

Quecksilberazide und das Azid der Millionschen Base**

Henrik Lund, Oliver Oeckler, Thorsten Schröder, Axel Schulz* und Alexander Villinger*

Die Reaktion zwischen Kalomel Hg_2Cl_2 (gr. *kalos* = schön, *melas* = schwarz) und Ammoniak war bereits den Alchimisten bekannt, und Versuche, die Natur des schwarzen Niederschlages zu entschlüsseln, sind in der Geschichte der Chemie mehrfach unternommen worden.^[1] Heute wissen wir, dass zahlreiche Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-halogenide bereitwillig eine Kondensationsreaktion mit Ammoniak eingehen, die im Fall von Hg_2Cl_2 zu einer Disproportion in elementares Hg und HgCl_2 , gefolgt von der sukzessiven Bildung von schmelzbarem Präzipitat $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, nicht-schmelzbarem Präzipitat $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ und letztlich dem Chlorid der Millionschen Base $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{Cl}$ neben der Bildung von NH_4Cl führt. Die Stammverbindung Nitridodiquecksilberhydroxid, die Millionsche Base $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wurde zwischen 1830–1850 von Millon in der Reaktion von HgO und NH_3 entdeckt.^[2] Wie die meisten binären Übergangsmetall-stickstoffverbindungen bilden Quecksilberstickstoffspezies eine Klasse hoch endothermer Verbindungen. Die Schwierigkeiten bei der Isolierung und der Handhabung solcher stickstoffreichen Verbindungen entspringen der extrem niedrigen Energiebarriere ihrer Zersetzung, was oft zu einer explosiven Reaktion führt.^[3] Um die Energiebarriere zu erhöhen, können organische Substituenten wie z. B. in RHgN_3 (R = Alkyl, Phenyl) eingeführt werden.^[4] Das erste Quecksilberazid $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ wurde bereits 1890 von Curtius durch Vereinigung wässriger Lösungen von Quecksilber(I)-Salzen mit Alkalimetallaziden sowie in der Reaktion der freien Säure HN_3 mit elementarem Quecksilber erhalten.^[5b] Bahnbrechende Arbeiten von Dehnicke und Beck in den 1960ern führten zu der schwingungsspektroskopischen Charakterisierung von $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$,^[6a] $\alpha\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ ^[6a] und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Hg}(\text{N}_3)_3]$.^[7] Bisher sind Strukturdaten von binären Quecksilberaziden nur für $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, ermittelt aus Pulverbeugungsdaten,^[6b] und α -

$\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ aus einer isotrop verfeinerten Einkristallröntgenstrukturanalyse bekannt.^[6c] Des Weiteren wurde eine zweite, sehr labile Modifikation des Quecksilber(II)-azides, $\beta\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$, beobachtet. Sie konnte jedoch weder isoliert noch charakterisiert werden.^[5a,8] Neben diesen Aziden sind noch die neutralen Nitridoverbindungen Hg_3N ^[9] und Hg_2N_3 (beide ohne eindeutige Charakterisierung)^[10] sowie das kationische Gerüst $[\text{Hg}_2\text{N}]^+ = {}^3\infty [\text{Hg}_{4/2}\text{N}]^+$ ^[11-13] in einer Reihe von Salzen der Millionschen Base beschrieben worden.^[2] Wir waren fasziniert von der Idee, das kationische $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ -Gerüst mit dem Azidanion zu kombinieren, um so das binäre Azidsalz der Millionschen Base $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$, welches das erste charakterisierte binäre Nitridometallazid mit einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur darstellen würde, zu erzeugen. Es ist erwähnenswert, dass bislang nur molekulare Nitridometallazidspezies, z. B. das $[\text{NM}(\text{N}_3)_4]^-$ -Anion (als $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ - oder $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Salze, $\text{M} = \text{Mo, W}$)^[14a,b] und der 24-gliedrige Uranstickstoffring ($\text{UNUN}_3)_4$ in $[\text{Cp}'_2\text{U}(\mu\text{-N})\text{U}(\mu\text{-N}_3)\text{Cp}'_2]_4$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$) bekannt sind.^[14c]

Ein erster Hinweis auf die Existenz eines Nitridodiquecksilberazids findet sich bereits in der Arbeit von Curtius, der über die Reaktion von Quecksilber(I)-azid mit Ammoniak berichtet, die zur Bildung eines schwarzen Niederschlages führte, was der Grund dafür war, warum er $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ als „Stickstoffkalomel“ bezeichnete, in Analogie zur Reaktion von Kalomel Hg_2Cl_2 .^[5b] Später berichteten Strecker et al. über die analoge Reaktion mit Quecksilber(II)-azid, die zur Bildung eines explosiven gelben Pulvers führte, das sie „Ammon-basisches Mercuriazid“ nannten.^[15] Jedoch gibt es weder spektroskopische noch strukturelle Daten, sodass eine systematische Untersuchung wünschenswert erscheint, um die Existenz von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ eindeutig zu beweisen.

