

PETER I. PAETZOLD, MIGUEL GAYOSO und KURT DEHNICKE

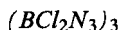
Darstellung, Eigenschaften und Schwingungsspektren der trimeren Bordihalogenidazide $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$ und $(\text{BBr}_2\text{N}_3)_3$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

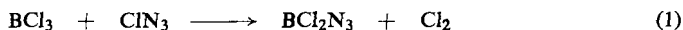
(Eingegangen am 16. Oktober 1964)

Die IR- und Raman-Spektren der trimeren Bordihalogenidazide $(\text{BX}_2\text{N}_3)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) werden mitgeteilt. Die Zuordnung der Frequenzen kann nach der Symmetrie D_{3h} mit einem ebenen B—N-Sechsring vorgenommen werden. Für $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$ wird eine neue Darstellung aus BCl_3 und ClN_3 beschrieben. Die Bromverbindung läßt sich analog aus BBr_3 und BrN_3 herstellen. $(\text{BBr}_2\text{N}_3)_3$ ist leicht flüchtig, schmilzt bei 94.5° und ist explosiv.

Kürzlich wurden von P. I. PAETZOLD¹⁾ Darstellung und Eigenschaften des Bordichloridazids beschrieben, dessen bemerkenswertes Verhalten insbesondere bei der thermischen Zersetzung zu weiteren Untersuchungen anregte. Interesse verdienen dabei Struktur und Bindungsverhältnisse dieser als trimer erkannten Verbindung. Zur Klärung dieser Probleme haben wir zusätzlich die entsprechende Bromverbindung dargestellt und die IR- und die Raman-Spektren der beiden Bordihalogenidazide aufgenommen.



Im Rahmen von Untersuchungen über Reaktionen mit Verbindungen des elektropositiven Chlors²⁾ entstand Bordichloridazid auch aus Bortrichlorid und gasförmigem Chlorazid unterhalb von 0° :



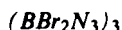
Die Reaktion hat den Vorteil, daß sie ohne Lösungsmittel ausgeführt werden kann. Vermutlich aus diesem Grunde hatten wir bei der Präparation keine Explosionen zu verzeichnen. Zur Darstellung von $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$ aus BCl_3 und LiN_3 benutzt man als Lösungsmittel CH_2Cl_2 , das zu Nebenreaktionen und damit zu Explosionen Anlaß geben kann¹⁾. Der Umgang mit gasförmigem Chlorazid erfordert allerdings ebenfalls sehr vorsichtiges Experimentieren. So muß auf sehr sorgfältiges Vermeiden — auch geringfügiger — Druckschwankungen hingewiesen werden. Nach der Umsetzung zieht man überschüssiges BCl_3 im Hochvakuum ab und sublimiert $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$ bei 60° .

Das nach (1) dargestellte Bordichloridazid ist identisch mit dem aus BCl_3 und LiN_3 erhaltenen Präparat. Während die Verbindung in Diäthyläther und in Pentan schwerlöslich ist, löst sie sich gut in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die Unlöslichkeit in Äther weist auf vierfach koordiniertes Bor hin, da Verbindungen

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **326**, 47 [1963].

²⁾ K. DEHNICKE, Angew. Chem. **75**, 1110 [1963]; **76**, 385 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 142, 448 [1964].

mit dreifach koordiniertem Bor als LEWIS-Säuren in der Regel in Äther löslich sind. Obwohl Bordichloridazid an feuchter Luft hydrolysiert, werden die sublimierten Kristalle infolge schlechter Benetzung von Wasser nur langsam angegriffen. Bei Zugabe von Methanol tritt dann rasche Hydrolyse ein. Der Geruch der Substanz erinnert, sofern er nicht durch die infolge Hydrolyse freiwerdenden Verbindungen HCl und HN_3 verdeckt wird, etwas an trimeres Phosphornitridchlorid. Durch Schlag mit dem Hammer läßt sich das Azid nicht zur Explosion bringen*).



