

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 Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche 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_3NO_3 – kein Orthonitrit

Von Martin Jansen^[*]

Bisher ist ungeklärt, ob Na_3NO_3 ^[1, 2] ein Salz der „Orthosalpetrigen Säure“ ist oder als ein Addukt $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{NaNO}_2$ vorliegt; kryoskopische Untersuchungen in geschmolzenem LiNO_3 sowie im $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ -Eutektikum sprechen für die Existenz des Anions NO_3^3- ^[2].

Wir erhielten Na_3NO_3 in Form eines goldgelben, mikrokristallinen, feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers durch Erhitzen äquimolarer Gemenge aus Na_2O ^[3] und NaNO_2 (p.a. Merck, zur Trocknung im Vakuum aufgeschmolzen) im verschlossenen Silbertiegel (310°C , 3d).

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 $\text{Pm}3\text{m}-\text{O}_h^1$; $Z = 1$; O_1 auf 1 (a), Na auf 3 (d), der Schwerpunkt der NO_3^- -Gruppe auf 1 (b). Behält man die bekannte Geometrie des Nitrit-Ions^[4] bei, so zeigen Abstandsbetrachtungen, daß sich für das NO_3^- -Teilchen die günstigste Orientierung dann ergibt, wenn die Verbin-

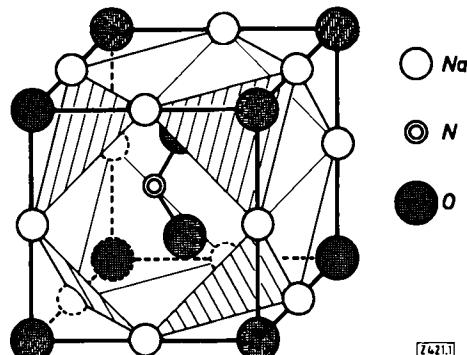


Abb. 1. Kristallstruktur von Na_3NO_3 (die NO_3^- -Gruppe ist in einer der möglichen Orientierungen dargestellt).

[*] Dr. M. Jansen

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

dungslinie $\text{O} \cdots \text{O}$ jeweils mit einer der Richtungen [100] \cap zusammenfällt (vgl. Abb. 1). Demnach besetzen N und O_{11} die Punktlage 6 (f) mit $x = 0.37$, Besetzungsfaktor = 1/6 für N und $x = 0.27$, Besetzungsfaktor = 1/3 für O_{11} .

Diesem Strukturvorschlag zufolge leitet sich die Kristallstruktur von Na_3NO_3 entsprechend der Formulierung $[\text{NO}_3^-]\text{ONa}_3$ vom anti-Perowskit-Typ ab und enthält keine NO_3^- -Gruppen. Inzwischen wurden auch Einkristalle von Na_3NO_3 erhalten; Aufnahmen nach [100], [110] und [111] bestätigen Metrik und Symmetrie (Laue-Gruppe $m\bar{3}m$). Anhand der Einkristalldaten sollen Feinheiten der Struktur (ob z.B. Orientierungsfehlordnung oder gehinderte Rotation des Anions NO_3^- vorliegt) bestimmt werden.

Eingegangen am 11. Februar 1976 [Z 421]

CAS-Registry-Nummer:
 Na_3NO_3 : 58904-50-0.

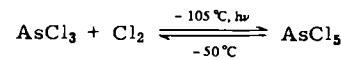
- [1] E. Zintl u. W. Morawietz, Z. Anorg. Allg. Chem. 236, 372 (1938); A. Klemenc u. V. Gutmann, Monatsh. Chem. 81, 361 (1950).
- [2] R. Kohlmüller, Ann. Chim. [13] 4, 1183 (1959).
- [3] A. Klemenc, G. Ofner u. H. Wirth, Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 221 (1951).
- [4] Vgl. M. I. Kay u. B. C. Frazer, Acta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

Arsenpentachlorid, AsCl_5 ^[**]

Von Konrad Seppelt^[*]

Nichtmetalle der vierten Periode zeigen auffallende Anomalien (Instabilität) in den höchsten Wertigkeitsstufen. Das bekannteste Beispiel ist die späte Entdeckung der Perbromate^[1]. Ein anderes ist das Phänomen, daß sowohl Phosphorpentachlorid als auch Antimonpentachlorid seit langem bekannt sind, nicht jedoch Arsenpentachlorid, obwohl der erste Darstellungsversuch bereits 1841 beschrieben wurde^[2]. Inzwischen hat es nicht an weiteren Versuchen gefehlt, diese Lücke zu schließen^[3]. Es ist nun mehr gelungen, AsCl_5 nachzuweisen.

Bestrahlt man eine Lösung von AsCl_3 in Chlor bei -105°C mit UV-Licht, so bildet sich Arsenpentachlorid.



