Verfeinerung der Kristallstruktur des Dicaesium-Tetraazido-Zinkates Cs₂Zn(N₃)₄ und die Kristallstrukturen komplexer Zinkazide**

Franz A. Mautner^{1, 2} und Harald Krischner^{1, *}

¹ Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Austria

² Laboratoire de Cristallographie, Université de Geneve, CH-1211 Geneva, Switzerland

Crystal Structure Refinement of Cs₂Zn(N₃)₄ and the Crystal Structures of Complex Zinc Azides

Summary. The crystal structure of dicesium-tetraazido-zincate, $Cs_2Zn(N_3)_4$, has been refined from single crystal X-ray-diffractometer data. The previously reported orthorhombic structure, consisting of isolated $Zn(N_3)_4$ -tetrahedra was confirmed and improved lattice parameters and atomic distances were determined. The azide groups are asymmetric and the coordination of central nitrogen atoms to cesium was observed. A table of structure data and mean atomic distances for fourteen zinc-azide compounds is added and the structures are discussed.

Keywords. Azide; Cesium; Crystal structure; Zinc.

Einleitung

Die Kristallstruktur des $Cs_2Zn(N_3)_4$ wurde 1975 von Platzer und Krischner aus Weissenbergaufnahmen bestimmt [1]. Die starke Strahlenschädigung der Kristalle während der Röntgenaufnahmen erforderte die Verwendung einer Reihe verschiedener Kristalle und die erzielbare Genauigkeit war daher gering. Bei einem *R*-Wert von 11.1% war eine genaue Bestimmung der Stickstoffabstände innerhalb der Azidgruppen nicht möglich. Da aber die Abstände der Stickstoffatome in Azidgruppen stark durch Bindungseinflüsse verändert werden und verbesserte Abstandswerte für systematische Untersuchungen von Zinkazidverbindungen wichtig sind, erschien eine Neubestimmung der Kristallstruktur wünschenswert.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Einkristalle des $Cs_2Zn(N_3)_4$ erfolgte nach der in [2] beschriebenen Methode. Annähernd kugelförmige Kristalle wurden in Markkapillaren eingeschmolzen und am Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die durch Strahlenschädigung während der Aufnahme auftretenden Inten-

^{**} Herrn Prof. Dr. Karl Torkar zum 70. Geburtstag gewidmet

Chemische Formel Molekülmasse Gitterkonstanten	$Cs_{2}Zn(N_{3})_{4}$ 499.3 a = 21.880 (6) Å h = 6.762 (1) Å
Raumarunne	c = 7.426(1) Å Pca 2.
Z	4
- F(000)	220
Berechnete Dichte ρ_x	$3.02 \mathrm{g cm}^{-3}$
Instrument	CAD4 Vierkreisdiffraktometer
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71069$ Å
	Graphitmonochromator
Temperatur	295 (2) K
Kristallabmessungen	$0.17\times0.18\times0.20\text{mm}^3$
Meßbereich	$2^{\circ} \leq 2 \Theta \geq 60^{\circ}$
h, k, l:	$0 \le h \le 30, \ 0 \le k \le 9, \ 0 \le l \le 8$
Scanmodus	ω -scan, $(1.00 + 0.36 \text{ tg}\Theta) = \Delta \omega$
Anzahl/Frequenz der Standardreflexe	2/100 (912, 511)
Anzahl unabhängiger Reflexe	1615
Anzahl signifikanter Reflexe $F_0 \ge 4 \sigma(F_0)$	1 176
Atomare Streufaktoren	International Tables (1974)
Anzahl der Least Squares Parameter	75
Linearer Absorptionskoeffizient	μ (MoKa): 4.50 mm ⁻¹
$R_1: \Sigma(F_0 - F_c) / \Sigma F_0 $	0.053
$R_2: [\Sigma w (F_0 - F_c)^2 / \Sigma w F_0 ^2]^{1/2}$	0.048
Gewichtsfunktion	$1.0 \cdot \sigma^{-2}(F_0)$

