

biler als der Singulettzustand; b) 1 ist stabiler als zwei monomere CS-Moleküle.

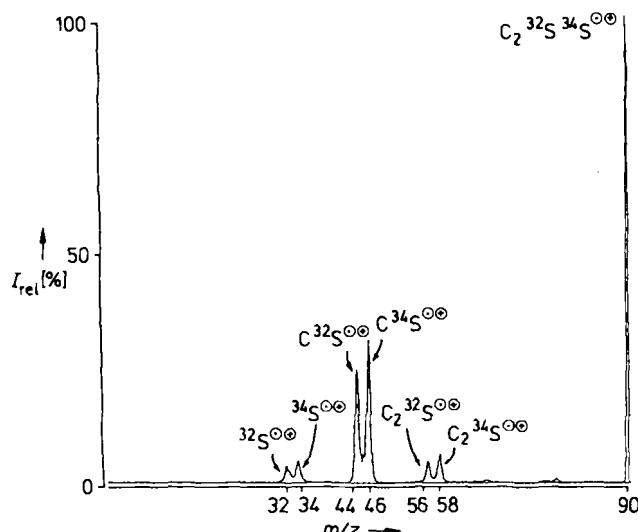


Abb. 3. CA-Massenspektrum von $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$, erzeugt durch die Sequenz
 $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus} \xrightarrow[90\% T]{\text{xe}} \text{C}_2\text{S}_2 \xrightarrow[80\% T]{\text{O}_2} \text{C}_2\text{S}_2^{\oplus} \xrightarrow[80\% T]{\text{He}} \text{Produkte}$

In Anbetracht der hohen Ausbeute an C_2S_2 im Neutralisationsschritt 4 → 1 haben wir ein weiteres Experiment durchgeführt. Das in der Sequenz $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus} \rightarrow \text{C}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$ erzeugte Ion mit m/z 88 ($\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$) wurde mit Hilfe des elektrischen Sektors E (Schema 1) einer kinetischen Energienanalyse unterzogen, und der von Interferenzen freie $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$ -Strahl (8 keV kinetische Energie) wurde im dritten feldfreien Bereich erneut in einem Stoßexperiment mit Helium (80% T) angeregt. Ein so erhaltenes CA-Massenspektrum (Abb. 3) enthält grundsätzlich keine Beiträge von reionisierten Neutralteilchen (N), die z. B. bei der Reaktion $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus} \rightarrow$ Fragment-Ion + N prinzipiell auftreten und zu einer Unsicherheit bei der Interpretation von NR-Massenspektren führen können. Das in Abbildung 3 wiedergegebene Spektrum ist frei von diesen möglichen Interferenzen, und es ist eindeutig, da es die für 4 charakteristischen Bruchstücke mit den richtigen relativen Intensitäten enthält (vgl. Abb. 1a).

Zusammenfassend darf festgestellt werden, daß Schaefers Prognose^[11] "... we are convinced that C_2S_2 is a "makable" molecule ..." durch die hier beschriebenen NRMS-Untersuchungen verifiziert worden ist. Daß vermutlich auch andere exotische Moleküle, z. B. das bisher unbekannte Dimer von Kohlenmonoxid^[11] oder die mit C_2S_2 und C_2O_2 verwandten, für die Astrochemie interessanten und bisher erst teilweise untersuchten Moleküle des Typs $\text{X}(\text{C}_n\text{Y})_2$ (X, Y: freies Elektronenpaar, H₂, O, S; n = 2, 3, 4 etc.)^[10], aber auch viele andere, in der Schule von Hans Bock „produzierte“ Transienten^[11], möglicherweise durch NRMS faßbar sind, ist offenkundig.

