

Wolfgang Beck, Wolf Peter Fehlhammer, Peter Pöllmann, Erich Schuierer und Klaus Feldl

Darstellung, IR- und Elektronenspektren von Azido-Metallkomplexen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 1. Februar 1967)

Die Darstellung von Tetraphenylarsonium-, -phosphonium- oder Ammonium-Salzen der Azido-Komplexe $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{N}_3)_6]^{3-}$, $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Cd}_2(\text{N}_3)_5]^-$, $[\text{Hg}(\text{N}_3)_3]^-$, $[\text{Hg}(\text{CNO})_2\text{N}_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]^-$, $[\text{TlBr}_2(\text{N}_3)_2]^-$, $[\text{VO}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]^{2-}$ sowie $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{Fe}(\text{N}_3)_5$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Fe}(\text{N}_3)_5$ wird beschrieben. Die Verbindungen mit den großvolumigen Kationen sind thermisch recht stabil und nicht berührungsempfindlich. Aus einer THF-Lösung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ wird am Tageslicht der Gold(I)-Komplex $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_2]$ erhalten. Die Azido-Komplexe von Palladium(II), Platin(II) und Quecksilber(II) reagieren mit Triphenylphosphin unter Bildung der Verbindungen des Typs $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Me}(\text{N}_3)_2$ (Me = Pd, Pt, Hg). — Die IR-Spektren werden im Hinblick auf die Struktur der Komplexe diskutiert. Die Anzahl der auftretenden IR-Banden läßt auf eine gewinkelte Metall-Azid-Bindung schließen. — Die Zuordnung der Absorptions- und Reflexionsspektren der Übergangsmetall-Verbindungen im sichtbaren und UV-Gebiet gestattet die Einordnung des Azid-Ions in die spektrochemische und nephelauxetische Reihe der Liganden. Danach besitzt die Metall-Azid-Bindung deutlich kovalenten Charakter und es ist eine π -Bindung im Sinne $\text{Me} \leftarrow \pi \text{N}_3$ anzunehmen. Aus der Lage der charakteristischen Elektronenübergangsbanden, die auf einem Elektronenübergang vom Azid zum Metall beruhen, ergibt sich nach *Jørgensen* für den Azid-Liganden eine optische Elektronegativität von 2.7–2.8.

Über die Bildung von komplexen Metallaziden in wäßriger Lösung wurde bereits mehrfach berichtet²⁻⁴⁾. In nichtwäßrigen Lösungsmitteln konnte *Gutmann*⁵⁾ auf Grund von spektroskopischen, potentiometrischen und Leitfähigkeits-Messungen eine Reihe von Azido-Metallkomplexen nachweisen. Während schon zahlreiche „gemischte“ Azido-Ver-

1) XVIII. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XVII. Mitteil.: *W. Beck, R. E. Nitzschmann und H. S. Smedal*, J. Organometal. Chem., im Druck.

2) 2a) *R. G. Clem und E. H. Huffman*, J. inorg. nuclear Chem. **27**, 365 (1965); Analytic. Chem. **37**, 86 (1965); 2b) Analytic. Chem. **37**, 1155 (1965).

3) 3a) *F. G. Sherif und K. F. Michail*, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 999 (1963); 3b) *F. G. Sherif und A. M. Awad*, J. inorg. nuclear Chem. **19**, 94 (1961); **24**, 179 (1962).

4) *F. G. Sherif und W. M. Oraby*, J. inorg. nuclear Chem. **17**, 152 (1961).

5) 5a) *V. Gutmann und O. Leitmann*, Mh. Chem. **97**, 926 (1966); 5b) *V. Gutmann, O. Leitmann und R. Schütz*, Inorg. nuclear Chem. Letters **2**, 133 (1966); 5c) *V. Gutmann*, Vortragsber., Angew. Chem. **78**, 151 (1966), und persönl. Mitteil.

bindungen existieren, wie z. B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ ^{6,7)}, $[\text{Cren}_2(\text{N}_3)_2]^{+8)}$, $\text{Fe}(o\text{-phenanthrolin})_2(\text{N}_3)_2$ ⁹⁾, die neben Azid noch andere Liganden enthalten, waren bis vor kurzem nur wenige *homogene anionische* Komplexe in Substanz bekannt. So wurde $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]$ kurz beschrieben¹⁰⁾. *Wiberg* und *Michaud*¹¹⁾ berichteten über die Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$. $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ wurde als Tetraphenylarsonium-Salz von *Senise*¹²⁾ isoliert; eine Reihe von Azidocupraten(II) wurden von *Straumanis* und *Cirulis*¹³⁾ erhalten. Kürzlich konnten *Kröhnke* und *Sander*¹⁴⁾ Salze mit dem Hexaazidoferrat(III)-Anion darstellen.

Im Anschluß an unsere Arbeiten über Fulminato-Metallkomplexe lag es nahe, auch das komplexchemische Verhalten des Azid-Ions, das wie das ebenfalls lineare¹⁵⁾ Fulminat-Ion nach *Birkenbach* zu den Pseudohalogeniden zählt, systematisch zu untersuchen. Über eine Reihe von Azido-Komplexen mit Mangan(II), Palladium(II), Platin(II) und Platin(IV), Gold(III), Quecksilber(II), Cadmium(II), Blei(IV), VO^{2+} und UO_2^{2+} , die sich in Form ihrer Tetraphenylarsonium-Salze als überraschend stabil erwiesen, haben wir bereits kurz berichtet¹⁶⁾. Inzwischen wurden auch $[\text{Zn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ ¹⁷⁾ sowie einige weitere komplexe Azide der Edelmetalle¹⁸⁾ erhalten.

In der vorliegenden Arbeit werden unsere bisherigen Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Um Aufschluß über die Struktur und Bindungsverhältnisse in den komplexen Metallaziden zu gewinnen, werden die IR- und Elektronen-Spektren der dargestellten Verbindungen untersucht.

1. Darstellung von Azido-Metallkomplexen

Da das Azid-Ion in seinen Metallverbindungen mit dem isoelektronischen Fulminat auch die explosiblen Eigenschaften teilt, wurden zur Isolierung der anionischen Komplexe die Kationen Tetraphenylarsonium und -phosphonium gewählt. Verbindungen mit diesen großvolumigen Kationen sollten wie die analogen Fulminate¹⁹⁾ berührungstabil und daher leicht zu handhaben sein.

Hexaazido-Komplexe von Zinn(IV) und Blei(IV)

Beim Versuch, $\text{Sn}(\text{N}_3)_4$ aus NaN_3 und SnCl_4 in THF darzustellen, erhielten *Wiberg* und *Michaud*¹¹⁾ das Komplexsalz $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$. Hexaazidostannat(IV) läßt sich als farbloses, diamagnetisches Tetraphenylarsonium-Salz auch aus einer *wäßrigen*, schwefelsauren Lösung von $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ und NaN_3 isolieren. Versuche zur Darstellung von

6) *M. Linhard, H. Flygare* und *M. Weigel*, *Z. anorg. allg. Chem.* **262**, 328 (1950); **263**, 233, 245 (1950).

7) *P. J. Staples* und *M. L. Tobe*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 4812; **1963**, 3226.

8) *M. Linhard* und *M. Weigel*, *Z. anorg. allg. Chem.* **271**, 131 (1953).

9) *K. Madeja, W. Wilke* und *S. Schmidt*, *Z. anorg. allg. Chem.* **346**, 306 (1966).

10) *E. Oliveri-Mandalá* und *G. Comella*, *Gazz. chim. ital.* **52**, 112 (1922).

11) *E. Wiberg* und *H. Michaud*, *Z. Naturforsch.* **9b**, 500 (1954).

12) *P. Senise*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4196 (1959).

13) *M. Straumanis* und *A. Cirulis*, *Z. anorg. allg. Chem.* **252**, 9, 121 (1944); *Ber. dtsh. chem. Ges.* **76**, 825 (1943).

14) *F. Kröhnke* und *B. Sander*, *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 66 (1964).

15) *W. Beck*, *Chem. Ber.* **95**, 341 (1962).

16) *W. Beck, E. Schuierer, K. Feldl, P. Pöllmann* und *W. P. Fehlhammer*, *Angew. Chem.* **77**, 458 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 439 (1965); *Angew. Chem.* **78**, 267 (1966); *Z. Naturforsch.* **21b**, 811 (1966).

17) *D. Forster* und *W. D. Horrocks jr.*, *Inorg. Chem.* **5**, 1510 (1966).

18) *H. Schmidtke*, persönl. Mitteil.

19) *W. Beck* und *E. Schuierer*, *Chem. Ber.* **95**, 3048 (1962).

$\text{Pb}(\text{N}_3)_4$ und von Azidoplumbat(IV) wurden bereits früher beschrieben²⁰⁾; die erhaltenen, äußerst explosiven Verbindungen konnten jedoch nicht näher charakterisiert werden. Da $[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ in wäßriger Lösung rasch hydrolysiert, wurde Tetraphenylarsonium-hexaazidoplumbat(IV), $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$, durch Schütteln der trocken vermischten Ausgangsverbindungen NaN_3 , $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ in *feuchtem* Methylenchlorid dargestellt. Der gebildete, diamagnetische Komplex $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$ ist in CH_2Cl_2 löslich und kann daher leicht abgetrennt werden. Die in polaren organischen Lösungsmitteln tiefroten Lösungen werden am Licht als bald farblos, wobei Reduktion von Pb^{IV} zu Pb^{II} und Bildung von Stickstoff erfolgt²⁰⁾. Bei der Umsetzung von $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ mit einer konz. wäßrigen schwefelsauren NaN_3 -Lösung werden mit $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ gelborangefarbene Verbindungen gefällt, die nach der Analyse nur etwa 3 N_3^- pro Pb enthalten. Die Tetraphenylarsonium-Verbindungen sind gegenüber den Alkali-azidostannaten und -plumbaten merklich hydrolysebeständiger.

Azido-Komplexe von Palladium(II), Platin(II) und Gold(III)

Während aus wäßrigen Lösungen von Tetrachloraurat(III) und Tetrachloroplatinat(II) mit NaN_3 nur die entsprechenden Tetraazido-Komplexe isoliert werden konnten (vgl. Tab. 1), existieren vom Palladium(II) *zwei* definierte Azidopalladat-Anionen. Aus einer wäßrigen Lösung von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und NaN_3 im Molverhältnis $\sim 1:100$ wird mit $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ vorwiegend das braunrote Tetraphenylarsonium-tetraazidopalladat(II), $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$, erhalten; $[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ wurde auch als $[\text{Fe}(o\text{-phenanthrolin})_3][\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ isoliert. Bei einem Molverhältnis $\text{N}_3^-:\text{Pd}^{2+} \sim 1:4$ bildet sich hingegen im wesentlichen das Komplex-Ion $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$, das als Tetraphenylarsonium-Salz in braunen Nadeln anfällt. $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$ ist im Gegensatz zum Tetraazidopalladat(II)-Komplex in Aceton leicht löslich; damit ist eine Trennung der beiden Verbindungen möglich. Die zweikernige Struktur des $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Anions wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform – in diesem Lösungsmittel dissoziiert $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$ ebenso wie $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ praktisch nicht – sowie durch Ionengewichtsbestimmungen in Nitrobenzol ermittelt. Das Vorliegen von jeweils dreiiionigen Salzen wird ferner durch Leitfähigkeitsmessungen in Aceton gestützt (Tab. 1). Für beide Azidopalladate wurde wie erwartet Diamagnetismus festgestellt.

Auf Grund von spektroskopischen und Leitfähigkeitsmessungen konnten *Sherif* und *Michail*^{3a)} in salzsaurer Lösung Ionen mit $\text{Pd}:\text{N}_3 = 1:2$ (vermutlich $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$) sowie mit $\text{Pd}:\text{N}_3 = 1:4$ ($[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$) nachweisen; ein Komplex mit $\text{Pd}:\text{N}_3 = 1:3$ wurde nicht beschrieben. Leitfähigkeitstitrations von verdünnten wäßrigen NaN_3 -Lösungen mit einer $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (ohne Säurezusatz) weisen jedoch auf die Bildung eines Komplexes mit $\text{Pd}:\text{N}_3 = 1:3$ in Lösung hin. Nach Untersuchungen von *Clem* und *Huffman*^{2a)} existieren in wäßrig-äthanolischer Lösung auch die Ionen $[\text{Pd}(\text{N}_3)_5]^{3-}$ und $[\text{Pd}(\text{N}_3)_6]^{4-}$. Versuche zur Isolierung dieser Ionen mit Kationen, die die gleiche – entgegengesetzte – Ladung wie das Anion tragen²¹⁾, sind im Gang.

