

Stichworte: Azide • Komplexe mit Stickstoffliganden • Magnetische Eigenschaften • Manganverbindungen • Schichtverbindungen

Alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen in wabenartigen Schichten einer Azidomangan(II)-Verbindung **

Roberto Cortés*, Luis Lezama, J. Luis Pizarro, M. Isabel Arriortua und Teófilo Rojo*

Alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen kommen sehr selten bei Molekülverbindungen mit magnetischen Eigenschaften vor. Von einigen eindimensionalen (1D) Kupfer(II)-Verbindungen^[1] und von einer Mangan(II)-Kette^[2] ist dies bekannt. Die Wechselwirkungen zwischen den Ketten von 1D-Systemen sind sehr gering verglichen mit denen innerhalb der Ketten. Eine magnetische Ordnung ist deshalb, außer am absoluten Nullpunkt, nicht vorhanden. Eine höhere magnetische Ordnung sollte also nur mit einer Erhöhung der Dimension, in 2D- oder 3D-Systemen, zu erreichen sein. Unseres Wissens wurden 2D- und 3D-Systeme mit diesem alternierenden Magnetismus noch nicht beschrieben.

Ausgedehnte Gitter ferrimagnetischer oder antiferromagnetischer Systeme wurden mit verbrückenden Liganden wie Oxalaten oder Cyaniden erhalten^[3]. So gesehen sollte der Azidoligand geeignet sein, um neue magnetische Systeme zu entwickeln, da vom Azid-Ion eine Vielzahl von Koordinationsformen in Übergangsmetallkomplexen bekannt ist. So sind mit ihm zwei- oder dreifach verbrückte zweikernige Komplexe^[4–6], quadratisch-planare^[7] und kubische vierkernige Komplexe^[8] sowie polymere 1D-^[2, 5, 9], 2D-^[10] und 3D-Komplexe^[11] bekannt.

Die Vielfalt der Molekülarchitekturen hat eine Vielzahl an magnetischen Kopplungen zur Folge. So kann der Azidoligand antiferromagnetische Wechselwirkungen vermitteln, wenn er „end-to-end“ (EE) verbrückt oder über „end-on“ (EO)-Brücken mit Winkeln größer als 108° koordiniert^[12]. Ferromagnetische Kopplungen werden dagegen bei EO-Brücken mit Winkeln kleiner 108° gefunden^[2, 6, 13]. Alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen in einer 1D-Verbindung, die beide Brückenarten aufweist, wurden ebenfalls beschrieben^[2].

Im Fall von bis(zweizähnigen) Liganden, z.B. 2,2'-Bipyrimidin (pbym), wurden mehrdimensionale polynucleare Spezies gefunden^[14]. Bis(chelatisierend) hat dieser Ligand die bemerkenswerte Fähigkeit, starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen Metallionen zu vermitteln^[14]. Eine geeignete Kombination von pbym und dem Azidoliganden (in EO-Koordination) könnte somit zu den gewünschten mehrdimensionalen Spezies mit alternierenden ferro- und antiferromagnetischen Wechselwirkungen führen. In dieser Arbeit berichten wir über ein ungewöhnliches polymeres System der Formel [Mn₂(pbym)(N₃)₄] **1**, das als aufgebaut aus wabenartigen Schichten beschrieben werden kann.

Die Röntgenstrukturanalyse des Mn-Komplexes **1** (Abb. 1)^[15] ergab Ketten von Mangan(II)-Ionen, die über jeweils zwei EO-

[*] Prof. T. Rojo, Dr. L. Lezama
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias
Universidad del País Vasco
Aptdo. 644, E-48080 Bilbao (Spanien)
Telefax: Int. +4/4648500
E-mail: QIPROAPT@lg.ehu.es

Dr. R. Cortés
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia
Universidad del País Vasco
Aptdo. 450, E-01080 Vitoria-Gasteiz (Spanien)
Prof. M. I. Arriortua, Dr. J. L. Pizarro
Departamento de Mineralogía y Petrología
Universidad del País Vasco
Aptdo 644, E-48080 Bilbao (Spanien)

[**] Wir danken der Universität des Baskenlandes (UPV EB234/95) für finanzielle Unterstützung.