Tabelle 1. Experimentelle Parameter und Meßdaten

sitätsänderungen konnten an Hand von Standardreflexen korrigiert werden. Nähere Angaben über die Untersuchungsmethoden sowie die Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Nach einer Absorptionskorrektur (Kugelabsorption nach Bond), wurden die Schweratome mit anisotropen Temperaturkoeffizienten, die Stickstoffatome mit isotropen Temperaturkoeffizienten verfeinert. Es resultierte ein *R*-Wert von 5.3% ($R_w = 0.048$). Die Liste beobachteter und berechneter Strukturfaktoren wurde hinterlegt¹. Für die Berechnungen fand das Rechenprogramm XTAL [3] Verwendung.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Strukturuntersuchung, die in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt sind, bestätigen die Richtigkeit der ursprünglich bestimmten Struktur, erbrachten aber einige neue Erkenntnisse. Die Zn-N-Abstände innerhalb der isoliert angeordneten Koordinationstetraeder betragen 1.98 (4) Å gegenüber 2.03 (5) Å in der älteren Arbeit, die N-Zn-N-Tetraederwinkel sind mit 109 (10)° gleich geblieben. Die Koordinationszahl beider Caesiumatome beträgt neun, der mittlere

¹ Weitere Einzelheiten zu dieser Arbeit können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53988, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}/U_{12}	U_{22}/U_{13}	U_{33}/U_{23}
Cs 1	0.1945(1)	0.3065(2)	0.1133(0)	3.49(6)	3.97(7)	6.84(12)
				-0.36(6)	0.50(9)	0.28(13)
Cs 2	0.0149(1)	0.3226(2)	0.3895(3)	3.28(6)	3.91 (6)	4.77 (9)
				0.22(6)	-0.38(8)	-0.23(11)
Zn	0.1312(1)	0.9274(3)	0.6206(6)	3.27(11)	3.39(12)	5.38(19)
				0.53(10)	-0.18(17)	-0.33(18)
				$U_{ m iso}$		
N 1	0.1081(7)	0.636(2)	0.644(3)	4.0(4)		
N 2	0.1356(6)	0.492(2)	0.611(3)	2.4(3)		
N 3	0.1598(7)	0.347(2)	0.583(3)	4.7 (5)		
N 4	0.2072 (8)	0.961 (3)	0.757(3)	5.0(5)		
N 5	0.2287(7)	0.813 (3)	0.826(3)	4.4(5)		
N 6	0.2507(9)	0.674(2)	0.881 (5)	5.3 (4)		
N 7	0.1229(7)	0.963(2)	0.359(3)	4.5(5)		
N 8	0.1074 (9)	0.823 (3)	0.267(3)	5.0(5)		
N 9	0.0958(8)	0.690(3)	0.172(3)	6.1 (6)		
N 10	0.0587(3)	0.053 (3)	0.723(3)	4.7 (5)		
N 11	0.0564(6)	0.160(2)	0.858(2)	3.0 (4)		
N 12	0.0518(8)	0.264(3)	0.982(3)	5.2(5)		

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten (Å² × 100) mit Standardabweichungen in Klammern für Cs₂Zn(N₃)₄. Die anisotropen Temperaturkoeffizienten haben die Form: $T_{aniso} = \exp \left[-2\pi^2 (\Sigma U_{IJ}h_I h_J a_I^* a_J^*)\right]$, die isotropen: $T_{iso} = \exp \left[-8\pi^2 U \sin^2 \Theta / \lambda^2\right]$

Cs 1 - N-Abstand wurde mit 3.38 (12) Å gegenüber 3.31 (14) Å für die Koordinationszahl acht bzw. 3.36 (19) Å für die Koordinationszahl neun in der älteren Arbeit bestimmt. Cs 2 - N beträgt 3.30 (12) Å in beiden Arbeiten. Die beiden Azidgruppen sind asymmetrisch mit den längeren N – N-Abständen an den zu Zink koordinierten Stickstoffatomen.