Unserem Interesse an binären Element-Stickstoff-Verbindungen folgend, berichten wir hier über die Synthese und vollständige Charakterisierung des Azidsalzes der Millionschen Base $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ (Abbildung 1) und die Isolierung und Charakterisierung von $\beta\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$. Darüber hinaus wurde die Einkristallstruktur von $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ zum ersten Mal bestimmt (Abbildung 2). Zum Vergleich und um einen präzisen Satz an Strukturdaten zu erhalten, wurde auch die Einkristallstruktur von $\alpha\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ ermittelt (Abbildung 3).

In Übereinstimmung mit der Literatur lassen sich sowohl $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ als auch $\alpha\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ leicht durch Fällung mit Natriumazid aus einer wässrigen Quecksilber(I)- bzw. Quecksilber(II)-nitrat-Lösung bei Raumtemperatur erhalten.^[16] Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen an Luft oder im Vakuum erhält man beide Verbindungen als stabile mikrokristalline farblose Feststoffe in nahezu quantitativen Ausbeuten. Die Phasenreinheit wurde durch IR/Raman-Spektroskopie, ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) und Pulverbeugung ermittelt.^[16] In Analogie zur Synthese von $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ kann eine zweite me-

[*] Dipl.-Chem. H. Lund, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger
Universität Rostock, Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
alexander.villinger@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

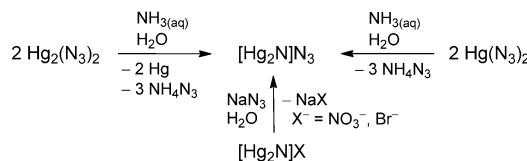
Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Prof. Dr. O. Oeckler, M.Sc. T. Schröder
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13 (D), 81377 München (Deutschland)
Prof. Dr. O. Oeckler
Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig
Scharnhorststraße 20, 04275 Leipzig (Deutschland)

** Wir danken Dr. G. Flechsig, Dr. D. Michalik, F. Reiß und P. Thiele (Universität Rostock).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305545> zu finden.

tastabile Modifikation des Quecksilber(II)-azides, $\beta\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$, durch langsame Diffusion einer wässrigen NaN_3 -Lösung in eine Quecksilber(II)-nitrat-Lösung, die durch eine wässrige NaNO_3 -Schicht getrennt ist, erhalten werden.^[17,5a] Hierbei beginnen sich nadelförmige $\beta\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ -Kristalle in der unteren Quecksilber(II)-nitrat-Schicht zu bilden, was immer begleitet wird durch spontane Explosionen während des Kristallwachstums, was letztlich zu einem Vermischen der Schichten und einer schnellen Abscheidung von $\alpha\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ führt. (Vorsicht! Die langsame Kristallisation während der Synthese von α - oder $\beta\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ führt zur Bildung großer, extrem empfindlicher Kristalle, die z.B. sogar in Lösung detonieren und daher unter allen Umständen vermieden werden sollten.) Nichtsdestotrotz waren wir in der Lage bei äußerster Vorsicht, einige Kristalle von $\beta\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ manuell unter dem Mikroskop zu isolieren und mittels Schwingungsspektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Bestimmung des Schmelzpunktes zu charakterisieren.

Wie in Schema 1 illustriert, sind verschiedene Synthesewege zum Azidsalz der Millonschen Base $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ möglich. Die beste Synthesevorschrift geht von einer gesättigten Lösung von $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ in Wasser bei Raumtemperatur aus, die



Schema 1. Verschiedene Synthesewege zu $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$.

tropfenweise unter Lichtausschluss zu einer wässrigen Ammoniaklösung gegeben wird. Ebenso kann $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ eingesetzt werden, da es in polaren Lösungsmitteln schnell in Hg und $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ disproportioniert, jedoch muss in diesem Fall, elementares Hg abgetrennt werden. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der verbleibende gelbe Niederschlag (schwarz im Fall von $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$) wird mehrmals mit Wasser gewaschen, bis die Waschlösung keine Fällung mehr mit Silbernitrat zeigt. Der erhaltene Feststoff wird vorsichtig über mehrere Stunden im Vakuum bei 70 °C getrocknet, wobei Nitridodiquecksilberazid, $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$, als gelber Feststoff in 60 % Ausbeute erhalten wird. Jedoch zeigen Pulverbeugungsexperimente, dass das so gewonnene $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ immer aus zwei Phasen besteht: einer hexagonalen (α -) und einer kubischen (β -) Phase. Die reine kubische Phase, $\beta\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$, die für eine Strukturanalyse durch Pulverbeugung geeignet war, wurde durch Erhitzen eines Gemisches von kristallinem $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ und konzentrierter Ammoniak-Lösung auf 180 °C in einem PTFE-Autoklaven für drei Wochen erhalten. Interessanterweise führte die Verwendung eines Überschusses an $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ bevorzugt zur Bildung großer $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ -Kristalle, anstatt zur Bildung von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$.^[18]