Bei Zugabe einer wäßrigen NaN_3 -Lösung zu Palladiumsalzlösungen bildet sich zunächst braunes unlösliches Palladium(II)-azid^{2a)}, $\text{Pd}(\text{N}_3)_2$, das – frisch gefällt –

²⁰⁾ H. Möller, Z. anorg. allg. Chem. **260**, 249 (1949).

²¹⁾ Vgl. K. N. Raymond und F. Basolo, Inorg. Chem. **5**, 949 (1966).

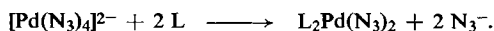
Tab. 1. Azido-Metallkomplexe

Umsetzung von NaN_3 mit	Lösungs- mittel	erhaltene Verbindung	Farbe	Zers.-P.	Leitfähigkeit in Aceton ν [Ω/Mol] [$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$]
$(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$	1 n H_2SO_4	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$	farblose Nadeln	195°	1150
$(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$	tiefrote Nadeln	148—149°	1800
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 n H_2SO_4	$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3[\text{Cr}(\text{N}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	violett	255°	1267
$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 n H_2SO_4	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3[\text{Rh}(\text{N}_3)_6]$	rotbraun	186°	1106
H_2PtCl_6	Wasser	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$	orangegelbe Nadeln	205°	674
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1 n H_2SO_4	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{Fe}(\text{N}_3)_5$	tiefrote Nadeln	155°	1975
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{FeBr}_4]^{a)}$	Aceton	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Fe}(\text{N}_3)_5$	dunkelrote Krist.	135°	—
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2 n HNO_3	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]$	gelb	170—171°	1319
VOCl_2	2 n H_2SO_4	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{VO}(\text{N}_3)_4]$	grüne Nadeln	155°	1015
KAuCl_4	Wasser	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$	orangerote Nadeln	145°	454
ZnSO_4	Wasser	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Zn}(\text{N}_3)_4]$	farblos	168°	1898
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{MnBr}_4]^{b)}$	Aceton	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]$	farblos	144°	939
K_2PtCl_4	Wasser	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	orangerote Krist.	185°	—
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Wasser	$\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	braun	explosiv	—
	Wasser	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$	rotbraune Krist.	187°	1211
	Wasser	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$	braune Nadeln	164—165°	1580
CuSO_4	Wasser	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$	dunkelolivgrüne Nadeln	160°	602
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	0.5 n H_2SO_4	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Hg}(\text{N}_3)_3]$	farblose Krist.	146—147°	890
	Wasser	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Cd}_2(\text{N}_3)_5]$	farblos	265—266°	392
Cu_2SO_4	0.1 n H_2SO_4	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$	farblose Nadeln	ab 95° Braunfärb. (158° Schmp.)	—
TiBr_3 -Lösung	0.5 n H_2SO_4	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{TiBr}_2(\text{N}_3)_2]$	gelbe Nadeln	120°	—
AuCl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Au}(\text{N}_3)_2]$	farblose Krist.	127°	—

a) Umsetzung mit AgN_3 , b) In Nitrobenzol-Lösung.

in überschüssiger NaN_3 -Lösung leicht löslich ist. $\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ist in trockenem Zustand äußerst berührungsempfindlich und kaum zu handhaben; auch unter Wasser kann beim Schütteln Explosion eintreten. Das Auftreten von $\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ wird vermieden, wenn man Pd^{II} -Salzlösungen zur Alkaliazid-Lösung gibt ($\text{Pd}^{2+} : \text{N}_3^- < 1 : 2$).

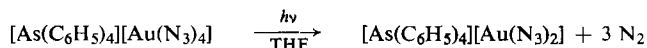
Die Azido-Komplexe von Palladium(II) und Platin(II) reagieren mit Triphenylphosphin, 1,2-Bis-diphenylphosphino-äthan sowie mit *o*-Phenanthrolin unter Substitution von Azido-Liganden und Bildung der unpolar gebauten, thermisch sehr stabilen Verbindungen des Typs $\text{L}_2\text{Me}(\text{N}_3)_2$ ($\text{Me} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $2 \text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), z. B.



Die *o*-Phenanthrolin-Verbindung mit Pd^{II} zeigt in Dimethylsulfoxid praktisch keine Leitfähigkeit; die mögliche Formulierung als Komplexsalz $[\text{Pd} \text{phen}_2][\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ ist demnach auszuschließen. Während für die planaren, diamagnetischen Komplexe mit den zweizähligen Liganden *cis*-Konfiguration angenommen werden muß, ist die Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ nach Dipolmomentmessungen in Benzol *trans*-planar gebaut. Analoge Verbindungen des Typs $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PdX}_2$ konnten auch mit den Pseudohalogeniden $\text{X}^- = \text{CN}^-$, CNO^- , NCO^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, NCS^- , SC_6F_5^- erhalten werden²²⁾.

Bemerkenswert ist, daß bereits früher ein Nickelazid $\text{Ni}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{KN}_3$ ²³⁾ beschrieben wurde. Wir erhielten aus einer wäßrigen Lösung von NiSO_4 und NaN_3 mit $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ einen blaßgrünen, explosiblen, in polaren organischen Mitteln unlöslichen Niederschlag der ungefähren Zusammensetzung $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5]$, der noch näherer Untersuchung bedarf. Gutmann^{5a)} konnte zeigen, daß in nichtwäßrigen Solventien $[\text{Ni}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ auftritt.

Tetraazidoaurat(III), $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$, konnte in wäßriger Lösung an Hand spektrophotometrischer Methoden nachgewiesen werden²⁴⁾. Die tiefrote Lösung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ (Tab. 1) in Tetrahydrofuran wird am Tageslicht rasch farblos, wobei der folgende intramolekulare Redoxvorgang abläuft:



Der aus der THF-Lösung mit Petroläther fällbare farblose Diazidoaurat(I)-Komplex kann direkt aus AuCl , NaN_3 und $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ in feuchtem CH_2Cl_2 dargestellt werden.

Azido-Komplexe von Zink(II), Cadmium(II), Quecksilber(II), Kupfer(II), Kupfer(I) und Thallium(III)

Im Gegensatz zum Tetraazido-Komplex des Zinks(II), der als Tetraphenylphosphonium-Salz aus wäßriger Lösung (Tab. 1) oder als Tetraäthylammonium-Salz aus $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{ZnCl}_4]$ und NaN_3 in Aceton¹⁷⁾ zugänglich ist, wurden von den Homologen des Zinks die Verbindungen $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Cd}_2(\text{N}_3)_5]$ und $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Hg}(\text{N}_3)_3]$ erhalten.

22) W. Beck und E. Schuierer, Chem. Ber. 98, 298 (1965); K. Feldl, Dissertat., Techn. Hochschule München 1966.

23) T. Curtius und J. Rissom, J. prakt. Chem. 58, 261 (1898).

24) l. c. 2b); diese Autoren fanden bereits Hinweise für die photochemische Bildung von $[\text{Au}(\text{N}_3)_2]^-$ aus $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$.

Nach polarographischen Untersuchungen²⁵⁾ existieren in HClO₄-saurer Lösung, die Cd²⁺ und N₃⁻ enthält, Komplexe mit Cd:N₃ = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5. Es erscheint vorerst nicht eindeutig gesichert, ob tatsächlich das zweikernige Ion [Cd₂(N₃)₅]⁻ existiert; die Verbindung [P(C₆H₅)₄][Cd₂(N₃)₅] könnte auch als Addukt [P(C₆H₅)₄][Cd(N₃)₃]·Cd(N₃)₂ formuliert werden.

Bei der Umsetzung von Knallquecksilber, Hg(CNO)₂, mit NaN₃ und [As(C₆H₅)₄]Cl in wäßriger Lösung wird [As(C₆H₅)₄][Hg(CNO)₂N₃] erhalten. Diese Verbindung enthält offensichtlich die Liganden Azid und Fulminat am gleichen Metallatom.

Welches Azidometallat-Anion aus einer wäßrigen Lösung von Metall-Ion und Azid gefällt wird, ist unter anderem von Größe und Ladung des gewählten Kations abhängig. Dies wird besonders deutlich bei den Azidocupraten(II); hier sind mit verschiedenen Kationen Komplexe mit [Cu(N₃)₃]⁻, [Cu(N₃)₄]²⁻, [Cu(N₃)₆]⁴⁻ und [Cu₂(N₃)₅]⁻ bekannt¹³⁾. Man kann annehmen, daß insbesondere auch das Kation die Kristallstruktur und damit die Zusammensetzung des Komplexes bestimmt. Mit dem Tetraphenylphosphonium-Kation konnten wir die Verbindung [P(C₆H₅)₄][Cu(N₃)₃] isolieren, die in Aceton-Lösung ein magnetisches Moment von 1.89 BM — entsprechend der d⁹-Besetzung des Kupfer(II)-Ions — zeigt.

Durch Umsetzung von Kupfer(I)-azid²⁶⁾ mit wäßriger HN₃-Lösung und Fällen mit [P(C₆H₅)₄]Cl gelingt auch die Darstellung des farblosen, sehr luftempfindlichen Diazidocuprat(I)-Komplexes, [P(C₆H₅)₄][Cu(N₃)₂], der erwartungsgemäß diamagnetisch ist.

Nach Arbeiten von Vogt²⁷⁾ existieren in einer HClO₄-sauren Lösung von Thallium(III) und Azid ([H⁺] = 1 Mol/l) Azido-Komplexe des Thalliums(III) mit maximal 3 Azid-Liganden pro Thallium. Als Tetraphenylarsonium-Salz erhielten wir aus einer Lösung von Thallium(III)-bromid und NaN₃ Diazido-dibromo-thallat(III), [TlBr₂(N₃)₂]⁻ (Tab. 1). Weitere Versuche sollen zeigen, ob auch azidreichere Verbindungen isoliert werden können, zumal in Lösung (bei pH = 4.0–4.4) auf Grund kolorimetrischer Messungen²⁸⁾ die Azido(chloro)-Komplexe [Tl(N₃)₆]³⁻ und [Tl(N₃)₄Cl₂]³⁻ nachgewiesen wurden.

Eine wäßrige Lösung von Quecksilber(II)-Salzen und Azid reagiert mit Triphenylphosphin unter Bildung des unpolaren Bis(triphenylphosphin)-diazidoquecksilbers(II), [(C₆H₅)₃P]₂Hg(N₃)₂, das sich der entsprechenden Fulminatverbindung [(C₆H₅)₃P]₂-Hg(CNO)₂²⁹⁾ an die Seite stellen läßt.

In analoger Weise wie die Organoquecksilber- und -thalliumfulminate³⁰⁾ C₆H₅CH₂HgCNO und (C₆H₅)₂TlCNO sind auch Benzylquecksilberazid (aus C₆H₅CH₂HgCl und NaN₃ in Methanol) und Diphenylthalliumazid (aus (C₆H₅)₂TlF und NaN₃ in Wasser) zugänglich. Die Zersetzungspunkte dieser Azide liegen im Vergleich zu den entsprechenden Fulminaten um 20° höher.

25) P. Senise und E. De Almeida Neves, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4146 (1961).

26) L. Wöhler und W. Krupko, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2053 (1913); M. Straumanis und A. Cirulis, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 326 (1943).

27) G. Vogt, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 648 (1965).

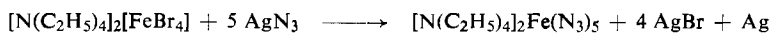
28) T. N. Srivastava und N. Singh, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 211 (1966).

29) W. Beck und E. Schuierer, Z. anorg. allg. Chem. **347**, 304 (1966).

30) W. Beck und E. Schuierer, J. Organometal. Chem. **3**, 55 (1965).

