Synthese und Strukturanalyse des gemischten Alkalimetallorthonitrats $\text{Na}_3\text{K}_3(\text{NO}_4)_2$

Synthesis and X-Ray Structure Determination of the Mixed Alkali Metal Orthonitrate $\text{Na}_3\text{K}_3(\text{NO}_4)_2$

Thomas Bremm und Martin Jansen

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Z. Naturforsch. **46b**, 1031–1034 (1991); eingegangen am 25. Februar 1991

Alkali Metal Orthonitrates, Synthesis, Crystal Structure, Raman Spectra, IR Spectra

The title compound has been characterized by X-ray powder and single crystal diffraction: Pbcn; $a = 7.296(1)$, $b = 15.997(4)$, $c = 7.016(1)$ Å; $Z = 4$; 1514 diffractometer data, $R = 0.04$, $R_w = 0.03$. The vibrational spectra are compatible with a tetrahedral geometry of the anion.

Die Alkalimetallorthonitrate zeigen bezüglich der Lage ihrer Absorptionen im infraroten Spektralbereich einen bei anderen Oxoanionen der Nichtmetalle bisher nicht beobachteten deutlichen Gang mit der Art des Alkaliions [1]. Da alle Versuche fehlschlagen, von weiteren Orthonitraten neben Na_3NO_4 die Kristallstrukturen und damit die Abmessungen des komplexen Anions zu bestimmen, sind wir noch nicht in der Lage zu prüfen, ob diesem Gang in den Resonanzfrequenzen im Infraroten ein entsprechender bei den Abständen und Winkeln im Anion zugeordnet werden kann. In Na_3NO_4 zerfallen im Sinne der Formulierung $\text{Na}_2\text{Na}'\text{NO}_4$ die vorhandenen Alkaliionen strukturellchemisch in zwei Gruppen, solche in „Tetraeder-“ und solche in „Oktaederlücken“ der hexagonal dichten Anordnung der NO_4^{3-} -Gruppen. Daraus haben wir gefolgert, daß Orthonitrate mit zwei verschiedenen Alkalimetallionen, z. B. der Zusammensetzung Na_2KNO_4 , eine hohe Bildungstendenz haben sollten. Entsprechende Festkörperumsetzungen zwischen Natriumoxid und Kaliumnitrat führten überraschenderweise zu Kristallen der Titelverbindung mit einem Na/K-Verhältnis von 1:1.

Experimenteller Teil

Zur Züchtung von Orthonitrat-Einkristallen wurde ein äquimolares Gemenge aus Na_2O und KNO_3 unter Schutzgas verrieben und in einer

Glasampulle zunächst *ca.* drei Wochen bei 240°C vorgetempert. Da Glas bei höheren Temperaturen als Tiegelmateriale ungeeignet ist, wurden nach erneutem Mörsern Portionen zu etwa 600 mg in Silbertiegel gefüllt und diese in Glasampullen eingeschmolzen. Die Kristallzüchtung erfolgte bei 370°C während eines Zeitraumes von drei Monaten. Höhere Temperaturen führen zur Reaktion mit der Tiegelwand und zur Bildung von Nitrit, wodurch sich die Reaktionsmischung gelb verfärbt. Die langsam abgekühlten Proben ($3^\circ/\text{h}$) enthielten unregelmäßig geformte, extrem luftempfindliche Kristalle mit Abmessungen von etwa 0,1 mm in allen drei Raumrichtungen. Auch nach fünf bis sechs Monaten war keine weitere Zunahme der Kristallgröße zu beobachten. Nach Bestimmung der Zusammensetzung der Einkristalle durch die Strukturlösung gelang die Darstellung von $\text{Na}_3\text{K}_3(\text{NO}_4)_2$ durch Erhitzen eines Gemenges aus Na_3NO_4 und K_3NO_4 auf 300°C . Dagegen reagiert eine Mischung aus Na_2O , K_2O , NaNO_3 und KNO_3 nicht in gewünschter Weise.

NaNO_3 und KNO_3 (p.a., Merck) wurden vor der Reaktion 12 h bei 250°C im Vakuum (Ölpumpe) getrocknet. Na_2O wird aus NaOH (p.a., Merck) und Na nach Klemenc, Ofner und Wirth [2] hergestellt. K_2O erhält man durch Umsetzung von elementarem K mit einer stöchiometrischen Menge O_2 [3]. Die Reaktionen wurden in Ag-Tiegeln durchgeführt. Es empfiehlt sich, einen geringen Überschuß an Alkalioxid einzusetzen (*ca.* 5%). Die Reaktionszeiten betragen 10 bis 14 Tage bei Temperaturen von 300°C (K_3NO_4 , $\text{Na}_3\text{K}_3(\text{NO}_4)_2$) und 340°C (Na_3NO_4).

