

β -CuN₃: die übersehene Grundzustandsmodifikation des Kupferazids mit heterographenartigen Schichten**

Xiaohui Liu, Janine George, Stefan Maintz und Richard Dronskowski*

Professor Francis J. DiSalvo zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Wir berichten über die Synthese einer unerwarteten Modifikation der hochgradig energiereichen Phase CuN₃, die in der orthorhombischen Raumgruppe Cmc₂m mit $a = 3.3635(7)$, $b = 10.669(2)$, $c = 5.5547(11)$ Å und $V = 199.34(7)$ Å³ kristallisiert. Die schichtartige Struktur ähnelt Graphit mit einem Schichtabstand von 2.777(1) Å ($= \frac{1}{2} c$). Sofern man N₃[−] als strukturelle Einheit ansieht, liegen innerhalb einer Schicht annähernd hexagonale Zehnerringe mit heterographenartigem Motiv vor. Kupfer- und Stickstoffatome sind mit Cu–N = 1×1.91 und 2×2.00 Å kovalent aneinander gebunden, und die N₃[−]-Gruppe fällt mit N–N = 1.14 und 1.20 Å linear aus. Berechnungen der Elektronenstrukturen und experimentelle Thermochemie ergeben, daß die als β -CuN₃ bezeichnete neue Modifikation stabiler als die bekannte Phase α -CuN₃ ist. Des weiteren erweist sich β -CuN₃ anhand der berechneten phononischen Zustandsdichte als dynamisch und deshalb auch thermochemisch metastabil. β -CuN₃ zeigt in den heterographenartigen Schichten eine negative thermische Ausdehnung.

Bis zum heutigen Tag gelten stickstoffreiche Stoffe wie etwa Azide als wichtige und zugleich klassische Energiematerialien,^[1] doch werden Azidsalze der Schwermetalle wegen Umweltaspekten und kritischer Instabilität (Schlag, Reibung, elektrostatische und thermische Empfindlichkeit) sukzessive durch organische Azide ersetzt,^[2] obschon erst in jüngster Zeit überraschend neuartige und besonders pflifige „sanfte“ Zugänge zu Metallaziden aus flüssigem Ammoniak berichtet wurden.^[3] Das gutbekannte Kupfer(I)-azid α -CuN₃, das be-

züglich Wärme und Schlag sogar noch empfindlicher als das berühmte Pb(N₃)₂ ist, wurde anscheinend nie als Energiematerial eingesetzt.^[4] Es gibt einen frühen (1948) Bericht über die Kristallstruktur,^[5] aber seitdem sind Chemiker weiteren Experimenten mit α -CuN₃ aus nachvollziehbaren Gründen weitestgehend aus dem Weg gegangen. Wir haben nun eine unerwartete Modifikation des Kupferazids, β -CuN₃ genannt, mittels einer geringfügig veränderten Route und auch durch eine bislang unbeobachtete Phasentransformation des α -CuN₃ in wäßriger Lösung synthetisiert. Allein schon wegen der eigenartigen graphitähnlichen Struktur berichten wir über Synthese, thermochemische Daten, Elektronenstrukturtheorie, Phononzustandsdichte, chemische Bindung und auch mechanische Eigenschaften.

Die Struktur des gutbekannten α -CuN₃ kann als dreidimensionales Netzwerk zwischen Cu^I und N₃[−]-Gruppen beschrieben werden, die entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle ausgerichtet sind (Abbildung 1). Das d¹⁰-konfigurierte Cu^I erfährt eine verzerrt planare Koordination durch vier N₃[−]-Einheiten (und umgekehrt, Abbildung 1), mit Cu–N = $2 \times 2.23(1)$ und $2 \times 2.30(1)$ Å sowie einem Azidion mit

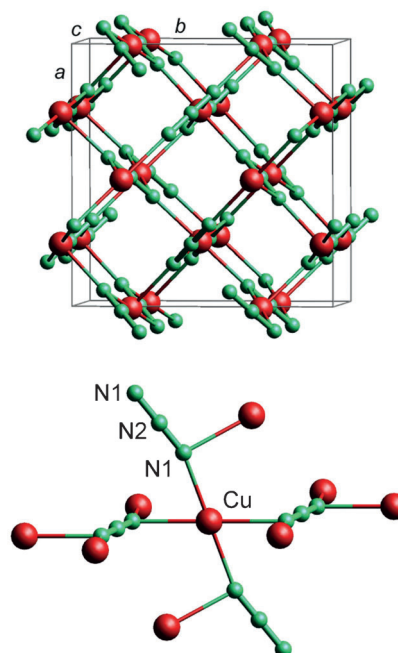


Abbildung 1. Die bekannte Kristallstruktur des α -CuN₃, in der Cu^I-Atome und N₃[−]-Gruppen entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle orientiert sind (oben). Jedes Cu^I ist nahezu planar durch vier N-Atome der N₃[−]-Gruppen (und umgekehrt) umgeben (unten).

