

Arbeitsvorschrift

In eine Quarzampulle ($d=20\text{ mm}$, $l=50\text{ mm}$) werden 0.1680 g Si , 0.7015 g K und 2.2892 g Te eingewogen, die evakuierte und zugeschmolzene Ampulle wird in einem Schutztiegel aus Korund bis 630°C aufgeheizt (Sillitrohrofen). Nach 1 h Tempern wird die Temperatur innerhalb von 6 h langsam auf 280°C erniedrigt, dann läßt man weiter abkühlen. Aus dem so erhaltenen Regulus können kurzprismatische, grau-schwarze Kristalle isoliert und unter wasserfreiem Paraffinöl unzerstört aufbewahrt werden.

Eingegangen am 1. Juni 1977 [Z 767]

- [1] A. Weiss, G. Rockäschl, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 1 (1960); G. Rockäschl, W. Ritter, A. Weiss, Z. Naturforsch. B 19, 958 (1964); H. Hahn, H. Schulze, L. Sechsner, Naturwissenschaften 52, 451 (1965); H. Hahn, W. Klingen, P. Ness, H. Schulze, ibid. 53, 18 (1966); B. Krebs, J. Mandt, Z. Anorg. Allg. Chem. 388, 193 (1972); J. E. Iglesias, H. Steinfink, J. Solid State Chem. 6, 93 (1973); J. T. Lemley, Acta Crystallogr. B 30, 549 (1974).
- [2] G. Dittmar, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1976; K. Ploog, W. Stetter, A. Nowitzki, E. Schoenherr, Mater. Res. Bull. 11 (9), 1147 (1976).

Schwingungsspektroskopischer Nachweis eines Orthonitrats: $\text{Na}_3[\text{NO}_4]^{[**]}$

Von Martin Jansen^[*]

Vor kurzem konnte nachgewiesen werden, daß Na_3NO_4 nicht wie früher angenommen als Orthonitrit (Anion NO_3^{3-}) vorliegt, sondern entsprechend $(\text{NO}_2^-)\text{ONa}_3$ eine vom Perowskit-Typ abgeleitete Struktur besitzt^[1]. Dies legt die Vermutung nahe, daß Na_3NO_4 ^[2] ebenfalls ein Addukt $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{NaNO}_3$ ist.

Bisher scheiterten alle Versuche, von Na_3NO_4 Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse zu gewinnen; eindeutige Aussagen darüber, ob in Na_3NO_4 Nitrat-Ionen vorhanden sind, sollten jedoch auch mit schwingungsspektroskopischen Methoden möglich sein.

Na_3NO_4 wurde durch Erhitzen äquimolarer Gemenge aus NaNO_3 (p.a. Merck) und Na_2O ^[3] im verschlossenen Silbertiegel (300°C , 7 d) als mikrokristallines, farbloses Pulver erhalten. Das Produkt ist extrem feuchtigkeits- und CO_2 -empfindlich und zerstetzt sich an der Luft in wenigen Minuten unter Hydroxid- und Carbonatbildung.

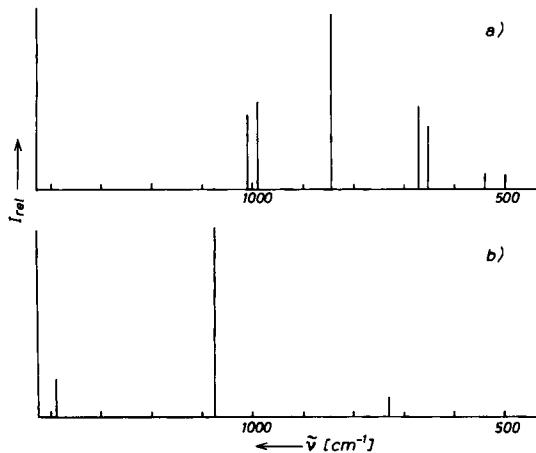


Abb. 1. Raman-Spektren von a) Na_3NO_4 und b) NaNO_3 .

[*] Dr. M. Jansen

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Zur raman-spektroskopischen Untersuchung wurden die Proben unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen. Das Spektrum (LRDH 800 Coderg, Ar-Laser, 514.5 nm)^[4], ist in Abbildung 1 a in Form eines Strichdiagramms wiedergegeben.