Azido-Komplexe von Chrom(III), Eisen(III), Mangan(II), Rhodium(III) und Platin(IV)

Die Existenz eines Hexaazidochromats(III), das bereits früher als $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]$ kurz beschrieben wurde¹⁰⁾, wird durch die Darstellung von $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]_3[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]$ gesichert. Ebenso bildet sich aus $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ und NaN_3 in saurer Lösung das Hexaazidorhodat(III) sowie aus H_2PtCl_6 und NaN_3 Hexaazidoplatinat(IV); die Azido-metallate werden wieder als Arsonium-Salze gefällt (Tab. 1). *Kröhnke* und *Sander*¹⁴⁾ konnten Ammonium-Salze des Hexaazidoferrat(III)-Ions, das nach magnetischen Messungen ($\mu = 5.85$ BM) einen „high spin“-Komplex darstellt, isolieren. Aus einer sauren wäßrigen Lösung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NaN_3 und $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ wird hingegen nach dem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther die Verbindung $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{Fe}(\text{N}_3)_5$ erhalten. Ein „Pentaazido-ferrat(III)“ entsteht auch bei der Reaktion von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{FeBr}_4]$ mit Silberazid in wasserfreiem Aceton unter Oxydation von Fe^{II} zu Fe^{III} und Abscheidung von Silber gemäß



Über Untersuchungen zur Ermittlung der Struktur dieser in prächtigen metallisch glänzenden Kristallen anfallenden „Pentaazido“-ferrate(III) soll an anderer Stelle berichtet werden. Es ist möglich, daß diese Verbindungen ähnlich wie die Chloro-Komplexe $(\text{PyrH})_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$ und $(\text{QH})_2\text{FeCl}_5$ ³¹⁾ (Pyr = Pyridin, Q = Chinolin) das tetraedrische $[\text{Fe}(\text{N}_3)_4]^-$ -Ion enthalten und nicht mehrkernig gebaut sind. Hierfür sprechen die IR-Spektren, die keinen Hinweis für das Vorliegen von Azidobrücken geben.

Bis-tetraäthylammonium-tetraazidomanganat(II), $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]$, ist durch Umsetzung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{MnBr}_4]$ mit AgN_3 in Aceton zugänglich. Das magnetische Moment von 6.1 ± 0.2 BM in Aceton-Lösung — entsprechend den fünf ungepaarten d-Elektronen des Mangans(II) — steht in Übereinstimmung mit einem tetraedrischen Bau des $[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ -Ions. Bemerkenswert ist, daß Azid wie die Halogenide sowie Cyanat³²⁾, Acetylid³³⁾ und vermutlich auch Fulminat¹⁹⁾ einen tetrakoordinierten Mn^{II} -Komplex bildet; nur mit dem im Sinne der Ligandenfeldtheorie starken Liganden Cyanid entsteht der „low spin“-Komplex $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Tetraazido-Komplexe von IVVO und VIUO_2

Auch über das System $\text{UO}_2^{2+}/\text{N}_3^-$ und $\text{VO}^{2+}/\text{N}_3^-$ liegen Messungen in Lösung vor. In wäßriger Lösung wurden Verbindungen mit $\text{UO}_2 : \text{N}_3 = 1 : 1, 1 : 2$ und $1 : 3$ nachgewiesen^{3b)}; in wasserfreien Lösungsmitteln bilden sich nach *Gutmann*^{5c)} die Komplexe $[\text{VON}_3]^+$, $\text{VO}(\text{N}_3)_2$, $[\text{VO}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ und $[\text{VO}(\text{N}_3)_5]^{3-}$. Aus wäßrigen Lösungen von Vanadyl(IV)- bzw. Uranyl(VI)-Salzlösungen und NaN_3 werden die *Tetraazido-Komplexe* in Form ihrer Tetraphenylarsonium-Salze isoliert (Tab. 1).

Insgesamt können die Methoden zur Darstellung von Azido-Komplexen wie folgt zusammengefaßt werden.

31) *A. P. Ginsberg* und *M. B. Robin*, *Inorg. Chem.* **2**, 817 (1963).

32) *D. Forster* und *D. M. L. Goodgame*, *J. chem. Soc.* [London] **1964**, 2790.

33) *R. Nast* und *H. Griesshammer*, *Chem. Ber.* **90**, 1315 (1957).

a) Homogene Azido-Metallkomplexe können besonders günstig durch Umsetzung der entsprechenden Chloro- oder Bromo-Komplexe mit Alkali- bzw. Silberazid in wäßrigem sowie auch in nichtwäßrigem³⁴⁾ Medium hergestellt werden. Zur vollständigen Substitution der Halogeno-Liganden durch Azid ist in wäßriger Lösung meist ein großer Überschuß an N_3^- nötig. Durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln (Erniedrigung der *DK*) wird offensichtlich die Bildung azidreicher Komplexe begünstigt^{2a, 5a, 12)}.

b) Eine Reihe von komplexen Aziden kann auch aus den einfachen Metallsalzen (wie Sulfaten, Nitraten) und NaN_3 in wäßriger Lösung dargestellt werden (vgl. Tab. 1). Da das Azid-Ion eine Base darstellt, wird die Umsetzung bei Metall-Ionen, die stabile Hydroxo-Komplexe oder schwerlösliche Oxidhydrate bilden, in saurem wäßrigem Medium durchgeführt.

c) Eine — allerdings nur beschränkt anwendbare — Bildungsweise ist die intramolekulare Redoxreaktion eines Azido-Komplexes, die unter N_2 -Entwicklung zu einer Verbindung mit kleinerer Oxydationsstufe des Metalls führt (vgl. Darstellung von $[\text{Au}(\text{N}_3)_2]^-$).

2. Eigenschaften der komplexen Metallazide

Die Verbindungen mit den großvolumigen Kationen sowie auch die Ammoniumsalze der Mangan(II)-, Eisen(III)- und Chrom(III)-Komplexe sind thermisch recht stabil (Tab. 1) und nicht berührungsempfindlich. In der Flamme verpuffen sie jedoch meist heftig. Nach älteren Literaturangaben und auf Grund eigener Beobachtungen sind dagegen die *Alkali-Salze* vielfach äußerst explosiv und nur mit großer Vorsicht zu handhaben (z. B. Blei(IV)-²⁰⁾, Gold(III)-^{23, 35)}, Kupfer(II)-¹³⁾-Komplexe). Die Stabilität der beschriebenen Verbindungen beruht wohl im wesentlichen auf einer „Verdünnung“ durch die großen Kationen. Die Komplexe werden fast durchwegs in gut ausgebildeten Kristallen, die nur schwach lichtempfindlich sind, erhalten. Sie sind mit Ausnahme der Cadmium(II)-Verbindung in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methylenchlorid, Nitrobenzol gut löslich und können daher leicht gereinigt werden. Der Salzcharakter der Verbindungen wird durch ihre Leitfähigkeit in Aceton bewiesen (Tab. 1). Die Metallazid-Gruppe in komplexen Aziden der Übergangsmetalle erwies sich als überraschend reaktiv, wie kürzlich an einigen Beispielen gezeigt werden konnte^{36, 37)}. Die Anwendungsbreite der Reaktionen mit CO oder CO-analogen Verbindungen sowie mit Mehrfachbindungssystemen wird z. Zt. untersucht.

³⁴⁾ Vgl. auch I. c. ¹⁷⁾.

³⁵⁾ Die aus Gold(III)-chlorid und NaN_3 erhaltene sehr explosive Substanz $\text{NaAu}_{1,45}\text{N}_{9,05}$ (G. T. Rogers, J. inorg. nuclear Chem. **5**, 339 (1958)) war möglicherweise ein Gemisch von Azido-Komplexen von Gold(I) und Gold(III).

³⁶⁾ W. Beck und W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. **79**, 146 (1967).

³⁷⁾ Vgl. auch E. Wiberg und H. Michaud, Z. Naturforsch. **9b**, 497 (1954); F. Kröhnke und B. Sander, Z. anorg. allg. Chem. **334**, 69 (1964).

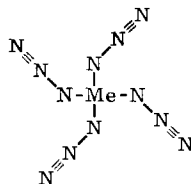
3. Struktur und Bindungsverhältnisse

A. IR-Spektren

Die IR-Spektren der Azido-Metallkomplexe zeigen jeweils fünf charakteristische Absorptionen im Gebiet von 2050, 1300, 600, 300–400 und 200/cm (Tab. 2). Diese Banden können in erster Näherung als Gruppenfrequenzen einer Me–N₃-Gruppe aufgefaßt³⁸⁾ und der antisymmetrischen ($\nu_{as}N_3$) und symmetrischen (ν_sN_3) Azid-Valenzschwingung, den N₃-Deformationsschwingungen (δN_3), der Metall–N-Valenzschwingung ($\nu Me-N$) sowie der Me–N–N-Deformationsschwingung ($\delta Me-N-N$) zugeordnet werden. Die noch zu erwartenden N–Me–N-Deformationsschwingungen liegen vermutlich bei sehr kleinen Wellenzahlen¹⁷⁾ ($\sim 100/cm$).

Bei den *Hexaazido-Komplexen* sollten bei linearer Struktur der Metallazidgruppe (Punktgruppe O_h) nur jeweils eine $\nu_{as}N_3$ -, ν_sN_3 - und νMeN -Schwingung der Rasse T_{1u} sowie eine $\delta MeNN$ - und eine δN_3 -Deformationsschwingung (T_{1g}) IR-aktiv sein. Im IR-Spektrum werden jedoch in fast allen Fällen mehr als die für die Punktgruppe O_h nach den Auswahlregeln zu erwartenden Banden gefunden. Dies läßt auf eine Symmetrieeinminderung und damit auf gewinkelte Me–N₃-Gruppen – entsprechend $Me \begin{matrix} N \\ / \\ N-N-N \end{matrix}$ – in den komplexen Metallaziden schließen¹⁶⁾. Auch *Forster* und *Horrocks*¹⁷⁾ folgerten aus den Schwingungsspektren von [Co(N₃)₄]²⁻, [Zn(N₃)₄]²⁻ und [Sn(N₃)₆]²⁻, daß eine nicht lineare Me–N₃-Bindung vorliegt, während die N₃-Gruppe selbst linear bleibt. Die bisher an den Komplexen [Co(NH₃)₅N₃]²⁺³⁹⁾ und Cu(N₃)₂(NH₃)₂⁴⁰⁾ durchgeführten Röntgenstrukturuntersuchungen ergaben für die Metall–N–N-Winkel Werte von 125° (Kobaltverbindung) bzw. 116° (Kupferverbindung). Im Gegensatz hierzu ist nach den IR-Spektren die Me–C≡N–O-Gruppe in den komplexen Metallfulminaten linear gebaut⁴¹⁾. Es erscheint jedoch speziell bei den Hexaazido-Komplexen nicht möglich, aus der Anzahl der im IR auftretenden Banden mit Sicherheit die Lage der Azidgruppen zueinander und damit die tatsächliche Symmetrie des Komplex-Anions zu ermitteln, zumal die Kopplung zwischen den einzelnen Azid-Liganden vermutlich nur gering ist.

Bei den diamagnetischen *Tetraazido-Komplexen* von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II) ist das zentrale Metall-Ion planar von vier N-Atomen umgeben. Die in Abbild. 1 angegebene Struktur erscheint plausibel.



Abbild. 1. Strukturmodell für Tetraazido-Komplexe

³⁸⁾ Vgl. *K. Nakamoto*, „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds“, John Wiley and Sons, New York 1963; *J. S. Thayer*, *Organometal. Chem. Reviews* **1**, 157 (1966).

³⁹⁾ *G. J. Palenik*, *Acta crystallogr.* [London] **17**, 360 (1964).

⁴⁰⁾ *I. Agrell*, *Acta chem. scand.* **20**, 1281 (1966).

⁴¹⁾ *W. Beck*, Habilitationsarb., Techn. Hochschule München 1963.

