

Austausch von Nitrit- gegen Bromidanionen in Na_3NO_3

Replacement of Nitrite by Bromide Anions in Na_3NO_3

M. Jansen* und W. Müller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Georg-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

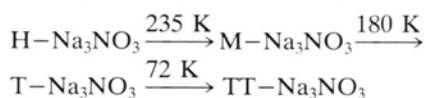
Z. Naturforsch. **44b**, 996–997 (1989); eingegangen am 14. April 1989

System $\text{Na}_3\text{OBr}/\text{Na}_3\text{O}(\text{NO}_2)$. Preparation of Solid Solutions, Low-Temperature Investigations

$\text{Na}_3\text{O}(\text{NO}_2)$ and Na_3OBr are isostructural and form solid solutions with a miscibility gap $x = 0.28$ to 0.62 as referred to $\text{Na}_3\text{OBr}_x(\text{NO}_2)_{1-x}$, at room temperature. Above 593 K formation of mixed crystals was observed for all compositions. In contrast to pure $\text{Na}_3\text{O}(\text{NO}_2)$, the solid solutions do not undergo any phase transition in the investigated temperature range from 293 K to 130 K . These findings reveal that collective interactions between the dynamically disordered NO_2^- -groups are involved in the phase transitions of Na_3NO_3 .

Einleitung

Natriumorthonitrit (Na_3NO_3) kristallisiert gemäß der Formulierung $(\text{NO}_2)^-(\text{ONa}_3)^+$ in der Anti-perowskitstruktur [1]. Mit Pulvermethoden (Neutronen- und Röntgenbeugung) wurden drei polymorphe Umwandlungen nachgewiesen [2, 3]:



In den drei oberhalb 72 K existierenden Formen ist das NO_2^- -Anion fehlgeordnet. Wir haben Anhaltspunkte dafür, daß diese Fehlordnung dynamischer Natur ist [4]. Noch unklar ist, ob die Phasenumwandlungen durch Ordnungs-/Unordnungsübergänge in der NO_2^- -Teilstruktur getrieben sind oder ob – entsprechend der Regel in Verbindungen der Perowskitfamilie – Drehungen und/oder Kippungen der Oktaeder im BX_3 -Teil dafür verantwortlich sind. Eine Möglichkeit, diese Frage auf chemischem Wege zu klären, eröffnet sich durch die kürzlich entdeckten Alkalimetalloxidhalogenide, wie z. B. Na_3OBr [5], die isotyp zu den sogenannten Orthonitriten kristallisieren: Aufgrund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten erwarteten wir über weite Bereiche Mischkristallbildung. Eine solche „Verdünnung“ des

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. M. Jansen.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/0800–0996/\$ 01.00/0

Pseudo-Spinsystems der NO_2^- -Dipole durch Br^- -Ionen sollte die kollektiven Wechselwirkungen massiv beeinflussen und für den Fall eines ursächlichen Zusammenhangs zwischen Rotationsdiffusion von NO_2^- und Umwandlungsverhalten sich spürbar in den Transformationstemperaturen bemerkbar machen.

Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen NaNO_2 (p. a. Merck) und NaBr (p. a. Merck) werden vor der Verwendung durch Aufschmelzen im Vakuum bzw. 2-tägiges Erhitzen auf 393 K im Vakuum getrocknet. Die Darstellung von Na_2O aus NaOH und Na (met.) erfolgte nach der Vorschrift von Klemenc und Ofner [6].

Der pseudobinäre Schnitt $\text{Na}_3\text{O}(\text{NO}_2)/\text{Na}_3\text{OBr}$ wurde in Schritten von $\Delta x = 0,05$ untersucht. Die Ausgangsgemenge wurden jeweils unter Schutzgas hergestellt und in Fingertiegeln aus Silber, die ihrerseits in Glasampullen (Duran) eingeschmolzen waren, unter jeweils gleichen Bedingungen (623 K , 7 d)

