen. Die intermolekularen Abstände  $\text{O1}-\text{O2}$  bzw.  $\text{O1}-\text{O3}$  sind eingezeichnet.

nehmen, wobei zunächst offenbleibt, ob eine solche Ladungsverteilung bereits in einem hypothetischen freien  $\text{O}_3^-$  vorliegt oder ob sie durch die Polarisationswirkung der Kationen im Kristallfeld zustande kommt.

Aufschluß über die Wechselwirkungen zwischen den Radikalanionen bei tiefen Temperaturen erwarten wir von Messungen der magnetischen Suszeptibilität, die gegenwärtig durchgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

## Literatur

- [1] Vgl.: SCHNICK, W.; JANSEN, M.: *Angew. Chem.* **97** (1985) 48.
- [2] ZINTL, E.; HARDER, A.; DAUTH, B.: *Z. Elektrochem.* **40** (1934) 588.
- [3] HELMS, A.; KLEMM, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 33.
- [4] FÖPPL, H.: *Z. anorg. allg. Chem.* **291** (1957) 12.
- [5] CARTER, G. F.; TEMPLETON, D. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 5247.
- [6] CARTER, G. F.; MARGRAVE, J. L.; TEMPLETON, D. H.: *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 851.
- [7] ZHDANOVA, G. S.; ZVONKOVA, Z. V.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **82** (1952) 743.
- [8] ABRAHAMS, S. C.; KALNAJS, J.: *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 503.
- [9] HELMS, A.; KLEMM, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **241** (1939) 97.
- [10] KÄNZIG, W.; LABHART, M.: *J. Phys. (Paris) Colloq.* (1976) 39.
- [11] SIMON, A.: *Structure and Bonding with Alkali Metal Suboxides*, Vol. 36, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 1979.
- [12] BAeyer, A.; VILLIGER, V.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35** (1902) 3038.
- [13] MANCHOT, W.; KAMPFCHULTE, W.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 4984.
- [14] STRECKER, W.; THIENEMANN, H.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53** (1920) 2096.
- [15] WHALEY, T. P.; KLEINBERG, J.: *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 79.

- [16] ZHDANOVA, G. S.; ZVONKOVA, Z. V.: Zh. Fiz. Khim. **25** (1951) 100.
- [17] SMITH, P.: J. Phys. Chem. **60** (1956) 1471.
- [18] McLACHLAN, A. D.; SYMONS, M. C. R.; TOWNSEND, M. G.: J. Chem. Soc. **1959**, 952.
- [19] VOL'NOV, I. I.; SOKEVNIN, E. I.; MATVEEV, V. V.: Izv. Akad. Nauk SSSR **6** (1962) 1127.
- [20] AZÁROFF, L. V.; CORVIN, I.: Proc. Nat. Acad. Sci. USA **49** (1963) 1.
- [21] VOL'NOV, I. I.; MATVEEV, V. V.: Izv. Akad. Nauk SSSR **6** (1963) 1136.
- [22] VOL'NOV, I. I.; DOBROLYUBOVA, M. S.; TSENTSIPER, A. B.: Izv. Akad. Nauk SSSR **9** (1966) 1665.
- [23] SARIN, V. A.; DUDAREV, V. YA.; DOBROLYUBOVA, M. S.: Kristallografiya **19** (1974) 74.
- [24] WURTZ, C. A.: Dictionnaire de Chimie pure et appliquee, Vol. II, (1868) 721.
- [25] KAZARNOVSKII, I. A.; NIKOL'SKII, G. P.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **64** (1949) 69.
- [26] KRAUS, D. L.; PETROCELLI, A. W.: Dissertation Abstr. **21** (1960) 1081.
- [27] PAULING, L.: Die Natur der chemischen Bindung, Weinheim: Verlag Chemie 1968, S. 336.
- [28] HUGHES, R. H.: J. Chem. Phys. **24** (1956) 131.
- [29] WALSH, A. D.: J. Chem. Soc. **1953**, 2266.
- [30] BIRD, G. R.: J. Chem. Phys. **25** (1956) 1040.
- [31] KAY, M. I.; FRAZER, B. C.: Acta Crystallogr. **14** (1961) 56.
- [32] GREEN, M.: J. Chem. Soc. **1962**, 2819.
- [33] RICHTER, P. W.; PISTORIUS, C. W. F. T.: J. Solid State Chem. **5** (1972) 276.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1985.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. MARTIN JANSEN und Dipl.-Chem. WOLFGANG SCHNICK,  
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1