Um die Zuordnung des Bordichloridazid-Spektrums zu erleichtern, war es notwendig geworden, zum Vergleich die entsprechende Bromverbindung heranzuziehen. Gleichzeitig war die Frage von Interesse, ob sich Reaktionen des elektropositiven Chlors auch auf Verbindungen des elektropositiven Broms übertragen ließen. Leitet man gasförmiges, mit Stickstoff als Trägergas verdünntes Bromazid bei Raumtemperatur in Bortribromid ein, so entsteht in exothermer Reaktion mit fast quantitativer Ausbeute Bordibromidazid:



Die Darstellung des Bromazids erfolgt dabei einfach durch Überleiten eines mit Brom gesättigten N_2 -Stromes über trockenes Natriumazid³⁾. Während der Reaktion muß man, um Explosionen zu vermeiden, wieder sorgfältig Druckschwankungen verhindern. Der Antrieb der Reaktion zwischen BBr_3 und BrN_3 ist zweifellos auf den Red-Ox-Ausgleich zwischen dem deutlich elektropositiven Brom in BrN_3 und dem negativen Brom in BBr_3 zurückzuführen.

Bordibromidazid fällt in farblosen, glitzernden Kristallen an, wenn man überschüssiges BBr_3 im Vakuum abzieht. Die Verbindung löst sich in Benzol trimer (Mol.-Gew. ber. 638,0, gef. 621). Ebenfalls leicht löslich ist $(\text{BBr}_2\text{N}_3)_3$ in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, dagegen nur wenig in Diäthyläther, Pentan und Cyclohexan. Damit entspricht das Löslichkeitsverhalten etwa dem des Chlorderivats. Die Verbindung ist nicht nennenswert hygroskopisch, sie zersetzt sich an feuchter Luft im Gegensatz zur entsprechenden Chlorverbindung nur sehr langsam unter Braunfärbung. Von Wasser wird sie nicht benetzt, bei Zugabe von Methanol erfolgt unter Zischen rasche Hydrolyse. Beim Schmelzen ($94,5^\circ$) tritt geringfügige Zersetzung unter Bromabspaltung ein. Eine solche Zersetzung beobachtet man auch beim längeren Aufbewahren der Substanz; selbst Lösungen in inerten Lösungsmitteln färben sich langsam braun. Beim Versuch, etwa 4 g $(\text{BBr}_2\text{N}_3)_3$ im Hochvakuum bei 84° zu sublimieren, trat, nachdem bereits die Hälfte während einer Stunde sublimiert war, eine heftige Explosion ein. Die Stichflamme des Explosionszentrums war rein weiß. Es erweist sich daher als zweckmäßig, die Substanz zur Reinigung aus CCl_4 umzu-

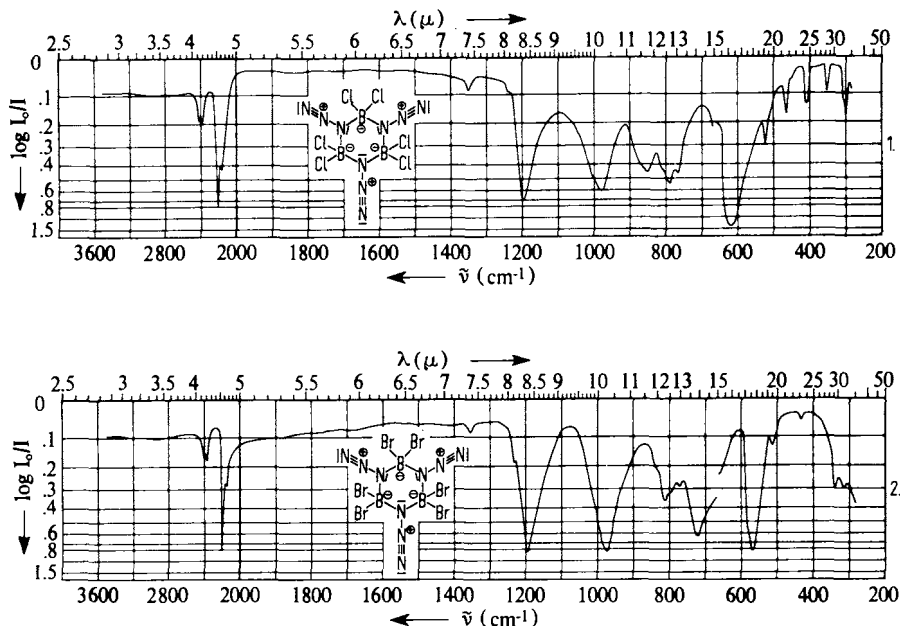
*¹⁾ Während der Drucklegung dieser Arbeit trat jedoch beim Experimentieren mit einer größeren Menge $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$ eine unerwartete, sehr heftige Explosion auf, als das frisch sublimierte Produkt mit einem Metallspatel entfernt werden sollte. Wir möchten daher trotz der relativen Stabilität dieser Verbindung zu äußerster Vorsicht mahnen. Bewährt hat sich die Verwendung von Kunststoffspateln.