Es ist bemerkenswert, daß im Koordinationspolyeder um Cs2 eine Azidgruppe (N 1 - N 2 - N 3) mit allen drei Stickstoffatomen dem Caesium benachbart ist, wobei das Mittelstickstoffatom (N 2) den kürzesten Abstand aufweist. Ein ähnliches Koordinationsverhalten von Azidgruppen wurde auch in einer Reihe weiterer komplexer Azidverbindungen beobachtet [4].

Die Kristallstrukturen komplexer Zinkazide

Die neuen Strukturdaten ermöglichen es, eine bessere Übersicht über die Kristallstrukturen komplexer Zinkazidverbindungen zu geben. Eine Zusammenstellung der Strukturdaten komplexer Zinkazide ist in Tabelle 4 zu finden.

Während für Zink Koordinationszahlen von drei bis acht beobachtet werden [5, 6], wurden bisher bei Azidverbindungen des Zink die Koordinationszahlen vier, fünf und sechs nachgewiesen.

Die Koordinationszahl vier tritt bei sechs Zinkazidverbindungen auf. In den Aziden der Zusammensetzung M_2 Zn(N₃)₄ (M = K, Rb, Cs, T1) wird Zink von

Cs 1 – N 3*	3.21(2)	Cs1 - N3 - N2	122(1)		
Cs1-N6	3.27 (2)	Cs1 - N6 - N5	132(2)		
Cs 1-N 12	3.28(2)	Cs1 - N12 - N12	11 102(1)		
Cs 1 – N 7	3.34(2)	Cs1 - N7 - N8	111(1)		
Cs 1 – N 4*	3.35(2)	Cs1 - N4 - N5	117(1)		
Cs 1 – N 6*	3.40(2)	Cs1 - N6 - N5	123 (2)		
Cs 1 – N 9	3.41(2)	Cs1-N9-N8	122(1)		
Cs 1 – N 4	3.54(2)	Cs1 - N4 - N5	105(1)		
Cs 1 - N 3	3.58(2)	Cs 1 - N 3 - N 2	110(1)		
* Bezieht sich	auf die Symn	netrieoperation: 1/2-	x, y, $1/2 + z$		
Cs 2 - N 12	3.16(2)	$C_{s2} - N_{12} - N_{11}$	1 149(1)		
Cs2-N9*	3.20(2)	Cs2-N9-N8	125(1)		
Cs 2 – N 10*	3.22(2)	Cs2 - N10 - N1	1 106(1)		
Cs 2 – N 12	3.23 (2)	Cs2 - N12 - N12	1 113(1)		
Cs 2 – N 10	3.25(2)	Cs 2 - N 10 - N 1	1 97(1)		
Cs 2 – N 1*	3.26(2)	Cs2 - N1 - N2	128(1)		
Cs 2 – N 7	3.40(2)	Cs 2 – N 7 – N 8	114(1)		
Cs 2 - N 9	3.45(2)	Cs2 - N9 - N8	112(2)		
Cs 2 – N 3	3.48(2)	Cs2 - N3 - N2	72(1)		
[Cs 2 – N 2	3.32(1)	Cs 2 - N 2 - N 3	89(1)]	М	
Cs2-N1	3.49(2)	Cs 2 - N 1 - N 2	72(1)		
* Bezieht sich	auf die Symm	netrieoperation: $-x$,	-y, 1/2 + z		
M Mittelator	i der Azidgrup	pe			
Zn – N 10	1.95(2)	Zn - N10 - N11	127(1)		
Zn – N 4	1.96(2)	Zn - N4 - N5	117(1)		
Zn - N7	1.97 (2)	Zn - N7 - N8	119(2)		
Zn - N1	2.04(2)	Zn - N1 - N2	131(1)		
N1-N2	1.17(2)	N2-N3	1.13 (2)	N1-N2-N3	177 (2)
NTA NE	1.22(3)	N 5 – N 6	1.13 (3)	N4 - N5 - N6	176 (2)
N4 - N3		NTO NTO	1 17(2)	N7 - N8 - N9	176(2)
N 7 – N 8	1.21(3)	IN 8 - IN 9	1.1/(5)		170(2)

Tabelle 3. Wichtige interatomare Abstände (Å) und Winkel (Grad) mit Standardabweichungen in Klammer für $Cs_2Zn(N_3)_4$

vier Azidgruppen tetraedrisch umgeben. Bei den Verbindungen des $Zn(N_3)_2$ mit NH₃ und Pyridin sind zwei Azidgruppen und zwei N-Atome der eingebauten Moleküle tetraedrisch um Zink angeordnet. Die ZnN_4 -Tetraeder sind in allen Verbindungen isoliert und haben keine gemeinsamen Atome.