Der Vergleich mit dem Raman-Spektrum von NaNO_3 (Abb. 1 b) und anderer Nitrate^[5] zeigt, daß Na_3NO_4 keine NO_3^- -Ionen enthält; auch ist aufgrund des Spektrums ein thermischer Abbau zu Nitriten auszuschließen. Die Raman-Absorptionen lassen sich vielmehr unter Annahme eines Orthonitrats mit tetraedrischen NO_4^{3-} -Ionen deuten. Eine Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen wird in Tabelle 1 vorgeschlagen. Die Aufspaltungen für die bei starker T_d -Symmetrie entarteten Schwingungen (v_2 , v_3 , v_4) sind vermutlich auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen; sie können mit der Lagesymmetrie D_{2d} gedeutet werden. Eine endgültige Interpretation des Spektrums setzt jedoch die Kenntnis der Raumgruppe von Na_3NO_4 und der Lagesymmetrie von NO_4^{3-} voraus. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 die beobachteten Schwingungsfrequenzen für NF_4^+ ^[6] angegeben; die Ähnlichkeit der beiden Spektren entspricht der Erwartung, da NF_4^+ mit NO_4^{3-} isoelektronisch ist und die Atommassen von O und F vergleichbar sind. Die Existenz von NO_4^{3-} ist nach unseren bisherigen Befunden an den festen Zustand gebunden: kalte 1 N Natronlauge zerstellt Na_3NO_4 unter Rückbildung von NO_3^- .

Tabelle 1. Raman-Spektrum von Na_3NO_4 , Vergleich mit NF_4^+ (in NF_4SbF_6).

| Na_3NO_4 | Zuordnung | | NF_4^+ |
|--------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------|
| | D_{2d} | T_d | |
| 1012, 988 | B_2 , E | $\text{F}_2(v_3)$ | 1160, 1150 |
| 843 | A_1 | $\text{A}_1(v_1)$ | 843 |
| 669, 651 | B_2 , F | $\text{F}_2(v_4)$ | 604 |
| 540, 500 | A_1 , B_1 | $\text{E}(v_2)$ | 437 |

Eingegangen am 18. Mai 1977 [Z 740]

CAS-Registry-Nummern:

Na_3NO_4 : 62973-62-0 / NaNO_3 : 7631-99-4.

- [1] M. Jansen, Angew. Chem. 88, 410 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 376 (1976); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] E. Zintl, W. Morawietz, Z. Anorg. Allg. Chem. 236, 372 (1938); A. Klemenc, V. Gutmann, Monatsh. Chem. 81, 361 (1950); R. Kohlmüller, Ann. Chim. Paris [13] 4, 1183 (1959).
- [3] A. Klemenc, G. Ofner, H. Wirth, Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 221 (1951).
- [4] Aufgenommen von D. Wald.
- [5] S. D. Ross: Inorganic Infrared and Raman Spectra. McGraw-Hill, London 1972.
- [6] K. O. Christe, R. D. Wilson, C. J. Schack, Inorg. Chem. 16, 937 (1977).

Kinetik der Alkalimetall-Komplexbildung bei bicyclischen Cryptaten

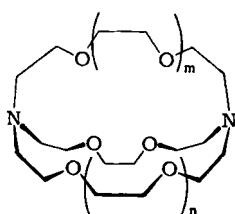
Von Karsten Henco, Burkhard Tümmler und Günther Maass^[*]

Die von Lehn et al. synthetisierten Diazopolyoxamakrocyklen („Cryptanden“) sind mit Stabilitätskonstanten bis zu $10^5 \cdot \text{mol}^{-1}$ die stärksten derzeit bekannten Komplexbildner für Alkalimetallionen in wässriger Lösung^[1]. Die Kinetik der Komplexbildung ist bisher nur am Cryptanden [2.2.2] gemessen worden, wobei mit den Methoden der Potentiometrie, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{23}\text{Na-NMR}$ -Spektroskopie nur die Gesamtdissoziationsgeschwindigkeitskonstanten der Komplexe von [2.2.2] ermittelt wurden^[2].