Das reine kubische (wasserfreie) $\beta\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ konnte als fahlgelbes Pulver nach Waschen und Trocknen im Vakuum bei 70 °C isoliert werden. Reines hexagonales $\alpha\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$, das für eine Strukturanalyse durch Pulverbeugung geeignet war, wurde in der Reaktion von $\alpha\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]\text{Br}$, das durch

Umsetzung von HgBr_2 und NH_3 in H_2O bei Raumtemperatur erhalten wurde,^[13] mit einer konzentrierten Lösung von NaN_3 in Wasser dargestellt. Dieser Br^- - N_3^- -Austausch im $\alpha\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ -Strukturgerüst dauerte ca. 300 Tage, wobei der Niederschlag alle 30 Tage abfiltriert und danach wieder in einer frisch hergestellte NaN_3 -Lösung suspendiert wurde. Dagegen dauert die gleiche Austauschreaktion nur vier Tage, wenn man von $\beta\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ ausgeht, wobei aber wiederum nur ein Gemisch aus der kubischen und hexagonalen Phase erhalten wird. Dennoch wird bei beiden Austauschreaktionen die Verwendung der hochexplosiven Quecksilberazide vermieden, weshalb der NO_3^- - N_3^- -Austausch einen etwas weniger gefährlicheren Syntheseweg für $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ darstellt.

$\alpha\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ und $\beta\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ wurden als gelbe polykristalline Feststoffe erhalten, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ungeeignet waren, und wurden durch Pulverbeugungsexperimente (Rietveld-Verfeinerung), ICP sowie IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert (Tabelle 1).^[16] Da beide Verbindungen hochexplosiv sind, konnte keine Standard-Elementaranalyse durchgeführt werden, jedoch wurde der Quecksilbergehalt iodometrisch,^[20] und durch ICP-OES-Analyse bestimmt.^[16] Beide Spezies sind luftstabil, aber hygroskopisch und nahezu unlöslich in den üblichen polaren oder unpolaren Lösungsmitteln. Genauso wie $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$,^[5b,6a,b] bzw. α - und $\beta\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$,^[5,6,17] sind $\alpha\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ und $\beta\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ empfindlich gegenüber Wärme,

Tabelle 1: Ausgewählte Strukturdaten von Einkristall- und Pulverröntgenstrukturanalysen (Abstände [Å], Winkel [°]), Schmelzpunkte [°C], IR- und Raman-Daten (Wellenzahlen [cm^{-1}]) sowie NBO-Partialladungen [e].^[a]

	$\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ ^[i]	$\alpha\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ ^[i]	$\beta\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ ^[i]	$\beta\text{-}[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$
$\text{Hg-N}_\alpha^{[b]}$	2.161(4)	2.062 ^[h]	2.084 ^[h]	2.0604(1)
$\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$	1.213(6)	1.217	1.211	1.226(6)
$\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$	1.144(6)	1.141	1.140	1.226(6)
$\text{Hg-Hg}^{[c]}$	2.5331(3)	4.372	3.914	3.3647(1)
$\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$	176.6(5)	175.1	174.9	180
$\text{Hg-N}_\alpha\text{-N}_\beta$	118.9(3)	116.5	114.5	–
Hg-Hg-N_α	178.8(1)	–	–	–
$\text{N}_\beta\text{-N}_\alpha\text{-N}_\alpha\text{-N}_\beta$	180	145.6	24.13	–
Schmp.	225 ^[d]	195–200 ^[e]	180–185 ^[e]	283 ^[d]
$\nu_{\text{as},\text{N}_3}$ (IR) ^[f]	2084	2089	2046	1959
	2064	2044	–	–
$\nu_{\text{as},\text{N}_3}$ (Ra) ^[f]	2124	2127	2109	n.a. ^[g]
	2066	2094	2069	–
		2071	2059	–
$q(\text{Hg})$	0.748	1.279	1.278	–
$q(\text{N}_\alpha)$	–0.816	–0.752	–0.750	–
$q(\text{N}_\beta)$	0.219	0.219	0.220	–
$q(\text{N}_\gamma)$	–0.152	–0.107	–0.109	–

