

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

## Na<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> – kein Orthonitrit

Von Martin Jansen<sup>[\*]</sup>

Bisher ist ungeklärt, ob Na<sub>3</sub>NO<sub>3</sub><sup>[1,2]</sup> ein Salz der „Orthosalpetrigen Säure“ ist oder als ein Addukt Na<sub>2</sub>O·NaNO<sub>2</sub> vorliegt; kryoskopische Untersuchungen in geschmolzenem LiNO<sub>3</sub> sowie im LiNO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub>-Eutektikum sprechen für die Existenz des Anions NO<sub>3</sub><sup>3-2]</sup>.

Wir erhielten Na<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> in Form eines goldgelben, mikrokristallinen, feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers durch Erhitzen äquimolarer Gemenge aus Na<sub>2</sub>O<sup>[3]</sup> und NaNO<sub>2</sub> (p.a. Merck, zur Trocknung im Vakuum aufgeschmolzen) im verschlossenen Silbertiegel (310°C, 3 d).

Die Röntgen-Pulveraufnahmen sind linienarm und lassen sich vollständig kubisch-primitiv indizieren,  $a = 4.605(3) \text{ \AA}$  (Guinier-Daten). Nach „trial and error“ wurde ein Strukturmodell aufgefunden, das zu sehr guter Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten führte (21 Debye-Scherrer-Linien): Raumgruppe Pm3m-O<sub>h</sub><sup>4]</sup>; Z = 1; O<sub>1</sub> auf 1 (a), Na auf 3 (d), der Schwerpunkt der NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gruppe auf 1 (b). Behält man die bekannte Geometrie des Nitrit-Ions<sup>[4]</sup> bei, so zeigen Abstandsbetrachtungen, daß sich für das NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Teilchen die günstigste Orientierung dann ergibt, wenn die Verbin-

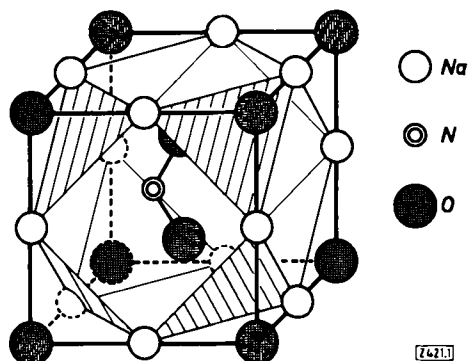


Abb. 1. Kristallstruktur von Na<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> (die NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gruppe ist in einer der möglichen Orientierungen dargestellt).

[\*] Dr. M. Jansen  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

dungslinie O...O jeweils mit einer der Richtungen [100] zusammenfällt (vgl. Abb. 1). Demnach besetzen N und O<sub>II</sub> die Punktlage 6 (f) mit  $x=0.37$ , Besetzungsfaktor = 1/6 für N und  $x=0.27$ , Besetzungsfaktor = 1/3 für O<sub>II</sub>.

Diesem Strukturvorschlag zufolge leitet sich die Kristallstruktur von Na<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> entsprechend der Formulierung [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>]<sub>3</sub>·ONa<sub>3</sub> vom anti-Perowskit-Typ ab und enthält keine NO<sub>3</sub><sup>3-</sup>-Gruppen. Inzwischen wurden auch Einkristalle von Na<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> erhalten; Aufnahmen nach [100], [110] und [111] bestätigen Metrik und Symmetrie (Laue-Gruppe m3m). Anhand der Einkristalldaten sollen Feinheiten der Struktur (ob z. B. Orientierungsfehlordnung oder gehinderte Rotation des Anions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> vorliegt) bestimmt werden.

Eingegangen am 11. Februar 1976 [Z 421]

CAS-Registry-Number:

Na<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>: 58904-50-0.

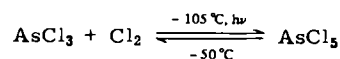
- [1] E. Zintl u. W. Morawietz, Z. Anorg. Allg. Chem. 236, 372 (1938); A. Klemenc u. V. Gutmann, Monatsh. Chem. 81, 361 (1950).
- [2] R. Kohlmüller, Ann. Chim. Paris [13] 4, 1183 (1959).
- [3] A. Klemenc, G. Ofner u. H. Wirth, Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 221 (1951).
- [4] Vgl. M. I. Kay u. B. C. Frazer, Acta Crystallogr. 14, 56 (1961).

## Arsenpentachlorid, AsCl<sub>5</sub><sup>[\*\*]</sup>

Von Konrad Seppelt<sup>[\*]</sup>

Nichtmetalle der vierten Periode zeigen auffallende Anomalien (Instabilität) in den höchsten Wertigkeitsstufen. Das bekannteste Beispiel ist die späte Entdeckung der Perbromate<sup>[1]</sup>. Ein anderes ist das Phänomen, daß sowohl Phosphor-pentachlorid als auch Antimonpentachlorid seit langem bekannt sind, nicht jedoch Arsenpentachlorid, obwohl der erste Darstellungsversuch bereits 1841 beschrieben wurde<sup>[2]</sup>. Inzwischen hat es nicht an weiteren Versuchen gefehlt, diese Lücke zu schließen<sup>[3]</sup>. Es ist nunmehr gelungen, AsCl<sub>5</sub> nachzuweisen.

