

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

Eingegangen am 1. Juni 1977 [Z 767]

- [1] A. Weiss, G. Rocktäschel, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 1 (1960); G. Rocktäschel, 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  $\text{Na}_3\text{NO}_3$  nicht wie früher angenommen als Orthonitrit (Anion  $\text{NO}_3^{3-}$ ) vorliegt, sondern entsprechend  $(\text{NO}_2^-)\text{ONa}_3$  eine vom Perowskit-Typ abgeleitete Struktur besitzt<sup>[1]</sup>. Dies legt die Vermutung nahe, daß  $\text{Na}_3\text{NO}_4$ <sup>[2]</sup> ebenfalls ein Addukt  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{NaNO}_3$  ist.

Bisher scheiterten alle Versuche, von  $\text{Na}_3\text{NO}_4$  Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse zu gewinnen; eindeutige Aussagen darüber, ob in  $\text{Na}_3\text{NO}_4$  Nitrat-Ionen vorhanden sind, sollten jedoch auch mit schwingungsspektroskopischen Methoden möglich sein.

$\text{Na}_3\text{NO}_4$  wurde durch Erhitzen äquimolarer Gemenge aus  $\text{NaNO}_3$  (p. a. Merck) und  $\text{Na}_2\text{O}$ <sup>[3]</sup> im verschlossenen Silbertiegel ( $300^\circ\text{C}$ ,  $7\text{ d}$ ) als mikrokristallines, farbloses Pulver erhalten. Das Produkt ist extrem feuchtigkeits- und  $\text{CO}_2$ -empfindlich und zersetzt sich an der Luft in wenigen Minuten unter Hydroxid- und Carbonatbildung.

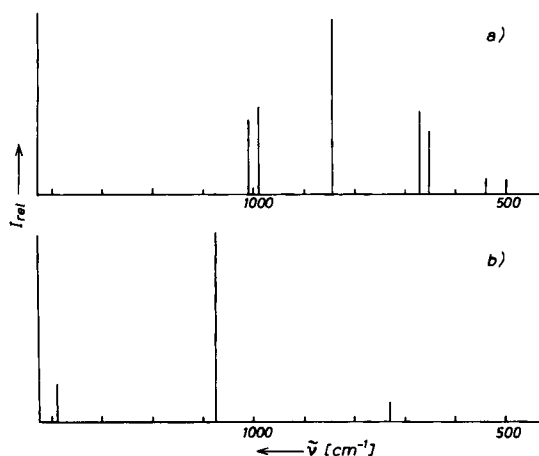


Abb. 1. Raman-Spektren von a)  $\text{Na}_3\text{NO}_4$  und b)  $\text{NaNO}_3$ .

[\*\*] 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,  $514.5\text{ nm}$ )<sup>[4]</sup>, ist in Abbildung 1 a in Form eines Strichdiagramms wiedergegeben.

Der Vergleich mit dem Raman-Spektrum von  $\text{NaNO}_3$  (Abb. 1 b) und anderer Nitrats<sup>[5]</sup> zeigt, daß  $\text{Na}_3\text{NO}_4$  keine  $\text{NO}_3^-$ -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  $\text{NO}_4^{3-}$ -Ionen deuten. Eine Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen wird in Tabelle 1 vorgeschlagen. Die Aufspaltungen für die bei strenger  $T_d$ -Symmetrie entarteten Schwingungen ( $\nu_2, \nu_3, \nu_4$ ) 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  $\text{Na}_3\text{NO}_4$  und der Lagesymmetrie von  $\text{NO}_4^{3-}$  voraus. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 die beobachteten Schwingungsfrequenzen für  $\text{NF}_4^+$ <sup>[6]</sup> angegeben; die Ähnlichkeit der beiden Spektren entspricht der Erwartung, da  $\text{NF}_4^+$  mit  $\text{NO}_4^{3-}$  isoelektronisch ist und die Atommassen von O und F vergleichbar sind. Die Existenz von  $\text{NO}_4^{3-}$  ist nach unseren bisherigen Befunden an den festen Zustand gebunden: kalte  $1\text{ N}$  Natronlauge zersetzt  $\text{Na}_3\text{NO}_4$  unter Rückbildung von  $\text{NO}_3^-$ .

Tabelle 1. Raman-Spektrum von  $\text{Na}_3\text{NO}_4$ , Vergleich mit  $\text{NF}_4^+$  (in  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$ ).

$\text{Na}_3\text{NO}_4$	Zuordnung		$\text{NF}_4^+$
	$D_{2d}$	$T_d$	
1012, 988	$B_2, E$	$F_2(\nu_3)$	1160, 1150
843	$A_1$	$A_1(\nu_1)$	843
669, 651	$B_2, F$	$F_2(\nu_4)$	604
540, 500	$A_1, B_1$	$E(\nu_2)$	437

Eingegangen am 18. Mai 1977 [Z 740]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Na}_3\text{NO}_4$ : 62973-62-0 /  $\text{NaNO}_3$ : 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 Tümmeler und Günther Maass [\*\*]

Die von Lehn et al. synthetisierten Diazapolyoxamakrobicyclen („Cryptanden“) sind mit Stabilitätskonstanten bis zu  $10^5\text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  die stärksten derzeit bekannten Komplexbildner für Alkalimetallionen in wäßriger Lösung<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>.

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. Tümmeler  
Institut für Physiologische Chemie und Klinische Biochemie, Abt. Biophysikalische Chemie der Medizinischen Hochschule  
Karl-Wiechert-Allee 9, D-3000 Hannover 61