NOTIZEN

**Weitere Verbindungen vom Typ A_3NO_3 :
 K_3NO_3 und Rb_3NO_3** Further Compounds A_3NO_3 :
 K_3NO_3 and Rb_3NO_3

Martin Jansen*

Institut für Anorganische
und Analytische Chemie I der Universität,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 GießenZ. Naturforsch. **35b**, 237–238 (1980);
eingegangen am 22. Oktober 1979

Alkalioxidnitrites, Preparation, Crystal Data

K_3NO_3 and Rb_3NO_3 were prepared by solid state reaction of equimolar mixtures of K_2O/KNO_2 and $Rb_2O/RbNO_2$, respectively. According to X-ray powder photographs their crystal structures are derived from the perovskite structure. K_3NO_3 is isostructural with Na_3NO_3 ($a = 521.7$ pm, $Z = 1$), Rb_3NO_3 represents a tetragonally distorted variant with $a = 770.5$, $c = 550.8$ pm and $Z = 2$.

In Na_3NO_3 , dessen Kristallstruktur sich vom Perowskittyp ableitet [1, 2], ist der nicht an Stickstoff gebundene Sauerstoff regulär oktaedrisch von Natrium, dieses von zwei Sauerstoffteilchen umgeben; erst im weiteren Abstand befinden sich um Na^+ zusätzlich vier NO_2^- -Gruppen.

Das Anion (O^{2-}) weist also eine höhere Koordinationszahl als das Kation auf. Für Verbindungen mit solchen Struktureigenschaften [vgl. auch Ag_3SBr und basisches Berylliumacetat $OBe_4(CH_3COO)_6$] wurde die Bezeichnung „Metallokomplex“ vorgeschlagen [3]. In Form eines „anti-Perowskits“ wäre Na_3NO_3 das erste Beispiel eines „Metallokomplexes“ mit Alkaliionen als „Liganden“. Um zu prüfen, ob die Möglichkeit zur Ausbildung dieser Struktur auf Na^+ , O^{2-} und NO_2^- mit ihren spezifischen Wirkungsradien beschränkt ist oder ob innerhalb gewisser Toleranzen unter Einbeziehung anderer Kationen und Anionen Verbindungen mit analogem Aufbau darstellbar sind, wurde versucht, die genannten Komponenten zu variieren. Der Einbau des mit NO_2^- isoelektronischen HCO_2^- scheiterte bisher an der geringen thermischen Belastbarkeit der Alkaliformiate. Erfolgreich verliefen dagegen Versuche, die Größe des kuboktaedrischen „Käfigs“ durch Einbau größerer Alkaliionen (Kalium und Rubidium) zu verändern.

Guinieraufnahmen von K_3NO_3 lassen sich isotyp mit der Hochtemperaturform von Na_3NO_3 indizieren. Das Intensitätsprofil ist in Einklang mit der Annahme einer anti-Perowskitstruktur entsprechend $(NO_2^-)OK_3$ mit fehlgeordnetem Nitritanion, vgl. [1, 2]. Die Lauegruppe $m\bar{3}m$ und die Metrik sind durch Einkristallaufnahmen abgesichert. Im Falle von Rb_3NO_3 ist die Reflexabfolge ähnlich. Allerdings sind einige Reflexe zusätzlich vorhanden, andere spalten auf. Eine vollständige Indizierung gelingt unter Annahme eines tetragonalen Kristallsystems, dessen Achsen sich gemäß der Transformationsmatrix 110/110/001 von der kubischen Basis des K_3NO_3 ableiten. Für Rb_3NO_3 ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Pulverintensitäten aufgrund eines Strukturmodells entsprechend $(NO_2^-)ORb_3$ mit antiferroelektrisch geordneten NO_2^- -Gruppen; die zweizählige Achse von NO_2^- verläuft parallel [001].