Für die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte die Probeneinwaage (3 mg/500 mg KBr) und das Pressen der KBr-Tabletten im Handschuhkasten unter Schutzgasatmosphäre. Die Spektren wurden mit

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen.

dem Fourier-Transform-Spektrometer IFS 113v der Firma Bruker, Karlsruhe, bei evakuiertem Probenraum aufgenommen. Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte mit dem Gerät LRT-800 der Firma Coderg, Cluny, Frankreich. Dazu wurden die Proben unter Schutzgas in Glasröhrchen mit 1 mm Durchmesser gefüllt.

Zur Anfertigung von Röntgenaufnahmen wurden unter einem Mikroskop in Argonatmosphäre einige der farblosen Kristalle ausgesucht und in Glaskapillaren mit ausgezogener Spitze überführt.

Mit Hilfe von Filmmethoden konnten ein orthorhombisches Kristallsystem und die ungefähren Gitterkonstanten bestimmt werden. Eine genauere Vermessung der Elementarzelle mit dem Vierkreisdiffraktometer lieferte: $a = 7,296(1)$, $b = 15,997(4)$, $c = 7,016(1)$ Å, $V = 818,93$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{ro}} = 2,776$ g/cm³ (Daten aus Pulveraufnahmen (Pulverdiffraktogramm, Guinier): $a = 7,305(1)$, $b = 16,014(2)$, $c = 7,016(1)$ Å, $V = 820,83$ Å³).

Die Datensammlung mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4 (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan, scan-Breite $0,9^\circ + 0,35^\circ \tan\theta$, $2^\circ < 2\theta < 33^\circ$, $0 < h < 10$, $-11 < k < 11$, $-24 < l < 24$) lieferte einen Datensatz mit insgesamt 6872 Reflexen. Nach Mittelung der Netointensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,02$) und PL-Korrektur blieben 1514 unabhängige Strukturaktoren übrig, von denen 1105 das Kriterium $\text{Int.} > 4\sigma$ (Int.) erfüllten. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen ($\mu = 1,78$ mm⁻¹).

Die Auswertung der Auslöschungen des Datensatzes führte zu dem Beugungssymbol Pnca, womit als Raumgruppe Pnca bzw. in der Standardaufstellung Pbcn festgelegt war.

Die Struktur konnte mit Hilfe direkter Methoden (SHELXS-86 [4]) gelöst werden. Die E-Map ließ im wesentlichen alle Atomlagen mit plausiblen Abständen und Winkeln erkennen. Die abschließende Verfeinerung der Struktur mit anisotropen

Temperaturfaktoren (SHELX-76 [4]) ergab schließlich einen R -Wert $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,040$ und einen gewichteten R -Wert $R_w = \sum (w^{1/2} ||F_o| - |F_c||) / \sum (w^{1/2} |F_o|) = 0,029$ mit dem Wichtungsschema $w = k / (\sigma^2(F_o) + gF_o^2)$, $k = 3,4481$, $g = 1,04 \times 10^{-4}$. Die Atomformfaktoren sind den Internationalen Tabellen [5] entnommen. Die Orts- und Temperaturparameter sowie einige wichtige Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen I und II wiedergegeben*.

Tab. II. Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$).

	Na ₃ K ₃ (NO ₄) ₂		Na ₃ NO ₄ [5]	
N–O1	138,8(2)	139,3*	138,9(3)	139,3*
O2	137,7(2)	139,1*	138,1(3)	138,7*
O3	137,9(2)	138,9*	138,2(3)	138,9*
O4	138,0(2)	139,2*	138,4(3)	139,2*
O1–N–O2	108,3(2)		109,6(2)	
O1–N–O3	109,6(1)		110,0(2)	
O1–N–O4	109,0(2)		109,3(2)	
O2–N–O3	109,4(2)		109,6(2)	
O2–N–O4	110,9(2)		108,9(2)	
O3–N–O4	109,5(2)		109,4(2)	

* Diese Abstände wurden auf die Libration starrer Körper korrigiert [9].