Die Koordinationszahl fünf wurde in sechs Verbindungen des Zinkazids mit substituierten Pyridinen nachgewiesen. Die Koordinationspolyeder enthalten vier Endatome von Azidgruppen und ein N-Atom der substituierten Pyridinmoleküle. Sie haben die Form pentagonaler Bipyramiden und sind über gegenüberliegende

Formel, Lit. Zn-N bzw. N-N-Abstände (Å)	Gitterkonstanten (Å bzw. Grad)	Krist. System Raumgruppe N	Koord.
$K_2 Zn(N_3)_4$ Lit. [7] Zn - N: 2.00(2) N - N: 1.19(1) - 1.17(1)	a = 14.40(1) b = 11.70(1) c = 11.29(1)	o. rhombisch Pbca N = 8	Zn: 4N K 1: 8N K 2: 8N
$Rb_2Zn(N_3)_4$ Lit. [8] Zn - N: 2.01 (8) N - N: 1.18 (3) - 1.15 (4)	a = 20.906(6) b = 6.604(2) c = 7.231(1)	o. rhombisch Pca 2_1 N = 4	Zn: 4N Rb1: 9N Rb2: 9N
$Cs_2Zn(N_3)_4$ Lit. diese Arbeit Zn - N; 1.98 (4) N - N; 1.21 (3) - 1.15 (2)	a = 21.880(6) b = 6.762(1) c = 7.426(1)	o. rhombisch Pca 2_1 N = 4	Zn: 4 N Cs 1: 9 N Cs 2: 9 N
$Tl_2Zn(N_3)_4$ Lit. [8] Zn - N: 2.03 (14) N - N: 1.21 (5) - 1.17 (4)	a = 20.600 (7) b = 6.666 (4) c = 6.954 (3)	o. rhombisch Pca 2_1 N = 4	Zn: 4 N Tl 1: 9 N Tl 2: 9 N
$Zn(N_3)_2(NH_3)_2$ Lit. [9] Zn-N: 1.99(2) N-N: 1.18(1)-1.15(2)	a = 9.565(2) b = 7.158(2) c = 18.976(3)	o. rhombisch Pnma N = 8	Zn: 4N [2N ₃ + 2NH ₃]
$Zn(N_3)_2(C_5H_5N)_2$ Lit. [10] Zn-N: 1.94(1) N-N: 1.16(1)-1.13(1)	a = 8.528 (1) b = 20.161 (2) c = 8.064 (1) $\beta = 106.13 (1)^{\circ}$	monoklin P $2_1/c$ N = 4	Zn: $4 N$ [$2 N_3 + 2 N(py)$]
$Zn(N_3)_2 \cdot 2$ -Methylpyridin Lit. [11] Zn - N: 2.10(11) N - N: 1.20(1) - 1.14(1)	a = 6.028 (2) b = 7.610 (3) c = 10.052 (4) $\alpha = 92.81 (3)^{\circ}$ $\beta = 101.08 (2)^{\circ}$ $\gamma = 94.64 (3)^{\circ}$	triklin P $\overline{1}$ N = 2	Zn: 5 N [4 N ₃ + N(<i>pic</i>)]
$Zn(N_3)_2 \cdot 3$ -Methylpyridin Lit. [12] Zn - N: 2.11 (12) N - N: 1.22 (1) - 1.14 (1)	a = 6.071 (4) b = 21.180 (11) c = 7.615 (5) $\beta = 99.53 (4)^{\circ}$	monoklin P $2_1/c$ N = 4	Zn: 5 N [4 N ₃ + N(<i>pic</i>)]
$Zn(N_3)_2 \cdot 4$ -Methylpyridin Lit. [13] Zn - N: 2.12(12) N - N: 1.19(1) - 1.12(1)	a = 10.855 (2) b = 16.927 (11) c = 6.197 (5) $\beta = 113.47 (5)^{\circ}$	monoklin C $2/c$ N = 4	Zn: 5 N [4 N ₃ + N(<i>pic</i>)]
$Zn(N_3)_2 \cdot 2,4$ -Dimethylpyridin Lit. [14] Zn - N: 2.08 (9) N - N: 1.19 (2) - 1.11 (2)	a = 10.985 (4) b = 16.002 (6) c = 6.083 (3) $\beta = 102.47 (3)^{\circ}$	monoklin P $2_1/c$ N = 4	Zn: 5 N [4 N3 + N(lut)]