[a] Die Phasenreinheit aller Spezies wurde durch eine Rietveld-Verfeinerung verifiziert. [b] Für $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{N}_3$ entspricht dieser Abstand dem $\text{N}_{\text{Nitrido}}\text{-Hg-Abstand}$ in $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$, $\text{Hg}\cdots\text{N}_{\text{Azid}}$ -Abstände liegen zwischen 2.931 und 3.464 Å. [c] Kleinste $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$ -Abstände. [d] Zersetzung. [e] Sublimation, keine Zersetzung bis 360 °C beobachtet. [f] das Vorliegen von mehr als einem Azidoliganden führt zu einem „In-phase“- und einer „Out-of-phase“-Kopplung. [g] n.a. = nicht aktiv; aufgrund einer idealen $D_{\infty h}$ -Symmetrie nicht Raman-aktiv. [h] Wenn mehr als ein Azidoligand vorhanden ist, sind die Mittelwerte angegeben. [i] $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ entspricht dem trans-C_{2h} , $\alpha\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ dem trans-C_{2v} und $\beta\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ entspricht dem cis-C_{2v} -Isomer in den Gasphasenrechnungen.^[16]

Schlag und besonders Reibung, was allerdings stark von der Kristallinität abhängt. Mit zunehmender Kristallinität nimmt die Empfindlichkeit der Proben aller hier betrachteten Azide zu. Wie die dynamische Differenzialkalorimetrie zeigt, ist $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$ thermisch bis 283°C (β - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$) bzw. 313°C (α - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$) stabil. Bei dieser Temperatur und einer niedrigen Aufheizgeschwindigkeit wird eine milde Zersetzung unter Freisetzung von N_2 und elementarem Quecksilber beobachtet (vgl. $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ zersetzt sich bei ca. 225°C , Tabelle 1). Bei einer hohen Aufheizgeschwindigkeit findet in einem geschlossenen Gefäß eine heftige Detonation statt, die einhergeht mit einem hellen blauen Lichtblitz. Dagegen sublimieren reines α - und β - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ unter Argon bei Temperaturen zwischen 180 und 205°C bei einer geringen Aufheizgeschwindigkeit. In Abwesenheit von Argon wird bei diesen Temperaturen die langsame Bildung von gelbem HgO beobachtet. Während alle betrachteten Spezies an Luft oder sogar in Wasser für mehrere Monate bemerkenswert stabil sind, wandelt sich β - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ in wässriger Lösung innerhalb weniger Stunden in α - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ um.

In Tabelle 1 sind ausgewählte Daten der Charakterisierung aller betrachteten binären Quecksilberazide zusammengefasst. In den ^{14}N -NMR-Spektren (gemessen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) findet man bei 300 K zwei gut aufgelöste Resonanzen für α - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$, während es aufgrund der geringen Löslichkeit nicht möglich war, NMR-Daten für $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$ zu erhalten. Es war auch nicht möglich $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zu detektieren, da es schnell, innerhalb von Minuten in $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ und Hg disproportioniert. Daher wurde immer nur das Spektrum von $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ beobachtet. Wie erwartet, zeigt das ^{14}N -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei $\delta = -133\text{ ppm}$ ($\Delta\nu_{1/2} = 65\text{ Hz}$) für das N_β -Atom und eine mittelbreite Resonanz bei $\delta = -261\text{ ppm}$ ($\Delta\nu_{1/2} = 690\text{ Hz}$) für das N_γ -Atom, was mit Literaturwerten bekannter kovalent gebundener Azidgruppen übereinstimmt (z. B. -137 ($\nu_{1/2} = 71\text{ Hz}$) und -260 ppm ($\nu_{1/2} = 632\text{ Hz}$) für $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$).^[21] Die Beobachtung von nur einem Satz an Azidsignalen und die Abwesenheit der N_α -Resonanz weisen auf starke Quadrupolrelaxationseffekte und einen schnellen Ligandaustausch auf der NMR-Zeitskala hin.^[22] Im ^{199}Hg -NMR-Spektrum von $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ findet man ein scharfes Signal bei -1745 ppm in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (-1785 ppm in D_2O , vgl. HgCl_2 in Wasser -1560 ppm).^[23]

Auf dem theoretischen M06-2X/aug-cc-pvTZ-Niveau findet man zwei nahezu energiegleiche Isomere ($\Delta G^{298} < 1\text{ kcal mol}^{-1}$) für $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ (*cis*- C_{2v} und *trans*- C_{2h}) und $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ (*cis*- C_{2v} und *trans*- C_2).^[16] Aufgrund des sehr flachen Potentials kann die Isomerisierung fast barrierefrei durch Rotation erfolgen. Die Ladungsverteilung ist für alle vier Azidspezies durch eine alternierende Nettoladung entlang der $\text{Hg}^{(\delta+)}\text{-N}^{(\delta-)}\text{-N}^{(\delta+)}\text{-N}^{(\delta-)}$ -Einheiten mit einer großen positiven Ladung am Hg -Atom gekennzeichnet (Tabelle 1). Die ionische Bindung zwischen $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ und den Azidoliganden, ebenso wie die kovalente $^{+}\text{Hg}\text{-Hg}^{+}$ -Bindung in $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ wird deutlich in der Elektronenlokalisationsfunktion (ELF) ersichtlich, die auch die verzerrten, freien Elektronenpaare an den N_α -Atomen zeigt (siehe Abbildung 2 für $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ und Abbildung S23^[16] für $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$).

