

Kristallstruktur von Na_3NO_4 ^[**]

Von Martin Jansen^[*]

Die Raman-Spektren von Na_3NO_4 und K_3NO_4 wurden unter Annahme tetraedrischer NO_4^{3-} -Gruppen interpretiert^[1]; im Gegensatz zu Na_3NO_3 ^[2] kann man also diese Verbindungen als „Orthosalze“ auffassen. Damit wird erstmals die bei den Oxoanionen der Nichtmetalle der ersten Achterperiode ausgeprägte Tendenz durchbrochen, anders als ihre höheren Homologen unter Bildung von Mehrfachbindungen niedrige Koordinationszahlen zu erreichen. Es erschien geboten, die schwingungsspektroskopischen Befunde durch eine Röntgen-Strukturanalyse zu sichern, zumal über die Abmessungen des NO_4^{3-} -Ions keine genaue Vorstellung bestand.

Die Kristallzüchtung war wegen der hohen Reaktivität und der geringen thermischen Belastbarkeit von Na_3NO_4 erschwert: Zusatz von Schmelz- oder Lösungsmitteln bewirkten Zersetzung, Temperaturen $>500^\circ\text{C}$ führten infolge der basischen und oxidierenden Eigenschaften der Orthonitrate zu Angriffen auf das Tiegelmaterial. Erfolg brachten schließlich Langzeitexperimente bei maximal 415°C : Mehrere Silbertiegel wurden mit mikrokristallinem Na_3NO_4 ^[1] gefüllt, mit Stopfen verschlossen und einzeln unter Argon in Glasampullen eingeschmolzen. Sie wurden gemeinsam in einem Tiegelofen auf 415°C erhitzt (Aufheizgeschwindigkeit $10^\circ\text{C}/\text{h}$). Die Veränderungen im Kristallisationsgrad der Proben wurden unter Entnahme jeweils eines Tiegels in Zeitabständen von 60 d geprüft. Nach 240 d war eine für Einkristalluntersuchungen ausreichende Größe ($\varnothing \approx 0.1\text{ mm}$) erreicht; die langsam abgekühlten Proben ($2.5^\circ\text{C}/\text{h}$) enthielten optisch und röntgenographisch einwandfreie Kristalle.

Die Strukturanalyse^[3] beweist die Existenz tetraedrischer Orthoanionen in festem Na_3NO_4 . In Anbetracht der Lage-symmetrie 1 sind die Abmessungen der NO_4^{3-} -Gruppe bemerkenswert regelmäßig: innerhalb der Fehlergrenzen liegt T_d -Symmetrie vor (vgl. Tabelle 1). Die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren lassen sich unter Annahme

von Librationsbewegungen starrer NO_4^{3-} -Ionen sinnvoll interpretieren^[4]; entsprechend korrigierte Abstände sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgenommen.

Tabelle 1. Abstände [pm] in Na_3NO_4 .

| | | | | korr. |
|-----------|------|----------|-------------------------------------|-------|
| N | O(1) | 138.4(3) | | 139.2 |
| N | O(2) | 138.9(3) | | 139.3 |
| N | O(3) | 138.1(3) | | 138.7 |
| N | O(4) | 138.2(3) | | 138.9 |
| \bar{d} | | 138.4 | | 139.0 |
| O(1) | O(2) | 226.2(3) | Na(1)–[O(1); O(2); O(3); O(4)]; | |
| O(1) | O(3) | 225.0(3) | [238.9; 231.5; 231.8; 240.9; 226.9] | |
| O(1) | O(4) | 225.7(3) | Na(2)–[O(1); O(2); O(3); O(4)]; | |
| O(2) | O(3) | 226.4(3) | [237.7; 238.1; 237.4; 257.1] | |
| O(2) | O(4) | 227.1(3) | Na(3)–[O(1); O(2); O(3); O(4)]; | |
| O(3) | O(4) | 225.8(3) | [230.8; 233.6; 246.0; 234.2; 253.0] | |

Die N–O-Abstände sind unerwartet klein; sie führen zu den kürzesten bisher bekannten Kontakten (226 pm) zwischen nicht unmittelbar aneinander gebundenen Sauerstoffteilchen. Unter Berücksichtigung der Koordinationszahl von N würde man für die N–O-Einfachbindung eine Länge von ca. 150 pm schätzen. In der gleichen Größenordnung (151 pm) liegt ein nach der EHMO-Methode für den Gleichgewichtsabstand näherungsweise berechneter Wert^[5]. Als Ursache für die deutliche Verkürzung auf 139 pm kommen hier nur der Einfachbindung überlagerte polare Wechselwirkungen in Frage. Nachdrücklich zeigt dieses Beispiel, daß zur Erklärung der Bindungslängen in Oxoanionen wie PO_4^{3-} , SO_4^{2-} oder ClO_4^- nicht notwendig $\text{pd}-\pi$ -Bindungsanteile^[6] herangezogen werden müssen!