Beschreibung der Kristallstruktur, Diskussion

Zur Beschreibung der Struktur von Na₃K₃(NO₄)₂ ist es sinnvoll, das Orthonitrat-Anion als eine Einheit aufzufassen, denn dann ergibt sich eine Anordnung der Anionen im Sinne einer kubisch dichte

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55328, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Atom	Wykoff-Symbol	x	y	z	U_{eq}
K1	8d	0,29115(07)	0,36741(04)	0,08372(08)	0,0212(1)
K2	4c	0,50000	0,00995(04)	0,25000	0,0177(2)
Na1	4c	0,50000	0,20812(07)	0,25000	0,0141(3)
Na2	4c	0,00000	0,24328(08)	0,25000	0,0207(4)
Na3	4c	0,00000	0,02999(07)	0,25000	0,0138(3)
N	8d	0,24121(23)	0,12969(12)	0,01650(24)	0,0094(4)
O1	8d	0,23092(20)	0,13124(10)	0,21404(21)	0,0128(4)
O2	8d	0,14653(25)	0,19755(11)	–0,05346(26)	0,0221(5)
O3	8d	0,42198(20)	0,13464(11)	–0,03955(23)	0,0176(5)
O4	8d	0,16619(24)	0,05587(11)	–0,04898(24)	0,0197(6)

Tab. I. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von Na₃K₃(NO₄)₂ ($U_{\text{eq}} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$).

testen Kugelpackung. In dieser Packung besetzt Kalium alle Oktaederlücken und in regelmäßiger Anordnung ein Viertel der Tetraederlücken. Die übrigen Tetraederlücken werden von Natrium besetzt. Im Vergleich dazu liegt bei Na_3NO_4 [6] eine hexagonal dichteste Packung der Anionen vor, in der alle Oktaeder- und Tetraederlücken mit Na^+ -Kationen besetzt sind. Von den Größenverhältnissen der Kationen her wäre eigentlich zu erwarten, daß Kalium die größeren Oktaeder- und das Natrium die kleineren Tetraederlücken besetzt, was der Zusammensetzung Na_2KNO_4 entspräche. Überraschenderweise kristallisiert jedoch aus einem Ausgangsgemenge dieser Zusammensetzung die Verbindung $\text{Na}_3\text{K}_3(\text{NO}_4)_2$.

In den Oktaederlücken ist Kalium mit drei NO_4^{3-} -Anionen über ein O-Atom und mit einem NO_4^{3-} -Anion über zwei O-Atome im Abstand von 259,8 bis 287,8 pm koordiniert. Die Umgebung läßt sich auch nicht näherungsweise durch ein regelmäßiges Polyeder beschreiben. Zu den O-Atomen der restlichen zwei NO_4^{3-} -Gruppen der „Oktaederlücke“ sind mit 302,5 bis 316,7 pm die Abstände zu groß, als daß ein nennenswerter Beitrag zur Kalium-Koordination geliefert würde. In den Tetraederlücken sind die Kationen von 2×2 zusätzlich 2×1 O-Atomen umgeben (Abb. 3, Tab. III).

Abb. 1. Elementarzelle von $\text{Na}_3\text{K}_3(\text{NO}_4)_2$ (Blickrichtung entlang der *a*-Achse).

Abb. 2. NO_4^{3-} -Anion mit Schwingungsellipsoiden.

Abb. 3. Koordination von Na 1.

Tab. III. Kation-Sauerstoff-Abstände (pm).

Kation	Lücke	Zahl der Sauerstoff-nachbarn zwischen $d_{\min}$ und $d_{\max}$	$d_{\min}$	$d_{\max}$
K 1	Oktaeder	5	259,8	287,8
		4	302,5	316,7
K 2	Tetraeder	6	277,5	291,0
Na 1	Tetraeder	6	231,1	241,9
Na 2	Tetraeder	6	247,6	251,3
Na 3	Tetraeder	6	231,9	245,8

Während die Differenzen in den N–O-Bindungslängen im Bereich der Standardabweichungen liegen und somit nicht signifikant sind, weichen die Bindungswinkel des Orthonitrat-Anions der Titelverbindung etwas stärker von dem Idealwert eines Tetraeders ab als in Na_3NO_4 , was wohl auf die Umgebung mit unterschiedlichen Kationen zurückzuführen ist. Die O–O-Abstände liegen zwischen 224,2 und 227,1 pm.

Die Struktur von $\text{Na}_3\text{K}_3(\text{NO}_4)_2$ hat große Ähnlichkeit mit der Hoch- und Tieftemperaturform von Na_3PO_4 [7, 8]. Im Gegensatz zum Orthophosphatanion in der Hochtemperaturform ist das Orthonitrat anion nicht orientierungsfehlgeordnet. Eine der vier C_3 -Achsen liegt etwa parallel zur *c*-Achse, während eine zweite C_3 -Achse ungefähr parallel zur *ac*-Ebene ausgerichtet ist. Aufgrund der unterschiedlichen Abmessungen des Orthonitrat anions in Richtung der jeweiligen Achsen resultiert daraus eine Verzerrung, die vom kubischen zum orthorhombischen Kristallsystem führt. Ähnliche Überlegungen erklären auch eine Stauchung in Richtung der *c*-Achse in der tetragonalen Tieftemperaturform des Na_3PO_4 gegenüber der kubischen Hochtemperaturform, in der das Anion einen kugelsymmetrischen Raumbedarf zeigt.