³⁾ D. A. SPENCER, J. chem. Soc. [London] 1925, 216.

krystallisieren. Der Geruch des reinen Präparats erinnert wieder — wie bei $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$ — etwas an trimeres Phosphornitridbromid. Durch Schlag mit dem Hammer läßt sich die Bromverbindung im Gegensatz zur Chlorverbindung leicht zur Explosion bringen.

IR- und Raman-Spektren

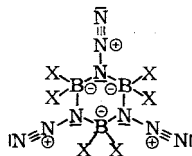
Die Abbild. 1 und 2 zeigen die IR-Spektren, 3 und 4 die Raman-Spektren der beiden Borhalogenidazide (alle im festen Zustand aufgenommen). Tab. 1 enthält die genauen Frequenzwerte, die geschätzten relativen Intensitäten sowie die Zuordnungen.



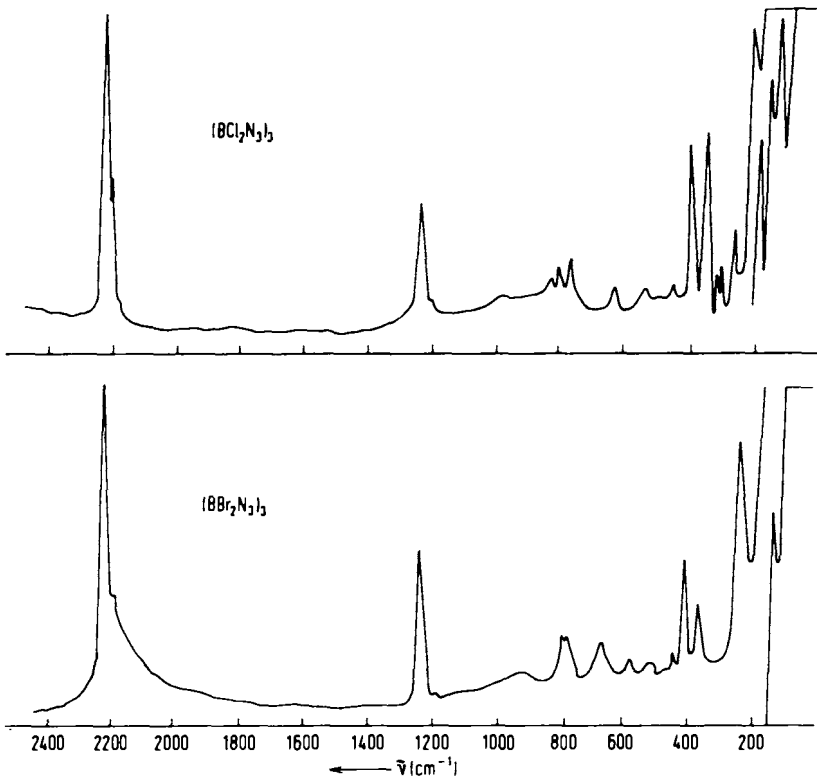
Abbild. 1 und 2. IR-Spektren von 1. Bordichloridazid und 2. Bordibromidazid (in Nujol); Perkin-Elmer, Modell 21

Für den zu diskutierenden B—N-Sechsring (nebenstehende Formel; die Halogenatome sollen über und unter der Papierebene liegen) können insgesamt drei Modelle in Betracht gezogen werden:

1. Der gewellte Sechsring in der Wannenform (Symmetrie C_3)
2. Der gewellte Sechsring in der Sesselform (Symmetrie C_{3v})
3. Der ebene Sechsring (Symmetrie D_{3h}).