Wir berichten hier über Untersuchungen zur Kinetik der Komplexbildung von nicht und einfach protonierten Cryptan-

[*] Prof. Dr. G. Maass, Dipl.-Biochem. K. Henco, Dipl.-Biochem. B. Tümmler
Institut für Physiologische Chemie und Klinische Biochemie, Abt. Biophysikalische Chemie der Medizinischen Hochschule
Karl-Wiechert-Allee 9, D-3000 Hannover 61

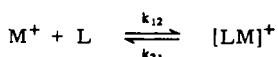
den mit Natrium- und Kalium-Ionen. Dazu benutzten wir das Temperatursprungrelaxationsverfahren, das die Geschwindigkeitskonstanten sowohl der Assoziation als auch



$$\begin{aligned} [2.1.1]: m = n = 0 \\ [2.2.1]: m = 1, n = 0 \\ [2.2.2]: m = n = 1 \end{aligned}$$

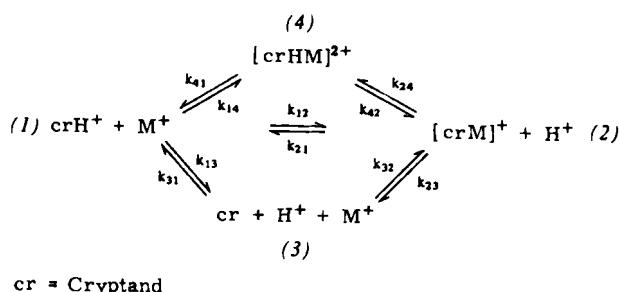
der Dissoziation zu bestimmen ermöglicht^[3]. Die Relaxationsprozesse wurden in Abhängigkeit von der Cryptandenkonzentration bei einer Wellenlänge zwischen 225 und 250 nm in Absorption registriert. Im gewählten Wellenlängenbereich absorbiert der freie unprotonierte Ligand weitaus stärker als seine mono- und diprotonierten Formen und als der Komplex aus Ligand und Metallion.

Im basischen Bereich ($\text{pH} = 12.5$) wurde für die Rekombination von Metallion und unprotoniertem Ligand eine konzentrationsabhängige Relaxationszeit gefunden, entsprechend dem bimolekularen Mechanismus^[3]



Die numerische Auswertung ergibt die Geschwindigkeitskonstanten $k_{12} = 9 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{21} = 1.4 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ für das System $\text{Na}^+/[2.1.1]$ und $k_{12} = 3 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{21} = 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ für das System $\text{K}^+/[2.2.1]$. Wir deuten den experimentellen Befund mit der Annahme, daß nach der diffusionskontrollierten Bildung des Begegnungskomplexes die koordinationsfähigen Atome des Liganden die Wassermoleküle der inneren Hydrathülle des Metallions schrittweise ersetzen. Hervorzuheben ist, daß unimolekulare Konformationsumwandlungen wie die von Lehn et al. diskutierten *exo/endot*-Konformationsgleichgewichte nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Komplexbildung repräsentieren. Interessanterweise rekombiniert K^+ ungefähr hundertmal schneller mit [2.2.1] als Na^+ mit [2.1.1], obwohl die Verhältnisse von Ionen- zu Hohlraumradius gleich sind ($r_{\text{Na}^+}/r_{211} = r_{\text{K}^+}/r_{221} = 1.2$)^[1]. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante des Systems $\text{K}^+/[2.2.1]$ ist den Werten vergleichbar, die für die Bindung von Alkalimetallionen an sterisch ungehinderte mehrzählige Liganden wie z. B. Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) gefunden wurden^[4]. Hingegen ist wegen der geringeren Flexibilität und der größeren Bindungswinkelauflösung im Falle des kleineren Cryptanden [2.1.1] die optimale Adaptation des Metallions an den Hohlraum des Liganden sterisch so stark erschwert, daß die Assoziationsgeschwindigkeit erheblich erniedrigt wird.