	IR Auflösung: 2 cm ⁻¹				RA Auflösung: 4 cm ⁻¹			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Na ₃ NO ₄	–	523 w	1000 vs 985 vs 966 vs	668 m 651 m	840 vs	531 w	1027 w 1009 m 986 m	667 m 650 m
Na ₃ K ₃ (NO ₄) ₂	–	525 w 504 w	1005 sh 970 vs 950 sh	667 m 654 m 633 m	833 vs	517 w 512 w 507 w	997 w 984 sh 974 m 967 sh	665 m 652 m 638 sh
max. Aufspaltung								
Lagesymmetrie	–	–	3	3	1	2	3	3
Faktorgruppe	3	6	9	9	4	8	12	12
beob. Aufspaltung	–	2	3	3	1	3	4	3

Tab. IV. Wellenzahlen der inneren Schwingungen von Na₃K₃(NO₄)₂ (vs – very strong, s – strong, m – medium, w – weak, sh – shoulder).

Durch die Besetzung eines Viertels der Tetraederlücken mit K anstelle von Na ergibt sich in Na₃K₃(NO₄)₂ außerdem in Richtung der *b*-Achse eine Verdoppelung der Gitterkonstante.

Schwingungsspektroskopie an Na₃K₃(NO₄)₂

Die Schwingungsspektren stehen im Prinzip mit dem Erwartungsspektrum für ein tetraedrischen Anion im Einklang. Aufgrund der Lagesymmetrie C₁ sind, wie im Falle von Na₃NO₄, alle Entartungen der Schwingungen aufgehoben. Gemäß der Faktorgruppen-Analyse sind bis zu 9-fache Aufspaltungen im IR- und bis zu 12-fache Aufspaltungen im Raman-Spektrum (vgl. Tab. IV) zu erwarten. Außerdem können im IR-Spektrum auch Absorptionen der in der Punktgruppe T_d IR-inaktiven Schwingungen $\nu_1(\nu_s, A_1)$ und $\nu_2(\delta_s, E)$ auftreten. In den Spektren treten jedoch deutlich weniger Banden auf als nach der Faktorgruppenanalyse möglich. Es ist deshalb davon auszugehen, daß die Aufspaltungen durch die verwendeten Spektrometer nicht aufgelöst wurden oder wegen

der natürlichen Linienbreite nicht aufgelöst werden konnten. Obwohl die Proben in den Röntgenaufnahmen keine Fremdreﬂexe zeigten, fanden sich in den Schwingungsspektren gelegentlich noch Banden von restlichem Nitrat (IR: 1390, 831 cm⁻¹; RA: 1057 cm⁻¹).

Beim Übergang von Na₃NO₄ zu Na₃K₃(NO₄)₂ zeigt sich eine Verschiebung der Banden zu kleineren Wellenzahlen, die sich bei K₃NO₄ und Rb₃NO₄ noch fortsetzt [1]. Damit deutet sich eine leichte Schwächung der N–O-Bindungen an, die jedoch strukturanalytisch, etwa als Bindungsverlängerung, bei Na₃K₃(NO₄)₂ nicht nachweisbar ist. Genaue Auskunft darüber kann letztlich nur die Röntgenstrukturanalyse von Orthonitraten der größeren Alkalimetalle geben. Die Züchtung entsprechender Einkristalle ist bisher allerdings nicht gelungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] T. Bremm und M. Jansen, unveröffentlicht.
- [2] A. Klemenc, G. Ofner und H. Wirth, Z. Anorg. Allg. Chem. **265**, 221 (1951).
- [3] G. Brauer (Herausg.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. II, S. 953, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1978).
- [4] G. Sheldrick, SHELXS-86, SHELX-76, Programm for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976/1986).
- [5] T. Hahn (Herausg.): International Tables for Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1983).

- [6] M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **491**, 175 (1982).
- [7] D. M. Wiench und M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **461**, 101 (1980).
- [8] E. Lissel, M. Jansen, E. Jansen und G. Will, Z. Kristallogr. **192**, 233 (1990).
- [9] M. Nardelli: PARST, Programmpaket zur Berechnung von Molekülparametern aus den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse, Computer & Chemistry **1983**, 95 (1983).