In Tab. 2 sind die Gesamtzahlen der für die drei Modelle zu erwartenden Schwingungen sowie die Verteilung auf IR und Raman zusammengestellt. Danach kann man allein nach der Zahl der Schwingungen eine Vorentscheidung treffen: Das Modell des gewellten Sechsrings in der Wannenform (C_3) scheidet wegen der großen Zahl seiner Schwingungen (48) aus. Wir beobachten in den IR-Spektren beim Chlorid 13



Abbild. 3 und 4. Raman-Spektren von Bordichloridazid und Bordibromidazid im festen Zustand; Raman-Spektrometer von Applied Physics Corp., Modell Cary 81

und beim Bromid 12 Grundschwingungen. In den Raman-Spektren findet man 20 bzw. 14 Grundfrequenzen. Zur Unterscheidung zwischen den Modellen in der Symmetriform C_{3v} und D_{3h} muß man daher das Alternativverbot heranziehen. Bei der Symmetrie C_{3v} müssen sämtliche Schwingungen sowohl im IR- wie im Raman-Spektrum auftreten. Dagegen besteht für das ebene Modell (D_{3h}) in den Klassen A'_1 , E'' (RE) und A''_2 (IR) Alternativverbot, während die Schwingungen in der Klasse E' sowohl im IR- wie im Raman-Spektrum auftreten müssen.

Dieses Alternativverbot findet man nun in den Spektren bestätigt. Besonders deutlich wird dies bei den beiden symmetrischen Azidvalenzschwingungen sichtbar. Wegen der Anwesenheit dreier Azidgruppen im Ring gibt es eine symmetrische Gleichtaktschwingung, bei der alle drei Azidgruppen gleichzeitig und symmetrisch zum Ringmittelpunkt schwingen. Diese liegt in der Klasse A'_1 und ist nur im Raman-Spektrum erlaubt, wo sie im Chlorid bei 1240 und im Bromid bei 1235/cm als starke Bande auftritt, während im IR an dieser Stelle nur eine sehr schwache Schulter zu beobachten ist. Andererseits gibt es eine Gegentaktschwingung der Azidgruppen, die in der Klasse E' liegt und sowohl IR-aktiv wie im Raman-Spektrum erlaubt ist. Die IR-Bande findet man für das Chlorid bei 1198 bzw. Bromid bei 1195/cm als jeweils

Tab. 1. IR- und Raman-Spektren von (BCl_2N_3)₃ und (BBr_2N_3)₃; Symmetrie D_{3h}

Klasse	Schwingungstyp	$(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$			$(\text{BBr}_2\text{N}_3)_3$		
		cm^{-1}	IR	RE	cm^{-1}	IR	RE
$E' + A'_1$	$E' \nu_s \text{N}_3 + A'_1 \nu_s \text{N}_3$	2430	s		2400	s—m	
$2 \times E'$	$2 \times E' \nu_s \text{N}_3$	2390	s		2370	s—m	
A'_1	$\nu_{as} \text{N}_3$	2219		sst	2215		sst
E'	$\nu_{as} \text{N}_3$	2210	sst	s	2200	sst	ss
$E' + E'$	$E' \nu_s \text{N}_3 +$ $E' \nu_{as} \text{B—N-Ring}$	2160	s—m		2155	s	
$E' - E'$	$E' \nu_{as} \text{N}_3 -$ $E' \nu_s \text{B—N-Ring}$	1352	s—m		1355	s	
A'_1	$\nu_s \text{N}_3$	1240		m—st	1235		m—st
E'	$\nu_s \text{N}_3$	1240 Sch 1198	ss st	ss	1232 Sch 1195	ss sst	ss
E'	$\nu_{as} \text{B—N-Ring}$	993 Sch 978	ss st		973	sst	
E'	$\nu_s \text{B—N-Ring}$	863 Sch 850	ss m—st		827 Sch 815	ss m—st	
E'	$\delta_{as} \text{B—N}_3$	820	m	s	802	s	ss
E''	$\gamma_{as} \text{B—N}_3$	800		s	793		m
A''_2	$\nu_{as} \text{BX}_2$	787	m		721	m—st	
A''_2	$\gamma_{as} \text{B—N}_3$	768	s		773	s	
E''	$\nu_{as} \text{BX}_2$	767		m	677		m
E'	$\nu_s \text{BX}_2$	670 Sch 635	ss st	s	571	st	s
E'	$\delta_s \text{B—N}_3$	535	m	ss	518	s—m	ss
A''_2	$\gamma_s \text{B—N}_3$	469	m		438	s	
E''	$\gamma_s \text{B—N}_3$	450		s	446		s
E'	δBX_2	413	m		322	s—m	
A'_1	$\nu_s \text{B—N-Ring}$	390		st	404		m—st
E'	$\delta_{as} \text{B—N-Ring}$	356	m	st	344	m	m
A'_1	$\nu_s \text{BX}_2$	351		st	226		st
E'	ρBX_2	307	m—st	ss			
	?	291		s			
A'_1	$\delta_s \text{BX}_2$	250		m			
	?	200		s			
E''	ρBX_2	172		st			
E''	$\gamma \text{B—N-Ring}$	143		m	140		m
E''	τBX_2	105		st			