- [1] a) O. Kahn, *Comments Inorg. Chem.* **1984**, 3, 105; b) J. Commarmond, P. Plumeré, J. M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badaraud, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6330; c) Y. Agnus, R. Louis, J. P. Gisselbrecht, R. Weiss, *ibid.* **1984**, 106, 93; d) I. Bkouche-Waksman, M. L. Boillot, O. Kahn, S. Sikorav, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4454; e) P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *ibid.* **1986**, 25, 2818; f) O. Kahn, S. Sikorav, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, *ibid.* **1983**, 22, 2877; g) S. Sikorav, I. Bkouche-Waksman, O. Kahn, *ibid.* **1984**, 23, 490.
- [2] M. F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Larrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2574.
- [3] a) C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, D. M. Duggan, F. Wagner, E. K. Barefield, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 604; b) P. Chaudhuri, M. Guttman, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1618; c) R. Cortés, J. I. Ruiz de Larramendi, L. Lezama, T. Rojo, K. Urriaga, M. I. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2723; d) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3557, zit. Lit.
- [4] J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 695.
- [5] M. A. Halcrow, J. C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 889.
- [6] a) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. Salah el Fallah, X. Solans, M. Font-Badia, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1842; b) R. Cortés, K. Urriaga, L. Lezama, J. L. Pizarro, A. Goñi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *ibid.* **1994**, 33, 4009; c) J. Ribas, M. Monfort, B. K. Ghosh, X. Solans, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2087; d) J. Ribas, M. Monfort, B. K. Ghosh, X. Solans, M. Font-Badia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2375.
- [7] M. Monfort, J. Ribas, X. Solans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 350.
- [8] a) G. Brewer, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4580; b) G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1175; c) G. De Munno, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, R. Sessoli, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 408; d) G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, A. Caneschi, *ibid.* **1995**, 34, 2048; e) I. Castro, J. Sletten, L. K. Glærum, J. Cano, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3207.
- [9] a) M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, M. Verdager, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3160; b) M. Julve, M. Verdager, G. De Munno, J. A. Real, G. Bruno, *ibid.* **1993**, 32, 795; c) G. De Munno, M. Julve, M. Verdager, G. Bruno, *ibid.* **1993**, 32, 2215.
- [10] J. A. Real, G. De Munno, R. Chiappetta, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux, J. C. Colin, G. Blondin, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1184.
- [11] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdager, A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 157.
- [12] S. Decurtins, A. W. Schmalke, P. Schnewly, L. M. Zheng, J. Ensling, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5501.
- [13] a) G. De Munno, M. Julve, F. Nicoló, F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, E. Sinn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 34, 613.
- [14] R. Cortés, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2697.
- [15] SHELXTL PLUS, Version 4.21/V. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1990.
- [16] Kurz nach dem Einreichen dieser Arbeit zur Veröffentlichung wurde eine Zusage einer anderen Forschergruppe eingereicht, in der ebenfalls über die Strukturanalyse des Komplexes **1** berichtet wird (siehe nächste Zusage: R. Cortés, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, Nr. 16).