Die beiden Komplexe mit der höchsten Stabilität, der Natriumkomplex des Cryptanden [2.2.1] und der Kaliumkomplex von [2.2.2] (jeweils $\lg K = 5.4$), wurden bei $\text{pH} = 6.3$ in Cacodylatpuffer und bei $\text{pH} = 7.5$ in Trispuffer untersucht. Bei den gewählten pH-Werten liegen die Liganden in der mono- und diprotonierten Form vor. In den Temperatursprungexperimenten wurden immer zwei Relaxationszeiten beobachtet: Die schnelle Relaxation (10 bis 100 μs) ist der Protonenübertragung im Säure-Base-System Puffer-Cryptand zuzuordnen, die langsame Relaxation (10 bis 100 ms) der Bindung des Metallions an den monoprotonierten Liganden. Die Analyse ihrer Konzentrations- und pH-Abhängigkeit ergibt, daß die Bindung des Metallions der Protonolyse sowohl vor- als auch nachgelagert sein kann, d. h. die Komplexbildung kann sowohl nach dem dissoziativen als auch nach dem assoziativen Mechanismus verlaufen^[3].



Im neutralen pH-Bereich ist der Zwischenzustand (3) des freien unprotonierten Liganden nur sehr gering besetzt. Hingegen konnten wir aus dem Sättigungsverhalten der langsamen Relaxation bei höheren Konzentrationen an Salz und Ligand folgern, daß der Zwischenzustand (4) in nicht zu vernachlässigbarer Konzentration in der Lösung vorliegt. Dieser Komplex $[\text{crHM}]^{2+}$ konnte durch NMR-Untersuchungen bisher nicht nachgewiesen werden^[1]. Die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion \hat{k} und \hat{k} sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Alkalimetall-Komplexbildung von bicyclischen Cryptaten.

| Ligand | Kation | Stabilitätskonstante $\lg K$ | Geschwindigkeitskonstanten $\hat{k} [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ | $\hat{k} [\text{s}^{-1}]$ |
|---------|---------------|------------------------------|--|----------------------------|
| [2.1.1] | Na^+ | 3.2 | $(9 \pm 1) \cdot 10^4$ | $(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^2$ |
| [2.2.1] | Na^+ | 5.40 | $(6 \pm 2) \cdot 10^6$ | 18 ± 2 |
| [2.2.1] | K^+ | 3.95 | $(3 \pm 1) \cdot 10^7$ | $(2 \pm 1) \cdot 10^3$ |
| [2.2.2] | K^+ | 5.4 | $(2 \pm 1) \cdot 10^6$ | 9 ± 3 |

Die für den [2.2.2]-Komplex gemessenen Werte stimmen mit den von Lehn veröffentlichten Konstanten großenteils überein^[2].

Eingegangen am 20. April 1977 [Z 742]

CAS-Registry-Nummern:

[2.1.1]: 31250-06-3 / [2.2.1]: 31364-42-8 / [2.2.2]: 23978-09-8 / Na^+ : 17341-25-2 / K^+ : 24203-36-9.

- [1] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Tetrahedron Lett. 1969, 2885, 2889; J. M. Lehn, J. P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. 97, 6700 (1975).
- [2] J. M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973); J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. 92, 2916 (1970); J. M. Ceruso, J. L. Dye, ibid. 95, 4432 (1973).
- [3] M. Eigen, L. De Maeyer in A. Weissberger: Techniques of Chemistry, Vol. VI/2, Wiley, New York 1974, Kap. 3.
- [4] H. Diebler, M. Eigen, G. Ilgenfritz, G. Maass, R. Winkler, Pure Appl. Chem. 20, 93 (1969).

Phosphorverbrückte Dreikernkomplexe mit sequentiellen Metall-Metall-Bindungen^[**]

Von Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Bei phosphor- und arsenverbrückten Zweikernkomplexen lassen sich die Metall-Metall-Bindungslängen über die Art und Zahl der Liganden beeinflussen, wodurch eine Steuerung der Reaktivität solcher Komplexe möglich wird^[1]. Wir versuchten jetzt, aus (1) und (2) nach der Propen-Eliminierungs-methode^[2] den Hetero-Zweikernkomplex (3) aufzubauen, für den wir eine besonders kurze Metall-Metall-Bindung erwarten.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. E. Keller
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.