

## Ein neuer Weg zu Metallaziden\*\*

Thomas G. Müller, Friedrich Karau, Wolfgang Schnick\* und Florian Kraus\*

Professor Hubert Schmidbaur zum 80. Geburtstag gewidmet

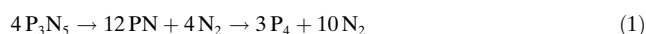
**Abstract:** Metallazide eignen sich unter anderem für die Synthese von Nitridophosphaten und binären Nitriden. Hier zeigen wir einen neuen präparativen Zugang zu Aziden auf: Verschiedene Hauptgruppen-, Übergangs- und Seltenerdmetalle reagieren mit wasserfreiem Silberazid in flüssigem Ammoniak unter Bildung der entsprechenden Metallazide. So wurden  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$  sowie deren Amminkomplexe zum ersten Mal mit Tieftemperaturmethoden hergestellt. Des Weiteren gelang mit dieser Methode ein einfacherer Zugang zu  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ . Einkristalle eines zweikernigen Holmiumazids,  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1.25 \text{NH}_3$ , wurden bei Raumtemperatur und dem entsprechenden Ammoniak-Dampfdruck erhalten. Wir sind zuversichtlich, dass diese Methode zu weiteren Metallaziden und – nach vorsichtiger Zersetzung – zu neuen Nitriden der Hauptgruppen-, der Übergangs- und der Seltenerdmetalle führen wird.

Der präparative Zugang zu Stickstoffwasserstoffsäure und einfachen Metallaziden (z.B.  $\text{NaN}_3$ ), die sich aus  $\text{HN}_3$  herstellen lassen, wurde bereits Ende des 19. Jahrhunderts durch die Pionierarbeiten von Theodor Curtius entdeckt.<sup>[1]</sup> Allerdings hat es bis in die 1960er Jahre hinein gedauert, bis sich Chemiker der Eigenschaften von  $\text{HN}_3$  und ihrer Derivate im Detail angenommen haben. Vermutlich haben heftige Explosionen von Metallaziden, besonders der kovalenteren, und von  $\text{HN}_3$  selbst vor weiteren Untersuchungen abgeschreckt.<sup>[1]</sup>

In letzter Zeit ist die Stoffgruppe der Azide in den Fokus der Wissenschaft gerückt. Sie eröffnet ein immer größer werdendes Anwendungsgebiet im Bereich der hochenergeti-

schen Materialien und liefert vielversprechende Möglichkeiten für chemische Synthesen. Der Vergleich von Struktureigenschafts-Beziehungen von Verbindungen der Pseudohalogenide Azid, Carbodiimid, Cyanid, Cyanat und Thiocyanat ist ein hochinteressantes Feld. So sind bei den meisten Übergangsmetallcyaniden, -carbodiimiden, -cyanaten und -thiocyanaten die Kristallstrukturen bislang unbekannt, wohingegen bei den Übergangsmetallaziden wesentliche Fortschritte erzielt wurden.  $\text{Mo}(\text{N}_3)_6$ ,  $\text{W}(\text{N}_3)_6$ <sup>[2]</sup> und  $\text{Ti}(\text{N}_3)_4$ <sup>[3]</sup> wurden – ebenso wie einige hochexplosive Hauptgruppenazide (z.B.  $\text{As}(\text{N}_3)_5$ ,  $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ ,<sup>[5]</sup>  $(\text{P}_3\text{N})(\text{N}_3)_3$ <sup>[6]</sup> oder  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ <sup>[7]</sup> – synthetisiert und strukturell charakterisiert. Manche Übergangsmetallazide wie  $\text{Nb}(\text{N}_3)_5$  oder  $\text{Ta}(\text{N}_3)_5$  sind schwer herzustellen, und eine vollständige Charakterisierung wird durch die hochexplosiven Eigenschaften erschwert.<sup>[8]</sup> Eine weitere moderne Anwendung der Azide basiert auf deren vielfältigen präparativen Möglichkeiten in der organischen Synthese,<sup>[9]</sup> z.B. bei der Curtius-Reaktion oder der Click-Cycloaddition.<sup>[10]</sup>