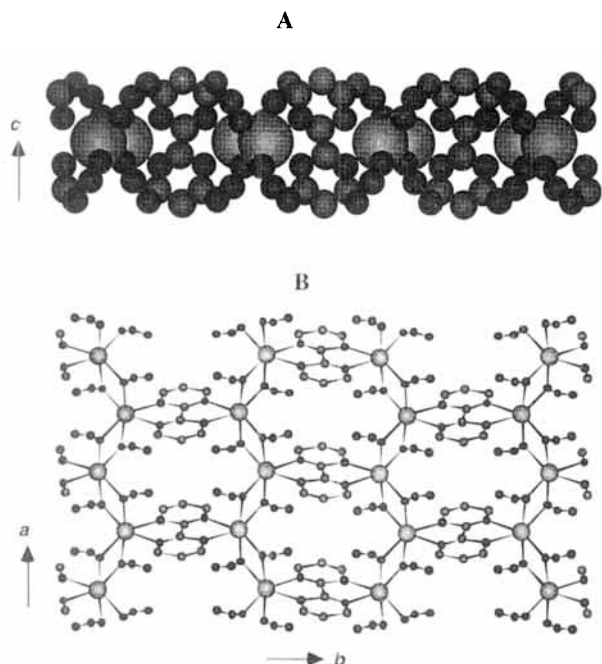


Abb. 1. Kristallstruktur von **1**. A) Raumerfüllende Darstellung einer Schicht. B) Kugel-Stab-Modell einer Schicht, das den Aufbau aus Mn^{II} -Sechsecken deutlich macht. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Azidobridgen verknüpft sind. Diese Ketten werden durch die bis(zweizähligen) bpym-Liganden verbrückt. Die gesamte Struktur kann als aus parallel angeordneten, wabenartigen Schichten bestehend angesehen werden, wobei jede Schicht aus einer unendlichen hexagonalen Anordnung von Mangan(II)-Ionen besteht, die durch bis(zweizählige) bpym-Liganden und je zwei EO-Azidoliganden verbrückt sind. Die nahezu planaren hexagonalen Einheiten sind gestaucht, mit zwei langen und vier kurzen Seiten (Abb. 2). Das 2D-Polymer ergibt sich in der xy -Ebene durch Wiederholung von Sechsecken, die über eine gemeinsame Seite verknüpft sind. Die Polymerschichten werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den bpym-Ligan-

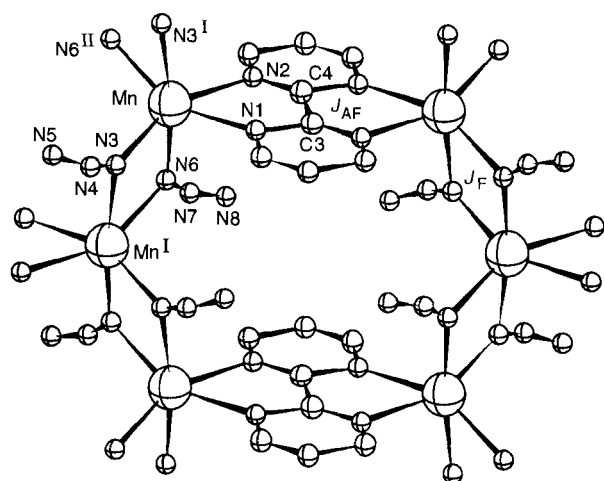


Abb. 2. Gestauchte hexagonale Einheit mit den wichtigsten Atomnummern und den Kopplungsarten J . Ausgewählte Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Mn-N1 2.33(1), Mn-N2 2.289(8), Mn-N3 2.191(9), Mn-N3' 2.33(2), Mn-N6 2.17(1), Mn-N6'' 2.08(1); Mn-N3-Mn' 98.5(3), Mn-N6-Mn' 107.2(4), Mn-N1-C3 121.9(4), Mn-N2-C4 114.6(7); Symmetriecode: I $x - 1/2$, $1/2 - y$, z ; II $1/2 + x$, $1/2 - y$, z .