Tab. 2. IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Azido-Metallkomplexen (fest in Nujol und in $\text{KBr}^{\text{a)}$)

Verbindung	ν_{asN_3}	ν_{sN_3}	δN_3	$\nu_{\text{Me-N}}$	δMeNN	δNMeN
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$	2073, 2055 sst(b) 2113 s, 2080 sst(c)	1336 m, 1276 st	654, 594 m	392, 379 st	231, 221, 207 st	118 s
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	2045 sst 2056 (sch), 2037 sst(c)	1262 s, 1253 s	640 s(b), 597 m	327, 313 st	185, 179 st	117 s
$\text{Na}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Fe}(\text{N}_3)_2^{\text{d)}$	2064 sst 2064 sst ^{e)}	1350 st	643 m, 609 s	330 (b)	231 m – st	137 m(bb)?
$[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cr}(\text{N}_3)_2$	2102 st, 2048 sst	1348 m, 1295 s	578 s	402 st, 397 st, 320 m	228 st, 214 m, 182 m	
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{P}(\text{N}_3)_2$	2022 sst 2028 sst ^{e)} 1999 sst	1275, 1262, 1253 m – st, 1282 s				
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Rh}(\text{N}_3)_2$	2066s, 2017 sst(f)	1283 s				
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2054, 2021 st	1283, 1271 m	583 s, 563 s	417 st, 403 st; 300 m(N')	227 st, 150 m(N')	
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2060, 2033, 2000 sst					
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2070 sst, 2076 sst, 2014 (sch) ^{e)}					
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}_2(\text{N}_3)_4$	2063 sst, 2019 sst, 2012 (sch) ^{e)}					
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}_2(\text{N}_3)_4$	2075 s, 2024 sst	1276 m	582 s	394 st	230 m, 208 m	118 s
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	2060 (sch), 2029 sst(c)	1261, 1251 m	578 s	432 m	236 m	118 s
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	2034 sst ^{e)}					
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Au}(\text{N}_3)_2$	2046 sst(b) 2062 sst ^{e)}	1344 m, 1287 s 619 m	651 s, 632 s, 619 m	315 st, 272 (sch)		
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{Mn}(\text{N}_3)_2$	2097 s, 2058 sst	1330 m, 1282 s	652 s	442, 405 m	276, 220 m	h)
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Zn}(\text{N}_3)_2$	2088 m, 2051 sst	1340 m				
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{VO}(\text{N}_3)_2$	2092 s, 2060 st, 2005 s ^{e)}	1321 m, 1210 s	629 s	410 ss	156, 154 s	l)
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{UO}_2(\text{N}_3)_2$	2035 sst, 2090 m, 2056 sst(c)	1333 s, 1301 m, 1279 s	621 s, 599 s	446 s; 287, 270 m(N')	226	147 m) ^{b)}
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	2110 sst, 2085 sst, 2056 (sch), 2046 (sch), 2032 sst	1316 m, 1272 m				
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Hg}(\text{N}_3)_2$	2053 sst, 2020 sst	1289 s, 1278 s				
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cu}(\text{N}_3)_2$	2049 sst, 2018 st ^{e)}	1342 s				
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cu}(\text{N}_3)_2$	2070 sst	1283 st				
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2049 sst, 2018 (sch)	1283 st				
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2045 st	1283 st				
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2049, 2029 sst	1294, 1290 m				
$[\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2011 sst	1279 m				
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pr}(\text{N}_3)_2$	2028 sst					
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pr}(\text{N}_3)_2$	2066 sst(f)					
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Hg}(\text{N}_3)_2$	2021 sst	1316 m, 1272 s				k)
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Hg}(\text{CNO})_2\text{N}_3$	2009 st					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgN}_3$	2075 sst, 2041 sst	1280 s ^{b)}				
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiN}_3$	2072 sst, 2020 s ^{b)}	1263 s				
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{TiBr}(\text{N}_3)_2$	2012 sst 2036 sst	1263 s 1265 m				

a) In den KBr -Preßlingen konnte kein Austausch von Br^- gegen N_3^- beobachtet werden. b) In Tab. 2 bedeuten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach (sch) = Schulter, (b) = breit. c) In CH_2Cl_2 . d) Darstellung nach l. c. (4). e) In Nitrobenzol. f) In Chloroform. g) In Aceton. h) Sonstige Absorptionen 969 cm^{-1} (ν_{VO}), 1259 cm^{-1} (bb). i) $\nu_{\text{as}}\text{UO}_2$ 890 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{UO}_2$ 812 cm^{-1} , δUO_2 295 cm^{-1} . j) Sonstige Absorption 76 cm^{-1} m. k) $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ 2177 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{CNO}$ 1206 cm^{-1} .

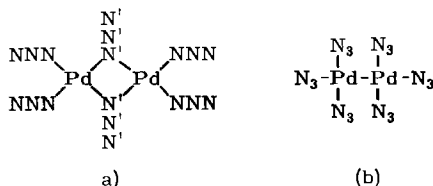
Diese Struktur der Punktgruppe C_{4h} (Abbild. 1) fordert nach den Auswahlregeln nur eine $\nu_{as}N_3$ - (E_u), eine ν_sN_3 - (E_u), eine νMeN - (E_u) sowie zwei δN_3 - und zwei $\delta MeNN$ -Schwingungen ($E_u + A_u$). Da mehrere Banden gefunden werden (Tab. 2), liegen möglicherweise nicht alle Stickstoffatome in einer Ebene; ein Modell der Punktgruppe C_i würde die beobachtete Anzahl der Banden erklären, da hier die entartete E_u -Schwingung in zwei IR-aktive Schwingungen ($2 A_u$) aufspaltet und ferner die bei C_{4h} Ra-aktive B_u -Schwingung IR-aktiv wird (A_u).

Bei dem nach Molekulargewichtsbestimmungen dimeren $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$ -Komplex werden im Gegensatz zu den bisher diskutierten Verbindungen *in Lösung* zwei ν_{as} -Schwingungen *gleicher Intensität* gefunden (Tab. 2). Es liegt nahe anzunehmen, daß hier die Verknüpfung der beiden Pd-Atome über Azidobrücken erfolgt, wobei die $\nu_{as}N_3$ -Bande bei größeren Wellenzahlen den Azidobrücken zugeordnet werden kann. Analoge Halogeno-Komplexe $[Pd_2X_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br, J$) mit Halogenobrücken sind bekannt⁴². *Dehnicke, Paetzold und Wiberg* fanden für die Verbindungen $(BCl_2N_3)_3$ ⁴³, $(Al(C_2H_5)_2N_3)_3$ ⁴⁴ und $(SbCl_4N_3)_2$ ⁴⁵, in denen Azid als Brücke mit „N-Diazoniumstruktur“ fungiert, wesentlich höhere $\nu_{as}N_3$ -Frequenzen. Man kann jedoch annehmen, daß die Hauptgruppenelemente, insbesondere Bor, stärkere Elektronen-Acceptoreigenschaften als die Übergangsmetall-Ionen besitzen. Allerdings zeigen auch die Verbindungen $Me(CO)_2N_3Cl$ ($Me = Fe, Mo, W$), die mehrkernig und mit Azidobrücken formuliert wurden⁴⁶, im Gegensatz zum Azidopalladat(II) $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$ wesentlich größere $\nu_{as}N_3$ -Frequenzen. In Tab. 3 sind die für das Strukturmodell 2a)

Tab. 3. Einige IR-aktive Grundschnwingungen für $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$
(Modell Abbild. 2a), D_{2h})

$\nu_{as}N_3$	2 ($B_{2u} + B_{3u}$)	$\nu Pd-N$	2 ($B_{2u} + B_{3u}$)
$\nu_{as}N'_3$	1 (B_{3u})	$\nu Pd-N'$	2 ($B_{2u} + B_{3u}$)
ν_sN_3	2 ($B_{2u} + B_{3u}$)	δN_3	3 ($B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$)
$\nu_sN'_3$	1 (B_{3u})	$\delta N'_3$	2 ($B_{1u} + B_{2u}$)

(Abbild. 2) zu erwartenden IR-aktiven Schwingungen aufgeführt. Demnach sollten zwei $\nu_{as}N_3$ -Banden der endständigen sowie eine $\nu_{as}N_3$ -Bande der Azidobrücken⁴⁷ auftreten, die auch tatsächlich gefunden wurden (vgl. Tab. 2).



Abbild. 2. Strukturmodelle für $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$

42) C. M. Harris, S. E. Livingstone und N. C. Stephenson, J. chem. Soc. [London] 1958, 3697.

43) P. I. Paetzold, M. Gayoso und K. Dehnicke, Chem. Ber. 98, 1173 (1965).

44) K. Dehnicke, J. Strähle, D. Seybold und J. Müller, J. organometal. Chem. 6, 298 (1966).

45) N. Wiberg und K. H. Schmid, Angew. Chem. 76, 380 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 657 (1964).

46) G. Lange und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 344, 167 (1966).

47) Die zweite $\nu_{as}N_3$ -Schwingung der Azidobrücken (Gleichtaktschwingung) ist Ra-aktiv.

Grundsätzlich ist auch eine Struktur mit Pd—Pd-Bindung (Abbild. 2b) möglich. Um dem festgestellten Diamagnetismus Rechnung zu tragen, müßte man hier jedoch eine Pd—Pd-, „Doppelbindung“ annehmen⁴⁸⁾.

Auch bei den komplexen Aziden $[\text{Hg}(\text{N}_3)_3]^-$ und $[\text{Cd}_2(\text{N}_3)_5]^-$ wurden deutliche Bandenaufspaltungen im Gebiet der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Valenzschwingungen (Tab. 2) festgestellt, so daß hier — zumindest im Kristall — ebenfalls Azidobrücken angenommen werden können. Bei den Halogenomercuraten treten häufig Halogenobrücken (z. B. im $\text{Na}_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$) auf⁴⁹⁾.

Bemerkenswert ist, daß beim Benzylquecksilberazid (Tab. 2) ebenso wie bei der Fulminatverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCNO}$ ³⁰⁾ im festen Zustand zwei pseudoantisymmetrische N_3 - bzw. CNO-Valenzschwingungen auftreten, während in Lösung jeweils nur eine solche Bande festgestellt wird. Die IR-Spektren von analogen Verbindungen RHgN_3 wurden vor kurzem von Thayer³⁸⁾ und Dehnicke⁴⁴⁾ untersucht.

Es ist vielfach versucht worden, aus der Lage speziell der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande Aussagen über den Bindungstyp der Me— N_3 -Gruppe sowie deren Stabilität zu erhalten⁵⁰⁾. Bei einem Vergleich der hier untersuchten Azidometallate ist kein einfacher derartiger Zusammenhang zu erkennen. Aufschlußreicher ist jedoch die auffallend große Intensität der $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ -Valenzschwingung, die im symmetrischen Azid-Ion IR-inaktiv ist. Dies weist somit auf einen deutlich kovalenten Charakter der Metall-Azid-Bindung hin.

McGlynn und Selbin⁵¹⁾ fanden bei Vanadyl- und Uranyl-Komplexen eine Abhängigkeit der Lage der Metall-Sauerstoff-Valenzschwingung von der Natur des Liganden L. Die bei Komplexen des Typs $[\text{VOL}_4]^{n-}$ und $[\text{VOL}_5]^{n-}$ mit verschiedenartigen Liganden L beobachtete Abstufung der $\nu(\text{VO})$ -Frequenz wurde mit der spektrochemischen Reihe der Liganden L in Beziehung gebracht. Kürzlich konnte jedoch gezeigt werden⁵²⁾, daß die so erhaltene Ligandenreihe besser mit der nephelauxetischen Serie in Einklang steht.

Damit weist auch die sehr niedrige $\nu(\text{VO})$ -Frequenz (969/cm) des $[\text{VO}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ -Komplexes auf einen starken nephelauxetischen Effekt des Azid-Ions hin (vgl. Abschnitt B).

B. Absorptionsspektren im sichtbaren und UV-Gebiet

Im folgenden werden die Absorptions- und z. T. Reflexionsspektren der dargestellten Azido-Metallkomplexe im sichtbaren und UV-Gebiet — insbesondere durch Vergleich mit den Spektren von Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexen gleichen Bautyps — zugeordnet und die Ergebnisse im Sinne der Ligandenfeld- bzw. MO-Theorie interpretiert. Zum Vergleich wurde auch das UV-Spektrum des Tetraphenylarsonium-Kations (als $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$)

⁴⁸⁾ Auch für diese Struktur sind — wenn man in erster Näherung lineare Me— N_3 -Bindungen annimmt — drei $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingungen im IR-Spektrum zu erwarten (Punktgruppe D_{2h}).

⁴⁹⁾ D. Grdenić, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **19**, 303 (1965).

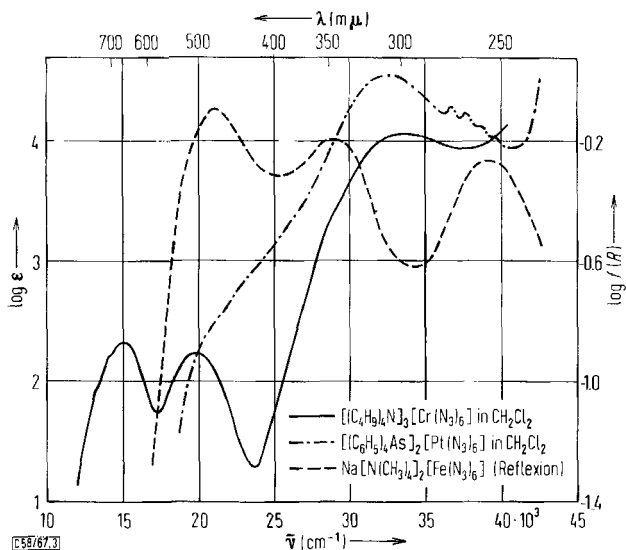
⁵⁰⁾ Vgl. N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber. **99**, 740 (1966).