Tab. 2. Vergleich der Zahl der für die verschiedenen Symmetrien zu erwartenden Schwingungen

Symmetrie	IR	RE	IR + RE
C_s	48	48	48
C_{3v}	27	27	27
D_{3h}	15	22	27

starke Absorption, während im Raman-Effekt bei beiden Verbindungen an derselben Stelle je eine sehr schwache Frequenz erkennbar ist. Die geringe Intensität der Raman-

Banden steht in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung, wonach Banden in der Klasse E' nur schwach auftreten. Die Forderung des Alternativverbots ist auch an anderen Schwingungen sehr deutlich erfüllt, z. B. bei der symmetrischen $B-N$ -Ringschwingung in der Klasse A'_1 und bei der asymmetrischen BX_2 -Valenzschwingung in der Klasse A''_2 bzw. bei der symmetrischen BX_2 -Valenzschwingung der Klasse A'_1 . Etwas weniger deutlich, aber nicht minder aufschlußreich findet man das Alternativverbot bei den asymmetrischen Azidvalenzschwingungen erfüllt, von denen die Gleichtaktschwingung (A'_1) im Raman-Spektrum bei 2219 bzw. 2215/cm die stärkste des Spektrums ist. Demgegenüber liegt die entsprechende IR-aktive und im Raman-Spektrum ebenfalls erlaubte Valenzschwingung der Klasse E' im IR als sehr starke Absorption bei 2210 bzw. 2200/cm, während sie im Raman-Spektrum an derselben Stelle als sehr schwache Linie bei beiden Verbindungen auftritt.

Für die Zuordnung der Bor-Halogenschwingungen und der $B-N$ -Ringschwingungen sind wir von folgender Voraussetzung ausgegangen. Man darf erwarten, daß die Schwingungen der BX_2 -Gruppe beim Übergang vom $(BCl_2N_3)_3$ zum $(BBr_2N_3)_3$ den stärksten Frequenzänderungen unterworfen sein werden. Etwas weniger stark, jedoch noch deutlich, sollten die $B-N$ -Ringschwingungen davon beeinflusst werden, während die Schwingungen der Azidgruppen etwa ihre Frequenzlage beibehalten sollten. Ein weiteres Hilfsmittel der Zuordnung ist die Kontur der Banden, die bei einer Beteiligung von Boratomen an einer Schwingung wegen des Isotopenverhältnisses strukturiert sein müssen, während die Schwingungen der Azidgruppen leicht an ihrer scharfen Kontur erkannt werden können. Bei der Verteilung und dem Verhältnis der schwingenden Massen des $B-N$ -Sechsrings muß allerdings mit großen Kopplungseinflüssen gerechnet werden, die man bei der Kompliziertheit des Moleküls nicht völlig a priori überblicken kann. So ist es z. B. möglich, daß die in der Tab. I für $(BCl_2N_3)_3$ vorgenommene Zuordnung der symmetrischen $B-N$ -Ringschwingung und symmetrischen BCl_2 -Valenzschwingung der Klasse A'_1 vertauscht werden muß. Dies würde erklären, daß diese Ringschwingung frequenztiefer liegt als beim Bromid, da infolge der Massenverhältnisse beim Chlorid eine größere Kopplung zwischen diesen beiden Schwingungen zu berücksichtigen ist. Gegenüber BCl_2 -Gruppen mit dreifach koordiniertem Bor, z. B. $R_2N-BCl_2^{4,5)}$ oder $Cl_2B-BCl_2^{6)}$ liegen die BCl_2 -Schwingungen des Bordichloridazids mit vierfach koordiniertem Bor erwartungsgemäß deutlich frequenztiefer. Dagegen lassen sich die Frequenzlagen der BX_2 -Gruppe der Borazidhalogenide mit der Frequenzlage anderer Borhalogenidverbindungen mit vierfach koordiniertem Bor vergleichen, z. B. $BX_3 \cdot OPX_3^{7)}$ ($X = Cl, Br$) und $BX_4^{8)}$. Raman- und IR-Aufnahmen der Borhalogenidazide in Lösungen von CCl_4 und CS_2 zeigen gegenüber den Festkörperspektren keine Unterschiede.

