

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{a}				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-