Eingegangen am 11. April 1988 [Z 2698]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] G. P. Raine, H. F. Schaefer III, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 194.
- [2] a) K. Ernst, J. J. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* **68** (1979) 40; b) N. Beverini, K. Ernst, M. Inguscio, F. Strumia, *Appl. Phys. B* **26** (1981) 57; c) K. Ernst, *NATO ASI Ser. B* **95** (1983) 331; d) Übersicht zur Chemie von CS: E. K. Mulfzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* **88** (1988) 391; e) siehe auch R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361** (1968) 180.
- [3] Übersichten: a) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* **87** (1987) 485; b) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 805.

- [4] Alle Experimente wurden in einem kommerziell erhältlichen VG-Instruments-Triple-Sektor-Massenspektrometer ZAB-HF-3F durchgeführt (Schema 1). Für eine detaillierte Beschreibung siehe a) T. Weiske, *Dissertation* (83), Technische Universität Berlin 1985; b) J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **21** (1986) 665.
- [5] R. R. Schumaker, E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5521.
- [6] H. Ehrhardt, S. Hüning, H. Pütter, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2506.
- [7] F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York 1983.
- [8] a) R. G. Cooks (Hrsg.): *Collision Spectroscopy*, Plenum, New York 1978; b) K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* **2** (1983) 77.
- [9] Zur Methode siehe a) [7]; b) T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **41** (1981) 135; c) M. Rabrenovic, C. J. Proctor, T. Ast, C. O. Herbert, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3305; d) W. Koch, F. Maquier, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* **39** (1985) 376.
- [10] a) B. P. Winnewisser, *Mol. Spectrosc. Mod. Res.* **1985**, 321; b) R. D. Brown, K. G. Dyall, P. S. Elmes, P. D. Godfrey, D. McNaughton, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 789; c) H. Bock, R. Dammel, D. Jaculi, *ibid.* **108** (1986) 7844; d) A. B. Rakshit, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **55** (1983) 69; e) N. W. Brotén, J. M. MacLeod, L. W. Avery, W. M. Irvine, B. Hoglund, P. Friberg, A. Hjalmarson, *Astrophys. J.* **276** (1984) L25; f) D. K. Bohme, *Nature (London)* **319** (1986) 128; g) W. W. Duley, D. A. Williams: *Interstellar Chemistry*, Academic Press, London 1984.
- [11] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 504, zit. Lit.

Die Strukturen der wasserfreien Perchlorsäure und ihres Anhydrids, HClO_4 bzw. Cl_2O_7 , im Kristall

Von Arndt Simon* und Horst Borrmann
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Perchlorsäure, genauer die wäßrige Lösung von HClO_4 , ist seit dem frühen 19. Jahrhundert bekannt^[11]. Es existiert eine Vielzahl kristalliner Hydrate, die nahezu alle strukturell aufgeklärt werden konnten^[2-9]. Die Strukturanalyse der bei -112°C schmelzenden^[10] wasserfreien HClO_4 selbst stand allerdings noch aus. Insbesondere aus Dichtemessungen wurde geschlossen, daß das Dissoziationsgleichgewicht $3\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{O}^+$ + ClO_4^- , das als Ursache der Eigenleitfähigkeit wasserfreier HClO_4 angesehen wird^[11, 12], bei tiefen Temperaturen durch das Auskristallisieren des Monohydrats $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ ganz zur rechten Seite verschoben wird. Nach *Mascherpa*^[13] dagegen existiert feste HClO_4 , die sich allerdings bei -103.5°C allotrop umwandelt und peritaktisch bei -101.4°C in festes Hydrat $\beta\text{-HClO}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ und Cl_2O_7 -reiche Schmelze zerfällt.

Eigene Differential-Thermoanalysen (DTA) an wasserfreier HClO_4 ^[14] zeigten beim Erwärmen Effekte um -145°C (exotherm) und -120°C (endotherrn). Beide Effekte wurden von Strukturänderungen begleitet, die mit der modifizierten Guinier-Technik^[15] deutlich erkennbar sind. Die Tieftemperaturformen bildeten sich beim Abkühlen der bei ca. -112°C schmelzenden, offenbar stabilen Form nicht zurück und wurden auch bei sorgfältig gereinigten Proben nicht beobachtet. Der Schmelzpunkt lag stets nahe -112°C .