Es soll an dieser Stelle bemerkt werden, daß nach den vorliegenden spektroskopischen Daten zwar mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen ebenen Bau des $B-N$ -

4) H.-J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 262 [1957]; Spectrochim. Acta [London] **19**, 575 [1963].

5) H.-J. BECHER und H. T. BAECHLE, Advances Chem. Ser. **42**, 71 [1964].

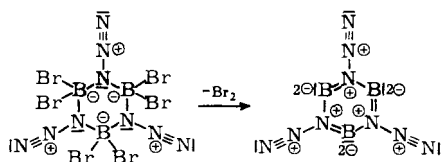
6) D. E. MANN und L. FANO, J. chem. Physics **26**, 1665 [1957].

7) E. W. WARTENBERG und J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. **329**, 269 [1964].

8) W. KYNASTON, B. E. LARCOMBE und H. S. TURNER, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1772.

Sechsrings geschlossen werden muß. Mit letzter Sicherheit läßt sich jedoch nicht ausschließen, daß es sich um einen geringfügig gewellten Ring handeln kann, dem man Pseudo- D_{3h} -Symmetrie zuschreiben müßte. Die Planarität des Sechsrings ist bemerkenswert, da sie eine für den Bindungszustand der Boratome starke Spreizung der Ringwinkel bis auf 120° bedingt. Ungewöhnlich ist auch die verhältnismäßig große thermische Stabilität des Sechsrings beim Chlorid¹⁾, handelt es sich doch bei der Trimerisierung von BCl_2N_3 um den Angriff einer LEWIS-Säure am Stickstoffatom 1 der Azidgruppe, der nach der Literatur⁹⁾ den Azidzerfall beschleunigen sollte. Wir nehmen an, daß Säureangriff am freien p-Elektronenpaar des α -Stickstoffs, der die Elektronendelokalisierung innerhalb der Azidgruppe aufhebt, die thermische Stabilität von Aziden stark herabsetzen mag, nicht aber ein Säureangriff am freien sp^2 -Elektronenpaar, wie er in unserem Falle vorliegt. Es handelt sich übrigens bei den trimeren Bordihalogenidaziden unseres Wissens um die ersten beschriebenen, bei Raumtemperatur beständigen Vertreter aus der Klasse der *N*-Diazoniumverbindungen, deren thermische Stabilität man bisher nicht hoch eingeschätzt hat.

Interesse verdient schließlich die Tatsache, daß sich der explosive Charakter des Bordibromidazids im Vergleich zum weniger explosiven Bordichloridazid nicht in den Spektren zu erkennen gibt. Sämtliche Azidschwingungen erweisen sich als ungewöhnlich lagekonstant. Im Zusammenhang mit der Beobachtung, daß Bordibromidazid leicht elementares Brom abspaltet, kann man daher auf ein hochexplosives Folgeprodukt schließen. Dabei handelt es sich eventuell um eine Diazoniumstruktur, die keine Stabilisierungsmöglichkeit besitzt:



Die beiden benachbarten N-Atome mit Elektronenmangel begünstigen dann die Abspaltung von elementarem Stickstoff. Während der Primärschritt der thermischen Zersetzung des Bordichloridazids die N_2 -Abspaltung darstellt und das entstehende Zwischenprodukt durch Cl-Wanderung zum Hexachlorborazid stabilisiert wird, ist beim Bordibromidazid offenbar die Reihenfolge umgekehrt. Dafür können sowohl sterische Effekte wie auch Elektronegativitätsunterschiede zwischen Cl und Br verantwortlich sein.