[*] Dr. X. Liu, J. George, M. Sc. Dipl.-Chem. S. Maintz, Prof. Dr. R. Dronskowski
Institut für Anorganische Chemie
Lehrstuhl für Festkörper- und Quantenchemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de
Prof. Dr. R. Dronskowski
Jülich-Aachen Research Alliance (JARA-HPC), RWTH Aachen
52056 Aachen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die DFG gefördert. Wir danken Prof. Ulli Englert für die Hilfe bei der Datenbehandlung des verzwilligten Kristalls, Dr. Paul Müller für die temperaturabhängigen Röntgenpulverdaten, Dr. Klaus Beckerle für die DSC-Messungen sowie Volker Deringer für hilfreiche Anmerkungen. Ferner danken wir dem IT-Zentrum der RWTH Aachen für die überlassene Rechenzeit am Hochleistungsrechencluster (Projekt: jara0069). J.G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Chemiefonds-Stipendium.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410987> zu finden.

N-N = 1.17(1) Å und perfekter $D_{\infty h}$ -Gestalt. Die empirische Bindungsordnungssumme für Cu^{I} fällt dann mit 0.68 fast schon verdächtig klein aus.^[6] Aus dem Literaturkontext ist ersichtlich, daß diese Phase als Grundzustand des CuN_3 betrachtet wurde, und es hat sogar theoretische Rechnungen zur Validierung seiner Existenz gegeben, allerdings ohne dynamischen Charakter im Sinne von kollektiven Gitterschwingungen.^[7] Dies ist insbesondere deshalb überraschend, weil schon Dehnicke Mitte der 70er Jahre anhand von Schwingungsspektren gewisse Zweifel an der Richtigkeit der Kristallstruktur äußerte.^[8] Im weiteren Verlauf wird klar werden, daß Dehnickes Vorbehalte gerechtfertigt waren.

Bemerkenswerterweise kann die neue Grundzustandsphase des CuN_3 auf die nahezu gleiche Art synthetisiert werden, und man versteht nur schwer, warum sie für so lange Zeit übersehen wurde.^[5] Tatsächlich sind nur kleine Verbesserungen vonnöten, um die neue β -Phase phasenrein zu erhalten. Um α - CuN_3 vorsichtig (!) zu präparieren, wird zunächst Cu^{2+} mittels Na_2SO_3 zu Cu^+ reduziert und dann NaN_3 zugesetzt. Nach vorsichtiger Filterung und zusätzlichem Waschen liegt schon in wenigen Minuten α - CuN_3 vor. Faszinierenderweise wandelt sich das α - CuN_3 bereits in der Mutterlauge innerhalb von einigen Tagen zumindest teilweise in β - CuN_3 um. Für eine direktere Synthese des β - CuN_3 gibt man ein Cu^{II} -Salz in eine NaN_3 -Lösung und erhält einen braunen Niederschlag, wobei die Zugabe von Na_2SO_3 zu einem Gemenge von α - und β - CuN_3 führt. Nach wenigen Stunden besteht das gesamte Präzipitat aus phasenreinem β - CuN_3 . α - und β - CuN_3 sind pulverröntgenographisch wegen der stark unterschiedlichen Bragg-Reflexe sehr leicht zu unterscheiden (siehe Hintergrundinformationen).

Die Kristallstruktur des β - CuN_3 sowie die Koordinationen der Cu^{I} - und der N_3^- -Ionen sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Die Struktur besteht aus unendlich ausgedehnten heterographenartigen Schichten aus Cu^{I} und N_3^- , die in Form von völlig planaren zehngliedrigen „Sechsecken“ angeordnet sind. Die Stapelfolge entlang c ist $ABAB$, wobei Cu^{I} - und N_3^- -Ionen in alternierenden Schichten zu liegen kommen, also ähnlich dem Graphit^[9] und anders als bei Bornitrid.^[10] Der Abstand zwischen den Schichten beträgt 2.777(1) Å (also die halbe c -Achse), so daß β - CuN_3 ($\rho = 3.52 \text{ g cm}^{-3}$) ungefähr 8 % dichter als α - CuN_3 (3.26 g cm^{-3}) ist.

Die Cu^{I} -Koordination durch die N_3^- -Gruppen entspricht einem geringfügig verzerrten, aber planaren Dreieck mit Cu-N = $2 \times 1.999(2)$ und $1.910(4)$ Å. Die kurzen Abstände deuten eine festere kovalente Bindung als in α - CuN_3 an, und folglich findet man für Cu^{I} eine größere Bindungsordnungssumme von 1.14. Weil die endständigen Stickstoffatome einerseits an ein Cu^{I} -Atom, andererseits an zwei Cu^{I} -Atome binden, fällt die N_3^- -Gruppe zwar linear aus, gehorcht aber der Punktgruppe $C_{\infty v}$ mit N-N = 1.140(6) und 1.203(6) Å. Die relativ weiten Cu-Cu-Abstände zwischen den Schichten, 2.82(1) Å, sind deutlich länger als der doppelte Ionenradius des Cu^{I} .^[11] Zwar wurden Wechselwirkungen mit noch weiteren Cu-Cu-Abständen in der Literatur propagiert,^[12] doch erlaubt die Natur solche Wechselwirkungen jenseits von 2.5 Å vermutlich nicht.^[13]