Bestrahlt man eine Lösung von AsCl<sub>3</sub> in Chlor bei -105°C mit UV-Licht, so bildet sich Arsenpentachlorid.



Gravimetrisch wurde für das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung AsCl<sub>4.9</sub> gefunden. Seine zweifelsfreie Identifizierung erfolgte durch Raman-Spektroskopie: Die Banden von AsCl<sub>3</sub> [405, 370, 194, 158 cm<sup>-1</sup>] verschwinden bei Bestrahlung.

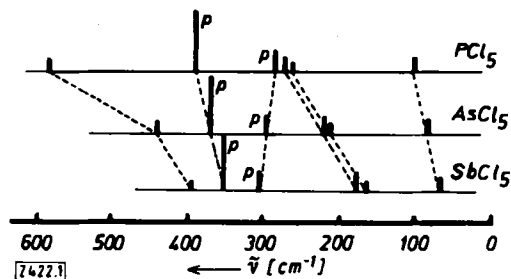


Abb. 1. Raman-Spektren der Pentahalogenide ECl<sub>5</sub>.

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

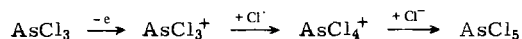
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

und neue Banden [437, 369 (p), 295 (p), 220, 213, 83 cm<sup>-1</sup>] treten auf, die aufgrund ihrer Lage, Intensität und Polarisationsgrade nur AsCl<sub>5</sub> zugeordnet werden können, wie insbesondere der Vergleich mit den Spektren von PCl<sub>5</sub> und SbCl<sub>5</sub> verdeutlicht<sup>[4]</sup> (siehe Abb. 1).

AsCl<sub>5</sub> ist ein vermutlich durch anhaftendes Chlor zartgelb gefärbter Festkörper, der bei etwa -50°C unter partieller Zersetzung schmilzt.

Das Raman-Spektrum ermöglicht nicht nur den Existenznachweis von AsCl<sub>5</sub>, sondern auch Aussagen über die Struktur. Das Molekül hat in Lösung trigonal-bipyramidale Struktur, wie auch PCl<sub>5</sub> und SbCl<sub>5</sub> im flüssigen oder gelösten Zustand. Dieselbe Struktur bleibt jedoch auch im festen Zustand erhalten; es kommt nicht zur Ausbildung einer ionischen Struktur wie im festen PCl<sub>5</sub> (=PCl<sub>4</sub><sup>+</sup>PCl<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sup>[5]</sup> oder zur Dimerisierung wie im festen SbCl<sub>5</sub> (=Cl<sub>4</sub>SbCl<sub>2</sub>SbCl<sub>4</sub>)<sup>[6]</sup>. Allerdings ist nicht auszuschließen, daß wegen der niedrigen Temperatur solche Umwandlungen sehr langsam ablaufen.

Aus dem Raman-Spektrum geht überschlagsmäßig auch hervor, daß die As—Cl-Bindungen nicht schwächer sind als die P—Cl- und Sb—Cl-Bindungen. Die Instabilität von AsCl<sub>5</sub> muß also andere Ursachen haben. Obwohl es sich bei der Bildungsreaktion sichtlich um eine radikalische Chlorierung handelt, läßt sie sich formal in folgende Schritte zerlegen:



Die Gesamtreaktionsenthalpie wird für PCl<sub>5</sub> (gasf.) zu -22.1 kcal/mol, für SbCl<sub>5</sub> (gasf.) zu -17.0 kcal/mol gefunden. Da die Bildung der beiden neuen Arsen-Chlor-Bindungen energetisch annähernd gleich sein sollte wie im Falle von Phosphor und Antimon, muß der Unterschied auf die verschiedene Ionisierungsenergie im ersten Schritt der Reaktion zurückzuführen sein. Tatsächlich ist die Ionisierungsenergie von AsCl<sub>3</sub> (11.7 eV) um 27.5 kcal/mol höher als die von PCl<sub>3</sub> (10.5 eV)<sup>[7]</sup>; dieser Betrag reicht aus, um die Reaktion endotherm werden zu lassen.

Bindungstheoretisch bedeutet die große Ionisierungsenergie von AsCl<sub>3</sub> natürlich, daß die Promotionsenergie in einen angeregten Zustand ebenfalls entsprechend erhöht wird, also  $E_{4s-4p,d} > E_{3s-3p,d}$ . Diese unerwartete Reihenfolge beruht auf der *Übergangsmetallkontraktion*: Die geringe Abschirmung der größeren Kernladung von As(Se,Br) durch die 3d-Elektronen bewirkt eine Absenkung des 4s-Orbitals, wobei das nichtbindende Elektronenpaar in AsCl<sub>3</sub> hohen s-Charakter hat (Bindungswinkel 98°). Während bei Sb (Te, I, Xe) wieder normale Verhältnisse gegeben sind, tritt das gleiche Phänomen (*Lanthanoidenkontraktion*) noch einmal bei Bi auf. Dies erklärt, daß auch BiCl<sub>5</sub> noch nicht bekannt und vermutlich instabiler als SbCl<sub>5</sub> ist.