Tabelle 4. Strukturdaten komplexer Zinkazidverbindungen

Formel, Lit. Zn-N bzw. N-N-Abstände (Å)	Gitterkonstanten (Å bzw. Grad)	Krist. System Raumgruppe N	Koord.
Zn(N ₃) ₂ · 3,4-Dimethylpyridin Lit. [14] Zn - N: 2.13 (15) N - N: 1.22 (1) - 1.17 (2)	a = 11.021 (3) b = 16.490 (4) c = 6.118 (1) $\beta = 104.54 (2)^{\circ}$	monoklin P $2_1/c$ N = 4	Zn: 5 N [4 N3 + N(lut)]
$Zn(N_3)_2 \cdot 3,5$ -Dimethylpyridin Lit. [14] Zn-N: 2.08 (12) N-N: 1.21 (2) - 1.14 (2)	a = 6.021 (2) b = 20.379 (7) c = 8.538 (3) $\beta = 90.77 (3)^{\circ}$	monoklin P $2_1/c$ N = 4	$Zn: 5 N$ $[4 N_3 + N(lut)]$
$Zn(N_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$ Lit. [15] Zn-N: 2.13 (1) N-N: 1.20 (2) - 1.16 (2)	a = 9.962 (5) b = 5.948 (5) c = 10.184 (9) $\beta = 90.16 (3)^{\circ}$	monoklin P $2/n$ N = 4	Zn: $4 N + 2 O$ [$4 N_3 + 2 H_2O$]
$[N(CH_3)_4]Zn_2(N_3)_5 \cdot H_2O$ Lit. [16] Zn-N: 2.17 (8) N-N: 1.21 (2) - 1.16 (1)	a = 11.770 (1) b = 6.553 (1) c = 20.789 (10) $\beta = 96.9 (2)^{\circ}$	monoklin $P2_1/n$ N = 4	Zn 1: 6 N Zn 2: 5 N + 1 O [5 N ₃ + H ₂ O]

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Kanten [μ -(1,1)-N-Brücken] zu Ketten verknüpft, zwischen denen die Pyridinringe angeordnet sind. Üblicherweise ist eine Pentakoordination um Zink als eine stereochemische Konsequenz umgebender Polydentate anzusehen. Bei den Zinkazidverbindungen hingegen wird Zink von fünf Einzelliganden umgeben.

Die beiden Zinkazidverbindungen mit der Koordinationszahl sechs bilden, ähnlich wie die fünffach koordinierten Zinkazide, Polyederketten. In $Zn(N_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$ sind $Zn[(N_3)_4(H_2O)_2]$ -Oktaeder an gegenüberliegenden Kanten über μ -(1,1)-N-Brücken zu Ketten verknüpft. In $[N(CH_3)_4]Zn_2(N_3)_5 \cdot H_2O$ sind $Zn(N_3)_6$ -Oktaeder und $Zn[(N_3)_5(H_2O)]$ -Oktaeder vorhanden, die über N – N-Oktaederkanten mit vier Nachbaroktaedern zu Doppelketten verbunden sind. Zwei Azidgruppen fungieren als $\mu(1,1)$ -Brückenliganden, zwei weitere sind über je ein Endstickstoffatom zu drei Zinkatomen koordiniert und bilden $\mu(1,1,1)$ -Azidbrücken.