⁵¹⁾ J. Selbin, L. H. Holmes jr. und S. P. McGlynn, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 1359 (1963); S. P. McGlynn, J. K. Smith und W. C. Neely, J. chem. Physics **35**, 105 (1961).

⁵²⁾ C. C. Patel und D. N. Sathyanarayana, „Proc. of the 9. International Conference on Coordination Chemistry“, Helv. chim. Acta, Basel 1966.

aufgenommen (Tab. 5). Das Azid-Ion selbst zeigt im untersuchten Bereich nur eine schwache Bande bei $43\,500/\text{cm}^{53}$; die im Gebiet von $40\,000/\text{cm}$ auftretenden sehr intensiven Banden der Komplexe stellen somit sicher keine Eigenabsorptionen des Liganden dar.

Hexaazidochromat: Das Spektrum von $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]$ (Abbild. 3) zeigt auffallende Ähnlichkeit mit dem des Tris(*O,O*-diäthyl-dithiophosphato)-chromats(III)⁵⁴ (vgl. Tab. 4).



Abbild. 3. Absorptions- und Reflexionsspektren von Hexaazidometall-Komplexen

Die Wellenzahl der ersten spinerlaubten Ligandenfeldbande bei $15\,000/\text{cm}$, die dem Übergang ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ zuzuordnen ist, gibt direkt den Wert der Ligandenfeldaufspaltung Δ^{55} . Aus der Energiedifferenz der beiden bemerkenswert intensiven d-d-Banden (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$) und (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) läßt sich nach Jörgensen⁵⁴ der Racah-Parameter B' ermitteln. Die beobachtete Abweichung der $15\,000/\text{cm}$ -Bande von der idealen Gaußkurve rührt von zwei intensitätsschwachen Interkombinationsbanden her, die den Übergängen ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, ${}^2T_{1g}$ entsprechen. Im allgemeinen treten diese spinverbotenen Banden unabhängig von der jeweiligen Ligandenfeldstärke im Bereich von $14\text{--}15\text{ kK}$ auf⁵⁵⁻⁵⁷. Porter und Schläfer⁵⁸ stellten jedoch fest, daß bei $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ diese Interkombinationsbanden im Vergleich zu anderen Komplexen nach kleineren Wellenzahlen verschoben sind und führten dies auf erhöhte

53) W. D. Closson und H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. **85**, 290 (1963).

54) C. K. Jörgensen, „Orbitals in Atoms and Molecules“, Academic Press, London and New York 1962.

55) C. J. Ballhausen, „Introduction to Ligand Field Theory“, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1962.

56) C. K. Jörgensen, „Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes“, Pergamon Press, London 1962.

57) K. K. Chatterjee, G. B. Porter und H. Witzke, „Proc. of the 9. International Conference on Coordination Chemistry“, Helv. chim. Acta, Basel 1966.

58) G. B. Porter und H. L. Schläfer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 316 (1964).

Delokalisierung der d-Elektronen zurück. Somit deuten im Falle von $[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ schon die niedrigen Energiewerte von 13 200 und 13 900/cm auf merklichen kovalenten Charakter der Cr–N₃-Bindung hin. Die lediglich durch eine Schulter bei etwa 29 000/cm angedeutete schwache Bande dürfte dem dritten spinerlaubten Ligandenfeldübergang zuzuordnen sein, für den die Rechnung⁵⁵⁾ mit $E(^4P) - E(^4F) = 2000/\text{cm}$ eine Bande bei 31 500/cm voraussagt. Die Abweichung kann wohl zum Teil damit erklärt werden, daß bei Schultern das tatsächliche Absorptionsmaximum nicht mit Sicherheit angegeben werden kann.

Auf Grund des Vergleichs der hexakoordinierten Chrom(III)-Komplexe mit verschiedenen Liganden läßt sich das Azid-Ion — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Schmidtke*⁵⁹⁾ — in der spektrochemischen Reihe zwischen $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}^-$ und F^- einordnen (vgl. Tab. 4). Ein Hinweis auf die Ligandenfeldstärke des Azid-Ions ergibt sich bereits aus spektrophotometrischen Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von Chrom(III)-Salzen mit wechselnden Mengen Azid⁴⁾. Dabei wurde festgestellt, daß die Bande im Bereich von 600 m μ ($^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$) bei höheren N₃⁻-Konzentrationen nach kleineren Wellenzahlen verschoben wird, wie nach der Regel von der „mittleren Umgebung“⁶⁰⁾ beim Übergang von $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ — über die gemischten Azido-aquo-Komplexe — zum $[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ zu erwarten ist. Auch nach den Absorptionsspektren von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^{+61)}$ und Komplexen des Typs *cis*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{X}_2]^{3+}$ mit X = Halogenid, H₂O und N₃⁻⁶²⁾ kommt dem Azid-Ion eine im Vergleich zum Aquo-Liganden geringere Ligandenfeldstärke zu.

Tab. 4. Ligandenfeldparameter von Chrom(III)-Komplexen

	$\text{Cr}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_3^{54,56)}$	$[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]^{3-}$	$[\text{CrF}_6]^{3-54,56)}$
$^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ [cm ⁻¹]	13 100	13 200	—
$^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$ [cm ⁻¹]	13 600	13 900	—
Δ [cm ⁻¹]	14 400	15 000	15 200
B' [cm ⁻¹]	410	464	820
$\beta = \frac{B'}{B_0}$	0.45	0.5	0.89

Hexaazidorhodat(III) und -platinat(IV): Bei den oktaedrischen low spin d⁶-Komplexen $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ und $[\text{Rh}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ sollten zwei Banden auftreten, die den d-d-Übergängen zwischen Termen gleicher Multiplizität ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$) entsprechen, sowie gegebenenfalls zwei Interkombinationsbanden bei kleineren Wellenzahlen ($^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$). In Anlehnung an die Zuordnung bei Halogenoplatinaten(IV)⁵⁴⁾ wird die im Spektrum des Hexaazidoplatinats(IV) bei 20 800/cm beobachtete Schulter (Tab. 5, Abbild. 3) dem ersten spinverbotenen Übergang $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$ zugeordnet. Die zu erwartenden Ligandenfeldbanden bei höheren Wellenzahlen werden von der starken Elektronenübergangsbande bei 32 500/cm überdeckt. Im *Reflexionsspektrum* von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ ist jedoch zu beiden Seiten der intensiven CT-Absorption

59) l. c. 18); Herrn Dr. *H. Schmidtke*, Cyanamid European Research Institute, Cologne, Genf, danken wir für wertvolle Diskussionen.

60) *R. Tsuchida*, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 388, 436, 471 (1938).

61) *P. J. Staples* und *M. L. Tobe*, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4812.

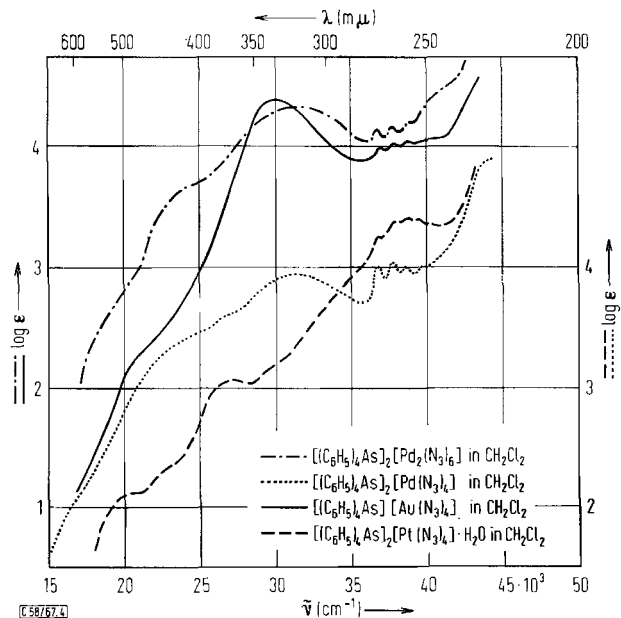
62) *W. A. Baker jr.* und *M. G. Phillips*, Inorg. Chem. **5**, 1042 (1966).

eine schwache Asymmetrie im Bandenverlauf zu erkennen. Tatsächlich sind die beiden Ligandenfeldabsorptionen ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ in diesem Bereich zu erwarten, wenn man für Δ und B' plausible Werte annimmt.

Im Gegensatz hierzu liegen beim *Rhodium(III)-Komplex* ähnlich wie beim $[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ die spinerlaubten Ligandenfeldbanden (Tab. 5) in Übereinstimmung mit der spektrochemischen Reihe der Zentralmetall-Ionen⁵⁶⁾ bei kleineren Wellenzahlen, so daß sie nicht von der Charge Transfer-Bande bei 33400/cm überlagert sind.

Aus den Anregungsenergien der beiden d-d-Banden ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ und ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ erhält man nach *Jørgensen*⁵⁴⁾ für $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ $\Delta = 30700/\text{cm}$, $B' = 250/\text{cm}$, $\beta = 0.35$ (mit $B^0_{\text{Pt(IV)}} = 720/\text{cm}$), und für $[\text{Rh}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ $\Delta = 21500/\text{cm}$, $B' = 275/\text{cm}$, $\beta = 0.38$ (mit $B^0_{\text{Rh(III)}} = 720/\text{cm}$).

Azido-Komplexe von Palladium(II), Platin(II) und Gold(III): Die UV-Spektren der planaren, tetrakoordinierten Halogeno- bzw. Pseudohalogeno-Komplexe wurden in der letzten Zeit häufig diskutiert. Die Ligandenfeldbanden der *Azido-Komplexe* werden in Anlehnung an die Arbeiten von *Chatt*, *Gamlen* und *Orgel*⁶³⁾ zugeordnet⁵⁹⁾. Wie schon aus der Farbe ersichtlich, zeigen die Absorptionsspektren von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{[Pd}(\text{N}_3)_4]$ und $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{[Pd}_2(\text{N}_3)_6]$ deutliche Unterschiede (vgl. Abbild. 4). Auch für den dimeren Komplex wird in erster Näherung D_{4h} -Symmetrie zugrundegelegt, da beim Vorliegen von Azidobrücken das zentrale Palladium-Ion ebenfalls von vier in einer Ebene liegenden N-Atomen umgeben ist.



Abbild. 4. Absorptionsspektren von tetrakoordinierten Azidometall-Komplexen

63) *J. Chatt*, *G. A. Gamlen* und *L. E. Orgel*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 486; vgl. auch *D. S. Martin jr.*, *M. A. Tucker* und *A. J. Kassman*, *Inorg. Chem.* **4**, 1682 (1965); **5**, 1298 (1966).