den und den endständigen Stickstoffatomen der Azidoliganden zusammengehalten; der Schichtabstand beträgt 8.88 Å. Jedes Mn^{II} -Ion ist verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgeben (vier Azido- und zwei bpym-Atome); die Mn-N-Abstände liegen zwischen 2.08 und 2.33 Å. Die Mn-N(bpym)-Abstände sind etwas größer als die in der zweikernigen Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2] \cdot 2^{141}$. Dem entspricht, daß der Bißwinkel N2-Mn-N1 in **1** kleiner ist (70.9(3) gegenüber 71.5° bei **2**). Bei den Azidobridgen ist nur der Mn-N3'-Abstand [2.33(2) Å] größer als die für Azido-Mn-Verbindungen üblichen. Die beiden EO-Azidobridgen bilden unterschiedliche Winkel mit den Metallzentren (98.5(3) und 107.2(4)°). Die Mn-Mn-Abstände betragen bei den azidoverbrückten 3.425(4) und bei den bpym-verbrückten 6.127(2) Å.

Die Änderung der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m mit der Temperatur von 4 bis 300 K ist in Abbildung 3 a gezeigt.

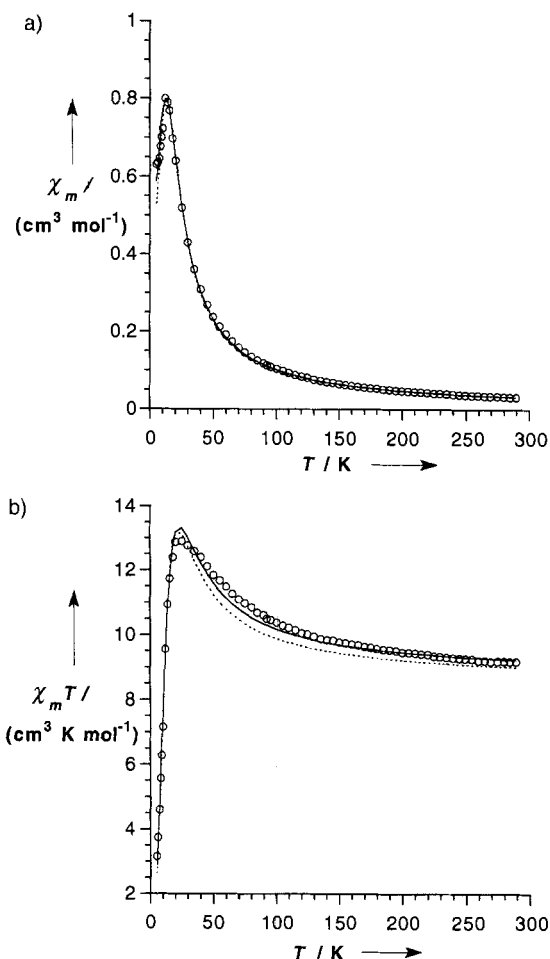


Abb. 3. a) Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität χ_m . b) des Produktes $\chi_m T$ von **1**. o = experimentelle Werte; --: Anpassung für wechselwirkende Heisenberg-Ketten; ---: Anpassung für ferromagnetisch gekoppelte antiferromagnetische Dimere.

Beim Abkühlen steigt χ_m zuerst an, erreicht bei 12 K ein scharfes Maximum und fällt danach steil ab. Der Wert von $\chi_m T$ bei Raumtemperatur beträgt $9.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$; er ist damit etwas größer als der für zwei unabhängige Mn^{II} -Ionen berechnete Wert ($8.76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Das Produkt $\chi_m T$ steigt von Raumtemperatur bis 22 K kontinuierlich an und fällt danach bis 4 K ab (Abb. 3 b). Dieses Verhalten ist charakteristisch für dominierend ferromagnetische Kopplung bei höheren und antiferromagnetische bei niedrigeren Temperaturen. Das beobachtete Maximum

ist ein Hinweis auf die Existenz einer zweidimensionalen antiferromagnetischen Ordnung bei Temperaturen unter 20 K.