Für β - CuN_3 wurden die Gitterparameter und Bindungslängen auf dem PBE + D3/PAW-Theorieniveau in sehr guter

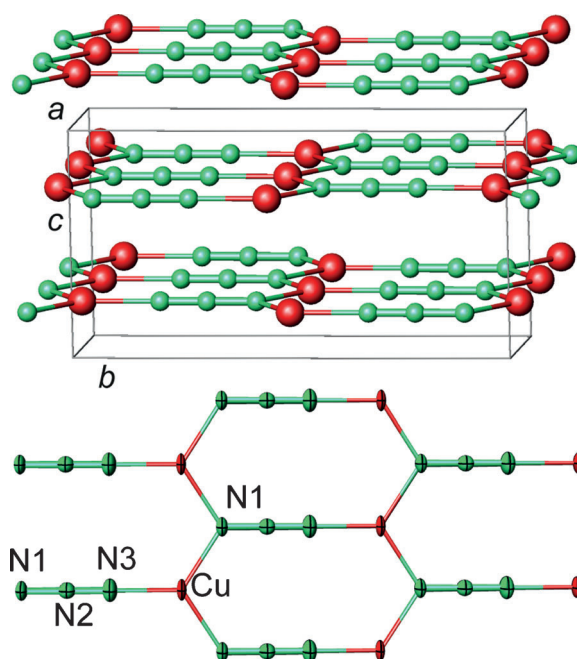


Abbildung 2. Die Kristallstruktur des β - CuN_3 mit graphitanaloger Schichtung und einem Zwischenschichtenabstand von 2.78 Å (oben) sowie die Koordination des Cu^{I} innerhalb einer Schicht mit thermischen Ellipsoiden von 90 % Wahrscheinlichkeit (unten).

Übereinstimmung mit dem Experiment reproduziert: $a = 3.351$, $b = 10.615$, $c = 5.516$ Å, Cu-N = 1.867 und 1.986 Å (max. Abweichung < 1 %), N-N = 1.165 und 1.208 Å, sowie Cu-Cu = 2.796 Å (max. Abweichung < 2.5 %). Die Ergebnisse anderer theoretischer Zugänge sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Es überrascht nur auf den ersten Blick, daß eine entsprechende Optimierung für α - CuN_3 unmöglich ist, weil während der Relaxation drastische strukturelle Veränderungen geschehen. Tatsächlich leidet das vermeintlich „stabile“ α - CuN_3 unter erheblichen internen Instabilitäten (siehe unten); also wurden alle weiteren Rechnungen an α - CuN_3 basierend auf der experimentellen Struktur ausgeführt.^[5] Sehr vermutlich führte die zuvor berichtete Strukturoptimierung des α - CuN_3 ^[7] nicht zu einem lokalen Minimum auf der Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche, sondern blieb irgendwo sonst hängen.

Um das thermochemische Verhalten beider Phasen zu untersuchen, wurden phononische Zustandsdichten berechnet. Während α - CuN_3 eine Vielzahl an imaginären Moden aufweist (Abbildung 3), gilt dies nicht für β - CuN_3 . Damit ist die letztgenannte Phase theoretisch als Grundzustandsphase identifiziert. Gleichfalls grenzt es an ein Wunder, daß Kristalle des α - CuN_3 überhaupt einer strukturellen Analyse unterworfen werden können, zumal die Elektronenstrukturtheorie erweist, daß diese Phase bei *jeder* Temperatur in β - CuN_3 zerfallen muß. Sofern eine solche Umwandlung ($\alpha \rightarrow \beta$) auch Dehnickes Untersuchungen^[8] zugrunde lag, sind die Unstimmigkeiten zwischen Kristallstruktur und Spektroskopie sofort erklärt.

Um die optischen Eigenschaften zu ermitteln, wurden für beide Strukturen (α und β) die elektronischen Zustandsdichten mittels hoher Theoriegüte und basierend auf den