In den letzten Jahren haben wir Metallazide zur Synthese von neuen Nitridophosphaten<sup>[11–13]</sup> und binären Nitriden<sup>[14]</sup> eingesetzt. Die durch In-situ-Thermolyse von Aziden erzeugten hohen  $\text{N}_2$ -Partialdrücke wurden in unseren Synthesen häufig genutzt, um metallhaltige Nitridophosphate aus den entsprechenden Metallaziden und  $\text{P}_3\text{N}_5$  zu erhalten. Dadurch wird verhindert, dass das  $\text{P}_3\text{N}_5$  (thermische Zersetzung  $> 850^\circ\text{C}$  bei Normaldruck) bei den hohen Reaktionstemperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$ , die für die Kristallisation des gewünschten Metallnitridophosphates nötig sind, in die Elemente zerfällt [Gl. (1)].<sup>[11,12]</sup> Um diesen Prozess ganz allge-



mein präparativ anwenden zu können, musste eine breite Auswahl reiner Metallazide verfügbar gemacht werden. Interessanterweise wurden die meisten dieser vielversprechenden Verbindungen nie in Mengen von mehr als wenigen Milligramm hergestellt. Insbesondere sind viele Azide mit oxophilen und hydrophilen Kationen bisher völlig unbekannt.

Wir schildern hier einen neuen Zugang zu Amminkomplexen sowie den reinen, lösemittelfreien binären Metallaziden  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$ ,<sup>[15]</sup>  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ : Elektropositive Metalle (M) gehen eine stöchiometrische Redoxreaktion mit Silberazid ein, das in wasserfreiem flüssigem Ammoniak gelöst ist [Gl. (2)].<sup>[16–18]</sup> Nach unseren Erfahrungen kann



diese Redoxreaktion nicht in wässrigen Lösungen oder Sus-

[\*] M. Sc. T. G. Müller, Priv.-Doz. Dr. F. Kraus  
AG Fluorchemie, Department Chemie  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
E-Mail: florian.kraus@tum.de  
Homepage: <http://www.fluor.ch.tum.de>  
Dr. F. Karau, Prof. Dr. W. Schnick  
Department Chemie, Lehrstuhl für Anorg. Festkörperchemie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5-13, 81377 München (Deutschland)

[\*\*] Wir bedanken uns bei Dipl.-Chem. Florian Pucher (Ludwig-Maximilians-Universität München) und B.Sc. Georg Monsch (Technische Universität München) für präparative Arbeiten. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Projekt SCHN 377/11-1, für großzügige finanzielle Unterstützung. F.K. dankt der DFG für ein Heisenberg-Stipendium sowie Herrn Dr. Daake, Leiter Sicherheit und Strahlenschutz (TUM) für finanzielle Unterstützung bei der Verwirklichung diverser Sicherheitsmaßnahmen.

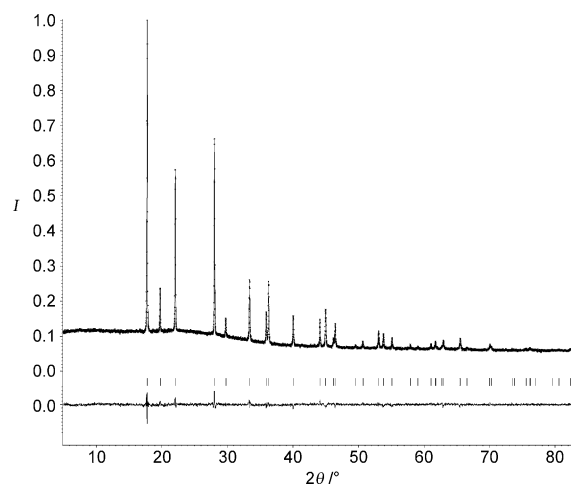


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404561> zu finden.