Die *in-situ*-Einkristallzüchtung von HClO_4 auf einem Diffraktometer ergab nach vielen Versuchen schließlich durch sehr langsames Kristallwachstum wenige Zehntelgrade unter dem Schmelzpunkt von HClO_4 brauchbare Einkristalle, die bei -160°C vermessen wurden. Die Struktur konnte in der azentrischen Raumgruppe *Pca2* gelöst und einschließlich der Wasserstoffpositionen problemlos verfeinert werden^[16]. Die vier kristallographisch unterschiedlichen HClO_4 -Moleküle weisen alle die gleiche typische Verzerrung der tetraedrischen ClO_4^- -Einheit auf.

[*] Prof. Dr. A. Simon, H. Borrmann
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Drei Cl-O-Abstände sind etwa gleich (ca. 142 pm), der vierte – zum O-Atom der OH-Gruppe – beträgt ca. 161 pm. Diese Abstände ergeben sich nach einer Librationsanalyse im Modell des starren Körpers^[17]. Gegenüber den Ergebnissen der Elektronenbeugung an gasförmiger HClO_4 ^[18] findet man etwa 3 pm kürzere Cl-O-Einfachbindungen.

Die kurzen intramolekularen O-H-Abstände von ca. 82 pm^[19] deuten bereits an, daß die Brückenbindungen zwischen benachbarten Molekülen schwach sind. Die kürzesten intermolekularen O···H-Abstände betragen 203 pm. Dennoch spielen diese Brücken eine bedeutende Rolle bei der Bildung der Struktur. Es liegen Stäbe H-Brücken-verknüpfter Moleküle vor (Abb. 1a), die zu einer dichtesten Stabpackung^[20] zusammengefügt sind (Abb. 1b). Über sehr schwache H-Brücken ($d(\text{O} \cdots \text{H}) \geq 261 \text{ pm}$) sind die Stäbe untereinander verknüpft.

