

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 <i>isocloso</i> -Type Compound [1,1-(PMc_3)(PPh_3)- <i>closo</i> -1-RuB ₁₀ H ₈ -2,3-(OEt) ₂]. 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_6 -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: Li_6MCl_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 KO_3 , RbO_3 und 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 Ag^{2+} und 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 SrPr_2O_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: RbLiO : Eine Variante der KNaS -Struktur. 23. März 1987	226
T. SCHLEID and G. MEYER, Gießen: Divalent Samarium. Synthesis and Crystal Structures of Sm_4OCl_6 and KSm_2Cl_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 ThCr_2Si_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 Rb_4P_6 und Cs_4P_6 . 7. April 1987	261
K. ZIMMERMANN und G. THIELE, Freiburg: Über Cs_2TlBr_5 — ein Pentabromothallat(III) mit tetraedrischen TlBr_4^- - und oktaedrischen 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), $P_{11}(i\text{-Pr})_3$ — 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 ₃)(PPh ₃)- <i>closo</i> -1-RuB ₁₀ H ₈ -2,3-(OEt) ₂]. 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 ₄ ZrO ₄ . Received February 19th, 1987	50
D. FENSKE, K. STEINER, and K. DEHNICKE, Frankfurt/Main and Marburg: Azidocuprates (II). Crystal Structure of (PPh ₃) ₂ [Cu ₂ (N ₃) ₆]. 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 ₂ Nb ₂₀ O ₅₄ , M ₃ Nb ₄₄ O ₁₁₆ , and MNb ₂₄ O ₆₂ (M = Zr, Hf). Received February 26th, 1987	64
G. FRENZEN, S. KUMMER, W. MASSA, and D. BABEL, Marburg: Tetragonal Fluoroperovskites AM _{0.75} □ _{0.25} F ₃ Deficient in Cations: K ₄ Mn ^{II} Mn ^{III} ₂ F ₁₂ and Ba ₂ Cs ₂ Cu ₃ F ₁₂ . Received February 20th, 1987	75
G. FRITZ and T. VAHNS, 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 ₃ and Pr ³⁺ -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 ₃ Al ₂ Nb ₃₄ O ₆₄ and Na(Si, Nb)Nb ₁₀ O ₁₉ . Cluster Compounds with Isolated Nb ₆ -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. BRENDEL, and H. SCHÄFER, Münster: On the Reaction of W ₃ O with Iodine: Preparation, Crystal Structure, and Properties of WOI ₃ . 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 ₃ SiOSiCl ₃ ·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, Li_6MCl_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 KO_3 , RbO_3 , and 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 Ag^{2+} and 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 SrPr_2O_4 . Received February 2nd, 1987	212
A. RABENAU and R. KNIEP, Stuttgart and Düsseldorf: Phase Equilibria in the $\text{TlII}-\text{PbI}_2$ System. Received February 27th, 1987	219
H. SABROWSKY and P. VOGT, Bochum: RbLiO : A Structure Related to KNaS . Received February 23rd, 1987	226
T. SCHLEID and G. MEYER, Giessen: Divalent Samarium. Synthesis and Crystal Structures of Sm_4OCl_6 and KSm_2Cl_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 ThCr_2Si_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 Rb_4P_6 and Cs_4P_6 . Received April 7th, 1987	261
K. ZIMMERMANN and G. THIELE, Freiburg: On Cs_2TlBr_5 — a Pentabromothallat(III) with Tetrahedral TlBr_4^- and Octahedral 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 KO_3 , RbO_3 und 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 KO_3 , RbO_3 und 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 KO_3 und CsO_3 ; $1,80 \mu_B$ für RbO_3) entsprechen dem Spinnmoment für isolierte O_3^- -Anionen mit jeweils einem ungepaarten Elektron. Die Θ -Werte betragen -34 K (KO_3), -23 K (RbO_3) und -10 K (CsO_3). Bei tiefen Temperaturen zeigen die für KO_3 und 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 KO_3 , RbO_3 , and CsO_3

Abstract. The magnetic susceptibilities of KO_3 , RbO_3 and CsO_3 have been determined between 3.6 and 250 K. Above 50 K Curie-Weiss behaviour is observed. Magnetic moments of $1.74 \mu_B$ (KO_3 , CsO_3) and $1.80 \mu_B$ (RbO_3) calculated from the Curie-Weiss straight lines correspond with spin-only moments expected for isolated O_3^- species with one unpaired electron. The Weiss constants Θ are -34 K (KO_3), -23 K (RbO_3) and -10 K (CsO_3). The low temperature behaviour of KO_3 and 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 AO_2 mit dem paramagnetischen Hyperoxid-Ion O_2^- genannt. Durch eine Reihe von Untersuchungsmethoden, u. a. Suszeptibilitätsmessungen, ließen sich bei tiefen Temperaturen antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den O_2^- -Gruppen nachweisen [1].