Die Kombination aus verbrückenden bpym- und EO-Azidoliganden in **1** führt zu antiferromagnetischen und ferromagnetischen Wechselwirkungen. Dies kann anhand der Ergebnisse erklärt werden, die bei anderen Verbindungen mit dieser Art von Brücken erhalten wurden: Das Mn-bpym-Mn-Fragment ähnelt der zweikernigen Verbindung **2**^[14], die antiferromagnetische Kopplungen mit einem J -Wert von -1.1 cm^{-1} aufweist, ferromagnetische Kopplungen wiederum wurden in der zweikernigen Verbindung $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[13] (terpy-2,2',6',2''-Terpyridin) und in der 1D-Verbindung $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]$ ^[2] (bpy = 2,2'-Bipyridin) beobachtet, die beide EO-Azidobrücken aufweisen ($J = 1.5$ bzw. 2.5 cm^{-1}). Diese Daten deuten auf alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen in **1** hin, das unseres Wissens das erste Beispiel einer schichtartig angeordneten Molekülverbindung ist, in der magnetische Kopplungen mit alternierendem Vorzeichen vorliegen. Da bisher noch keine theoretischen Studien zu diesem Wechsel des magnetischen Verhaltens existieren, ist eine detaillierte Analyse des Verhaltens von **1** nicht möglich. Es wurden jedoch zwei einfache Modelle zur Abschätzung der Größenordnung der Kopplungen genutzt, deren Ergebnisse selbstverständlich mit Vorsicht zu interpretieren sind. Das erste Modell ging von Ketten vom Heisenberg-Typ aus und behandelte die Wechselwirkungen zwischen den Ketten (J') mit der Molekülfeldnäherung^[17]. Im zweiten Modell wurden die Auswirkungen ferromagnetischer Kopplungen zwischen antiferromagnetischen Dimeren betrachtet^[18]. Die Ergebnisse dieser theoretischen Modellierungen sind in Abbildung 3 mit eingetragen. Die beste Anpassung für χ_m und $\chi_m T$ führte mit dem ersten Modell zu den Parametern $J = -1.06$ und $zJ' = 1.99 \text{ cm}^{-1}$ und mit dem zweiten Modell zu den Parametern $J = -1.18$ und $zJ' = 1.53 \text{ cm}^{-1}$. Die ferromagnetischen Wechselwirkungen dominieren also, basierend auf diesen Modellen und stets unter Berücksichtigung von deren Grenzen, in der Verbindung **1**. Die Größenordnung stimmt mit Werten der Literatur für beide Brückenarten^[13, 14] gut überein.

Die Verknüpfung von 1D-Verbindungen durch Bischelatliganden wie 2,2'-Bipyrimidin erwies sich somit als geeigneter Weg zu 2D-Systemen. Die erhaltene Verbindung **1** zeigt eine wabenartige Schichtstruktur, die durch Mn_6 -Sechsecke gebildet wird und sehr ungewöhnlich ist. Die Brückenliganden zwischen den Mn^{II} -Ionen sind in der Lage, antiferromagnetische (bpym) und ferromagnetische (N_3^-) Wechselwirkungen zu vermitteln. Dies führte zu einer 2D-Struktur mit alternierenden Vorzeichen der magnetischen Kopplungen. Soweit uns bekannt, ist dieses alternierende System einzigartig.

Experimentelles

1 wurde durch langsame Zugabe von bpym (0.158 g, 1 mmol) in Methanol (15 cm^3) zu einem Wasser/Methanol-Gemisch (20 cm^3), das $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.251 g, 1 mmol) und NaN_3 (0.130 g, 2 mmol) enthielt, hergestellt. Die Umsetzung wurde unter ständigem Rühren bei 45°C durchgeführt. Aus der Lösung, die bei Raumtemperatur zwei Wochen lang stehen blieb, wurden lange, orange-gelbe, prismenförmige Kristalle erhalten. Elementaranalyse: ber. (gef.): Mn 25.2 (25.4), N 51.4 (51.3), C 22.0 (22.1), H 1.4 (1.4) %.