Den Herren Prof. Dr. E. WIBERG und Prof. Dr. J. GOUBEAU danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise bei der Zuordnung.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Bereitstellung von Gerät, der eine von uns (M. G.) dankt für die Überlassung eines Stipendiums.

Dem BUNDESFORSCHUNGSMINISTERIUM sind wir für die Benutzung des Raman-Spektrometers dankbar.

Die Raman-Spektren besorgte freundlicherweise Herr Dr. G. GLATZER.

⁹⁾ J. H. BOYER und F. C. CAUTER, Chem. Reviews **54**, 1 [1954].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung von $(BCl_2N_3)_3$ **: 20 g BCl_3 werden in einem mit weitem Gaseinleitungsrohr versehenen Schliffgefäß auf -10° gebracht. Das Einleitungsrohr darf nur wenige Millimeter in die Flüssigkeit eintauchen. Man leitet einen langsamen, mit N_2 verdünnten CIN_3 -Strom ein. Das CIN_3 stellt man in einfacher Weise durch Einleiten von mit N_2 verdünntem Chlor in gekühlte wäßr. NaN_3 -Lösung her; nach Trocknen über P_2O_5 kann das Gasgemisch direkt verwendet werden. Nach einigen Stdn. unterbricht man den Chlorstrom und spült einige Zeit die Apparatur frei von CIN_3 . Unumgesetztes BCl_3 wird i. Vak. abgezogen, und die zurückbleibenden farblosen Kristalle werden i. Hochvak. bei 60° sublimiert. Ausb., bez. auf BCl_3 , etwa 30%. Schmp. 67° . Es wurde analysiert, wie in der Literatur¹⁾ angegeben.

$(BCl_2N_3)_3$ (371.3) Ber. B 8.74 Cl 57.30

Gef. B 8.3 Cl 56.6 Mol.-Gew. 356 (kryoskop. in Benzol)

Darstellung von $(BBr_2N_3)_3$: Etwa 20 g BBr_3 werden in ein mit weitem Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr versehenes Glasgefäß destilliert, wobei man darauf achtet, daß das Gaseinleitungsrohr nur wenige Millimeter in die Flüssigkeit eintaucht. Das benötigte Bromazid erhält man, indem man einen langsamen Stickstoffstrom mittels einer Glasfritte durch Brom hindurchleitet und das N_2/Br_2 -Gemisch nach Trocknen über Phosphorpentoxid durch ein mit Natriumazid locker gefülltes 50-cm-Glasrohr leitet. Das dabei entstehende BrN_3 wird mit dem Trägergas zusammen direkt eingeleitet. Nach einigen Stdn. unterbricht man die Reaktion und zieht bei Raumtemperatur überschüss. BBr_3 i. Vak. ab. Ausb., bez. auf BrN_3 , mindestens 95%. Man kristallisiert aus sorgfältig gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff um. Schmp. bei geringfügiger Zers. 94.5° .

Zur Analyse wiegt man die Substanz in wenig Wasser ein und hydrolysiert durch vorsichtige Zugabe von Methanol. Bromid bestimmt man gravimetrisch als $AgBr$ nach Zerstören des Azids mit salpetriger Säure. Die durch Hydrolyse entstehenden Säuren HN_3 und HBr bestimmt man in einer anderen Probe gemeinsam durch Titration mit $n/10$ $NaOH$ gegen Phenolphthalein; die Differenz zur Bromidbestimmung zeigt Azid an. Schließlich titriert man die Borsäure nach Zugabe von Mannit.

$(BBr_2N_3)_3$ (638.0) Ber. B 5.09 Br 75.15 N 19.76

Gef. B 5.0 Br 75.6 N 20.1

Mol.-Gew. 621 (kryoskop. in Benzol)

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21, aufgenommen. Die Proben wurden in Nujol bzw. Hostafion verrieben.

Die *Raman-Spektren* wurden mit einem selbstregistrierenden Gerät, Modell Cary 81, aufgenommen. Bewährt hat sich die Verwendung einer Kristalloptik, wie sie für Einkristalle bei Raman-Aufnahmen benutzt wird.

^{*} Beim Umgang mit den hier besprochenen Aziden ist äußerste Vorsicht geboten! Vgl. Fußnote ^{*} auf Seite 1174.