Eingegangen am 10. Mai 1979 [Z 292]

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Jansen

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

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

- [1] M. Jansen, *Angew. Chem.* 89, 567 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 534 (1977); Habilitationsschrift, Universität Gießen 1978.
- [2] M. Jansen, *Angew. Chem.* 88, 410 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 376 (1976); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 435, 13 (1977).
- [3] $a=863.2(2)$, $b=973.1(2)$, $c=904.2(2)$ pm, Raumgruppe $Pbca$, $Z=8$; 1073 beobachtete Intensitäten (Diffraktometerdaten), $R=0.05$.
- [4] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* 24, 63 (1968).
- [5] D. K. Johnson, J. R. Wasson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10, 891 (1974).
- [6] Vgl. D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* 1961, 5486; L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim 1968.

NEUE BÜCHER

Hummel/Scholl: *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*. 2. neuüberarbeitete Auflage. Vol. 1. *Polymers: Structures and Spectra*. Von D. O. Hummel. Verlag Chemie, Weinheim/Carl Hanser Verlag, München 1978. XXXII, 671 S., 1903 IR-Spektren, DM 475.00.

IR-Spektroskopiker, die sich mit Polymeren beschäftigen, werden das Erscheinen der neuen Auflage des „Hummel“ – zehn Jahre nach der ersten Auflage – begrüßen. Einteilung und Zielsetzung der Spektrensammlung haben sich geändert: Band 1 trägt nun den Titel „Structures and Spectra“, die später erscheinenden Bände 2 (*Plastics, Fibres, Rubbers, Resins*) und 3 (*Additives and Processing Aids*) haben den Untertitel „Spectra and Methods of Identification“. Der Textband wurde nicht wieder aufgelegt. Neu ist die Verwendung eines ver-

besserten Dezimalsystems, die Benennung der Polymere nach den Nomenklatur-Empfehlungen der IUPAC sowie der konsequente Gebrauch der linearen Wellenzahlenskala.

Das Buch gibt mit seinen 1903 IR-Spektren einen Querschnitt durch die Polymerchemie der letzten zehn Jahre. Die Spannweite reicht von den Werkstoffen bis zu neu entwickelten Polymeren, die z. B. als Ionenaustauscher, Halbleiter oder Träger für Enzyme verwendet werden. Es sind zumeist in der Literatur beschriebene Polymere, die dem Autor von Laboratorien aus aller Welt zur Verfügung gestellt wurden.

Problematisch bei einem solchen Werk ist und bleibt die Reinheit der dokumentierten Substanzen. So zeigt schon ein Blick auf Seite 2 des Buches Absorptionen des allgegenwärtigen Siliconöls (Spektrum 4) oder Anzeichen für einen oxida-

tiven Abbau (Spektren 5 und 6). Im Text wird auf Verunreinigungen, soweit sie erkannt wurden, hingewiesen.

Inhaltsverzeichnis, Dezimalklassifikation, Sachregister und Summenformel-Register sowie ein Autorenregister erleichtern das Suchen sehr.

Die Spektren umfassen den Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} . Der Maßstab der beiden verwendeten Formate stimmt im Bereich 2000 bis 400 cm^{-1} überein. Das Vergleichen und Ablesen der Wellenzahlen wird bei den meisten Spektren dadurch erschwert, daß im Wellenzahlenraster die runden Hunderter nicht hervorgehoben sind. Auch fehlt eine Wellenlängenskala als Hilfe für diejenigen, die umlernen müssen. (Vielleicht kann den nächsten Bänden eine durchsichtige Folie mit Wellenzahlen- und Wellenlängengitter beigelegt werden.)

Trotz des hohen Preises kann der Band jedem, der sich mit der IR-Spektroskopie von Polymeren befaßt, als wertvolle Arbeitshilfe empfohlen werden.

Hans H. Suhr [NB 474]

pH-Wert-Berechnungen. Von C. Bliefert. Verlag Chemie, Weinheim 1978. XVI, 255 S., geb. DM 48.00.

Seinem Titel entsprechend gibt dieses Buch neben einer Übersicht über die Säure-Base-Theorien eine Einführung in die Berechnung von pH-Werten. Ausgehend von relativ einfachen Problemen wie der pH-Berechnung für einprotonige Säuren und Basen werden auch kompliziertere Systeme (Säure- und Base-Gemische, Ampholyte) eingehend behandelt und wird die Berechnung von Titrationskurven, pH-Diagrammen, Protonolysegraden usw. erläutert. Auf diese Weise wird es möglich, eine große Zahl von Säure-Base-Gleichgewichten mit einfachen mathematischen Mitteln quantitativ zu erfassen. Dabei wird jeweils nicht nur der Weg zur exakten Berechnung gezeigt; es werden vielmehr überall dort, wo es sinnvoll ist, auch Näherungsmethoden behandelt. Ganz besonders wertvoll erscheint es, daß exakte und näherungsweise Berechnung einander jeweils gegenübergestellt werden, wobei für die Näherungsmethoden der Einfluß der Vernachlässigungen bei verschiedenen Konzentrationsbereichen und pK_s -Werten zahlenmäßig belegt wird. Dadurch wird es dem Benutzer ermöglicht, die für seine Zwecke geeignete oder ausreichende Rechenmethode zu wählen, ohne daß er in jedem Fall die für die exakte Berechnung erforderlichen umständlichen Formeln benutzen muß. Viele graphische Darstellungen veranschaulichen die Rechnungen in ausgezeichneter Weise. Die zahlreichen Rechenaufgaben am Schluß jedes Kapitels ermöglichen dem Lernenden nicht nur einen Einstieg in die Probleme, sondern auch eine Überprüfung seiner Fähigkeiten, und bieten zugleich weitere Informationen. Für alle Aufgaben sind die Lösungen – zum größten Teil mit dem Lösungsweg – zusammengestellt. Ein Anhang bringt für einige ausgewählte Rechnungen Flußdiagramme, die in eine Programmiersprache übersetzt werden können.