Tab. 5. Absorptions- und Reflexionsspektren von Azido-Metallkomplexen im sichtbaren und UV-Gebiet^{a)}

Verbindung (in CH ₂ Cl ₂)	[cm ⁻¹]	log ε	Zuordnung	
[N(C ₄ H ₉) ₄] ₃ [Cr(N ₃) ₆]	13 200 (sch)	1.88	$4A_{2g} \rightarrow 2E_g$	d-d
	13 900 (sch)	2.21	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{1g}$	d-d
	15 000	2.31	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}(F)$	d-d
	19 900	2.23	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(F)$	d-d
	29 000 (sch)	3.42	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(P)$	d-d
	33 500	4.07	$t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$	CT
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Pt(N ₃) ₆]	20 800 (sch)	2.50	$1A_{1g} \rightarrow 3T_{1g}$	d-d
	23 000 (sch)	2.78	$1A_{1g} \rightarrow 3T_{2g}$	d-d
	30 000 (sch) ^{b)}		$1A_{1g} \rightarrow 1T_{1g}$	d-d
	32 500	4.57	$t_{2u} \rightarrow e_g$	CT
	33 700 (sch) ^{b)}		$1A_{1g} \rightarrow 1T_{2g}$	d-d
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₃ [Rh(N ₃) ₆] ^{c)}	21 000 (sch)		$1A_{1g} \rightarrow 1T_{1g}$	d-d
	24 800 (sch)		$1A_{1g} \rightarrow 1T_{2g}$	d-d
	33 400		$t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g$	CT
Na[N(CH ₃) ₄] ₂ [Fe(N ₃) ₆] ^{d)} in Reflexion	11 500	s	$6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}$	d-d
	20 900	st	$t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$	CT
	28 700	st	$t_{1u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$	CT
	39 200	st	$t_{2u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}$	CT
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Sn(N ₃) ₆]	~35 000 (sch)	3.51	$t_{1u}(\pi) \rightarrow a_{1g}^*$	CT
	41 000 (sch)	4.2	$t_{1u}(\sigma) \rightarrow a_{1g}^*$	CT
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Pb(N ₃) ₆]	25 000 (sch)	3.81	$t_{1u}(\pi) \rightarrow a_{1g}^*$	CT
	31 000	4.32	$t_{1u}(\sigma) \rightarrow a_{1g}^*$	CT
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Pd(N ₃) ₄]	16 200 (sch)	1.94	$1A_{1g} \rightarrow 3A_{2g}$	d-d
	24 000 (sch)	3.4	$1A_{1g} \rightarrow 1E_g$	d-d
	27 000? (sch)	3.64		
	31 300	3.92	$b_{2u}(\pi) \rightarrow b_{1g}^*$	CT
	> 43 000			CT
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Pd ₂ (N ₃) ₆]	16 000 ^{b)} (sch)	s	$1A_{1g} \rightarrow 3A_{2g}, 3E_g$	d-d
	20 000 (sch)	2.92	$1A_{1g} \rightarrow 1A_{2g}$	d-d
	23 200 (sch)	3.68	$1A_{1g} \rightarrow 1E_g$	d-d
	31 500	4.34	$b_{2u}(\pi) \rightarrow b_{1g}^*$	CT
	41 000 (sch)	4.44	$e_u(\pi) \rightarrow b_{1g}^*$	CT
	[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Pt(N ₃) ₄]	20 300	2.10	$1A_{1g} \rightarrow 3A_{2g}$
22 800 (sch)		2.34	$1A_{1g} \rightarrow 3E_g$	d-d
27 000		3.08	$1A_{1g} \rightarrow 1A_{2g}$	d-d
30 000 (sch)		3.25	$1A_{1g} \rightarrow 1E_g$	d-d
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Au(N ₃) ₄]	20 700 (sch)	2.25		d-d
	23 500 (sch) ^{b)}			d-d
	30 000	4.38	$b_{2u}(\pi) \rightarrow b_{1g}^*$	CT
	> 43 000 ^{b)}		$e_u(\pi) \rightarrow b_{1g}^*$	CT
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [VO(N ₃) ₄]	13 300	2.05	$2B_2 \rightarrow 2E$	d-d
	15 000	2.05	$2B_2 \rightarrow 2B_1$	d-d
	21 800	1.89	$2B_2 \rightarrow 2A_1$	d-d
	30 300 (sch)	3.35		CT
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [UO ₂ (N ₃) ₄]	19 600 ^{b)} (sch)			CT
	22 200 ^{b)} (sch)			CT
	27 000 (sch)	3.77		CT
	32 200	3.97		CT

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung (in CH_2Cl_2)	$[\text{cm}^{-1}]$	$\log \epsilon$	Zuordnung
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Zn}(\text{N}_3)_4]^{\text{e}}$	~ 37000		CT
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Hg}(\text{N}_3)_3]^{\text{e}}$	~ 33000 (sch) ~ 38000	3.46	CT
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{\text{f}}$	31 300	3.56	CT
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$	15 200 (sch) 18 000 (sch) 21 000 (sch) 23 800 ~ 34000	2.61 2.91 3.41 3.5 3.8	
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$	36 800 37 750 38 600 39 400 40 300	3.5 3.57 3.46 3.31 3.16	$1A \rightarrow 1L_b$

a) d-d = Ligandenfeldbande, CT = Elektronenübergangsbände, (sch) = Schulter.

b) Aus dem Reflexionsspektrum mit LiF als Weißstandard.

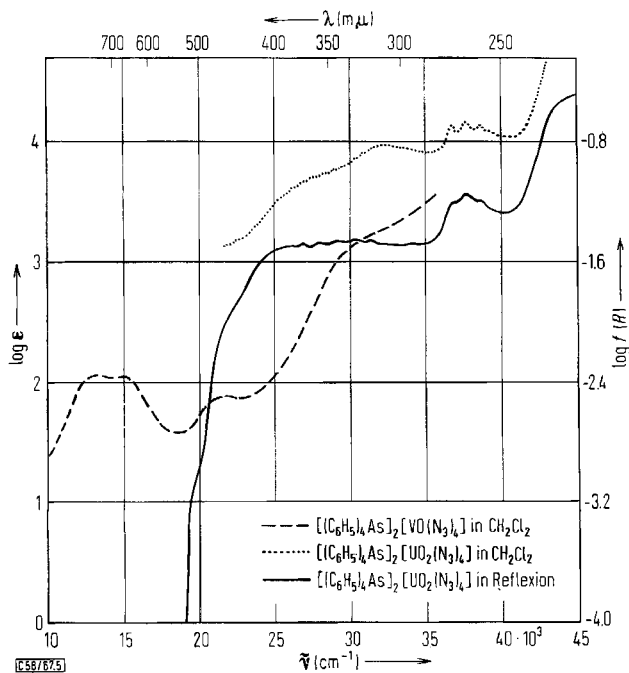
c) Der Rhodium-Komplex zersetzt sich rasch in CH_2Cl_2 -Lösung; die Extinktionen wurden daher nicht angegeben.

d) Verdünnt mit LiF im Verhältnis 1 : 50 und 1 : 100 sowie unverdünnt vermessen.

e) Die Absorptionen des $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ -Kations wurden mit einer Lösung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ kompensiert.

f) Das Ligandenfeldspektrum von $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ wurde bereits früher untersucht (l. c. ⁷²).

Azido-Komplexe von ^{IV}VO und $^{VI}\text{UO}_2$: In der Literatur wurden die Absorptionsspektren einer Reihe von Vanadyl-Komplexen des Typs $[\text{VOL}_4]^{n-}$ und $[\text{VOL}_5]^{n-}$



Abbild. 5. Absorptionsspektren von Tetraazido-Komplexen von ^{IV}VO und $^{VI}\text{UO}_2$

beschrieben, wobei jedoch die exakte Zuordnung der auftretenden Banden umstritten ist⁶⁴). Nach Gray und Ballhausen⁶⁵) wird die Absorption des Azido-Komplexes $[\text{VO}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ bei 15000/cm (Abbild. 5) dem Übergang ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ zugeordnet, dessen Wellenzahl direkt Δ liefert. Ein Vergleich mit den entsprechenden Banden analog gebauter Vanadyl-Komplexe stützt die Einordnung des Azid-Liganden in die spektrochemische Reihe $\text{F}^- \geq \text{N}_3^-$ (Tab. 6).

Tab. 6. Ligandenfeldparameter Δ einiger Vanadyl-Komplexe des Typs $[\text{VOL}_4]^{n-}$ und $[\text{VOL}_5]^{n-}$

$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{VO}(\text{N}_3)_4]$	$[\text{VOF}_5]^{2-}$	VO^{2+} in H_2O	$[\text{VO}(\text{oxalat})_2]^{2-}$	$(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{NCS})_4]$
15000/cm	14970 bis 15800/cm ⁶⁴)	16000/cm ⁶⁵)	16500/cm ⁶⁴)	17200/cm *)

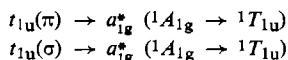
* Der zum Vergleich vermessene Komplex $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (J. Koppel und R. Goldmann, Z. anorg. Chem. 36, 281 (1903)) ist aufgrund der Lage der auftretenden $\nu(\text{CN})$ - (2086/cm) und $\nu(\text{CS})$ -Valenzschwingungen (831/cm) als Isothiocyanato-Komplex zu formulieren. Bemerkenswert ist, daß das UV-Spektrum des Komplexes mit dem des Pentaisothiocyanato-Komplexes⁶⁴) nahezu identisch ist.

Sämtliche im Spektrum des d^0 -Komplexes $[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]^{2-}$ beobachteten Absorptionen stellen Elektronenübergangsbanden dar, die z. T. Schwingungsstruktur zeigen⁵⁶) (vgl. Abbild. 5).

Hexaazidoferrat(III): Der high spin d^5 -Komplex $\text{Na}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Fe}(\text{N}_3)_6]^{14}$) weist im Reflexionsspektrum drei intensive Banden auf, die symmetrieerlaubten Elektronenübergängen zwischen Liganden- und Metallorbitalen zugeordnet werden, sowie eine schwache, aber breite Bande bei 11500/cm (Tab. 5), die wie beim Hexahydroxoferrat(III)⁵⁴) einem spin-verbotenen Ligandenfeldübergang aus dem Grundzustand ${}^6A_{1g}(S)$ ($t_{2g}^3e_g^2$) in einen angeregten Zustand ${}^4T_{1g}(G)$ ($t_{2g}^4e_g$) entsprechen dürfte. Nach dem vereinfachten MO-Schema für oktaedrische Komplexe⁶⁶) sind die Charge Transfer-Banden (CT) auf symmetrieerlaubte Elektronenübergänge von besetzten t_{1u} bzw. t_{2u} -Orbitalen, die im wesentlichen den Liganden zugehören, in freie bzw. teilweise besetzte Molekülorbitale mit überwiegendem „Metallcharakter“ zurückzuführen. Bei Übergangsmetallkomplexen mit unvollständig besetzter d-Schale erfolgen diese Elektronenübergänge in die t_{2g} - oder e_g -Bahnen.

Für $[\text{Fe}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ sind nach den Auswahlregeln drei Elektronenübergangsbanden entsprechend den Übergängen $t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$, $t_{1u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$ und $t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}$ zu erwarten, die auch beobachtet wurden (Abbild. 3).

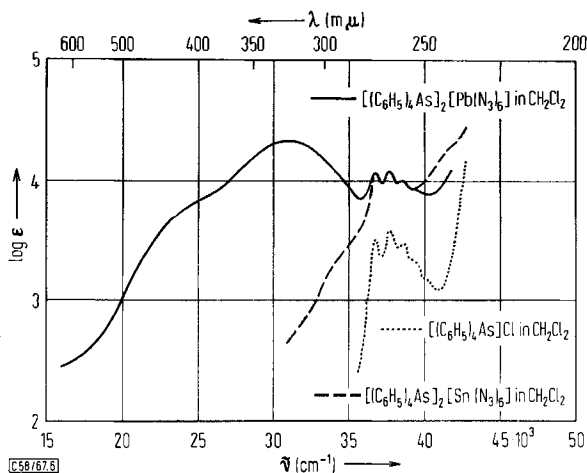
Hexaazidostannat(IV) und -plumbat(IV): Bei den Hexaazido-Komplexen von Zinn(IV) und Blei(IV) mit vollbesetzter d-Schale werden wie bei den entsprechenden Chloro-Komplexen⁵⁶) die beiden beobachteten CT-Banden (Abbild. 6) den Laporteerlaubten Übergängen



⁶⁴) J. Selbin, Chem. Reviews 65, 153 (1965); Coord. Chem. Reviews 1, 293 (1966).

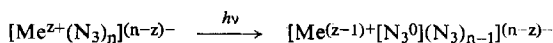
⁶⁵) C. J. Ballhausen und H. B. Gray, Inorg. Chem. 1, 111 (1962).

⁶⁶) C. J. Ballhausen und H. B. Gray, Molecular Orbital Theory, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.



Abbild. 6. Absorptionsspektren von Hexaazidostannat(IV) und -plumbat(IV)

zugeordnet, die als Elektronenübergänge vom Ligand zum Zentralmetall aufgefaßt werden können. Letzten Endes kann ein derartiger Elektronenübergang vom Azid-Liganden zum Metall zu einem Redoxprozeß führen, wobei das Metall reduziert wird. *Schläfer*⁶⁷⁾ unterscheidet bei der Photolyse von Komplexverbindungen zwischen einem photochemischen Primär- (eigentlicher Redoxvorgang) und einem Sekundärprozeß (Folgereaktion). Danach läßt sich für die untersuchten homogenen Azido-Komplexe der Primärprozeß der photochemischen Zersetzung wie folgt formulieren:



Der einfachste Folgeprozeß führt unter Bildung von Stickstoff zu einem Azido-Komplex mit niedrigerer Oxydationsstufe des Metalls, wie z. B. beim Tetraazidoaurat(III) in organischen Lösungsmitteln festgestellt wurde.

