

NOTIZEN

**Pseudohalogenometallverbindungen,
LXXI [1]****Hexaazidoplumbat(IV).****Kristallstruktur von
[AsPh₄]₂[Pb(N₃)₆]**

Pseudohalogeno Metal Compounds, LXXI [1]

Hexaazidoplumbate(IV).

Crystal Structure of

[AsPh₄]₂[Pb(N₃)₆]

Kurt Polborn, Erich Leidl und

Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität
München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2Z. Naturforsch. **43b**, 1206–1208 (1988);
eingegangen am 13. Mai 1988

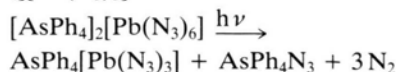
Hexaazidoplumbate(IV), Crystal Structure

The crystal structure of [AsPh₄]₂[Pb(N₃)₆] has been determined by X-ray diffraction. The structure of [Pb(N₃)₆]²⁻ (C_i symmetry) is analogous to that of [Sn(N₃)₆]²⁻ with covalent Pb–N bonds (222–226 pm) and angles Pb–N–N between 115 and 121°. Irradiation (daylight) of [AsPh₄]₂[Pb(N₃)₆] in solution gives AsPh₄[Pb(N₃)₃].

Vor einigen Jahren konnte gezeigt werden, daß Azido-Komplexe mit großvolumigen Kationen oder Neutral-Liganden im allgemeinen gefahrlos gehandhabt werden können [2–4]. Die Stabilität beruht im wesentlichen auf einer „Verdünnung“ durch großvolumige Gruppen, durch die die Azidometalleinheiten im Kristall voneinander getrennt werden. Von „homogenen“ Azidometallaten, d. h. Komplexen, die nur Azid als Ligand enthalten, wurden bisher [Fe(N₃)₅]²⁻ [5], [AsPh₄]₂[Pd₂(N₃)₆] [6], [PPh₄]₂[Sn(N₃)₆] [7], M₂[Zn(N₃)₄] [8], NMe₄[Zn(N₃)₅]·H₂O [8], Cs₂[Ni(N₃)₆], Cs₂[Co₃(N₃)₈] [8], AsPh₄[Au(N₃)₄] [9], [PPh₄]₂[Cu₂(N₃)₆] [10] sowie [PPh₄][Mn(N₃)₄] [11] durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. In Fortsetzung unserer Arbeiten über Pseudohalogenometall-Komplexe berichten wir über die Struktur und Eigenschaften von [AsPh₄]₂[Pb(N₃)₆].

Die Titelverbindung wurde wie früher beschrieben [3] aus AsPh₄Cl, [NH₄]₂[PbCl₆] und NaN₃ in feuchtem Dichlormethan dargestellt. Die tiefrote Lösung in CH₂Cl₂ wird am Licht rasch farblos, wobei Pb(IV)

durch Azid zu Pb(II) reduziert wird [3, 12] und [AsPh₄]₂[Pb(N₃)₆] isoliert werden kann.



Für die in Fasern kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung AsPh₄[Pb(N₃)₃] ist eine Struktur mit Azidbrücken zu diskutieren; im IR-Spektrum findet man jedoch nur eine intensive ν_{as}N₃-Bande.

Struktur von Hexaazidoplumbat (Tab. I und Abb. 1)

Die Strukturanalyse zeigt im Kristall diskrete AsPh₄⁺- und [Pb(N₃)₆]²⁻-Ionen. Die Struktur von

Tab. I. Atomkoordinaten (×10⁴) und isotrope thermische Parameter (pm²×10⁻¹).

	x	y	z	U
Pb(1)	0	0	0	54(1)*
N(1)	- 531(7)	- 650(7)	1736(5)	89(3)*
N(2)	429(7)	-1002(7)	2174(5)	87(3)*
N(3)	1148(10)	-1247(13)	2721(8)	167(7)*
N(4)	248(7)	1836(5)	622(5)	71(3)*
N(5)	1219(7)	1612(5)	960(5)	70(3)*
N(6)	2201(9)	1451(7)	1308(7)	127(5)*
N(7)	2351(8)	-1155(8)	- 232(7)	106(4)*
N(8)	3034(6)	-1972(7)	- 974(6)	82(3)*
N(9)	3754(8)	-2832(10)	-1567(8)	153(5)*
As(1)	1933(1)	3935(1)	6779(1)	46(1)*
C(10)	-1090(4)	5372(4)	7214(3)	61(3)*
C(11)	-2538	5810	7842	71(3)*
C(12)	-2894	5409	8912	70(3)*
C(13)	-1801	4570	9354	79(4)*
C(14)	- 353	4131	8726	64(3)*
C(15)	2	4532	7656	46(2)*
C(20)	1139(3)	2405(4)	5414(3)	59(3)*
C(21)	1417	1526	4517	74(3)*
C(22)	2829	909	3837	77(4)*
C(23)	3963	1171	4053	80(3)*
C(24)	3686	2051	4950	77(3)*
C(25)	2273	2667	5630	49(2)*
C(30)	3299(4)	1837(4)	8010(3)	61(3)*
C(31)	4288	1166	8600	69(3)*
C(32)	5215	1753	8794	71(3)*
C(33)	5153	3011	8397	69(3)*
C(34)	4165	3682	7807	58(3)*
C(35)	3238	3095	7613	48(2)*
C(40)	2660(5)	5508(4)	4988(3)	72(3)*
C(41)	2818	6674	4524	96(4)*
C(42)	2540	7802	5204	103(5)*
C(43)	2104	7764	6347	96(4)*
C(44)	1947	6598	6811	69(3)*
C(45)	2225	5470	6131	51(2)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. W. Beck.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/88/0900-1206/\$ 01.00/0