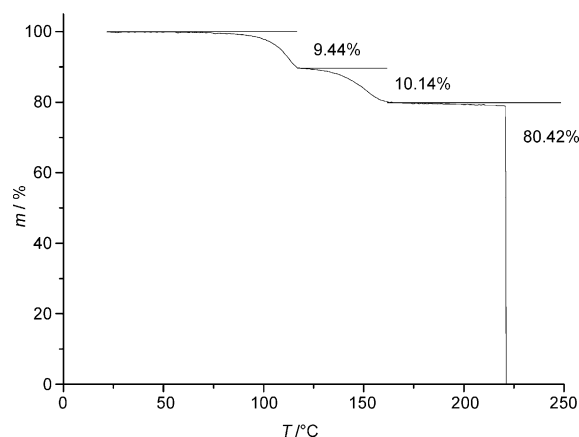
pensionen durchgeführt werden, da unter diesen Bedingungen das Azidion zu  $\text{NH}_3$  reduziert und stabile Aqua- oder Oxokomplexe der entsprechenden Metalle gebildet würden.

Die Redoxreaktion von Silberazid und den Metallen ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Sn}, \text{Zn}, \text{Eu}$ ) benötigt bei  $-40^\circ\text{C}$  eine Reaktionszeit zwischen neun und zehn Tagen. Die Reaktionszeiten bei  $-40^\circ\text{C}$  sind recht lang, obwohl sich die Redoxpotentiale von Ag und dem entsprechenden Metall M signifikant unterscheiden. Nachdem das gesamte Silberazid gelöst ist (nach ungefähr einem Tag), werden deshalb die Reaktionsgemische mithilfe eines Magnetrührers intensiv gerührt. Solange noch ein Rückstand von Silberazid vorhanden ist, sollte das Reaktionsgefäß nur sehr vorsichtig geschüttelt werden, um zu verhindern, dass kleine Silberazid-Körnchen an der Glaswand zermahlen werden. Verkrustungen auf Höhe der Grenzfläche der Flüssigkeit bestehen zu Beginn der Reaktion aus abgeschiedenem Silberazid und gegen Ende der Reaktion aus dem entsprechenden Metallazid. Diese müssen jeden Tag vorsichtig mit einem Teflonspatel abgekratzt werden, wobei das Abkratzen mit größter Vorsicht erfolgen muss, um eine Detonation der hochbrisanten reibe- und schlagempfindlichen Azide (besonders von Silber- und Zinnazid) zu vermeiden. Das nach Gleichung (2) ausgeschiedene, elementare Silber wird durch Filtration bei  $-40^\circ\text{C}$  abgetrennt. Nach Entfernen des Ammoniaks erhält man die Metallazide als Rohprodukt. Elementaranalysen, Röntgenpulverdiffraktogramme und Infrarotspektren belegen, dass im ersten Reaktionsschritt  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$  als amorphe Pulver und bezüglich ihres  $\text{NH}_3$ -Gehalts als undefinierte Komplexe erhalten werden, während sich  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ <sup>[19–21]</sup> als kristalline und phasenreine Pulver bilden. Die Struktur von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  im Kristall, die bereits in Lit. [19] beschrieben wurde, konnte durch Rietveldverfeinerung bestätigt werden. Mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (Abbildung 1) wurde die Struktur von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  im Kristall aufgeklärt.  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/m$  und ist isotyp zu  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ .<sup>[22]</sup>