Die Schwingungsspektren der Hg^{I} - und Hg^{II} -Azide zeigen die Anwesenheit von Azidoliganden durch die asymmetri-

sche Strettschwingung zwischen $2127\text{--}2044\text{ cm}^{-1}$, die symmetrische zwischen $1373\text{--}1178\text{ cm}^{-1}$ und die Deformationschwingung zwischen $666\text{--}570\text{ cm}^{-1}$.^[3,16] Die asymmetrische Strettschwingung für β - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$ wird bei deutlich kleinerer Wellenzahl mit 1959 cm^{-1} gefunden (vgl. 1971 cm^{-1} in α - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$), was unseres Wissens den kleinsten berichteten Wert darstellt. Dies zusammen mit dem Fakt, dass die $\nu_{\text{as},\text{N}_3}$ nicht Raman-aktiv ist, zeigt deutlich, dass das N_3^- -Anion $D_{\infty\text{h}}$ -symmetrisch ist und nur elektrostatisch mit dem $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ -Gerüst wechselwirkt. Die $\text{Hg}\text{-N}$ -Strettschwingungen der Hg^{I} - und Hg^{II} -Azide findet man im Bereich zwischen 434 und 339 cm^{-1} ($661\text{--}706\text{ cm}^{-1}$ in $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$), was im Einklang mit unseren Rechnungen ist.^[16]

Die Strukturen von α - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$ und β - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$ wurden durch Pulverbeugungsexperimente und Rietveld-Verfeinerungen untersucht. Das Pulverdiffraktogramm von β - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$ konnte in Übereinstimmung mit der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ mit $a = 9.5167(1)\text{ \AA}$ und einem Volumen von $861.90(4)\text{ \AA}^3$ indiziert werden (Abbildung 1). Die inte-

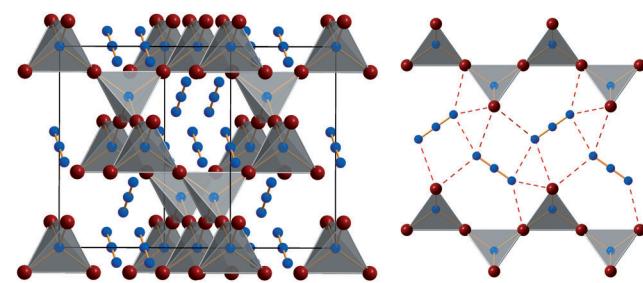


Abbildung 1. Links: Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von β - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$, Rechts: Koordinationsumgebung des Azidanions in β - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$. Die Fehlordnung der Azidanionen ist nicht gezeigt. Hg rot, N blau.

gralen Reflexintensitäten wurden mithilfe der Pawley-Methode extrahiert und die Struktur mit der „Charge-Flipping“-Methode gelöst, wodurch zu Beginn die Hg-Positionen gefunden werden. Alle weiteren N-Atome konnten durch sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Die kubische Millonsche Base ist isostrukturell zum Anti- β -Cristobalit-Typ ($\text{SiO}_2 = {}^3[\text{SiO}_{4/2}]$). Der Hg-N-Abstand in den NHg_4 -Tetraedern beträgt $2.0604(1)\text{ \AA}$ in kubischem β - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$ (vgl. $2.040(13)\text{ \AA}$ in $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{NO}_3}$).^[5c] Die N_3^- -Ionen befinden sich in den Hohlräumen und kompensieren die Ladung.^[24] Die verfeinerten N-N-Abstände betragen $1.226(6)\text{ \AA}$ (vgl. $1.18840(8)\text{ \AA}$, bestimmt durch „Laser-Velocity-Modulation“-Spektroskopie in der Gasphase).^[25] Jedes Azidion zeigt auf die Fläche eines NHg_4 -Tetraeders, was zu drei $\text{Hg}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen ($2.941(6)\text{ \AA}$) führt, neben vier weiteren schwachen Kontaktten mit $3.466(6)\text{ \AA}$ zu benachbarten Hg-Atomen. Der kleinste, terminale N-N-Abstand ist mit $2.741(9)\text{ \AA}$ (vgl. $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{N-N}) = 3.1\text{ \AA}$) bemerkenswert kurz,^[26] was zu einer Zick-Zack-Kettenanordnung der Azidionen im NHg_2 -Gitter führt (Abbildung 1, rechts). α - $[\text{Hg}_2\text{N}]_{\text{N}_3}$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}_3/mmc$. Obwohl die Azidionen in der hexagonalen Modifikation so stark fehlgeordnet sind, so dass ihre Lage nicht be-