Tab. I. Gitterkonstanten der Verbindungen A_3NO_3 mit $A = Na, K, Rb$ (Standardabweichungen in Klammern).

	a [pm]	c [pm]	$2 \times (r_A + r_O)$ [pm]
Na_3NO_3	460,5(3)		478
K_3NO_3	521,7(5)		554
Rb_3NO_3	770,5(6) (546,8) ^a	550,8(5)	584

^a Gitterkonstante einer hypothetischen kubischen Form von Rb_3NO_3 berechnet aus dem gefundenen Molvolumen.

In Tab. I sind die Gitterkonstanten von Na_3NO_3 , K_3NO_3 und Rb_3NO_3 wiedergegeben und den Werten gegenübergestellt, die sich aus der Summe der Ionenradien [4] des jeweiligen Alkaliions und O^{2-} errechnen. Offensichtlich ist die Gitterkonstante wesentlich durch die Größe der das Gerüst $[OA_3]^+$ aufbauenden Teilchen bestimmt. Weiterhin scheint die prinzipielle Anordnung der Teilchen weniger davon abhängig, ob das Anion die kuboktaedrische Lücke auszufüllen vermag: während die Lücke im ONa_3 -Gerüst noch so eng ist, daß eine Rotation von NO_2^- um dessen zweizählige Achse nicht möglich ist, unterliegt die Rotation im Falle von K_3NO_3 keinen geometrischen Einschränkungen, bei Rb_3NO_3 würde in einer hypothetischen kubischen Form die Größe des Käfigs den Raumbedarf eines dynamisch fehlgeordneten Nitritanions übersteigen*. Hier unterliegt der $[ORb_3]$ -Teil der Struktur einer gering-

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. M. Jansen.

* Die „Wirkungsradien“ von NO_2^- gegenüber den Alkaliionen wurden jeweils aus den Metall-Sauerstoff- bzw. -Stickstoffabständen in den Alkalinitriten abgeschätzt.

fügen Verzerrung, und es entsteht eine Variante der Na_3NO_3 -Struktur mit bereits bei Raumtemperatur geordneten NO_2^- -Gruppen.

K_3NO_3 ist von transparent blutroter Farbe, Rb_3NO_3 ist dunkelrot. Bei Zutritt von Feuchtigkeit tritt sofort Zersetzung unter Bildung farbloser Hydrolyseprodukte ein. Eine Erklärung für die intensive Eigenfarbe der 'Orthonitrite' der Alkalimetalle und die bathochrome Verschiebung der Absorption im sichtbaren Spektralbereich mit zunehmender Größe des Alkaliions steht noch aus.

Experimentelles

Zur Darstellung von K_3NO_3 und Rb_3NO_3 wurden äquimolare Gemenge von K_2O und KNO_2 bzw. Rb_2O und RbNO_2 erhitzt. Die Ausgangsoxide K_2O und Rb_2O wurden durch Oxidation der jeweiligen

Metalle mit molekularem Sauerstoff dargestellt [5]. KNO_2 (p. a. Merck) wurde nach Trocknen bei 130°C verwendet; RbNO_2 wurde aus $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ und Rb_2SO_4 dargestellt, zur Reinigung mehrfach aus Wasser umkristallisiert und schließlich bei 130°C getrocknet.

Die Reaktionsgemenge wurden stets langsam ($20^\circ/\text{h}$) auf die Reaktionstemperatur ($300\text{--}400^\circ\text{C}$ für K_3NO_3 und 300°C für Rb_3NO_3) gebracht, die Reaktionsdauer betrug wenigstens 2 Tage. Als Tiegelmateriale sind Korund, Silber und Nickel möglich, die besten Ergebnisse wurden bei Verwendung von Ag-Tiegeln erzielt.

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

-
- [1] M. Jansen, *Angew. Chem.* **88**, 410 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 376 (1976).
[2] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435**, 13 (1977).
[3] G. Bergerhoff, *Angew. Chem.* **76**, 697 (1964).

- [4] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
[5] K. Wahl u. W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **270**, 69 (1952).