Die verbesserten Abstandswerte des $Cs_2Zn(N_3)_4$ fügen sich gut in das bisher bekannte Bild komplexer Zinkazidverbindungen ein. Die mittleren Zn-N-Abstände betragen für die Koordinationszahl (KZ) vier: 1.99(3) Å, für die KZ fünf: 2.10(2) Å und für die KZ sechs: 2.15(3) Å. Die N-N-Abstände innerhalb der Azidgruppen sind in allen Zinkazidverbindungen verschieden lang und betragen im Mittel 1.20(2) Å an der dem Zink zugewendeten Seite und 1.15(2) an den nicht an Zink gebundenen Stickstoffatomen.

Die Koordination der Azidgruppen ist charakteristisch für Zinkazidverbindungen und unterscheidet sich für verschiedene Koordinationszahlen. Bei der Koordinationszahl vier um Zink sind bei allen bisher untersuchten Verbindungen die Azidgruppen nur mit einem Endstickstoffatom an ein Zinkatom gebunden. Bei den Alkalimetallionen enthaltenden Verbindungen befinden sich neben Zink noch zwei oder drei Alkalimetallionen in unmittelbarer Nachbarschaft zu Stickstoff, während das zweite Endstickstoffatom einem, zwei oder drei Alkalimetallionen benachbart ist. Bei Koordinationszahlen fünf oder sechs um Zink sind die Azidgruppen nur mit einem Endstickstoffatom an zwei Zinkatome gebunden. Eine Ausnahme bildet $[N(CH_3)_4]Zn_2(N_3)_5 \cdot H_2O$, in dem die Azidgruppen mit einem N-Atom zu einem, zu zwei und zu drei Zinkatomen koordiniert sind. Die Koordination einer Azidgruppe mit beiden Endatomen zu Übergangsmetallatomen, die bei vielen anderen Azidverbindungen auftritt, wurde bei Zink bisher nicht beobachtet.

Dank

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

Literatur

- [1] Platzer G. F., Krischner H. (1975) Z. Kristallogr. 141: 363
- [2] Krischner H., Fritzer H. P., Dobramysl W., Brunner A. (1972) Z. Kristallogr. 135: 459
- [3] Hall S. R., Stewart J. M. (1988) Eds. XTAL 2.4 User's Manual. Universities of Western Australia and Maryland
- [4] Krischner H. (1985) Monatsh. Chem. 116: 189
- [5] Cotton F. A., Wilkinson G. (1980) Advanced Inorganic Chemistry. Wiley, New York
- [6] Baier R., Hoppe R. (1987) Z. Anorg. Allg. Chem. 546: 122
- [7] Brunner A. C., Krischner H. (1975) Z. Kristallogr. 142: 24
- [8] Krischner H., Baumgartner O., Maier H. E., Saracoglu A. I. (1983) Z. Kristallogr. 164: 89
- [9] Agrell I., Vannerberg N. G. (1971) Acta Chem. Scand. 25: 1630
- [10] Agrell I. (1970) Acta Chem. Scand. 24: 1247
- [11] Mautner F. A., Kratky Ch. (1988) Cryst. Res. Technol. 23: 1477
- [12] Mautner F. A., Krischner H., Kratky Ch. (1987) Z. Kristallogr. 180: 219
- [13] Mautner F. A., Krischner H., Kratky Ch. (1988) Z. Naturforsch. 43b: 253
- [14] Mautner F. A., Krischner H., Kratky Ch. (im Druck) Z. Naturforsch.
- [15] Krischner H., Mautner F. A., Kratky Ch. (1986) Z. Anorg. Allg. Chem. 533: 191
- [16] Mautner F. A., Krischner H., Kratky Ch. (1985) Z. Kristallogr. 172: 291

Eingegangen 12. Juli 1989. Angenommen 4. September 1989