Zu guter Letzt werden die Pulver der Amminokomplexe der Metallazide ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Sn}, \text{Zn}, \text{Eu}$ ) mehrere Tage im Hochvakuum ( $2 \times 10^{-6}$  mbar) bei Temperaturen zwischen 40 und  $110^\circ\text{C}$  behandelt, um das  $\text{NH}_3$  quantitativ zu entfernen. Hierbei können Explosionen einfach vermieden werden, indem eine Heizgeschwindigkeit von weniger als  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  gewählt wird.  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  werden als farblose Pulver erhalten, die zu heftigen Explosionen neigen.  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$  kann als tiefgelbes, explosives Pulver gewonnen werden. Nach unserem Wissen wurden binäres  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$  bisher nicht in der Literatur beschrieben.  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  wurden mithilfe von Infrarotspektren zweifelsfrei als lösungsmittelfreie Azide identifiziert. Eine thermogravimetrische Analyse von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  zeigt einen Abbau über drei Schritte (Abbildung 2). Die ersten beiden Schritte zeigen die Abspaltung der beiden Amminliganden. Der letzte Schritt hingegen kann unzweideutig der exothermen Zersetzung des binären  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  zugeordnet werden. Die chemische Zusammensetzung der binären Azide wurde aus den Ergebnissen der Elementaranalysen berechnet.

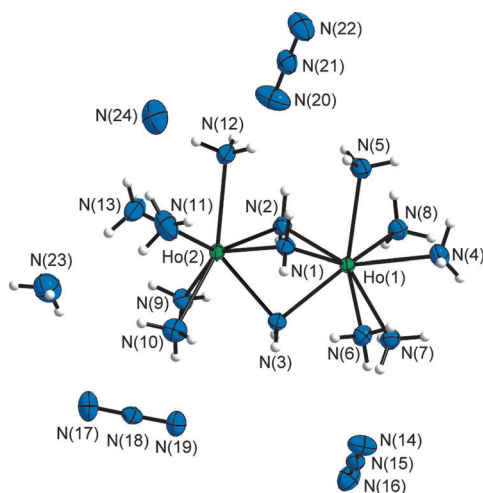


**Abbildung 1.** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (graue Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . Positionen der Bragg-Reflexe (vertikale Linien), Differenzprofil der Rietveldverfeinerung (schwarze Linie).



**Abbildung 2.** Thermogravimetrische Analyse von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . Die Masseverluste sind auf die Ausgangsmasse an  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  bezogen.

Da bei der Synthese nach dieser Methode nie Einkristalle der Amminokomplexe, sondern – trotz einer langen Reaktionszeit von mehreren Tagen – stets nur mikrokristalline oder amorphe Pulver erhalten wurden, wurde die Umsetzung bei Raumtemperatur und dem entsprechenden Dampfdruck von 8,5 bar  $\text{NH}_3$  in Bombenrohren durchgeführt. Unter diesen Bedingungen läuft die Redoxreaktion innerhalb weniger Stunden vollständig ab. Wie bereits oben beschrieben, werden dadurch die Azide erhalten. Im Falle des Holmiums jedoch bildeten sich Einkristalle nach nur vier Tagen zusätzlicher Kristallisationszeit. Diese wuchsen auf dem abgeschiedenen elementaren Silber. Mithilfe der Einkristallstrukturanalyse (Details siehe Hintergrundinformationen) konnte die Verbindung als zweikerniger Amminokomplex des Holmiumazids identifiziert werden:  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25 \text{NH}_3$ . Die asymmetrische Einheit von Tris- $\mu$ -amidodecaamminodiholmium(III)-triazid Ammoniak (1/



**Abbildung 3.** Asymmetrische Einheit von  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1.25 \text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K gezeigt, Wasserstoffatome isotrop mit willkürlichem Radius.<sup>[27]</sup>

1.25) ist in Abbildung 3 gezeigt. Zwei Holmiumatome sind über drei Amidliganden verbrückt. Die Koordinationssphäre wird von fünf Amminliganden an jedem Metallatom vervollständigt. Die Abstände  $\text{Ho-NH}_2$  liegen zwischen 2.361(2) und 2.441(2) Å und sind natürlich kleiner als die Abstände  $\text{Ho-NH}_3$ , die zwischen 2.543(2) und 2.606(2) Å beobachtet werden. Drei Azidionen mit Bindungslängen um 1.17 Å werden als Gegenionen gefunden. Es sind zwei Moleküle Kristallammoniak vorhanden, von denen eines nur zum Teil (25 %) besetzt ist.