stimmt werden kann, entspricht das kationische $[\text{Hg}_2\text{N}]^+ = {}^3_\infty [\text{NHg}_{4/2}]^+$ -Gerüst dem Anti-Tridymit-Strukturtyp, einer weiteren Modifikation des SiO_2 .

$\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Wie in Abbildung 2 gezeigt, besteht die Festkörperstruktur aus $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_3$ -Mole-

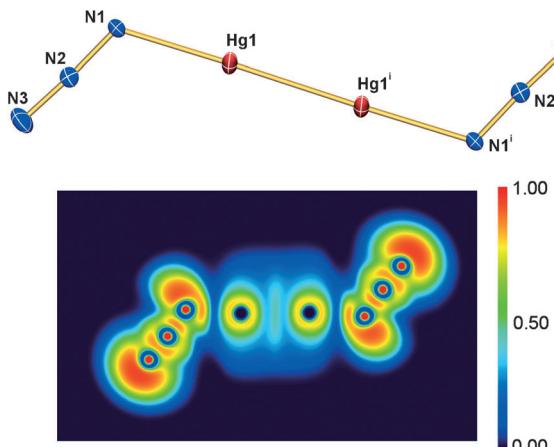


Abbildung 2. Oben: ORTEP-Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Strukturdaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Symmetriecode: (i) $-x+2, -y, -z+1$. Unten: Zweidimensionaler Schnitt durch die Molekülebene der Elektronenlokalisationsfunktion (ELF).

külen, deren Hg-N1- und Hg-N1'-Abstände aufgrund von Symmetrie ($2.161(4)$ Å, vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Hg-N}) = 2.04$ Å^[27] und $2.18(2)$ Å aus Pulverbeugungsdaten) gleich sind.^[6b] Zusätzlich werden drei weitere schwache Hg···N-van-der-Waals-Wechselwirkungen beobachtet (Hg1-N1ⁱⁱ 2.801(4), Hg1-N1ⁱⁱⁱ 2.875(4), Hg1-N3^{iv} 2.961(5) Å, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Hg-N}) = 3.10$ Å).^[28] Der Hg1-Hg1'-Abstand beträgt $2.5331(3)$ Å, was in Einklang mit dem kürzlich publizierten Abstand von $2.544(3)$ Å^[6b] ist (vgl. Hg_2F_2 2.508(1), Hg_2Cl_2 2.526(6),^[29] und $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Hg-Hg}) = 2.66$ Å).^[27] Wie beim Hg_2X_2 (X = Halogen) ist die N1-Hg1-Hg1'-N1'-Einheit nahezu linear (Abweichung $< 1.2^\circ$, Abbildung 2), während der N2-N1-Hg1-Winkel $118.9(3)^\circ$ beträgt und die Hg-N₃-Einheit eine typische *trans*-gewinkelte Struktur mit einem N1-N2-N3-Winkel von $176.6(5)^\circ$ einnimmt.

α - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit einem unabhängigen Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 3). Die erste Koordinationsphäre des Hg-Atoms besteht aus zwei leicht, *trans*-gewinkelten Azidoliganden mit einem N1-Hg-N4-Winkel von $173.0(2)^\circ$ (vgl. $175(1)^\circ$ aus isotrop verfeinerter Einkristallstrukturanalyse^[6c]) und zwei geringfügig verschiedenen Hg-N-Abständen (Hg-N1 $2.048(5)$, Hg-N4 $2.076(4)$ Å), die etwas kürzer als jene in $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ ($2.161(4)$ Å), jedoch in Einklang mit früher publizierten sind (Hg-N1 $2.04(2)$, Hg-N4 $2.14(2)$ Å).^[6c] Fünf intermolekulare Hg···N-Wechselwirkungen mit fünf benachbarten Azidgruppen werden beobachtet (Abstände zwischen $2.764(5)$ (Hg1···N4ⁱ)– $3.138(6)$ Å (Hg1···N6^v)). Berücksichtigt man diese Van-der-Waals-Wechselwirkungen, so ergibt sich eine verzerrt pentagonal bipyramidal Koordinationssphäre für das Hg^{2+} -Ion (Abbildung 3).

β - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Iba2$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Die Koordinationsumgebung des Hg-Atoms ist in Abbildung 3 dargestellt. Im Unterschied zum α - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ liegen die beiden Azidoliganden in Bezug auf das Hg-Atom in einer *cis*-Konformation vor (N2-N1-N4-N5 24.13, vgl. 145.6° in α - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$), mit einem N1-Hg-N4-Winkel von $178.3(2)^\circ$ und zwei deutlich verschiedenen Hg-N-Abständen (Hg-N1 $2.069(4)$, Hg-N4 $2.098(4)$ Å), die wiederum geringfügig länger sind als in α - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ (Tabelle 1). In Analogie zum α - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ kann die Koordinationssphäre des Hg^{2+} -Ions als verzerrt pentagonal bipyramidal mit fünf intermolekularen Hg···N-Wechselwirkungen zu fünf benachbarten Azidgruppen (Abstände zwischen $2.632(4)$ (Hg1···N4ⁱ) und $3.196(5)$ Å (Hg1···N1^v), Abbildung 3) beschrieben werden. Während die intermolekularen

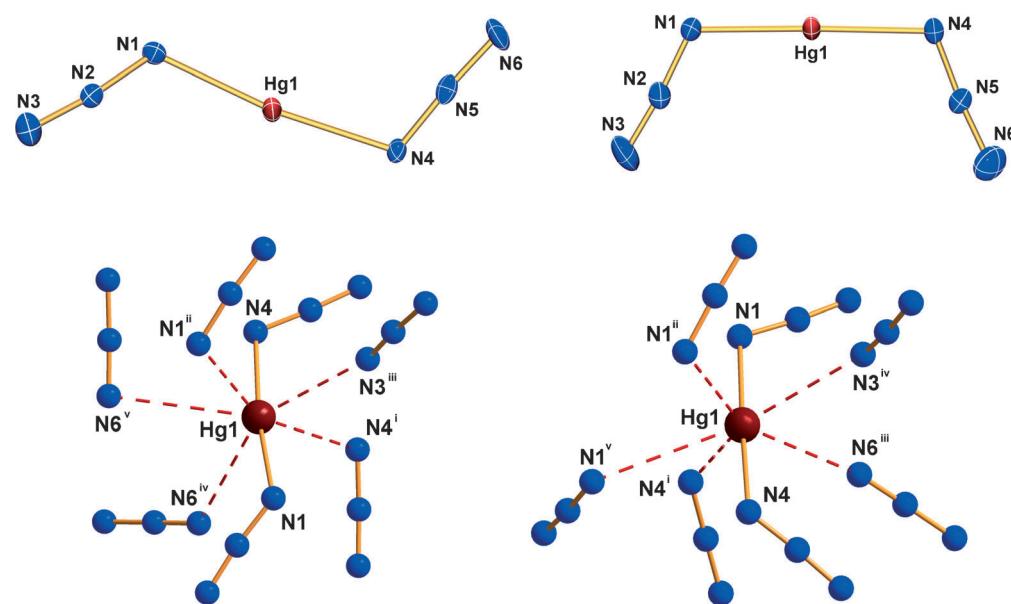


Abbildung 3. Oben: ORTEP-Darstellung von α - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ (links) und β - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ (rechts). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Strukturdaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Unten: Koordinationsphäre des Hg^{2+} in α - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ (links, Symmetriecode: (i) $x-0.5, -y+1, z$; (ii) $-x+2, -y+1, z+0.5$; (iii) $-x+2, -y, z+0.5$; (iv) $-x+2, -y+1, z-0.5$; (v) $x+0.5, -y, z$) und des Hg^{2+} in β - $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ (rechts, Symmetriecode: (i) $-x, y, z+0.5$; (ii) $x, -y, z-0.5$; (iii) $-x+0.5, -y+0.5, z+0.5$; (iv) $-x, y, z-0.5$; (v) $-x-1, y, z-0.5$) im Kristall.

ren Wechselwirkungen in α -Hg(N₃)₂ zur Bildung von Schichten parallel zu (010) führen, die wiederum weiter zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind, führen die sekundären Hg···N-Wechselwirkungen in β -Hg(N₃)₂ zur Bildung einer kanalartigen Struktur entlang [001] mit beachtlich kleinen Hg···Hg-Abständen (3.9138(2), vgl. 4.3722(2) Å in α -Hg(N₃)₂).^[16]

Im Ergebnis beschreibt diese Arbeit zum ersten Mal die vollständige Charakterisierung des Azidsalzes der Millonschen Base zusammen mit der Isolierung des hochlabilen β -Hg(N₃)₂. Während die Strukturbestimmung des [Hg₂N]N₃ und des metastabilen β -Hg(N₃)₂ eine Lücke in der Azidchemie schließt, stellt das Azidsalz der Millonschen Base das erste Beispiel eines binären Nitridometallazides dar, dessen dreidimensionales kationisches Netzwerk mit den lose gebundenen Azidionen in den Hohlräumen nur durch schwache elektrostatische Kräfte wechselwirkt.