Entsprechende magnetochemische Untersuchungen an Ozoniden liegen bisher nicht vor. Ein Hinweis findet sich für eine (nicht phasenreine) RbO_3 -Probe, bei der Paramagnetismus entsprechend dem Radikalanion-Charakter des 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 KO_3 (Raumgruppe $I4/mcm$) und RbO_3 ($P2_1/c$). Auch CsO_3 besitzt, wie inzwischen nachgewiesen werden konnte, unterhalb von 281 K die 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 O_3^- -Anionen und in beiden Strukturen eine Packung aus Alkalimetallkationen und 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 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 (KO_2 , RbO_2 bzw. 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 $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ 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 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 $11 \cdot 10^5$ 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.

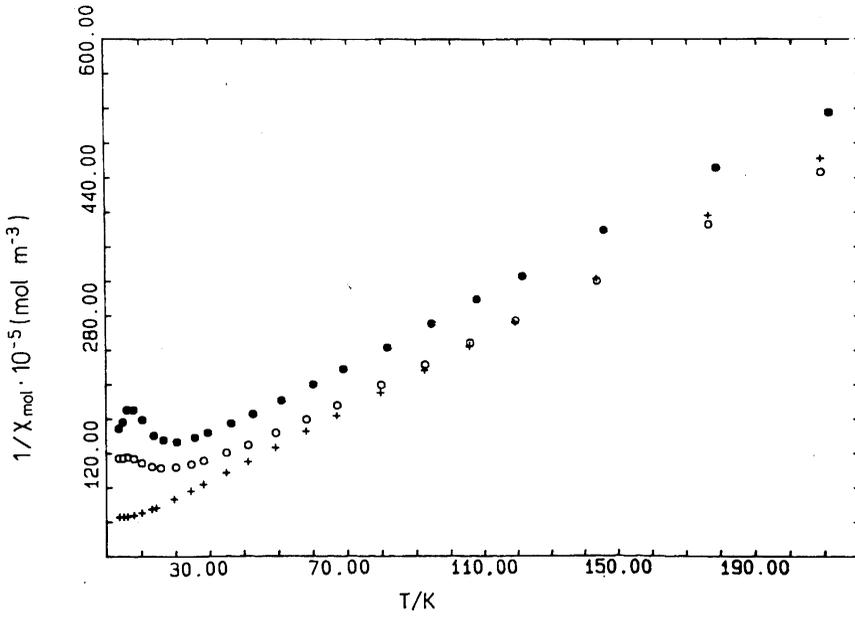


Abb. 1 $1/\chi_{\text{mol}}$ -T-Diagramme (SI-Einh.) von KO_3 (●), RbO_3 (○) und CsO_3 (+)

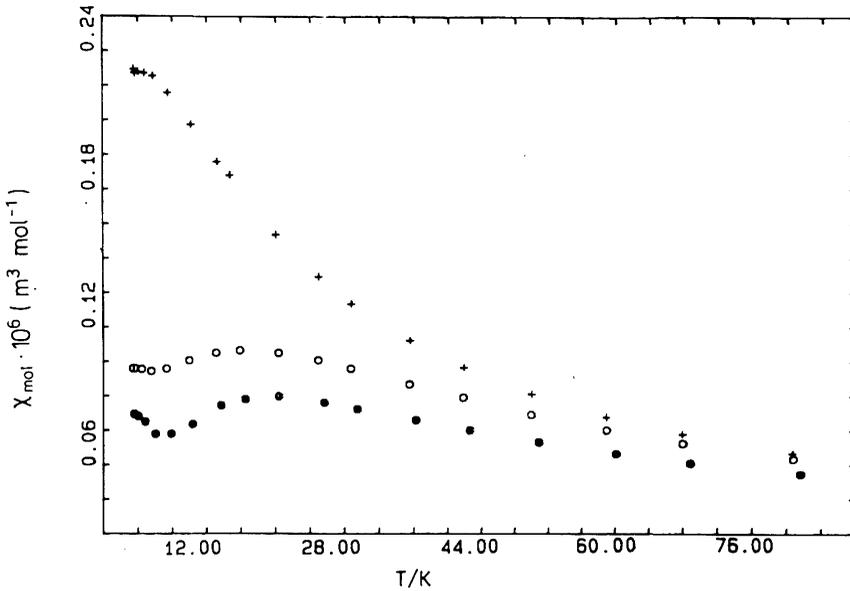


Abb. 2 χ_{mol} -T-Diagramme (SI-Einh.) von KO_3 (●), RbO_3 (○) und CsO_3 (+)