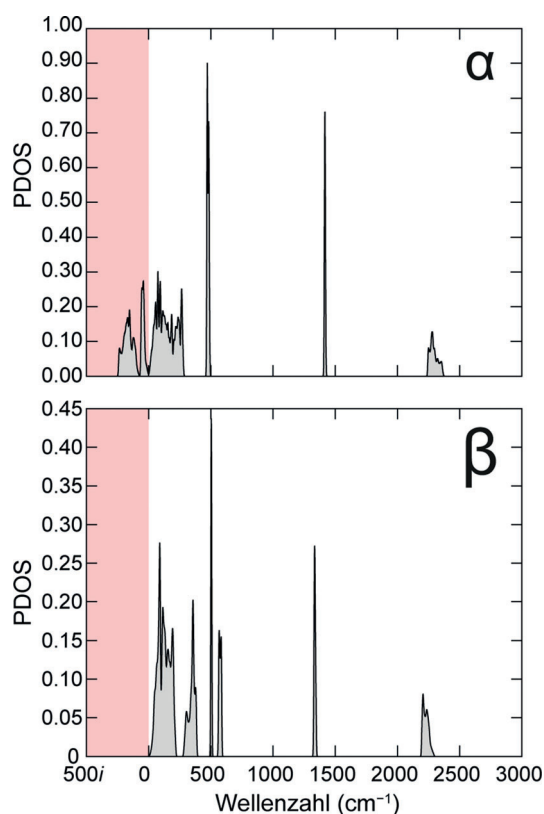


Abbildung 3. Phononische Zustandsdichten (PDOS) des α -CuN₃ (oben) und β -CuN₃ (unten). Während die PDOS des α -CuN₃ imaginäre Moden aufweist, fehlen diese für β -CuN₃ und belegen damit dessen dynamische Metastabilität.

experimentellen Strukturen berechnet. Mit HSE06 sagen wir für α -CuN₃ eine Bandlücke von 3.4 eV voraus, nicht weit entfernt von einer früheren, aber sehr viel einfacheren (LDA) Rechnung, die 2.6 eV ergab.^[7b] Auf der anderen Seite sollte β -CuN₃ aber eine *engere* Bandlücke von 2.4 eV haben, und dieses überraschende Ergebnis paßt zur grünlischen Erscheinung der Kristalle, so daß β -CuN₃ bereits elektromagnetische Strahlung aus dem sichtbaren Bereich absorbieren kann. Die Theorie untermauert also den unerwarteten Befund einer kleineren Energielücke für die stabilere Modifikation.

Der Enthalpieunterschied zwischen α - und β -CuN₃ sollte sich anhand von dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) nachweisen lassen. Erwartungsgemäß zerfallen beide Verbindungen jenseits von 150 °C äußerst heftig unter Bildung von metallischem Cu und molekularem Stickstoff, und zwar mit Wärmetönungen von 157 kJ mol⁻¹ für α -CuN₃ und 122 kJ mol⁻¹ für β -CuN₃ (Abbildung 4). Es ist gleichermaßen überraschend wie auch glücklich, daß die Energieabgabe unter DSC-Bedingungen und einer N₂-Schutzgasatmosphäre *nicht* explosiv geschieht, sondern in einem Temperaturbereich von 50 Grad und über eine Stunde lang. Damit ist das Verhalten ganz anders als für DSC-Messungen am explosiven PbN₃Cl, für das man einen sehr scharfen Ausschlag findet.^[14]

Um mehr Einblick in den elektronischen Ursprung der unterschiedlichen Stabilitäten von α - und β -CuN₃ zu erhalten, wurden projizierte Kristallorbital-Hamiltonpopulationen^[15] (pCOHPs) berechnet. Wir konzentrieren uns auf die kürzes-

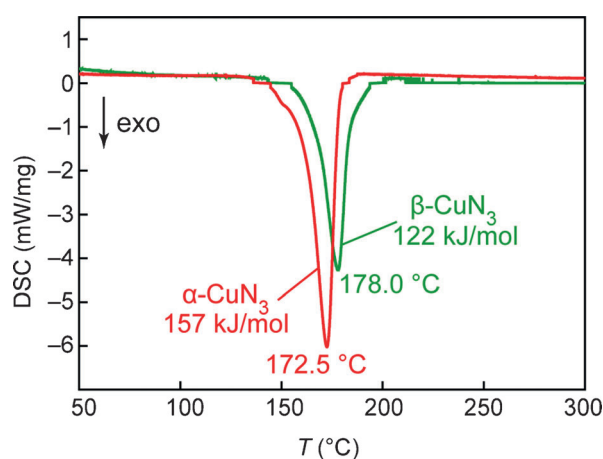


Abbildung 4. DSC-Messungen an α - und β -CuN₃ unter gasförmigem Stickstoff. Beide Verbindungen zerfallen jenseits von 150 °C.

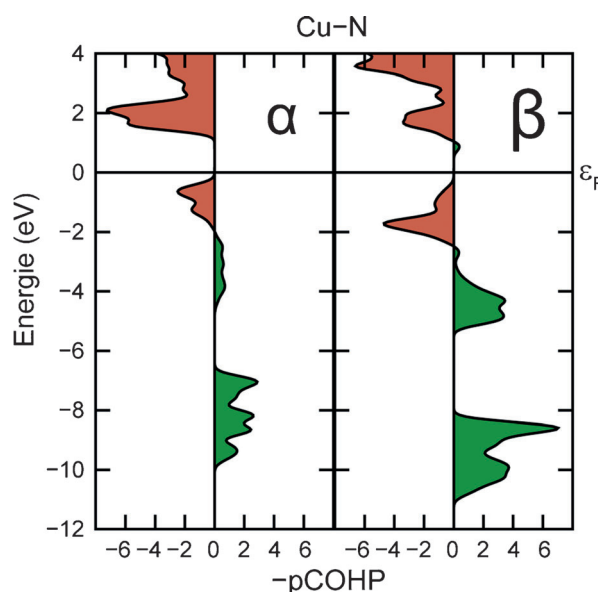


Abbildung 5. Projizierte COHP-Kurven der kürzesten Cu-N-Wechselwirkungen in α -CuN₃ (2×2.23 und 2×2.30 Å, links) und in β -CuN₃ (1×1.91 Å, 2×2.00, rechts) basierend auf dem PBE-Funktional.