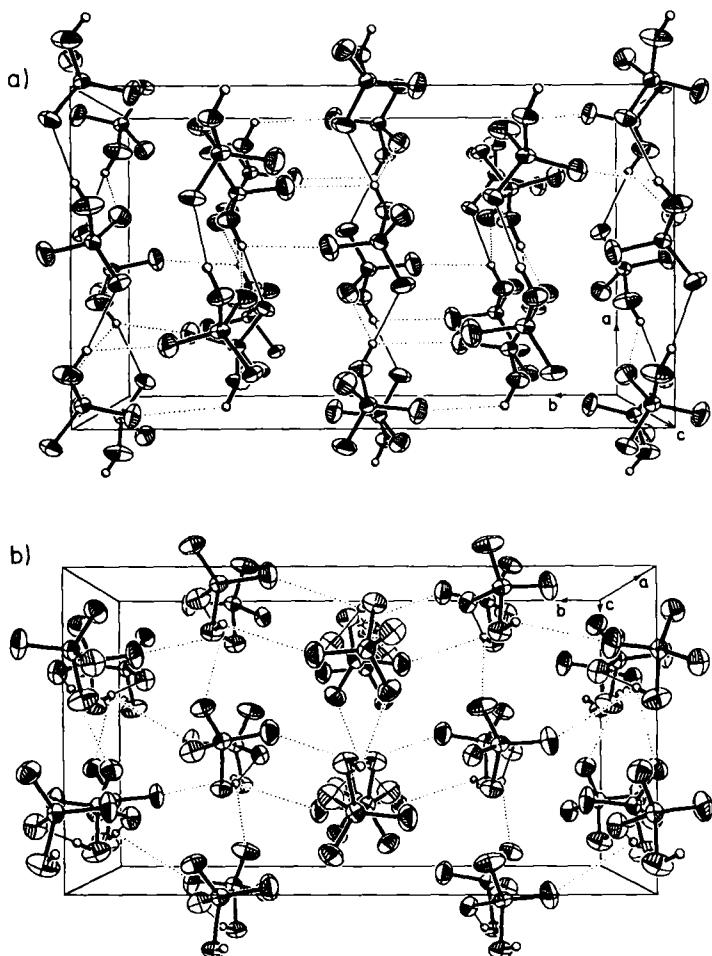


Abb. 1. Struktur und Anordnung von HClO_4 im Kristall als Zentralprojektionen auf a) (001) und b) (100). Die Ellipsoide der Cl- und O-Atome entsprechen 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die H-Atome haben eine willkürliche Größe. Die HClO_4 -Moleküle sind über schwache H-Brücken [durchgezogene Linien in a)] zu Stäben angeordnet, die eine (hexagonal) dichteste Stabpackung (b) mit noch schwächeren H-Brücken zwischen den Stäben (punktige Linien) bilden.

Die Strukturuntersuchung ergibt damit eindeutig, daß feste Perchlorsäure ausschließlich aus schwach wechselwirkenden HClO_4 -Molekülen aufgebaut ist. Diese sind nahezu gestaltgleich mit dem ClO_3F -Molekül ($d(\text{Cl}-\text{O}) = 140.4$, $d(\text{Cl}-\text{F}) = 161.9 \text{ pm}$ ^[21]).

Auch für das Anhydrid der Säure, Cl_2O_7 , enthält die Literatur widersprüchliche Angaben über den festen Zustand. So soll bei -100°C eine Phasentransformation auftreten^[22]. Eigene DTA-Untersuchungen an Cl_2O_7 ^[23] erga-

ben nur den Schmelzeffekt bei -92°C . Auch modifizierte Guinier-Aufnahmen enthielten keine Anzeichen für eine Umwandlung. Nach einiger Zeit waren lediglich die stärksten Linien von Cl_2O_6 ^[24] im Diagramm der allmählich gelb werdenden Substanz erkennbar.

Die Züchtung von Einkristallen bereitete bei Cl_2O_7 ähnliche Schwierigkeiten wie im Falle von HClO_4 . Sie gelang schließlich mit gelblichen, d.h. geringfügig verunreinigten Proben. Die Struktur der in $C2/c$ kristallisierenden Verbindung ist als Projektion längs [010] in Abbildung 2 wiedergegeben^[25]. Das aus zwei eckenverknüpften ClO_4 -Tetraedern bestehende Molekül hat kristallographisch C_2 -Symmetrie. Die auf Librationsbewegungen der Tetraeder korrigierten Cl-O-Bindungslängen betragen 172.3 pm zum verbrückenden O-Atom und (gemittelt) 141.6 pm ($3 \times$) zu den terminalen O-Atomen. Beim Vergleich mit HClO_4 fällt insbesondere die lange „Einfachbindung“ zum verbrückenden O-Atom auf, wie sie übrigens auch für das Cl_2O_7 -Molekül in der Gasphase gefunden wird^[26].