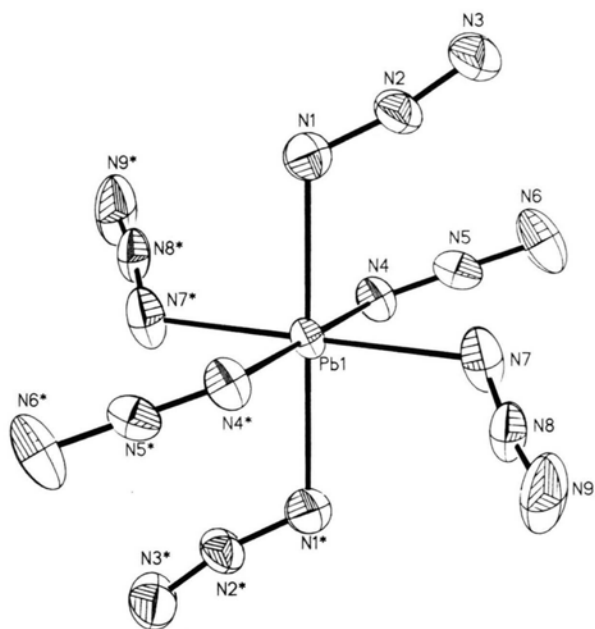
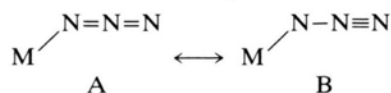


Abb. 1. Struktur von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$ im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

$[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ (Punktgruppe C_i) ist völlig analog zu der von $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ [7]. Das Bleiatom liegt auf einem Inversionszentrum, d. h. *trans*-ständige Azid-Liganden sind jeweils zentrosymmetrisch angeordnet und gehen sich dadurch offenbar am besten aus dem Weg. Die Pb–N-Abstände (222–226 pm) sind erwartungsgemäß etwas länger als in der homologen Zinnverbindung (Sn–N 212–217 pm). Die Pb–N–N-Winkel sind mit 115–121° etwas kleiner als die Sn–N–N-Winkel (119–126°) und weisen auf

einen Anteil der Grenzstruktur B [13, 14] mit starker kovalenter Pb–N-Bindung hin.



Wie bei verschiedenen Azid-Komplexen gefunden wurde [13], weichen die N–N–N-Winkel bis zu 10° von der Linearität ab.

Die Übereinstimmung der Strukturen von $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ und $[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ geht sogar soweit, daß in beiden Komplexen zwei äquivalente N_3 -Gruppen einen etwas kürzeren Metall–N-Abstand als die übrigen aufweisen. Diese kürzeren Metall–N-Bindungen führen aus sterischen Gründen in beiden Hexazidometallaten zu einem größeren Metall–N–N-Winkel gegenüber den vier anderen.

Experimentelles

Eine Lösung von ca. 30 mg $[\text{AsPh}_4][\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$ [3] in 6 ml CH_2Cl_2 (über basischem Al_2O_3 getrocknet) wird vorsichtig mit ca. 5 ml Pentan überschichtet. Nach zweitägigem Stehen unter Lichtausschluß bilden sich schöne rote Kristalle von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$.

Tetraphenylarsonium-triazidoplumbat(II)

Eine Lösung von 30 mg $[\text{AsPh}_4][\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$ in 5 ml Aceton wird mehrere Tage an Tageslicht aufbewahrt. Dabei bilden sich in der Lösung feine Gasblasen und es fällt ein faserartiger, farbloser Festkörper aus.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_2\text{AsPb}$, $[[\text{AsPh}_4][\text{Pb}(\text{N}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (752,6)

Ber. C 38,30 H 3,21 N 16,75,

Gef. C 38,19 H 2,93 N 16,57.

IR: 2038 sst ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$), 1309 s cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$).