ten Cu-N-Bindungen in beiden Phasen (Abbildung 5), also die vier Cu-N ≤ 2.3 Å in α -CuN₃ und die drei Cu-N ≤ 2.0 Å in β -CuN₃. Beide Spielarten der Cu-N-Wechselwirkung weisen besetzte antibindende Zustände unterhalb der Fermi-Energie auf und belegen insofern die ungünstige Bindungssituation in beiden Fällen; wir erinnern daran, daß beide Phasen zur Explosion neigen. Dennoch fällt die Cu-N-Dispersion für β -CuN₃ breiter aus, also sind diese drei kürzeren Bindungen kovalenter. Schon der Augenschein verrät, daß die Cu-N-Bindungen in β -CuN₃ mehr als doppelt so stark wie die in α -CuN₃ sind, zumindest hinsichtlich der Bandstrukturenergie; insofern wird das frühere Bindungsvalenzargument bestätigt. Aus gutem Grund glauben wir, daß die Ursache der imaginären Phononenfrequenzen und der strukturellen Instabilität des α -CuN₃ von den relativ schwachen Cu-N-Wechselwir-

kungen herrührt. Erneut muß einem die schiere Existenz des α -CuN₃ als ein glücklicher Umstand für die Strukturbestimmung erscheinen.

Schließlich legt die verblüffende Struktur des β -CuN₃ ungewöhnliche anisotrope mechanische Eigenschaften nahe. Diese Erwartung spiegelt sich tatsächlich in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten wider, die auf der Basis von Röntgenpulverdiffraktometrie zwischen 50–290 K bestimmt wurden (Hintergrundinformationen). Der lineare thermische Expansionskoeffizient kann entsprechend $\alpha_L = (1/L)(dL/dT)$ formuliert werden, wobei L eine bestimmte Länge bei Zimmertemperatur (hier: 290 K) darstellt.

Während des Aufwärmens nimmt nur der Gitterparameter c zu, wohingegen a und b klar abnehmen (Abbildung 6);

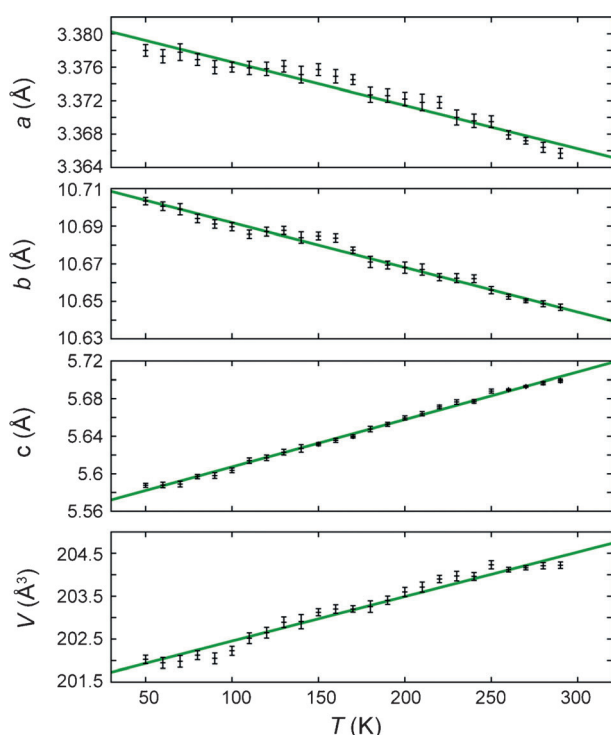


Abbildung 6. Gang der Gitterparameter und des Volumens von β -CuN₃ auf der Basis temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktion zwischen 50 und 290 K. Die Fehlerbalken stehen für die Standardabweichung der Gitterparameter bzw. des Volumens.

das Gesamtvolumen wächst mit steigender Temperatur dagegen leicht an. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter unterscheidet sich nicht nur im Vorzeichen, sondern auch in der Größenordnung. Die Schrumpfung von a und b sowie die Aufweitung von c verlaufen nahezu linear, mit Steigungen von $-5.2(3) \times 10^{-5} \text{ Å K}^{-1}$, $-2.38(6) \times 10^{-4} \text{ Å K}^{-1}$ bzw. $+5.05(7) \times 10^{-4} \text{ Å K}^{-1}$. Dies entspricht thermischen Koeffizienten von $-15.4(8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $-22.4(6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $+89(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entlang a , b bzw. c .