Das Buch ist flüssig und klar geschrieben. Das Ziel, sowohl dem Anfänger als auch dem Fortgeschrittenen und dem Praktiker zu zeigen, wie man (näherungsweise oder exakt) pH-Werte von wäßrigen Systemen berechnen kann, wird zweifellos erreicht. Es kann daher allen Interessenten, ganz besonders aber den Unterrichtenden aller Stufen, sehr empfohlen werden. Der Rezensent hätte für eine zweite Auflage lediglich einen Wunsch: Es wäre schön, wenn in einem zusätzlichen Abschnitt die berechneten und gemessenen pH-Werte ausführlicher verglichen werden könnten, d. h. wenn man den Einfluß von Faktoren wie Konzentration, Ionen-

stärke u. a. auf die Aktivität genauer betrachten würde. Die den Anfänger häufig verwirrende Tatsache, daß die gemessenen pH-Werte von den berechneten oft beträchtlich abweichen, würde dadurch besser verständlich. Trotz dieses Wunsches: Das Buch bietet eine wirkliche Bereicherung der Chemie-Literatur!

Hans Rudolf Christen [NB 479]

Megawatt Infrared Laser Chemistry. Von E. Grunwald, D. F. Dever und Ph. M. Keehn. John Wiley & Sons, New York 1979. XII, 107 S., geb. \$ 21.50.

Über das derzeit aufblühende Gebiet der Anwendung von Lasern, insbesondere Infrarotlasern hoher Strahlungsleistung, in der Chemie gibt es bereits eine große Zahl von Zusammenfassungen, neben denen sich das vorliegende Bändchen mit 107 Seiten schmal ausnimmt. Es ist auf die Interessen des präparativ arbeitenden Chemikers zugeschnitten. In fünf Kapiteln wird ein wenig Grundlagenwissen neben einer recht umfassenden Sammlung von Einzelbeispielen geboten. Das Niveau entspricht etwa dem eines Chemiestudenten nach dem Vordiplom, was bei der Kürze der Kapitel vielleicht auch nicht anders zu erwarten ist. Dem Buch liegt ein Konzept zugrunde, das sich aus den Arbeitsgebieten der Autoren ergibt; es zielt weniger auf ein physikalisch-spektroskopisches Detailverständnis als vielmehr auf eine Erklärung laserinduzierter Reaktionen in der Gasphase bei relativ hohen Drücken anhand der Produkte und Produktverteilungen.

Neben der zweifellos nützlichen Beispielsammlung, die Dissoziations- und Eliminierungsreaktionen von Halogenkohlenwasserstoffen, Cyclisierungen und Umlagerungen, sensibilisierte Reaktionen und Beispiele wie Chloroborierung, Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes und Isotopentrennung umfaßt, bietet das Buch nur wenig Neues. Der Stoff hätte auch in einem Übersichtsartikel untergebracht werden können, und der Preis erscheint unangemessen hoch. Freilich ist es an der Zeit, daß eine chemisch orientierte Zusammenfassung laserinduzierter Reaktionen erscheint, doch wäre eine Beschreibung auf höherem Niveau wünschenswert.

Karl L. Kompa [NB 470]

Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Von Kazuo Nakamoto. John Wiley & Sons, New York 1978. 3. Aufl., XV, 448 S., geb. \$ 31.15.

Nach der ersten (1963) und zweiten Auflage (1970) des Nakamoto erschien jetzt die dritte, wiederum wesentlich veränderte Auflage: Dies zeigt, daß die Schwingungsspektroskopie immer noch eine aktuelle Untersuchungsmethode für Anorganiker und Metallorganiker ist, obwohl in den letzten 15 Jahren andere physikalische Untersuchungsmethoden in den Vordergrund getreten sind und die Anwendung der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse wesentlich vereinfacht werden konnte.

Die grundsätzliche Einteilung des Buches mit Kapitel I (Einführung in die Theorie der Schwingungsspektroskopie, Behandlung von Themen wie Raman-Intensitäten, Resonanz-Raman-Spektren, Schwingungsspektren in der Gasphase, Matrixisolationsspektroskopie und Kristallspektren), Kapitel II (Anorganische Verbindungen), Kapitel III (Koordinations-Verbindungen) und Kapitel IV (neu: Metallorganische Verbindungen) ist geblieben. Um den Entwicklungen der letzten Jahre Rechnung zu tragen, werden auch Probleme wie Metall-Isotopentechnik, Metall-Liganden-Wechsel-