

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 vorzügliche 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.

Na₃NO₃ – kein Orthonitrit

Von Martin Jansen^[*]

Bisher ist ungeklärt, ob Na₃NO₃^[1,2] ein Salz der „Orthosalpetrigen Säure“ ist oder als ein Addukt Na₂O·NaNO₂ vorliegt; kryoskopische Untersuchungen in geschmolzenem LiNO₃ sowie im LiNO₃/KNO₃-Eutektikum sprechen für die Existenz des Anions NO₃³⁻^[2].

Wir erhielten Na₃NO₃ in Form eines goldgelben, mikrokristallinen, feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers durch Erhitzen äquimolarer Gemenge aus Na₂O^[3] und NaNO₂ (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 Pm3m-O_h¹; Z = 1; O₁ auf 1 (a), Na auf 3 (d), der Schwerpunkt der NO₂⁻-Gruppe auf 1 (b). Behält man die bekannte Geometrie des Nitrit-Ions^[4] bei, so zeigen Abstandsbetrachtungen, daß sich für das NO₂⁻-Teilchen die günstigste Orientierung dann ergibt, wenn die Verbin-

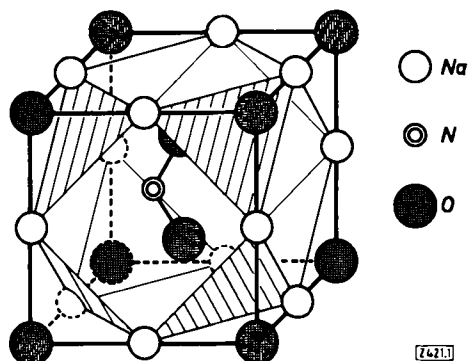


Abb. 1. Kristallstruktur von Na₃NO₃ (die NO₂⁻-Gruppe ist in einer der möglichen Orientierungen dargestellt).

[*] Dr. M. Jansen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

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

Diesem Strukturvorschlag zufolge leitet sich die Kristallstruktur von Na₃NO₃ entsprechend der Formulierung [NO₂⁻]₃·ONa₃ vom anti-Perowskit-Typ ab und enthält keine NO₃³⁻-Gruppen. Inzwischen wurden auch Einkristalle von Na₃NO₃ erhalten; Aufnahmen nach [100], [110] und [111] bestätigen Metrik und Symmetrie (Laue-Gruppe m3m). Anhand der Einkristalldaten sollen Feinheiten der Struktur (ob z. B. Orientierungsfehlordnung oder gehinderte Rotation des Anions NO₂⁻ vorliegt) bestimmt werden.

Eingegangen am 11. Februar 1976 [Z 421]

CAS-Registry-Number:

Na₃NO₃: 58904-50-0.

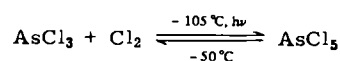
- [1] E. Zintl u. W. Morawietz, Z. Anorg. Allg. Chem. 236, 372 (1938); A. Klemenc u. V. Gutmann, Monatsh. Chem. 81, 361 (1950).
- [2] R. Kohlmüller, Ann. Chim. Paris [13] 4, 1183 (1959).
- [3] A. Klemenc, G. Ofner u. H. Wirth, Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 221 (1951).
- [4] Vgl. M. I. Kay u. B. C. Frazer,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

Arsenpentachlorid, AsCl₅^[**]

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 Phosphor-pentachlorid 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 nunmehr gelungen, AsCl₅ nachzuweisen.

Bestrahlt man eine Lösung von AsCl₃ in Chlor bei -105°C mit UV-Licht, so bildet sich Arsenpentachlorid.



Gravimetrisch wurde für das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung AsCl_{4.9} gefunden. Seine zweifelsfreie Identifizierung erfolgte durch Raman-Spektroskopie: Die Banden von AsCl₃ [405, 370, 194, 158 cm⁻¹] verschwinden bei Bestrahlung.

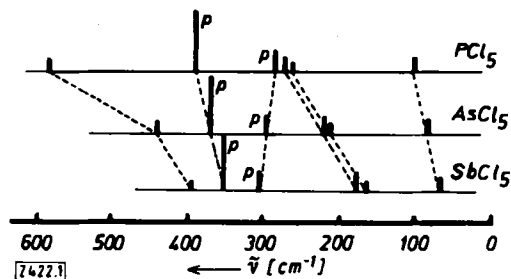


Abb. 1. Raman-Spektren der Pentahalogenide ECl₅.

[*] 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.