

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Na_3NO_3 – kein Orthonitrit

Von Martin Jansen^[*]

Bisher ist ungeklärt, ob Na_3NO_3 ^[1, 2] ein Salz der „Orthosalpetrigen Säure“ ist oder als ein Addukt $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{NaNO}_2$ vorliegt; kryoskopische Untersuchungen in geschmolzenem LiNO_3 sowie im $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ -Eutektikum sprechen für die Existenz des Anions NO_3^3- ^[2].

Wir erhielten Na_3NO_3 in Form eines goldgelben, mikrokristallinen, feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers durch Erhitzen äquimolarer Gemenge aus Na_2O ^[3] und NaNO_2 (p.a. Merck, zur Trocknung im Vakuum aufgeschmolzen) im verschlossenen Silbertiegel (310°C , 3d).

Die Röntgen-Pulveraufnahmen sind linienarm und lassen sich vollständig kubisch-primitiv indizieren, $a = 4.605(3)\text{\AA}$ (Guinier-Daten). Nach „trial and error“ wurde ein Strukturmodell aufgefunden, das zu sehr guter Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten führte (21 Debye-Scherrer-Linien): Raumgruppe $\text{Pm}3\text{m}-\text{O}_h^1$; $Z = 1$; O_1 auf 1 (a), Na auf 3 (d), der Schwerpunkt der NO_3^- -Gruppe auf 1 (b). Behält man die bekannte Geometrie des Nitrit-Ions^[4] bei, so zeigen Abstandsbetrachtungen, daß sich für das NO_3^- -Teilchen die günstigste Orientierung dann ergibt, wenn die Verbin-

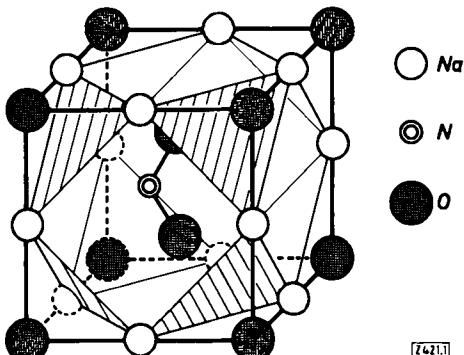


Abb. 1. Kristallstruktur von Na_3NO_3 (die NO_3^- -Gruppe ist in einer der möglichen Orientierungen dargestellt).

[*] Dr. M. Jansen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

dungslinie $\text{O}\cdots\text{O}$ jeweils mit einer der Richtungen [100] \cap zusammenfällt (vgl. Abb. 1). Demnach besetzen N und O_{11} die Punktlage 6 (f) mit $x=0.37$, Besetzungsfaktor = 1/6 für N und $x=0.27$, Besetzungsfaktor = 1/3 für O_{11} .

Diesem Strukturvorschlag zufolge leitet sich die Kristallstruktur von Na_3NO_3 entsprechend der Formulierung $[\text{NO}_3^-]\text{ONa}_3$ vom anti-Perowskit-Typ ab und enthält keine NO_3^- -Gruppen. Inzwischen wurden auch Einkristalle von Na_3NO_3 erhalten; Aufnahmen nach [100], [110] und [111] bestätigen Metrik und Symmetrie (Laue-Gruppe $m\bar{3}m$). Anhand der Einkristalldaten sollen Feinheiten der Struktur (ob z.B. Orientierungsfehlordnung oder gehinderte Rotation des Anions NO_3^- vorliegt) bestimmt werden.

Eingegangen am 11. Februar 1976 [Z 421]

CAS-Registry-Nummer:
 Na_3NO_3 : 58904-50-0.

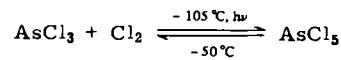
- [1] E. Zintl u. W. Morawietz, Z. Anorg. Allg. Chem. 236, 372 (1938); A. Klemenc u. V. Gutmann, Monatsh. Chem. 81, 361 (1950).
- [2] R. Kohlmüller, Ann. Chim. [13] 4, 1183 (1959).
- [3] A. Klemenc, G. Ofner u. H. Wirth, Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 221 (1951).
- [4] Vgl. M. I. Kay u. B. C. Frazer, Acta Crystallogr. 14, 56 (1961).

Arsenpentachlorid, AsCl_5 ^[**]

Von Konrad Seppelt^[*]

Nichtmetalle der vierten Periode zeigen auffallende Anomalien (Instabilität) in den höchsten Wertigkeitsstufen. Das bekannteste Beispiel ist die späte Entdeckung der Perbromate^[1]. Ein anderes ist das Phänomen, daß sowohl Phosphorpentachlorid als auch Antimonpentachlorid seit langem bekannt sind, nicht jedoch Arsenpentachlorid, obwohl der erste Darstellungsversuch bereits 1841 beschrieben wurde^[2]. Inzwischen hat es nicht an weiteren Versuchen gefehlt, diese Lücke zu schließen^[3]. Es ist nun mehr gelungen, AsCl_5 nachzuweisen.

Bestrahlt man eine Lösung von AsCl_3 in Chlor bei -105°C mit UV-Licht, so bildet sich Arsenpentachlorid.



Gravimetrisch wurde für das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung $\text{AsCl}_{4.9}$ gefunden. Seine zweifelsfreie Identifizierung erfolgte durch Raman-Spektroskopie: Die Banden von AsCl_3 [$405, 370, 194, 158\text{ cm}^{-1}$] verschwinden bei Bestrahlung,

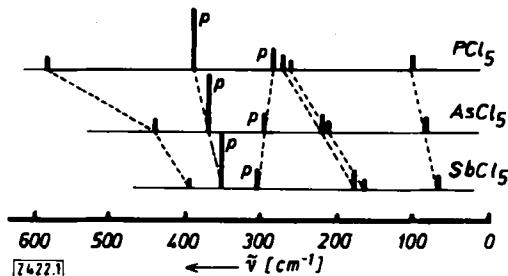


Abb. 1. Raman-Spektren der Pentahalogene ECl_5 .

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

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