

## **Tetramethylammonium-calcium-triazid. Darstellung und Kristallstruktur**

**Franz Andreas Mautner<sup>a</sup>, Harald Krischner<sup>a,\*</sup> und Christoph Kratky<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Abteilung für Strukturforschung, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

<sup>b</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

*(Eingegangen 18. Dezember 1987. Angenommen 14. Januar 1988)*

### *Tetramethyl Ammonium Calcium Triazide. Preparation and Crystal Structure*

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Ca}(\text{N}_3)_3$ ,  $M = 240.29$ , was prepared from aqueous solutions of tetramethylammoniumazide with calciumazide at 298 K. The crystals are tetragonal  $a = 936.6(7)$  pm,  $c = 694.7(5)$  pm, space group  $\text{P4/nmm}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho(x) = 1.31 \text{ Mgm}^{-3}$ . The crystal structure was determined by single crystal x-ray diffraction (234 Mo-K $\alpha$ -reflections,  $\mu = 0.469 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R = 0.064$ ). Calcium is octahedrally coordinated to six azide groups. The octahedra are connected via azide groups to a threedimensional array with the complex ammonium ions between. The terminal nitrogen atoms of the azide groups and the methyl groups are considerably disordered.

*(Keywords: Azide; Calcium; Crystal structure; Tetramethylammonium)*

### **Einleitung**

Der Einbau verschiedener Kationen in Calciumazid und deren Einfluß auf die Kristallstrukturen komplexer Azidverbindungen war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [1]. Das Verhalten komplexer Kationen wurde an zwei Beispielen untersucht. Mit Tetraethylammoniumionen bildet Calciumazid die komplexe Verbindung  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Ca}(\text{N}_3)_3$ , die eine perowskitartige Struktur aufweist. Das Grundgerüst wird aus  $\text{Ca}(\text{N}_3)_6$ -Oktaedern aufgebaut, die dreidimensional über Azidgruppen verknüpft sind. Die komplexen Kationen befinden sich zwischen den Oktaedern und sind stark fehlgeordnet. Die monokline Elementarzelle weist eine nicht näher untersuchte Überstruktur mit  $Z = 216$  auf [2]. In der Kristallstruktur des Bis(Phenyltrimethylammonium)-Calcium-Tetraazides bilden die Calciumatome mit sechs Azidgruppen ebenfalls Oktaeder, doch sind diese über Azidgruppen zu Schichten verknüpft. Die komplexen Kationen sind zwischen den Schichten angeordnet [3].

### Experimenteller Teil

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Ca}(\text{N}_3)_3$  bildet sich bei der Reaktion wäßriger Lösungen von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\text{N}_3)$  mit  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  im Molverhältnis 1 : 1.3 bei 298 K. Die prismenförmigen Kristalle sind farblos und zersetzen sich langsam unter Raumbedingungen.

Die chemische Analyse der Kristalle wurde durch komplexometrische Titration des Calciums und konduktometrische Bestimmung der Azidgruppen vorgenommen. Ca: 16.68% (gef.), 16.68% (ber.);  $\text{N}_3^-$ : 52.45% (gef.), 52.46% (ber.).

Die Gitterkonstantenbestimmung erfolgte aus Pulver-Diffraktometeraufnahmen an thermostatisierten Präparaten bei 298 K mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung und Si-Standard. Für die Strukturbestimmung wurde ein ca.  $0.35 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$  großer Einkristall auf einem modifizierten STOE-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator bei 298 K untersucht [ $\omega/\theta$  scan,  $\Delta\omega = 1.2^\circ$ ,  $2\text{--}50^\circ$  ( $2\theta$ )]. Die Orientierungsmatrix sowie die *Laue*gruppe  $4/m$  wurden aus symmetrieäquivalenten Reflexen bestimmt. Die Datensammlung umfaßte ein Achtel des reziproken Raumes und es resultierten 330 unabhängige Reflexe, von denen 234 mit einer Grenze von [ $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ] als signifikant gewertet wurden.