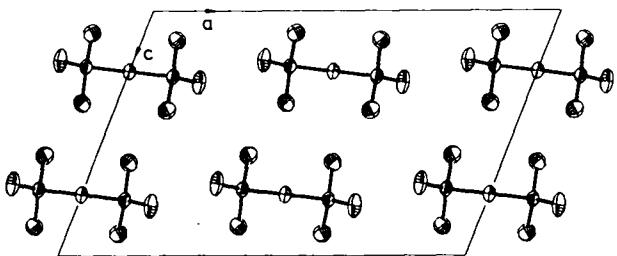


Abb. 2. Projektionen der Struktur von Cl_2O_7 im Kristall längs [010]. Die Ellipsoide entsprechen 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Gegenüber der kürzlich aufgeklärten Struktur von Mn_2O_7 ^[27,28] ergeben sich deutliche Unterschiede. In Mn_2O_7 differieren die Abstände zu den endständigen (159 pm) und zu den verbrückenden O-Atomen (177 pm) weniger stark, und die Moleküle haben nahezu C_{2v} -Symmetrie. Insbesondere in den Bindungswinkel ergeben sich signifikante Unterschiede: Im Mn_2O_7 -Molekül beträgt die größte Abweichung der Winkel an Mn vom idealen Tetraederwinkel 1.8°. Dagegen findet man im Cl_2O_7 -Molekül Winkel an Cl zwischen 98 und 116°. Das Cl-Atom ist in Richtung auf die von den endständigen O-Atomen gebildete Ebene verschoben. In diesem strukturellen Detail wie auch im großen Cl-O-Abstand zum Brückennatom kommt möglicherweise eine Polarität der Bindungen im Sinne der Formulierung $(\text{ClO}_3^{\delta+})_2\text{O}^{2\delta-}$ zum Ausdruck. Der Gedanke an das mit $\text{ClO}_3^{\delta+}$ isoelektronische in der Gasphase planare $\text{SO}_3^{2\delta-}$ ^[29] mag für das Verständnis der Struktur hilfreich sein. Unsere Argumentation folgt einer Analyse der Verzerrung tetraedrischer MX_4 -Moleküle^[30], deren Ergebnis im Sinne eines Reaktionsweges für die Ligandendissociation (z.B. $\text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{AlCl}_3 + \text{Cl}^-$) interpretiert wird. Im übrigen deutet sich die gleiche Art der Verzerrung auch im HClO_4 -Molekül mit HO-Cl-O-Winkeln zwischen 101.1 und 106.6° an, ohne daß die Verzerrung hier mit einer Bindungsverlängerung einhergeht.

Trotz der Verschiedenheit der Cl_2O_7 - und Mn_2O_7 -Strukturen ergeben sich auch überraschende Übereinstimmungen. In beiden bilden die O-Atome im Kristall angenähert kubisch dichteste Kugelpackungen, in denen benachbarte Tetraederlücken („Defekt-CaF₂-Typ“) besetzt sind. Lediglich die Auswahl dieser Lücken und die damit einhergehenden Scherdeformationen der fcc-Anordnung sind in den beiden Verbindungen unterschiedlich. Während der

monokline Winkel $\beta = 100.2^\circ$ in Mn_2O_7 , dem für eine unverzerrte fcc-Anordnung errechneten Wert (98.1°) recht nahe kommt, findet man für Cl_2O_7 , $\beta = 111.8$ gegenüber 119.7° – eine recht große Abweichung.

Eingegangen am 27. Mai 1988 [Z 2783]