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 Θ -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 KClO_3 - und NaBrO_3 -Proben, die zur Erzeugung von 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 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 O_3^- -Geometrien in den Verbindungen und damit verbunden unterschiedlich starke Bahnmomentbeiträge [10]. Wegen der nahezu gleichen Strukturparameter für das Molekülanion in KO_3 und RbO_3 scheidet diese Möglichkeit aber aus. Denkbar wäre auch eine Erhöhung des Momentes auf Grund der Bildung geringer O_2^- - und O_2 -Anteile entsprechend der Reaktion $\text{RbO}_3 \rightarrow \text{RbO}_2 + 1/2 \text{O}_2$. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß KO_3 thermisch instabiler als 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 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

	KO_3	RbO_3	CsO_3
μ/μ_B ^{a)}	1,74(2)	1,80(2)	1,74(2)
Θ/K	-34(1)	-23(1)	-10(1)
$T(\chi_{\text{max}})/\text{K}$	≈ 20	≈ 17	
$T(\chi_{\text{min}})/\text{K}$	≈ 6	≈ 6	

^{a)} μ_B = BOHRSCHEs Magneton

¹⁾ Legt man, um diese Menge abzuschätzen, für RbO_3 ebenfalls $\mu = 1,74 \mu_B$ und für RbO_2 [1] und O_2 [7] die bekannten magnetischen Momente von $2,11$ bzw. $2,00 \mu_B$ zugrunde, ergibt sich entsprechend der Genauigkeit in der μ -Bestimmung ein 98–96%iger RbO_3 -Anteil.

Die erhaltenen θ -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 θ folgt, daß diese Wechselwirkungen überwiegend antiferromagnetischer Natur sein müssen. Die beobachtete Abfolge der θ -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 O_3^- -Gruppen bezieht. Im KO_3 betragen die kürzesten Abstände zwischen den Schwerpunkten je nach Raumrichtung etwa 400 bzw. 440 pm; im Falle des 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 θ -Werte, der eine Abnahme der antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Ozonid-Anionen anzeigt, entspricht somit der Erwartung.

Tiefemperatur-Bereich

Das magnetische Verhalten von KO_3 und 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 O_3^- -Gruppen relativ zueinander und zu den Kationen in den Kristallstrukturen gestützt.) Im Fall des 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-

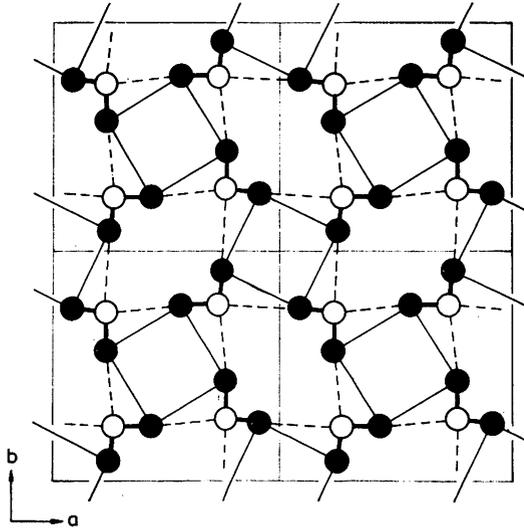


Abb. 3 KO_3 : [001]-Projektion einer Anionen-Schicht (mit eingezeichneten intermolekularen $\text{O}(2)-\text{O}(2)$ - [—] und $\text{O}(1)-\text{O}(2)$ -Verknüpfungen [-----])

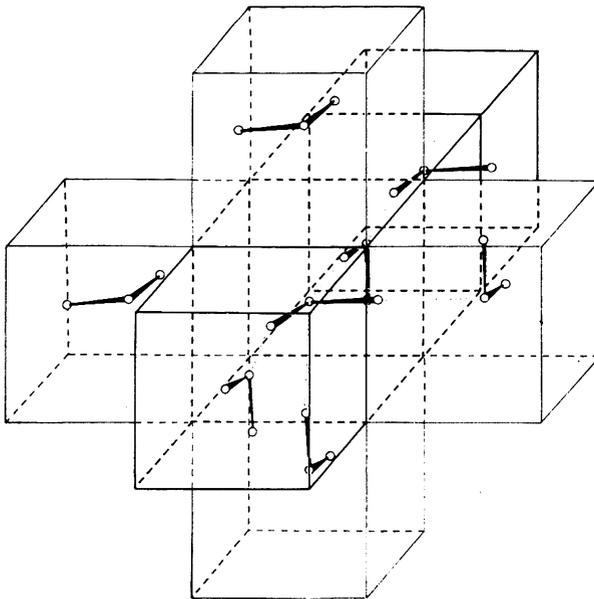


Abb. 4 Schematische Darstellung der Verknüpfung der O_3^- -Gruppen in RbO_3

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 RbO_3 wird ein qualitativ ähnliches magnetisches Verhalten wie im Fall des 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 O_3^- -Baugruppen nicht wie bei 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 RbO_3 wichtige strukturelle Vorbedingungen für ein Einsetzen von zunächst niederdimensionaler magnetischer Ordnung mit fallender Temperatur gegeben.

Bei 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