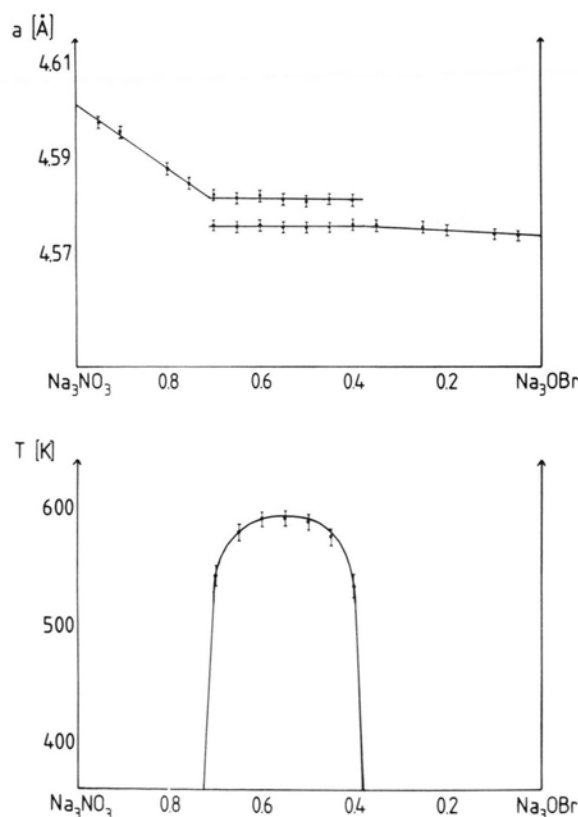


Abb. 1. $\text{Na}_3\text{O}(\text{NO}_2)/\text{Na}_3\text{OBr}$, Gitterkonstanten und Entmischungstemperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Zusammensetzung	Gitterkonstante [Å]	Volumen [Å ³]	Entmischungstemp- peratur [K]
Na ₃ O(NO ₂) _{0,90} (Br) _{0,10}	4,595(1)	97,029	
Na ₃ O(NO ₂) _{0,75} (Br) _{0,25}	4,583(8)	96,315	
Na ₃ O(NO ₂) _{0,70} (Br) _{0,30}	4,581(8)	96,191	543
	4,575(0)	95,771	
Na ₃ O(NO ₂) _{0,65} (Br) _{0,35}	4,580(6)	96,112	580
	4,574(6)	95,737	
Na ₃ O(NO ₂) _{0,60} (Br) _{0,40}	4,582(1)	96,210	591
	4,575(2)	95,771	
Na ₃ O(NO ₂) _{0,55} (Br) _{0,45}	4,580(6)	96,112	589
	4,574(6)	95,737	
Na ₃ O(NO ₂) _{0,50} (Br) _{0,50}	4,579(3)	96,031	588
	4,574(6)	95,736	
Na ₃ O(NO ₂) _{0,45} (Br) _{0,55}	4,580(6)	96,110	575
	4,574(6)	95,737	
Na ₃ O(NO ₂) _{0,40} (Br) _{0,60}	4,580(3)	96,096	533
	4,575(7)	95,806	
Na ₃ O(NO ₂) _{0,20} (Br) _{0,80}	4,574(0)	95,698	
Na ₃ O(NO ₂) _{0,10} (Br) _{0,90}	4,573(8)	95,684	

Tab. I. Na₃O(NO₂)/Na₃OBr, Gitterkonstanten und Entmischungstemperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

zur Reaktion gebracht. Alle Proben wurden mit Röntgenpulvermethoden (Guiniermethode) charakterisiert und mit Heiz- und Kühlaufnahmen auf Phasenumwandlungen oder Entmischung untersucht.

Ergebnisse

Nach den präparativen und röntgenographischen Befunden bilden Na₃O(NO₂) und Na₃OBr in erheblichem Umfange feste Lösungen: Na₃O(NO₂) löst bei Raumtemperatur bis zu 28 mol-% Na₃OBr, Na₃OBr bis zu 38 mol-% Na₃O(NO₂). Im Bereich der Mischkristallbildung variieren die Gitterkonstanten linear mit der Zusammensetzung. Die Ausdehnung der Mischungslücke bezüglich der Temperatur ist auf T < 593 K begrenzt (vgl. Abb. 1 und Tab. I).

Im Gegensatz zu reinem Na₃NO₃ zeigt keine der festen Lösungen im untersuchten Temperaturbereich (Abkühlguinieraufnahmen, 130 K → 293 K) Phasenumwandlung. Diese drastische Änderung im Tieftemperaturverhalten belegt, daß kollektive Wechselwirkungen in der NO₂⁻-Teilstruktur für die Phasentransformationen von entscheidender Bedeutung sind und diese überwiegend durch Ordnungs/Unordnungsübergänge im Pseudo-Spinsystem der NO₂⁻-Anionen getrieben sind.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 173) unterstützt.

- [1] M. Jansen, *Angew. Chem.* **88**, 410 (1976).
 [2] M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **37a**, 457 (1982).
 [3] J. Kremmler und M. Jansen, Dissertation J. Kremmler, Hannover (1987).

- [4] M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **35b**, 239 (1982).
 [5] H. Sabrowsky, *Z. Naturforsch.* **43b**, 238 (1988).
 [6] A. Klemenc und Z. Ofner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **265**, 221 (1951).