Das Phasenproblem konnte mittels *Patterson*synthese gelöst werden. Das Strukturmodell wurde zunächst mit *Fourier*- und *Differenzfourier*methoden verfeinert. Die „least squares“-Verfeinerung (31 Parameter) erfolgte mit anisotropen Temperaturkoeffizienten für alle Nichtwasserstoffatome und erbrachte einen *R*-Wert von 0.064 [ $R_w = 0.060$  mit  $w = 1.69 \cdot \sigma^{-2}(F_0)$ ]. Die Restelektronendichten in den letzten *Differenzfourier*synthesen betragen  $-0.62 \cdot 10^{-6}$  und  $+0.26 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ .

Alle Berechnungen wurden mit einer UNIVAC 1108 am Rechenzentrum Graz durchgeführt, es fanden die Programme SHELX 76 [4], THE X-RAY SYSTEM version of 1976 [5] und ORTEP [6] Verwendung. Die Listen der beobachteten und berechneten Strukturparameter können vom zweiten Autor angefordert werden.

### Ergebnisse und Diskussion

Eine stereoskopische Zeichnung der Kristallstruktur (ORTEP) ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Atomparameter und anisotropen Temperaturkoeffizienten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

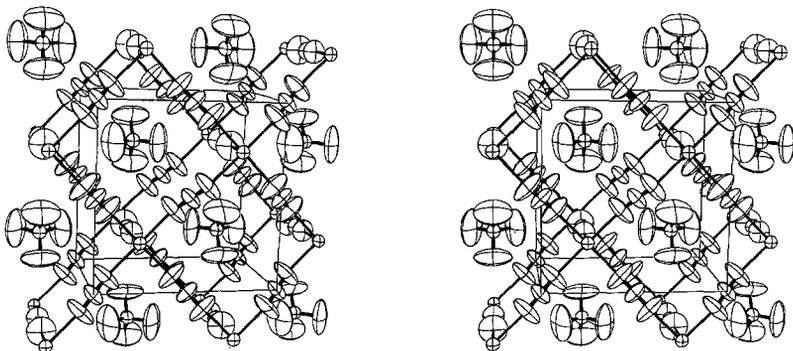


Abb. 1. Die Kristallstruktur des  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Ca}(\text{N}_3)_3$ , betrachtet entlang der tetragonalen *a*-Achse

Tabelle 1.  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Ca}(\text{N}_3)_3$ , Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ); Standardabweichungen in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ca	2c	2500	2500	9071(5)	44(1)	44(1)	25(1)	0	0	0
N11	2c	2500	2500	2420(21)	221(15)	221(15)	15(9)	0	0	0
N12	2c	2500	2500	4042(25)	77(6)	77(6)	48(9)	0	0	0
N13	2c	2500	2500	5699(21)	149(10)	149(10)	39(10)	0	0	0
N21	8j	721(6)	721(6)	9109(13)	173(7)	173(7)	129(7)	12(4)	12(4)	-129(9)
N22	4d	0	0	0	95(5)	95(5)	92(8)	-7(4)	-7(4)	-55(7)
N3	2b	2500	7500	5000	51(4)	51(4)	64(8)	0	0	0
Cl	8i	2500	6251(16)	3722(23)	435(29)	134(11)	224(16)	-121(12)	0	0

Der Temperaturfaktor ist definiert als  $T_{\text{anisot.}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}kb^*c^* + \dots)]$

Die Kristallstruktur des  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Ca}(\text{N}_3)_3$  kann als tetragonal verzerrter Perowskit beschrieben werden. Jedes Calciumatom wird von sechs Azidgruppen umgeben, die in Form etwas verzerrter Oktaeder angeordnet sind. Die vier äquivalenten Ca—N-Abstände, die in den senkrecht zur *c*-Achse gelegenen Ebenen verlaufen, betragen 235.6(6) pm. Die Ca—N-Abstände in Richtung der *c*-Achse sind etwas kürzer, Ca—N11 = 232.5(15) und Ca—N13 = 234.1(15) pm. Die  $\text{Ca}(\text{N}_3)_6$ -Oktaeder sind über die Azidgruppen dreidimensional mit Nachbaroktaedern verknüpft.