Die Lichtempfindlichkeit eines Komplexes wird, wie *Linhard* und Mitarbb.⁶⁸⁾ am Beispiel der Pentammin-acido-Komplexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{NO}_2, \text{N}_3$) zeigten, durch die energetische Lage der CT-Bande bedingt. So werden die roten Methylchlorid-Lösungen des Hexaazidoplumbats(IV) mit der ersten CT-Bande bei 25000/cm am Tageslicht bald farblos, während der entsprechende Zinn-Komplex, dessen erste Elektronenübergangsbände bei 35000/cm liegt, auch in Lösung relativ stabil ist.

Aus der Lage der ersten CT-Bande im Spektrum läßt sich nach *Jörgensen*⁵⁴⁾ die optische Elektronegativität des Liganden ermitteln (Tab. 7).

Danach (Tab. 8) liegt $\chi_{\text{opt}}(\text{N}_3)$ zwischen den optischen Elektronegativitäten von Bromid und Pentafluorphenylmercaptid⁶⁹⁾.

67) H. L. *Schläfer*, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **11**, 65 (1957).

68) M. *Linhard*, M. *Weigel* und H. *Flygare*, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 328 (1950); **263**, 233 (1950).

69) W. *Beck* und K. *Stetter*, Inorg. nuclear Chem. Letters **2**, 383 (1966).

Tab. 7. Optische Elektronegativität des Azid-Liganden nach Jörgensen⁵⁴⁾

Komplex	CT [cm ⁻¹]	Zuordnung	$\chi_{\text{opt.}}(\text{N}_3)$
[Cr(N ₃) ₆] ³⁻	33 500	$t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$	2.76
[Pt(N ₃) ₆] ²⁻	32 500	$t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g$	2.80
[Rh(N ₃) ₆] ³⁻	33 400	$t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g$	2.76
[Fe(N ₃) ₆] ³⁻	20 900	$t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$	2.75
[Sn(N ₃) ₆] ²⁻	35 000	$t_{1u}(\pi) \rightarrow a_{1g}^*$	2.67
[Pb(N ₃) ₆] ²⁻	25 000	$t_{1u}(\pi) \rightarrow a_{1g}^*$	2.73
[Co(N ₃) ₄] ²⁻	31 300		2.65
[Zn(N ₃) ₄] ²⁻	37 000		2.74

Tab. 8. Optische Elektronegativitäten

J	SC ₆ F ₅	N ₃	Br	Cl	F
2.5	2.5–2.6	2.7–2.8	2.8	3.0	3.9

Aufgrund des engen Zusammenhangs, der zwischen $\chi_{\text{opt.}}$ des Liganden und seiner reduzierenden Wirkung besteht, lassen sich ungefähre Voraussagen über die Existenz von Komplexen mit höherer Oxydationsstufe des Metalls machen.

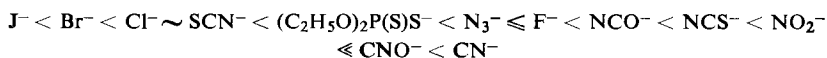
So konnte neben dem Diazido-Komplex von Gold(I) auch ein Tetraazido-Komplex von Gold(III) erhalten werden; der stärker reduzierende Pentafluorphenylmercapto-Ligand bildet dagegen nur noch die stabile Gold(I)-Verbindung [Au(SC₆F₅)₂]⁻⁶⁹⁾.

Die gegenüber Chlorid und Fluorid geringere Elektronegativität des Azid-Liganden erklärt zum Teil die viel intensivere Farbe der Azido-Komplexe, da hier der Anstieg der CT-Banden häufig noch im sichtbaren Spektralgebiet liegt. Vergleicht man die Spektren von Aquo- oder Chloro-Komplexen mit denen von Azido-Komplexen, so fällt ferner auf, daß sämtliche Banden der Azido-Komplexe weit höhere Extinktionen besitzen⁷⁰⁾. In der von Yamada und Tsuchida⁷¹⁾ aufgestellten „hyperchromic series“, wobei die Liganden nach steigender Intensität der Laporte-verbotenen Ligandenfeldbanden angeordnet sind, kommt demnach dem Azid-Ion ein Platz unter den „starken“ Liganden wie Jodid zu, eine Stellung, die der in der weitgehend analogen nephelauxetischen Reihe gleicht⁵⁶⁾.

Nach den B' -Werten von [Co(N₃)₄]²⁻⁷²⁾ sowie von [Cr(N₃)₆]³⁻, [Rh(N₃)₆]³⁻ und [Pt(N₃)₆]²⁻ besitzt der Azid-Ligand unter den Halogeniden und Pseudohalogeniden mit Jodid den stärksten nephelauxetischen Effekt:



Dies läßt — in Übereinstimmung mit den IR-Spektren — auf einen hohen kovalenten Anteil in der Metall-Azid-Bindung schließen. Wie aus der spektrochemischen Reihe^{72,56)}



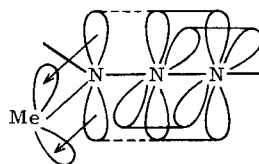
⁷⁰⁾ Die in Lösung gebildeten Azido-Komplexe wurden daher zur kolorimetrischen Bestimmung einer Reihe von Metall-Ionen wie z. B. Pd²⁺ (l. c. 2a¹⁾), Au³⁺ (l. c. 2b¹⁾) vorgeschlagen.

⁷¹⁾ S. Yamada und R. Tsuchida, Bull. chem. Soc. Japan **26**, 15 (1953).

⁷²⁾ F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame und M. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4690 (1961).

hervorgeht, wird durch das Azid-Ion ein schwächeres Ligandenfeld aufgebaut als durch alle anderen über Stickstoff an das Metall gebundenen Liganden. Der nur kleine Ligandenfeldparameter Δ zeigt, daß in den komplexen *Übergangsmetall*-Aziden der $Me \rightarrow N_3$ -Rückbindung keine Bedeutung zukommt, worauf bereits *Staples* und *Tobe*⁶¹⁾ hingewiesen haben. Nach der üblichen Interpretation der Größe Δ ⁷³⁾ muß man dagegen annehmen, daß das Azid-Ion als π -Elektronendonator wirkt, d. h. Überlappung zwischen (besetzten) π -Orbitalen des Azid-Liganden und d-Orbitalen des Übergangsmetalls erfolgt, wie schematisch in Abbild. 7 gezeigt wird.

Abbild. 7
Bindungsmodell für die Übergangsmetall-azid-Gruppe



Nach dem Valence Bond-Formalismus kann demnach der Bindungszustand vor allem durch die Formel $\sqrt{\text{Me}-\text{N}-\text{N}\equiv\text{N}}$ beschrieben werden.

Me

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten, Herrn Dozent Dr. H. P. Fritz für die Überlassung des Beckman IR 11 Spektrographen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, sind wir für die wertvolle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Vorbemerkungen: Wegen der Explosionsgefahr, die sich allgemein beim Arbeiten mit Aziden ergibt, sowie wegen der toxischen Wirkung von HN_3 , das bei den oft im sauren Medium durchgeführten Reaktionen entsteht, ist besondere Vorsicht geboten. Sämtliche Versuche wurden zunächst mit Mikromengen durchgeführt; die isolierten festen Substanzen wurden sodann auf ihr explosives Verhalten geprüft. Metallazide, wie z. B. AgN_3 , können mit NaNO_2 und verd. Säure vernichtet werden. Die Umsetzungen mit AgN_3 wurden in einer Polyäthylenflasche durchgeführt. Die verwendeten organischen Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 9 aufgeführt.

Bis-tetraphenylarsonium-hexaazidostannat(IV): Eine Lösung von 15 g (230 mMol) NaN_3 in möglichst wenig 1n H_2SO_4 wird mit 1 g (2,7 mMol) festem $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ versetzt. Bei Zugabe einer Lösung von 1 g (2,4 mMol) $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ in 1n H_2SO_4 fällt ein farbloses Pulver aus, das noch SnO_2 enthält. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther bei Raumtemp. kleine farblose Nadeln, die i. Hochvak. getrocknet werden.

Bis-tetraphenylarsonium-hexaazidoplumbat(IV): In einem Erlenmeyer-Kolben werden 0,5 g (1,0 mMol) mehrmals mit Äther gewaschenes $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ und 10 g (152 mMol) NaN_3 in festem Zustand vermischt, mit 25 ccm Methylenchlorid überschichtet und mit maximal 0,5 ccm Wasser versetzt. Dabei wird der Bodenkörper orangefarben, die organische Phase bleibt farblos. Gibt man 0,8 g (1,9 mMol) festes $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ zu, so färbt sich die CH_2Cl_2 -

⁷³⁾ Vgl. z. B. F. A. Cotton und G. Wilkinson, „Advanced Inorganic Chemistry“, Interscience Publishers, New York 1966.

Tab. 9. Analysenwerte der dargestellten Azido-Metallverbindungen

Verbindung	C		H		N		Me		Mol.-Gew.
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Sn(N ₃) ₆]	50.68	50.51	3.54	3.66	22.17	22.59	10.44	11.2	1137.5
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Pb(N ₃) ₆]	47.02	46.40	3.29	3.35	20.57	20.23	16.90	16.8	1226.0
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Pd ₂ (N ₃) ₆]	46.81	46.79	3.27	3.49	20.47	20.79	17.27	17.1	1231.6 ^{a)}
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Pd(N ₃) ₄]	55.37	54.23	3.87	3.85	16.14	15.78	10.22	9.5	1041.2 ^{b)}
[Fe(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₃][Pd(N ₃) ₄]	49.64	48.72	2.77	2.77	28.94	28.30	6.42	7.4	871.0
[As(C ₆ H ₅) ₄][Au(N ₃) ₄]	38.52	38.18	2.69	2.78	22.46	22.73	26.32	24.9	748.4
[As(C ₆ H ₅) ₄][Au(N ₃) ₂]	43.39	43.24	3.04	3.24	12.64	12.64			664.4
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Pt(N ₃) ₄]·H ₂ O	50.23	49.69	3.69	3.64	14.64	14.78	17.39	17.7	1129.8
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ Pd(N ₃) ₂	60.48	59.95	4.23	4.35	11.76	11.39	14.88	14.7	715.0 ^{c)}
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ Pt(N ₃) ₂	53.80	53.32	3.76	3.89	10.46	10.68			803.7
(C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂ Pd(N ₃) ₂	53.05	53.02	4.08	4.64	14.27	14.09	18.08	17.7	588.6
(C ₁₂ H ₈ N ₂)Pd(N ₃) ₂	38.88	38.06	2.17	2.07	30.24	29.07	28.71	28.7	370.7
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Pt(N ₃) ₆]	47.49	47.61	3.32	3.50	20.77	19.92	16.07	15.5	1213.9
[N(C ₄ H ₉) ₄] ₃ [Cr(N ₃) ₆]·H ₂ O	54.93	54.95	10.56	10.47	28.03	27.48	4.96	4.5	1049.6
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₃ [Rh(N ₃) ₆]	57.46	56.80	4.02	4.37	15.75	17.35	6.84	7.9	1505.1
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ Fe(N ₃) ₅	55.83	55.77	3.90	3.95	20.34	20.26	5.40	5.1	1032.6
[N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ Fe(N ₃) ₅	36.50	36.32	7.66	7.60	45.23	44.77	10.61	11.9	526.5
[N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ [Mn(N ₃) ₄]	39.74	39.20	8.34	8.19	40.56	39.20	11.36	11.4	483.5
[P(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Zn(N ₃) ₄]	63.20	62.77	4.42	4.53	18.42	17.95	7.17	6.7	912.3
[P(C ₆ H ₅) ₄][Cd ₂ (N ₃) ₅]·2H ₂ O	35.55	35.32	2.98	2.77	25.92	25.72			810.4
[P(C ₆ H ₅) ₄][Cd ₂ (N ₃) ₅]·H ₂ O	36.38	36.68	2.80	2.95	26.52	27.21	28.37	27.6	792.4
[P(C ₆ H ₅) ₄][Hg(N ₃) ₃]	43.28	43.40	3.03	3.19	18.93	18.71	30.12	29.5	666.1
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ Hg(N ₃) ₂	53.43	52.70	3.74	3.76	10.39	10.61	24.79	24.4	809.2
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Hg(CNO) ₂ N ₃]	43.98	43.39	2.84	3.02	9.87	8.88			710.0
C ₆ H ₅ CH ₂ HgN ₃	25.19	25.27	2.12	2.45	12.59	12.87	60.10	60.0	333.8 ^{d)}
[P(C ₆ H ₅) ₄][Cu(N ₃) ₃]	54.49	55.07	3.81	3.96	23.83	23.64	12.01	12.7	529.0
[P(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Cu(N ₃) ₂]	59.19	59.76	4.14	4.42	17.26	17.39	13.05	13.1	487.0
[As(C ₆ H ₅) ₄][TlBr ₂ (N ₃) ₂]	34.66	34.83	2.42	2.57	10.11	10.71 ^{e)}			831.6
(C ₆ H ₅) ₂ TlN ₃	35.99	36.58	2.51	2.07	10.48	10.51			400.6
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [VO(N ₃) ₄]	57.55	57.22	4.02	3.78	16.78	17.02	5.09	5.0	1001.7
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [UO ₂ (N ₃) ₄]	47.85	47.37	3.35	3.60	13.95	13.95	19.76	19.5	1204.8

a) Gef. 1240 (osmometr. in CHCl₃).b) Gef. 1035 (osmometr. in CHCl₃).c) Gef. 715 (osmometr. in CHCl₃).

d) Gef. 353 (osmometr. in Benzol).

e) Br ber. 19.22, gef. 20.6.