- [1] F. von Stadion, *Ann. Chim. Phys.* 8 (1818) 406.
- [2] D. Mootz, E.-J. Oellers, M. Wiebcke, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1200.
- [3] J. Almlöf, *Chem. Scr.* 3 (1973) 73.
- [4] J. Almlöf, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 481.
- [5] J. Almlöf, J.-O. Lundgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 27 (1971) 898.
- [6] I. Olovsson, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1063.
- [7] F. S. Lee, G. B. Carpenter, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 279.
- [8] M. R. Truter, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 318.
- [9] C. E. Nordman, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 18.
- [10] H. J. van Wyk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 48 (1906) 1.
- [11] A. A. Zinov'ev, V. Ya. Rosolovskii, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* 3 (1958) 208.
- [12] V. Ya. Rosolovskii, A. A. Zinov'ev, V. A. Prokhorov, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* 5 (1960) 334.
- [13] G. Mascherpa, *Rev. Chim. Miner.* 2 (1965) 379.
- [14] Wasserfreie $HClO_4$ wurde nach G. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 184) aus 70proz. Perchlorsäure und rauchender (20% SO_3) Schwefelsäure (1:3) hergestellt. $HClO_4$ wurde auf dem Wasserbad bei $35^\circ C$ und 2 mbar abdestilliert und bei $-80^\circ C$ kondensiert. Die sich unmittelbar anschließende fraktionierende Destillation der schwach gelben Flüssigkeit bei 10^{-2} mbar ergab ein farbloses Produkt, das zur Darstellung besonders reiner Proben mit 70proz. Säure zum Monohydrat umgesetzt wurde. Dieses wurde dann im Vakuum vorsichtig zersetzt (J. B. Levy, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1092).
- [15] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* 4 (1971) 138.
- [16] a) $Pc21$ (Nr. 29); $Z = 16$; $a = 891.8(2)$, $b = 1584.2(3)$, $c = 864.4(2)$ pm; $\rho_{ber} = 2.19$ g cm^{-3} bei der Meßtemperatur $-160 \pm 2^\circ C$; Syntex $P2_1$; Meßbereich $3.0^\circ < 2\theta < 68.0^\circ$, ω -Scan mit 0.45 bis $14.65^\circ/min$; 4980 symmetrieeinabhängige Reflexe gemessen, davon 3562 mit $F > 5\sigma(F)$. Absorptionskorrektur mit ψ -Scan; $R = 0.036$ ($R' = 0.066$ unter Einschluß der unbeobachteten Reflexe); $wR = 0.040$ (0.044); Güte der Anpassung 1.351; b) verwendetes Rechenprogramm: SHELLXTL-Plus (G. M. Sheldrick, Göttingen 1987). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturaufnahmen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53134, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 63.
- [18] A. H. Clark, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1613.
- [19] Röntgenographisch ermittelte H-X-Abstände sind in der Regel um 15–20 pm zu kurz; siehe W. C. Hamilton, J. A. Ibers: *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. Benjamin, New York 1968, S. 64.
- [20] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. A* 33 (1977) 914.
- [21] A. H. Clark, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, *J. Chem. Soc. A* 1970, 872.
- [22] A. A. Zinov'ev, V. Ya. Rosolovskii, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* 1 (1956) 169.
- [23] In einer ca. 2 h bei $180^\circ C$ mit Ozon gespülten Apparatur (J. J. Manley, *J. Chem. Soc.* 121 (1922) 331) wurde 70proz. Perchlorsäure bei $-196^\circ C$ auf P_2O_{10} getropft (G. Brauer: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 1, F. Enke, Stuttgart 1974, S. 316). Anschließend wurde im Vakuum langsam im Wasserbad auf ca. $50^\circ C$ erwärmt, wobei sich die Reaktionszone zunehmend orangerot färbte und sich in einer mit flüssigem N_2 gekühlten Falle ein orangefarbenes Rohprodukt abschied, das sofort bei 10^{-2} mbar fraktionierend destilliert wurde. Cl_2O_7 wurde als farbloses Destillat erhalten.
- [24] K. M. Tobias, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 550 (1987) 16.
- [25] $C2/c$ (Nr. 15); $Z = 4$; $a = 1369.6(4)$, $b = 461.7(1)$, $c = 872.2(3)$ pm, $\beta = 111.94(2)^\circ$; $\rho_{ber} = 2.38$ g cm^{-3} bei der Meßtemperatur $-160 \pm 2^\circ C$; Syntex $P2_1$; Meßbereich $3.0^\circ < 2\theta < 70.0^\circ$, ω -Scan mit 0.45 bis $14.65^\circ/min$; 1132 symmetrieeinabhängige Reflexe, gemittelt aus 4506 gemessenen, davon 1070 mit $F > 5\sigma(F)$. Absorptionskorrektur mit ψ -Scan; $R = 0.02$ ($R' = 0.022$); $wR = 0.031$ (0.032); Güte der Anpassung 1.702 [16b].
- [26] B. Beagley, A. H. Clark, T. G. Hewitt, *J. Chem. Soc. A* 1968, 658.
- [27] A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs, B. Hettich, *Angew. Chem.* 99 (1987) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 139.
- [28] R. Dronskowski, B. Krebs, A. Simon, G. Miller, B. Hettich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 558 (1988) 7.
- [29] K. J. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 2360.
- [30] P. Murray-Rust, H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 1793.