Gravimetrisch wurde für das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung $\text{AsCl}_{4.9}$ gefunden. Seine zweifelsfreie Identifizierung erfolgte durch Raman-Spektroskopie: Die Banden von AsCl_3 [$405, 370, 194, 158\text{ cm}^{-1}$] verschwinden bei Bestrahlung,

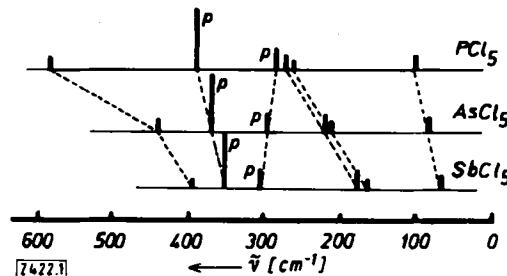


Abb. 1. Raman-Spektren der Pentahalogene ECl_5 .

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

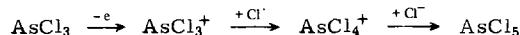
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

und neue Banden [437, 369 (p), 295 (p), 220, 213, 83 cm⁻¹] treten auf, die aufgrund ihrer Lage, Intensität und Polarisationsgrade nur AsCl₅ zugeordnet werden können, wie insbesondere der Vergleich mit den Spektren von PCl₅ und SbCl₅ verdeutlicht^[4] (siehe Abb. 1).

AsCl₅ 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 AsCl₅, sondern auch Aussagen über die Struktur. Das Molekül hat in Lösung trigonal-bipyramidal Struktur, wie auch PCl₅ und SbCl₅ 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 PCl₅ (=PCl₄⁺PCl₆⁻)^[5] oder zur Dimerisierung wie im festen SbCl₅ (=Cl₄SbCl₂SbCl₄)^[6]. 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 AsCl₅ 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 PCl₅ (gasf.) zu -22.1 kcal/mol, für SbCl₅ (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 AsCl₃ (11.7 eV) um 27.5 kcal/mol höher als die von PCl₃ (10.5 eV)^[7]; dieser Betrag reicht aus, um die Reaktion endotherm werden zu lassen.

Bindungstheoretisch bedeutet die große Ionisierungsenergie von AsCl₃ 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 AsCl₃ 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 BiCl₅ noch nicht bekannt und vermutlich instabiler als SbCl₅ ist.

Eingegangen am 17. Februar 1976 [Z 422]

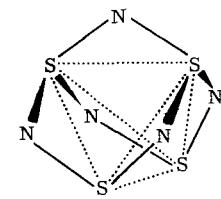
CAS-Registry-Nummern:
AsCl₅: 22441-45-8 / AsCl₃: 7784-34-1.

- [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. Brochner, 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^[*]

Für das kürzlich entdeckte [S₄N₅]⁻ wurde als wahrscheinlichster Strukturtyp ein S₄N₄-Moleköl mit zusätzlicher N-Brücke vorgeschlagen^[1]:



Die Richtigkeit dieser Annahme konnte jetzt durch Röntgen-Strukturanalyse an [R₄N]⁺[S₄N₅]⁻ (2), R=n-C₄H₉, bestätigt werden.

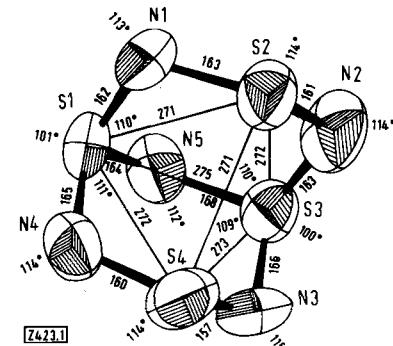


Abb. 1. Struktur von [S₄N₅]⁻ (Abstände in pm; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50 %).

(2) kristallisiert monoklin mit $a = 1112.5(5)$, $b = 1558.8(6)$, $c = 1348.5(5)$ pm; $\beta = 90.26(6)$ °; Raumgruppe P2₁/n; Z=4.

Aus Diffraktometeraufnahmen wurden mit Mo-K_α-Strahlung bis $2\theta = 44^\circ$ insgesamt 1307 unabhängige Reflexe der Intensität $I > 2.58\delta(I)$ 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 Temperatursfaktoren bis zum R-Wert 11.1 % verfeinert. Unbestimmt blieben die Positionen der Wasserstoffatome.

Abbildung 1 zeigt das S₄N₅-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 [S₄N₅O]^{-[2]} sehr ähnlich. Der Mittelwert der S—N-Bindungsabstände von 163 pm entspricht dem bei S₄N₄ (162 pm)^[3] sowie [S₄N₅O]⁻ (162 pm)^[2]. 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