Experimentelles

Vorsicht! Kovalente Azide sind potentiell gefährlich und können spontan aus verschiedenen Gründen detonieren! Besonders Hg₂(N₃)₂, α - und β -Hg(N₃)₂ und [Hg₂N]N₃ sind schlagempfindlich und können heftig bei geringster Aktivierung detonieren. Geeignete Sicherheitsvorkehrungen (Schutzschilder, Gesichtsschutz, Lederhandschuhe, Sicherheitsbekleidung) sind daher unerlässlich, besonders wenn man mit größeren Mengen hantiert. Hg-Verbindungen sind toxisch! Experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen.^[16]

Eingegangen am 27. Juni 2013

Online veröffentlicht am 26. August 2013

Stichwörter: Azide · Metallnitride · Millonsche Base · Quecksilber

-
- [1] W. N. Lipscomb, *Anal. Chem.* **1953**, *25*, 737.
 [2] Zum Beispiel: E. Millon, *J. Prakt. Chem.* **1839**, *16*, 58.
 [3] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511.
 [4] a) A. Perret, R. Perrot, *Helv. Chim. Acta* **1933**, *16*, 848; b) K. Dehnicke, J. Strähle, D. Seybold, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 298; c) K. Dehnicke, D. Seybold, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 227; d) A. F. Shihada, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 157; e) D. J. Brauer, H. Bürger, G. Pawelke, K. H. Flegler, A. Haas, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 389; f) T. M. Klapötke, B. Krumm, R. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 507.
 [5] a) B. L. Evans, A. D. Yoffe, P. Gray, *Chem. Rev.* **1959**, *59*, 515; b) T. Curtius, *Chem. Ber.* **1890**, *23*, 3023; c) P. Nockemann, G. Meyer, *Z. Anorg. Chem.* **2002**, *628*, 2709.
- [6] a) D. Seybold, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 277; b) P. Nockemann, U. Cremer, U. Ruschewitz, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2079; c) L. Wöhler, W. Krupko, *Chem. Ber.* **1913**, *46*, 2045; d) T. R. Musgrave, R. N. Keller, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1793; e) U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *399*, 183.
 [7] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335.
 [8] W. Zhu, H. Xiao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18196.
 [9] E. Tiede, H.-G. Knoblauch, *Chem. Ber.* **1935**, *68*, 1149.
 [10] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1905**, *27*, 820; auf Deutsch: E. C. Franklin, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *46*, 1.
 [11] a) H. Gerresheim, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1879**, *195*, 373; b) E. Hayek, P. Inama, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1454; c) D. Breitinger, K. Brodersen, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 357.
 [12] W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 156.
 [13] W. Rüdorff, K. Brodersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *274*, 323.
 [14] a) K. Dehnicke, J. Schmitte, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1070; b) R. Haiges, J. A. Boatz, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1860; c) W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *Science* **2005**, *309*, 1835.
 [15] W. Strecker, E. Schwinn, *J. Prakt. Chem.* **1939**, *252*, 205.
 [16] Der komplette Satz an experimentellen und theoretischen Daten aller betrachteten Spezies findet sich in den Hintergrundinformationen.
 [17] F. D. Miles, *J. Chem. Soc.* **1931**, *42*, 2532.
 [18] **Vorsicht!** Die kleinste Aktivierung von Hg^I-Azidkristallen führt grundsätzlich zu heftigen Detonationen, wodurch immer der gesamte Ansatz zersetzt wird.
 [19] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
 [20] G. Schulze, J. Simon, *Jander/Jahr Maßanalyse*, 17. Aufl., de Gruyter, Stuttgart, **2009**, S. 189.
 [21] a) A. Villinger, A. Schulz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8017; b) K. Rosenstengel, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6110.
 [22] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
 [23] G. Klose, F. Volke, G. Peinel, G. Knobloch, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 548.
 [24] Das zentrale N-Atom der Azideinheit ist auf der Wyckoff-Position 8b (site symmetry $\bar{4}3m$) lokalisiert, was zu einer vierfachen Fehlordnung – in Bezug auf die Raumdiagonalen – führt. Beide N-N-Abstände in dem Azidion sind gleichgesetzt worden.
 [25] M. Polak, M. Gruebele, R. J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2884.
 [26] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806.
 [27] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
 [28] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
 [29] a) E. Dorm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 466; b) N. J. Calos, C. H. L. Kennard, C. L. Davis, *Z. Kristallogr.* **1989**, *187*, 305.