Ein neuer Zugang zu ionischen Ozoniden**

Von Werner Hesse und Martin Jansen*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Ionische Ozonide sind rote, kristalline Festkörper, die das gewinkelte Molekül anion O_3^- enthalten. Bislang waren ausschließlich Alkalimetallozonide bekannt, die extrem feuchtigkeitsempfindlich und außerdem thermisch labil sind. Ihre Gewinnung ist besonders schwierig, weil Zersetzung und Bildung jeweils in exothermer Reaktion erfolgt. Eine Lösung dieses präparativen Problems gelang erst kürzlich^[1]: In unserem Arbeitskreis wurde ein praktikables Verfahren entwickelt, bei dem die entsprechenden Alkalimetallhyperoxide mit O_2/O_3 -Gemischen unter Temperaturkontrolle im Sinne einer Selbstorganisation umgesetzt und die Reaktionsprodukte mit flüssigem Ammoniak extrahiert wurden.

Das ohne Zweifel für Festkörper- wie Molekülchemie interessante präparative Potential der ionischen Ozonide konnte allerdings noch nicht genutzt werden. Eine der Ursachen liegt sicherlich darin, daß ionische Ozonide bisher nur als Alkalimetallsalze erhalten werden konnten, die sich nur in wenigen Solventien lösen. Wünschenswert schien die Verfügbarkeit von Ozoniden anderer Kationen. Nach unserer Erfahrung ist die Bildung von O_3^- (aus Hyperoxid-Ionen und Monosauerstoff) ausschließlich bei Alkalimetallverbindungen ohne Komplikationen bei der Ozonisierung und Reinigung der Primärprodukte möglich. Daher haben wir die nunmehr im präparativen Maßstab zugänglichen Alkalimetallozonide für doppelte Umsetzungen mit Salzen des jeweils gewünschten Kations in geeigneten Lösungsmitteln verwendet.

Als ein erster Erfolg gelang uns dabei die Herstellung von Tetramethylammoniumozonid $N(CH_3)_4O_3$ aus KO_3 und $N(CH_3)_4O_2$ in flüssigem Ammoniak^[2]. Das leuchtendrote $N(CH_3)_4O_3$ ist überraschenderweise thermisch beständiger als alle Alkalimetallozonide und zeigt nicht die dort bei Raumtemperatur auftretende, langsame Zersetzung. Dem widersprechende frühere Ergebnisse^[3] an offensichtlich stark verunreinigten Proben von $N(CH_3)_4O_3$ können wir nicht bestätigen. Der Zersetzungspunkt liegt mit $75^\circ C$ über dem Wert von CsO_3 ($53^\circ C$), dem bisher stabilsten ionischen Ozonid. Anders als die Alkalimetallozonide ist $N(CH_3)_4O_3$ aber photochemisch empfindlich; es zersetzt sich unter Einwirkung von Sonnenlicht innerhalb weniger Stunden zu einer weißen, noch nicht identifizierten kristallinen Substanz.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[4], in deren Verlauf auch alle Wasserstoffatome lokalisiert und verfeinert werden konnten, ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Man erkennt die Verwandtschaft mit der $CsCl$ -Struktur. Trotz dieser grundsätzlichen Übereinstimmung mit der Struktur der Alkalimetallozonide^[1b] besteht ein wichtiger Unterschied, der eine Erklärung für das abweichende chemische Verhalten nahelegt: In den Alkalimetallozoniden liegt eine Anordnung der O_3^- -Gruppen relativ zueinander vor, bei der sich recht kurze intermolekulare Abstände (z. B. RbO_3 : 299.2 pm) ergeben; und zwar sind jeweils die terminalen O-Atome, an denen die negative Partialladung überwiegend lokalisiert ist, auf die positiv polarisierten Brückensauerstoffatome benachbarter Ozonidgruppen gerichtet. Eine solche Ausrichtung fehlt in $N(CH_3)_4O_3$. Hier

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. W. Hesse
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.