Eingegangen am 15. März 1996 [Z 8929]

Stichworte: Azide · Komplexe mit Stickstoffliganden · Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen · Schichtverbindungen

- [2] R. Cortés, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, X. Solans, T. Rojo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2488.
- [3] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385; W. R. Entley, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5165.
- [4] D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2422; J. Commarmond, P. Plumeré, J. M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6330; P. Chaudhuri, M. Guttman, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1618; T. Rojo, L. Lezama, R. Cortés, J. L. Mesa, M. I. Arriortua, G. Villeneuve, *J. Magn. Magn. Mat.* **1990**, *83*, 519; R. Cortés, J. I. R. de Larramendi, L. Lezama, T. Rojo, M. K. Uriaga, M. I. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2723; R. Cortés, M. K. Uriaga, L. Lezama, J. I. R. de Larramendi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *ibid.* **1993**, 3685, zit. Lit.
- [5] R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1920; J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *ibid.* **1994**, *33*, 484.
- [6] J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3557.
- [7] J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 695.
- [8] M. A. Halcrow, J. C. Huffmann, G. Christou, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 889.
- [9] C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, D. M. Duggan, F. Wagner, E. K. Barefield, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 604; A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia, *ibid.* **1993**, *32*, 3727; R. Cortés, M. K. Uriaga, L. Lezama, J. L. Pizarro, A. Goñi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *ibid.* **1994**, *33*, 4009.
- [10] J. Ribas, M. Monfort, X. Solans, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 742; M. A. S. Gohar, F. A. Mautner, *Croat. Chem. Acta* **1990**, *63*, 559.
- [11] F. A. Mautner, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 78.
- [12] L. K. Thompson, S. S. Tandon, M. E. Manuel, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2356.
- [13] R. Cortés, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2697.
- [14] G. De Munno, M. Julve, F. Nicolo, F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, E. Sinn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 613; G. De Munno, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, R. Sessoli, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 408.
- [15] Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer; die Zellparameter wurden durch automatisches Zentrieren von 25 Reflexen ($12 < 2\theta < 30^\circ$) bestimmt und mit der Kleinst-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Die Intensitäten wurden mit Graphit-monochromatisierter MoK_α -Strahlung (0.71069 \AA , ω -Scan) gemessen. Lorentz-, Polarisations- und Extinktionskorrekturen wurden durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Fourier-Differenzsynthese (Programm SHELXL-93) verfeinert. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{Mn}_2$ ($M = 436$), monoklin, $P2_1/a$, $a = 6.229(1)$, $b = 15.104(1)$, $c = 8.923(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95.72(2)^\circ$, $V = 835.3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.734 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 15.4 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 432$, 2432 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ als beobachtet gewertet, 137 Parameter, Verfeinerung mit der Volle-Matrix-Kleinst-Fehlerquadrat-Methode; $R1(F_o) = 0.028$, $wR2(F_o^2) = 0.1356$, $S = 0.78$ [16]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Das äußerste Stickstoffatom einer der Azidobrücken (N8) ist fehlgeordnet. Eine starke Pseudo-C-Symmetrie wurde für die Verbindung beobachtet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-81“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [16] Nahezu zeitgleich mit uns reichte eine andere Arbeitsgruppe, die sich mit der gleichen Kristallstruktur beschäftigte, ihre Ergebnisse ein: G. De Munno, M. Julve, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, D. Viterbo, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, Nr. 16.
- [17] M. E. Fisher, *Am. J. Phys.* **1964**, *32*, 343.
- [18] J. H. Van Vleck, *Electrical and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, **1965**.

[1] H. J. M. de Groot, L. J. de Jongh, R. D. Willet, J. Reedijk, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 8038; C. Benelli, D. Gatteschi, D. W. Carnegie, R. L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2560; I. Vasilevsky, N. R. Rose, R. Stenkamp, R. D. Willet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4082; G. de Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdager, A. Caneschi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1046.