Wir halten fest, dass die beiden oben beschriebenen Methoden die Herstellung von Metallaziden der Hauptgruppen-, der Übergangs- und der Seltenerdmetalle ermöglichen.  $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$ , deren Amminkomplexe und die des Mn- und Ho-Azids wurden zum ersten Mal synthetisiert. Die Verbindungen stehen nun weiteren Untersuchungen und chemischen Umsetzungen zur Verfügung.  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  wurde durch unsere Methoden in höherer Reinheit (ohne Lösungsmittel) und deutlich einfacher – ohne  $\text{HN}_3$  – hergestellt.<sup>[23,24]</sup> Zusätzlich wurde ein zweikerniger Amminkomplex des Holmiumazids synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Wir prognostizieren, dass dieser Zugang auf zahlreiche elektropositive Metalle ausgedehnt werden kann. Zurzeit erproben wir die neuen Methoden mit weiteren Übergangs- und Seltenerdmetallen sowie einigen Actinoiden. Die hier beschriebenen Zugangswege bieten eine wesentliche Ergänzung und Bereicherung der üblichen Azidsynthesen aus Fluoriden und Trimethylsilylazid.<sup>[25,26]</sup>

Eingegangen am 22. April 2014

Online veröffentlicht am 12. Juni 2014

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

**Stichwörter:** Ammoniak · Azide · Redoxreaktion · Seltenerdmetallazide · Übergangsmetallazide

- [1] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3023.
- [2] R. Haiges, J. A. Boat, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1894–1899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1860–1865.
- [3] R. Haiges, J. A. Boat, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3210–3214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3148–3152.
- [4] T. M. Klapötke, A. Schulz, J. McNamara, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2985–2987.
- [5] A. Villinger, A. Schulz, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8190–8194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8017–8020.
- [6] M. Göbel, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6183–6186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6037–6040.
- [7] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, I. Schwab, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6024–6026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5843–5846.
- [8] R. Haiges, J. A. Boat, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4948–4953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4830–4835.
- [9] K. Banert, Y.-H. Joo, T. Rüffer, B. Walfort, H. Lang, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1187–1190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1168–1171.
- [10] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51–68.
- [11] F. W. Karau, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 135–141.
- [12] F. Karau, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4617–4620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4505–4508.
- [13] F. W. Karau, L. Seyfarth, O. Oeckler, J. Senker, K. Landskron, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6841–6852.
- [14] F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 223–226.
- [15] L. Wöhler, F. Martin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, 50, 586–596.
- [16] G.-C. Guo, Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Crystallogr.* **1999**, 29, 561–564.
- [17] A. D. Joffe, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1951**, A208, 188–199.
- [18] A. Stettbacher, *Explosivstoffe*, **1954**.
- [19] I. Agrell, N. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 1630.
- [20] C. Brosset, I. Agrell, *Nature* **1964**, 202, 1210.
- [21] L. M. Dennis, H. Isham, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 18–31.
- [22] F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 49–53.
- [23] H. Winkler, H. Krischner, *Indian J. Chem.* **1975**, 13, 611–614.
- [24] S. R. Yoganarasimhan, R. C. Jain, *Indian J. Chem.* **1969**, 7, 808–809.
- [25] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, R. Haiges, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8840–8845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8686–8690.
- [26] R. Haiges, J. A. Boat, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8180–8184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8008–8012.
- [27] Weitere kristallographische Details zu  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1.25 \text{NH}_3$ : Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: +49-7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, <http://www.fiz-karlsruhe.de/request-for-deposited-data.html>), depositary number CSD-427572.