Pb(1)–N(1)	225,8(7)	Pb(1)–N(4)	225,6(7)
Pb(1)–N(7)	221,9(7)	Pb(1)–N(1a)	225,8(7)
Pb(1)–N(4a)	225,6(7)	Pb(1)–N(7a)	221,9(7)
N(1)–N(2)	120,0(11)	N(2)–N(3)	110,6(13)
N(4)–N(5)	113,9(11)	N(5)–N(6)	116,6(13)
N(7)–N(8)	117,4(10)	N(8)–N(9)	109,4(11)
N(1)–Pb(1)–N(4)	90,5(3)	N(1)–Pb(1)–N(7)	91,0(3)
N(4)–Pb(1)–N(7)	89,2(3)	N(1)–Pb(1)–N(1a)	180,0(1)
N(4)–Pb(1)–N(1a)	89,5(3)	N(7)–Pb(1)–N(1a)	89,0(3)
N(1)–Pb(1)–N(4a)	89,5(3)	N(4)–Pb(1)–N(4a)	180,0(1)
N(7)–Pb(1)–N(4a)	90,8(3)	N(1)–Pb(1)–N(7a)	89,0(3)
N(4)–Pb(1)–N(7a)	90,8(3)	N(7)–Pb(1)–N(7a)	180,0(1)
Pb(1)–N(1)–N(2)	116,8(5)	N(1)–N(2)–N(3)	169,3(7)
Pb(1)–N(4)–N(5)	115,3(4)	N(4)–N(5)–N(6)	176,6(8)
Pb(1)–N(7)–N(8)	120,7(7)	N(7)–N(8)–N(9)	170,6(10)

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°).

*Kristallstrukturbestimmung von
[AsPh₄]₂[Pb(N₃)₆] [15]*

Ein Kristall der Größe 0,6×0,35×0,2 mm wurde in ein Markröhrchen eingeklebt. – Kristalldaten: C₄₈H₄₀As₂N₁₈Pb, M = 1226,0 g/mol, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 1031,5(1)$, $b = 1062,5(1)$, $c = 1263,0(2)$ Å, $\alpha = 87,84(2)$, $\beta = 74,17(2)$, $\gamma = 68,35(2)^\circ$, $V = 1,2347$ nm³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1,649$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 48,2$ cm⁻¹.

Datensammlung und Auswertung: CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 21 °C, ω -2 θ -Scan, 2 θ -Bereich 4–50°, variable Scangeschwindigkeit (max. 30 sec/Reflex), Scanbreite 1,0° + 0,35 tan θ , 4537 Reflexe gemessen ($\pm h$, $\pm k$, $+l$), zu 3913 unabhängigen gemittelt, davon 3289 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur anhand

von 5 Reflexen im ψ -Scan (minimale relative Transmission 0,705).

Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourierrecycling, 266 Parameter verfeinert, Phenylringe als regelmäßige Sechsecke, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, $R = 0,0351$, $R_w = 0,0357$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0005 \cdot F^2)$], maximale Restelektroendichte 0,84 e·pm⁻³, minimale Restelektroendichte -1,13 e·pm⁻³.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung, Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann für Mithilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.

-
- [1] LXX: Mitteilung von W. Beck und Mitarb.: W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] W. Beck, K. Feldl und E. Schuierer, *Angew. Chem.* **77**, 458 (1965); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **4**, 439 (1965); *Angew. Chem.* **78**, 267 (1966); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **5**, 249 (1966); W. Beck, E. Schuierer, P. Pöllmann und W. P. Fehlhammer, *Z. Naturforsch.* **21b**, 811 (1966).
- [3] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, *Chem. Ber.* **100**, 2335 (1967).
- [4] H.-H. Schmidtke und D. Garthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1317 (1967); *Z. Naturforsch.* **24a**, 126 (1969).
- [5] J. Drummond und J. S. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1373.
- [6] W. P. Fehlhammer und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3377 (1972).
- [7] D. Fenske, H.-D. Dörner und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1301 (1983).
- [8] G. F. Platzer und H. Krischner, *Z. Kristallogr.* **141**, 363 (1975); H. Krischner, O. Baumgartner, H. E. Maier und A. I. Saracoglu, *Z. Kristallogr.* **164**, 89 (1983); F. A. Mautner, H. Krischner und C. Kratky, *Z. Kristallogr.* **172**, 291 (1985); *Monatsh. Chem.* **119**, 509 (1988); H. E. Maier, H. Krischner und H. Paulus, *Z. Kristallogr.* **157**, 277 (1981).
- [9] W. Beck und H. Nöth, *Chem. Ber.* **117**, 419 (1984).
- [10] D. Fenske, K. Steiner und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **553**, 57 (1987).
- [11] K. Steiner, W. Willing, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **555**, 7 (1987).
- [12] H. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **260**, 249 (1949).
- [13] U. Müller, *Structure Bonding* **14**, 141 (1973).
- [14] A. M. Golub, H. Köhler und V. V. Skopenko, *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam (1986).
- [15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53124, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.