Ein Blick in die Kristallstruktur (Abbildung 2) erweist, daß die Cu-N-Bindungen in der ab -Ebene und die kovalenten N-N-Bindungen entlang b liegen, und die heterographenartigen Schichten sind entlang c gestapelt. Die vermutlich nur schwache Stapelwechselwirkung spiegelt sich in der Aufwei-

tung von c beim Aufwärmen klar wider. Vergleichbare Schichtstrukturen wie Graphit,^[9] Bornitrid^[10] und besonders das kürzlich untersuchte Brommalonaldehyd^[16] zeigen ebenso erhebliche thermische Expansion in Richtung der gestapelten Schichten, nämlich $40.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $28.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. $138 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Also ist die Expansion von β -CuN₃ entlang c mehr als doppelt so groß wie im strukturell ähnlichsten Graphit und Bornitrid. Genau wie Graphit weist auch β -CuN₃ nur innerhalb von ab eine negative thermische Ausdehnung (NTE) auf. Die geringste Änderung in den Gitterparametern findet man für a , wo die kovalenten und starren N-N-Bindungen liegen.

Es gibt zahlreiche strukturelle Gründe für das Auftreten von NTE,^[17] einschließlich sogenannter „supramolekularer“ Mechanismen.^[18] Solche Effekte können mit zunehmenden Schwingungen senkrecht zu kontrahierenden, kovalenten Ketten und in Richtung schwacher Van-der-Waals-Bindungen (Polyethylen) zusammenhängen,^[19] und auch Librationen^[15] bzw. Drehungen von ganzen Strukturbausteinen (ZrW₂O₈) sind denkbar.^[20] Die ORTEP-Darstellung (Abbildung 2, unten) des β -CuN₃ gibt bereits erhöhte anisotrope Auslenkungsparameter der endständigen N1- und N3-Atome der Azideinheit zu erkennen, die auf die zuvor genannte Libration und andere Schwingungen hindeuten. Tatsächlich ist ein „Reitermodell“ für die Azideinheit um das zentrale N2-Atom auf der Basis der anisotropen thermischen Parameter erfolgreich und liefert „rigid-body“-korrigierte N1-N2- und N2-N3-Abstände von 1.207 und 1.149 Å.

Zusammenfassend wurden β -CuN₃ phasenrein synthetisiert und seine graphitähnliche Kristallstruktur, Energiebilanz und NTE-Verhalten experimentell bestimmt. Zusätzlich belegt die Elektronenstrukturtheorie, daß β -CuN₃ der über viele Jahrzehnte übersehene Grundzustand des Kupferazids ist.

Experimentelles

VORSICHT: Alle Schwermetallazide sind potentielle Explosivstoffe!

α -CuN₃: 0.34 g (2 mmol) CuCl₂·2H₂O wurden vollständig in einem Rundkolben und 10 mL Wasser unter Schutzgas gelöst, und 2 mmol eines CuCl-Niederschlags wurden nach Zugabe von 0.25 g (2 mmol) Na₂SO₃ in 10 mL Wasser erhalten. Ein einfacher Überschuß an Na₂SO₃ stellt vollständige Reduktion und einen Anstieg des pH-Werts in den neutralen Bereich sicher. Dann wurden 0.13 g (2 mmol) NaN₃ in 5 mL Wasser zugegeben. Es entsteht hernach ein schneeweißer Niederschlag von α -CuN₃. Sofern α -CuN₃ unter Inertgas für einige Tage in der Mutterlauge verbleibt, wandelt sich die Verbindung zum Teil in graues β -CuN₃ um.

Phasenreines β -CuN₃ wurde geringfügig anders präpariert. Zunächst wurde eine Cu^{II}-Salzlösung mit einer äquimolaren NaN₃-Lösung versetzt und ein braun-schleimiges Präzipitat erhalten. Dann wurde 4/3 der molaren Masse an gelöstem Na₂SO₃ vorsichtig unter Inertgas zur Mischung hinzugegeben. Es entsteht ein Gemenge aus α - und β -CuN₃, das sich nach einigen Stunden Rühren in phasenreines β -CuN₃ umwandelt. Die Kristalle des β -CuN₃ sind grau-transparent, also augenscheinlich anders als die des α -CuN₃. Der alternative Zugang stellt sicher, daß die Phasentransformation von α - nach β -CuN₃ effizient verläuft. Eine umgekehrte Phasentransformation wurde nie beobachtet. Die bevorzugte Kristallisation der energiereicheren α -Phase läßt sich nach der Ostwaldschen Stufenregel zwanglos interpretieren.

Die Produkte wurden elementaranalytisch (H und N), atomabsorptionsanalytisch (Kupfer) und pulverröntgenographisch (G670 Bildplatten-Guinierdiffraktometer) hinsichtlich Phasenreinheit und Phasenübergang charakterisiert.

Ein prismatischer Kristall des β -CuN₃ wurde in Luft auf einer Glasnadel fixiert. Intensitätsdaten wurde bei 100(2) K mit einem Bruker SMART APEX CCD-Diffraktometer und monochromatischer MoK α -Strahlung vermessen. Datensammlung und -reduktion wurden mit APEX2 durchgeführt,^[21] und der Kristall erwies sich als nichtmerohedrischer Zwilling. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit TWINABS vollzogen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS) gelöst und mit Kleinste-Quadrate-Techniken sowie voller Matrix basierend auf Intensitäten (SHELXL) verfeinert.^[22] Um die Intensitäten des nichtmerohedrischen Zwillings korrekt zu erfassen, wurde die Reflexdatei mit der Option HKLF 5 verarbeitet und somit nicht über äquivalente Reflexe gemittelt. Die endgültige Verfeinerung berücksichtigte das Verhältnis beider Individuen und konvergierte auf BASF = 0.112(9). Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die „rigid-body“-Korrektur geschah mit dem Kommando RIDE aus dem XP-Paket.