Eingegangen am 17. Februar 1976 [Z 422]

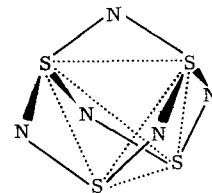
CAS-Registry-Nummern:  
AsCl<sub>3</sub>: 22441-45-8 / AsCl<sub>5</sub>: 7784-34-1.

- [1] E. H. Appelman, J. Am. Chem. Soc. 90, 1900 (1968); Inorg. Chem. 8, 223 (1969).
- [2] H. Rose, Poggendorfs Ann. 52, 62 (1841).
- [3] F. J. J. Brinkmann, H. Gerding u. K. Olie, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1358 (1969); I. R. Beattie u. K. M. Livingston, J. Chem. Soc. A 1969, 859.
- [4] I. R. Beattie, T. Gilson, K. M. Livingston, V. Fawcett u. G. A. Ozin, J. Chem. Soc. A 1967, 712; I. R. Beattie u. G. A. Ozin, ibid. A 1969, 1691.
- [5] H. Preiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 380, 51 (1971).
- [6] W. Bues, F. Demiray u. W. Brochner, Spectrochim. Acta 30 A, 1709 (1974); W. Brockner, S. J. Cyvin u. H. Hovdan, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 171 (1975).
- [7] A. Foffani, S. Pignataro, G. Distefano u. G. Innorta, J. Organomet. Chem. 7, 473 (1967); W. R. Cullen u. D. C. Frost, Can. J. Chem. 40, 390 (1962).

## Kristall- und Molekülstruktur des Tetraschwefelpentanitrid-Anions

Von Wolfgang Flues, Otto J. Scherer, Johannes Weiß und Gottfried Wolmershäuser<sup>[\*]</sup>

Für das kürzlich entdeckte [S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>]<sup>-</sup> wurde als wahrscheinlichster Strukturtyp ein S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Molekül mit zusätzlicher N-Brücke vorgeschlagen<sup>[1]</sup>:



Die Richtigkeit dieser Annahme konnte jetzt durch Röntgen-Strukturanalyse an [R<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (2), R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, bestätigt werden.

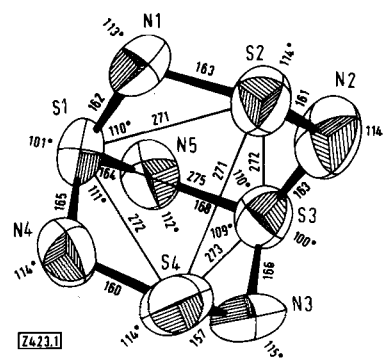


Abb. 1. Struktur von [S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (Abstände in pm; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50 %).

(2) kristallisiert monoklin mit a = 1112.5(5), b = 1558.8(6), c = 1348.5(5) pm; β = 90.26(6)°; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n; Z = 4.

Aus Diffraktometeraufnahmen wurden mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung bis 2θ = 44° insgesamt 1307 unabhängige Reflexe der Intensität I > 2.58 σ(I) erhalten; da sich der Kristall während der Messung zersetzte, mußten die Intensitäten anhand eines Referenzreflexes rechnerisch auf gleiches Niveau gebracht werden. Die Daten wurden in der üblichen Weise korrigiert. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zum R-Wert 11.1 % verfeinert. Unbestimmt blieben die Positionen der Wasserstoffatome.

Abbildung 1 zeigt das S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>-Anion mit Bindungslängen, Bindungswinkeln sowie zusätzlich den S...S-Abständen (Standardabweichungen: S—N 2 pm, S...S 1 pm, Winkel 1°). Seine Struktur ist der von [S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>O]<sup>-</sup><sup>[2]</sup> sehr ähnlich. Der Mittelwert der S—N-Bindungsabstände von 163 pm entspricht dem bei S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (162 pm)<sup>[3]</sup> sowie [S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>O]<sup>-</sup> (162 pm)<sup>[2]</sup>. Deutlich unterscheidet sich hingegen der maximale Unterschied zwischen den S...S-Abständen: Beim Anion von (2) werden durch das Überbrücken der fünften Tetraederkante durch ein negativ geladenes N-Atom die S...S-Abstände weitgehend nivelliert (nahezu unverzerrtes S-Tetraeder), so daß fast gleich starke Wechselwirkungen zwischen allen S-Atomen zu postulieren sind.

[\*] Prof. Dr. J. Weiß und Dr. W. Flues  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1  
Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. G. Wolmershäuser  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 3049, 6750 Kaiserslautern