

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 unzersetzt aufbewahrt werden.

Eingegangen am 1. Juni 1977 [Z 767]

- [1] A. Weiss, G. Rocktäschl, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 1 (1960); G. Rocktäschl, W. Ritter, A. Weiss, Z. Naturforsch. B 19, 958 (1964); H. Hahn, H. Schulze, L. Sechser, 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 zersetzt sich an der Luft in wenigen Minuten unter Hydroxid- und Carbonatbildung.

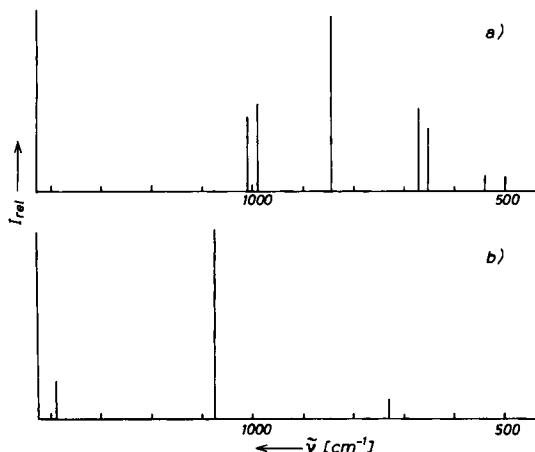


Abb. 1. Raman-Spektren von a) Na_3NO_4 und b) NaNO_3 .

[*] 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 Diazapolyoxamakrocyklen („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 Gesamtdissociationsgeschwindigkeitskonstanten 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