Kristalldaten des β -CuN₃: $M_r = 105.57$, Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63); $a = 3.3635(7)$, $b = 10.669(2)$, $c = 5.5547(11)$ Å und $V = 199.34(7)$ Å³, $Z = 4$; $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.025$, $wR(I) = 0.055$; alle Atome auf Wyckoff-Lage 4c ($x \equiv 0$, $z \equiv 1/4$) mit $y = 0.02371(3)$ für Cu, 0.4224(3) für N1, 0.3096(4) für N2 und 0.2027(3) für N3. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-428038 für CuN₃ angefordert werden.

Dynamische Differenzkalorimetriemessungen (DSC) wurden mit einem Instrument des Typs NETZSCH DSC 204 durchgeführt. Die Messungen an α -CuN₃ (0.70 mg) und β -CuN₃ (0.80 mg) wurden unter N₂-Schutzgas zwischen 20–300 °C vollzogen. Die Temperatur wurde langsam (1 K min⁻¹) erhöht.

Temperaturaufgelöste Röntgendiffraktion am Pulver geschah mit einem G645-Guinierdiffraktometer (Huber, Rimsting), das mit einem geschlossenen Helium-Kühler und einem linearen positionsempfindlichen Detektor (PSD, Stoe) zwischen 14–60° ausgerüstet war. Die Temperatur wurde in Schritten von 10 K zwischen 50 und 290 K variiert und ergab somit 25 Beugungsdiagramme. Schließlich wurden alle 25 Diagramme mit dem WinXPow-Softwarepaket indiziert.^[23] Die Zellverfeinerungen schlossen alle Reflexpositionen und einen festen Nullpunkt ein.

Theoretische Rechnungen

Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen wurden mit dem Wiener Ab-initio-Simulationspaket (VASP) durchgeführt.^[24] Dazu wurden das GGA-Funktional von Perdew, Burke und Enzerhof (PBE)^[25] sowie die „projector augmented-wave“-Methode (PAW)^[26] angewendet. Die kinetische Abschneideenergie bei der Entwicklung nach ebenen Wellen war 500 eV. Wegen der offensichtlichen Anwesenheit von Van-der-Waals-Kräften im schichtartigen β -CuN₃^[27] wurden verschiedene Dispersionskorrekturen wie „D2“,^[28] „D3“^[29] mit Nulldämpfung sowie „D3(BJ)“^[29,30] mit der Becke-Johnson-Dämpfungsfunktion eingesetzt, entsprechend der VASP-Implementation 5.3.5. Insbesondere die Ergebnisse der „D3(BJ)“-Korrektur versprechen eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Zellvolumina sowie Kohäsionsenergien im Falle molekularer Kristalle.^[31] Die „D2“-Korrektur ist für Erfolge bei der Berechnung von Schichtstrukturen bekannt,^[28b] wohingegen die „D3“/„D3(BJ)“-Korrekturen im allgemeinen noch besser ausfallen sollten. Solche Dispersionskräfte haben sich kürzlich für die relative energetische Reihung des elementaren Phosphors als entscheidend herausgestellt.^[32] Alle Atome in β -CuN₃ und das Zellvolumen durften vollständig relaxieren, bis die Hellmann-Feynman-Kräfte kleiner als $5 \times$

10^{-3} eV Å⁻¹ waren. Eine analoge Relaxation war für α -CuN₃ unmöglich und führte zu drastischen Strukturänderungen. Deshalb wurden alle zuvor aufgeführten Rechnungen an α -CuN₃ mit der experimentellen Struktur durchgeführt. Unseres Wissens nach wurde nur eine einzige „geometrische Relaxation“ des α -CuN₃ berichtet,^[7a] und deren Struktur wurde mit dem PW91-Funktional zur energetischen Konvergenz gebracht. Für sämtliche elektronische Strukturen wurde ein Konvergenzkriterium von 10^{-6} eV benutzt.

Die Schwingungszustandsdichten wurden mit der Direkten Methode berechnet.^[33] Die Kräfte wurden im Anschluß an eine Superelementerweiterung von $2 \times 2 \times 3$ (α -CuN₃; PBE + D3-Theorieniveau basierend auf der experimentellen Struktur) bzw. $3 \times 1 \times 2$ (β -CuN₃; PBE + D3-Theorieniveau) VASP entnommen. Die k -Punkte für die vorherige Optimierung von β -CuN₃ betragen $7 \times 3 \times 6$. Die phononischen DOS wurden an $20 \times 20 \times 20$ bzw. $63 \times 27 \times 54$ Stützstellen im k -Raum mittels PHONOPY ermittelt. Die k -Punkte während der Kraftrechnungen lauteten $1 \times 1 \times 1$ bzw. $3 \times 3 \times 3$. Das Konvergenzkriterium für die Strukturoptimierung war 10^{-5} eV, das für die Elektronenstruktur 10^{-7} eV.