Beide Azidgruppen sind linear und mit beiden Endstickstoffatomen zu Calcium koordiniert. Die N—N-Abstände der Azidgruppe eins wurden für N12—N11 mit 112.6(23) und für N12—N13 mit 115.1(23) pm bestimmt. Die N—N-Abstände der Azidgruppe zwei sind symmetriebedingt gleich lang, N22—N21 = 113.8(7) pm. Die Ca—N—N-Bindungswinkel betragen für die Azidgruppe eins  $180^\circ$ , für die Azidgruppen zwei  $147.7(6)^\circ$ .

Die Tetramethylammoniumionen haben Tetraederform mit N—C-Abständen von 146.8(15) pm und vier Winkeln von  $111.4(5)^\circ$  und zwei von  $105.6(9)^\circ$ . Die C—C-Abstände wurden mit 234.0(21) und 242.6(20) pm bestimmt. Die Tetramethylammoniumionen sind zwischen den  $\text{Ca}(\text{N}_3)_6$ -Oktaedern angeordnet und werden von zwölf Azidgruppen umgeben.

Bei der Untersuchung von Pulverpräparaten wurde für  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Ca}(\text{N}_3)_3$  ein bemerkenswertes Ausdehnungsverhalten beobachtet. Bei Temperaturerniedrigung wird die *a*-Achse erwartungsgemäß kürzer, die *c*-Achse wird hingegen deutlich länger. Die Kristalle weisen daher in Richtung der *c*-Achse einen negativen Temperaturkoeffizienten auf. Weiters durchläuft die Probe bei 296(1) K eine Phasenumwandlung, die am Auftreten von Überstrukturefflexen erkennbar ist. Das anormale Ausdehnungsverhalten ist in der Hoch- und in der Tieftemperaturphase ähnlich, die Absolutwerte der Ausdehnungskoeffizienten sind im Hochtemperaturbereich etwas größer.

Das Vorliegen einer fehlgeordneten Hochtemperaturphase äußert sich auch im anormalen Schwingungsverhalten einiger Atome. Die Temperaturkoeffizienten der C-Atome der Tetramethylammoniumionen sowie der Endstickstoffatome der Azidgruppen zeigen ungewöhnlich hohe Werte. Am stärksten fehlgeordnet sind die Methylgruppen des komplexen Kations, wodurch die Bestimmung der Protonenpositionen nicht möglich war. Die Schwingungsellipsoide der C-Atome sind normal zu den N—C-Bindungen ausgerichtet. Bei der Azidgruppe eins, die parallel zur *c*-Achse verläuft, sind die Schwingungstensorcomponenten ebenfalls normal zur Bindungsrichtung groß, parallel dazu aber sehr klein. Bei der Azidgruppe zwei, die senkrecht zur *c*-Achse angeordnet ist, wurde keine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der Schwingungsellipsoide festgestellt.

Die ungewöhnlich kurzen N—N-Abstände innerhalb der Azidgruppen sind als eine Folge der starken Auslenkung der Endstickstoffatome aus ihren Gleichgewichtslagen zu betrachten. Während in den meisten bisher untersuchten Aziden die mittleren N—N-Abstände 118(3) pm betragen [7], wurden sie in dieser Arbeit mit 113.8(13) pm bestimmt.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für die Förderung.

### Literatur

- [1] *Krischner H* (1985) *Monatsh Chem* 116: 189
- [2] *Mautner FA, Krischner H, Kratky Ch* (1986) *Z Krist* 175: 105
- [3] *Mautner FA, Krischner H, Kratky Ch* (1986) *Z Krist* 176: 85
- [4] *Sheldrick GM* (1976) A program for crystal structure determination, University of Cambridge, England
- [5] *Stuart JM* (1976) The X-RAY SYSTEM, version of 1976. Technical report TR-446, University of Maryland
- [6] *Johnson CK* (1965, 1976) ORTEP, A Fortran thermal ellipsoid program, ORLN-3794, Oak Ridge Tenn. U.S.A.
- [7] *Müller U* (1973) *Structure and bonding* 14: 141