Die projizierten Kristallorbital-Hamiltonpopulationen^[15,34] (pCOHPs) wurden mit dem LOBSTER-Programmpaket zur Rekonstruktion der elektronischen Struktur errechnet, und zwar basierend auf den VASP-Ergebnissen auf PBE-Theorieniveau und den experimentellen Strukturen. Hierzu wurde der in LOBSTER implementierte Standardbasissatz für Cu^[35] mit einem virtuellen 4p-Orbital erweitert, das an PAW-Atomfunktionen des freien Atoms angepaßt worden war und so die Ladungsverfälschung für α - bzw. β -CuN₃ auf nur 0.35 und 0.15% reduzierte. Der Hamiltonian wurde mit einem verbesserten Algorithmus rekonstruiert, der die Überlappmatrix explizit berücksichtigte.

Die Unzulänglichkeiten typischer DFT-Funktionale bezüglich Bandlücken sind allgemein bekannt.^[36] Also wurde die Elektronenstruktur mit VASP auf HSE06/PAW-Theorieniveau und den experimentellen Strukturen sowie der Tetraedermethode^[37] berechnet. Dieser Theorieansatz wurde verwandt, weil das Heyd-Scuseria-Ernzerhof-Funktional als Versuch zum Erhalt genauer Bandlücken und Bandstrukturen gilt, zumindest für dreidimensionale Halbleiter.^[38] Die kinetische Abschneideenergie für die Entwicklung nach ebenen Wellen lag bei 400 eV.

Eingegangen am 12. November 2014

Online veröffentlicht am 17. Dezember 2014

Stichwörter: Azide · Dichtefunktionalrechnungen · Elektronenstruktur · Phasenübergänge · Thermochemie

- [1] a) T. M. Klapötke, N. Mehta, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2014**, 39, 7–8; b) G. Steinhauser, T. M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3330–3347; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3376–3394.
- [2] J. Köhler, R. Meyer, A. Homburg, *Explosivstoffe*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] T. G. Müller, F. Karau, W. Schnick, F. Kraus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13695–13697; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 13913–13915.
- [4] K. Singh, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 124–129.
- [5] H. Wilsdorf, *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 115–118.
- [6] N. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 192–197.
- [7] a) W. Zhu, H. Xiao, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 176–184; b) A. Gordienko, A. Poplavnoi, *Phys. Solid State* **2006**, 48, 1844–1847.
- [8] K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 311–319.
- [9] A. W. Hull, *Phys. Rev.* **1917**, 10, 661–696.
- [10] R. Pease, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 356–361.
- [11] R. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [12] J. Zuo, M. Kim, M. O’Keeffe, J. Spence, *Nature* **1999**, 401, 49–52.

- [13] S.-G. Wang, W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1757–1762; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1827–1832.
- [14] X. Liu, R. Stoffel, R. Dronskowski, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617–8624.
- [16] V. L. Deringer, F. Pan, J. George, P. Müller, R. Dronskowski, U. Englert, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 135–138.
- [17] S. Haas, B. Batlogg, C. Besnard, M. Schiltz, C. Kloc, T. Siegrist, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 205203.
- [18] W. Miller, C. W. Smith, D. S. Mackenzie, K. E. Evans, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 5441–5451.
- [19] a) J. A. O. Bruno, N. L. Allan, T. H. K. Barron, A. D. Turner, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8416–8427; b) G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron, N. L. Allan, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, R217.
- [20] Y. Sato, Y. Yamamura, K. Saito, Y. Ikuhara, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13942–13945.
- [21] Bruker APEX2; Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2005**.
- [22] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [23] WinXPOW version 1.06 STOE & CIE GmbH, **1999**.
- [24] a) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561; b) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269; c) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186; d) G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [26] a) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979; b) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [27] D. Tunega, T. Bučko, A. Zaoui, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 114105.
- [28] a) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799; b) T. Bučko, J. Hafner, S. Lebègue, J. G. Ángyán, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11814–11824.
- [29] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [30] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [31] J. Moellmann, S. Grimme, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7615–7621.
- [32] F. Bachhuber, J. von Appen, R. Dronskowski, P. Schmidt, T. Nilges, A. Pfitzner, R. Wehrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11629–11633; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11813–11817.
- [33] a) K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4063–4066; b) A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 134106.
- [34] a) V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5461–5466; b) S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2557–2567; siehe auch <http://www.cohp.de>.
- [35] a) T. Koga, K. Kanayama, S. Watanabe, A. J. Thakkar, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *71*, 491–497; b) T. Koga, K. Kanayama, T. Watanabe, T. Imai, A. J. Thakkar, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 411–413.
- [36] a) J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1884–1887; b) L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1888–1891.
- [37] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223.
- [38] M. Jain, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 216806.