Lösung tiefrot. Nach 2—3 Min. wird filtriert und die klare rote Lösung vorsichtig mit Petroläther versetzt. Schon nach kurzer Zeit erhält man tiefrote Nadeln, die i. Hochvak. getrocknet werden. Die Kristalle werden am Licht allmählich orangefarben.

Bis-tetraphenylarsonium-tetraazidopalladat(II): Eine klare Lösung von 460 mg (2.0 mMol) Pd(NO₃)₂ in Wasser wird zu einer wäbr. Lösung von 16 g (246 mMol) NaN₃ gegeben, die Lösung filtriert und auf 50° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit einer wäbr. Lösung von 850 mg (2.0 mMol) [As(C₆H₅)₄]Cl gefällt und der Niederschlag mit Aceton gewaschen. Aus Methylenchlorid/Petroläther rotbraune Kristalle, die i. Hochvak. getrocknet werden.

Bis-tetraphenylarsonium-hexaazidodipalladat(II): 400 mg (1.7 mMol) Pd(NO₃)₂ in Wasser werden tropfenweise mit einer wäbr. Lösung von 500 mg (7.7 mMol) NaN₃ versetzt. Dabei fällt zuerst braunes Pd(N₃)₂ aus, das sich bei weiterem Zusatz von NaN₃-Lösung wieder löst. Es muß unbedingt darauf geachtet werden, daß eine klare Lösung von Pd(NO₃)₂ in Wasser vorliegt; andernfalls löst sich Pd(N₃)₂ in NaN₃-Lösung nicht völlig auf. Bei Zugabe von 700 mg (1.7 mMol) [As(C₆H₅)₄]Cl zur filtrierten Lösung bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, der sich in Aceton zum größten Teil löst. Der Rückstand enthält den Tetraazido-Komplex [As(C₆H₅)₄]₂[Pd(N₃)₄]. Aus der Aceton-Lösung werden bei Zugabe von wenig Wasser und Stehenlassen bei 0° braune nadelige Kristalle erhalten, die nochmals aus Aceton/Wasser umkristallisiert werden.

Tab. 10. Ionengewichtsbestimmung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$ (kryoskopisch in Nitrobenzol)

<i>c</i>	6.15	7.11	14.31	18.60
<i>t</i>	0.091	0.100	0.189	0.242
<i>M'</i>	466	489	522	529
α	0.82	0.76	0.68	0.66

c = g Substanz/1000 g Nitrobenzol; *M'* = scheinbares Mol.-Gew.; *M* = Mol.-Gew. (1231.6); α = Dissoziationsgrad = $\frac{1}{2} \left(\frac{M'}{M} - 1 \right)$.

Bis-tetraphenylarsonium-tetraazidoplatinat(II): Eine Lösung von 0.4 g (0.97 mMol) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und 6.3 g (96.9 mMol) NaN_3 in ca. 40 ccm Wasser wird 5 Min. auf 80° erhitzt. Hierzu wird unter Rühren eine wäbr. Lösung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ (1.0 g, entspr. 2.4 mMol) getropft, wobei ein rosafarbener Niederschlag entsteht, der aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert wird. Stabile orangefarbene Kristalle.

Phosphin- und aminhaltige Azido-Komplexe von Palladium und Platin $\text{L}_2\text{Me}(\text{N}_3)_2$ (*L* = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $2\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$; *Me* = Pd, Pt): Die Verbindungen fallen beim Schütteln der klaren Lösungen der Tetraazido-Komplexe von Pd^{II} und Pt^{II} in ca. 50 ccm Wasser mit einer heißen Lösung (80°) des betreffenden Phosphins oderamins in Äthanol (Molverhältnis etwa 1 : 2.5) als feinkristalline Substanz aus. Sie werden mit N_2 -gesättigtem Wasser sowie anschließend zur Entfernung der nicht umgesetzten Neutral-Liganden mit Äther und Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung können die Triphenylphosphinverbindungen aus Chloroform/Petroläther umgefällt werden. Die Komplexe verpuffen schwach in der Flamme.

Tab. 11. Eigenschaften der Verbindungen des Typs $\text{L}_2\text{Me}(\text{N}_3)_2$ (*Me* = Pd, Pt)

Verbindung	Farbe	leichtlöslich in	schwerlöslich in
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	gelb	Chloroform, Benzol, Aceton	Äther, Petroläther
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	farblos	Chloroform, Benzol	Äther, Aceton
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	hellbraun	Chloroform	Benzol, Aceton
$(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	gelb	Dimethylsulfoxid	Aceton, Äther

Dipolmomentmessung: Für die aus Benzol umkristallisierte Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ wurden in Benzol-Lösung (20°) folgende DK-Werte gefunden⁷⁴⁾:

w_2	$\Delta\epsilon_{12}$
0.00155	0.00092
0.00173	0.00086
0.00197	0.00103

Wegen der äußerst geringen Änderungen des Brechungsindex konnte die Elektronenpolarisation nicht gemessen werden. Diese läßt sich jedoch aus Messungen an analogen Verbindungen²²⁾ abschätzen. Danach besitzt die Verbindung mit Berücksichtigung der Atom-polarisation kein endliches Dipolmoment.

Bis-tetraphenylarsonium-hexaazidoplatinat(IV): 0.1 g (0.51 mMol) Platinblättchen werden in Königswasser gelöst; zur Entfernung von HNO_3 wird die Lösung im Rotationsverdampfer mehrmals bei 90° mit konz. Salzsäure eingedampft. Die Kristalle von H_2PtCl_6 werden in wenig Wasser aufgenommen, mit einer Lösung von 2.5 g (38.9 mMol) NaN_3 versetzt und filtriert. Anschließend wird mit wäbr. $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ -Lösung gefällt. Der gelbe Niederschlag läßt sich aus Aceton/Wasser umkristallisieren. Orange-gelbe stabile Kristalle.

⁷⁴⁾ Zur Bezeichnung der Abkürzungen sowie zur Meßmethode vgl. I. c. 22).

Tetraphenylarsonium-tetraazidoaurat(III): 0.5 g (2.5 mMol) *Goldpulver* werden in 25 ccm *Königswasser* gelöst; nach Zusatz von 0.25 g *KCl* wird die Lösung mit konz. *Salzsäure* versetzt und i. Vak. bis zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene $K[AuCl_4]$ wird in wenig Wasser gelöst und mit einer wäbr. Lösung von 6.5 g (100 mMol) NaN_3 versetzt. — Keinesfalls sollte festes $K[AuCl_4]$ zu einer konz. NaN_3 -Lösung gegeben werden; in diesem Fall wurde eine heftige Detonation beobachtet. Auch das Arbeiten mit konz. Lösungen sollte vermieden werden! — Aus der roten, filtrierten Lösung wird mit $[As(C_6H_5)_4]Cl$ ein orange-farbener Niederschlag erhalten, der aus Aceton/Wasser oder Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert werden kann. Während die Festschubstanz nur schwach lichtempfindlich ist, werden die $10^{-3}m$ Lösungen in Aceton und CH_2Cl_2 am Licht in etwa 10 Stdn., in THF dagegen schon nach 15 Min. farblos.

Tetraphenylarsonium-diazidoaurat(I): 0.25 g *Tetraphenylarsoniumtetraazidoaurat(III)* werden in 50 ccm absol. THF dem diffusen Tageslicht ausgesetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wird die zunächst orangefarbene Lösung farblos. Fällt man nun sofort mit Petroläther, so wird *Tetraphenylarsonium-diazidoaurat(I)* fast quantitativ in Form farbloser glänzender Blättchen erhalten, die mit 10 ccm Petroläther gewaschen werden. Es ist darauf zu achten, daß die eben farblos gewordene THF-Lösung nicht mehr am Licht stehengelassen wird, da sonst Zersetzung unter Abscheidung von Gold erfolgt. Der feste Gold(I)-Komplex zersetzt sich am Licht allmählich unter Dunkelfärbung und färbt sich beim Waschen mit Äthanol sofort schwarzviolett (Goldmetall). Der Azidoaurat(I)-Komplex wird auch aus einer Suspension von frisch dargestelltem $AuCl$ (0.2 g, entspr. 0.9 mMol), NaN_3 (1.5 g, entspr. 23 mMol) und $[As(C_6H_5)_4]Cl$ (0.2 g, entspr. 0.5 mMol) in wasserhaltigem Methylenchlorid erhalten. Die schwach gelbe Lösung wird filtriert und mit Petroläther versetzt. Die farblosen Kristalle wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

Bis-tetraphenylphosphonium-tetraazidozinkat(II): Eine wäbr. Lösung von 1.0 g (3.5 mMol) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ und 5.0 g (77 mMol) NaN_3 wird mit einer Lösung von 0.5 g (1.33 mMol) $[P(C_6H_5)_4]Cl$ versetzt. Die ausfallende farblose Substanz wird abfiltriert, mit Äthanol/Wasser (1:1) kurz gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

$[P(C_6H_5)_4][Cd_2(N_3)_5] \cdot H_2O$: Zu einer wäbr. Lösung von 1.0 g (1.3 mMol) $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ und 5 g (77 mMol) NaN_3 wird eine Lösung von $[P(C_6H_5)_4]Cl$ (1 g, entspr. 2.66 mMol) in Wasser gegeben. Der farblose Niederschlag ist im Gegensatz zu den übrigen Phosphonium- oder Arsonium-Salzen in Wasser — vermutlich unter Zersetzung — gut löslich. Die Verbindung wird daher nur mit wenig Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Tetraphenylphosphonium-triazidomercurat: Zu einer Lösung von 10 g (152 mMol) NaN_3 in 25 ccm $0.5n H_2SO_4$ werden 0.5 g (1.46 mMol) $Hg(NO_3)_2$ in möglichst wenig $2n H_2SO_4$ gegeben. Anschließend setzt man eine konz. Lösung von 0.8 g (2.14 mMol) $[P(C_6H_5)_4]Cl$ in $2n H_2SO_4$ zu. Die erhaltene pulvrige Substanz wird nach Trocknen an der Luft in Methylenchlorid gelöst und portionsweise vorsichtig mit Äther versetzt, bis kleine Kristalle auftreten. Farblose Nadeln, die i. Hochvak. getrocknet werden.

Bis(triphenylphosphin)-diazidoquecksilber(II): Eine Lösung von 1 g (2.92 mMol) $Hg(NO_3)_2$ und 3 g (46.2 mMol) NaN_3 in 50 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 3 g (11.5 mMol) *Triphenylphosphin* in 30 ccm heißem Äthanol vereinigt und 3 Stdn. geschüttelt. Man filtriert, wäscht mit Wasser, Benzol und Äther. Das farblose Pulver (Zers.-P. 195°) wird i. Hochvak. getrocknet.

Tetraphenylarsonium-difulminato-azido-mercurat(II): 0.56 g (ca. 2 mMol) feuchtes $Hg(CNO)_2$ werden in wenig Wasser mit 0.3 g NaN_3 gerührt, anschließend wird filtriert und die klare Lösung mit 500 mg (1.2 mMol) *Tetraphenylarsoniumchlorid* versetzt, wobei sich in nur sehr geringer Ausb. ein farbloser Niederschlag bildet.

Benzylquecksilberazid: Eine Lösung von 2.5 g (7.7 mMol) *Benzylquecksilberchlorid* und 600 mg (9.2 mMol) *Natriumazid* wird 40 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von ausgeschiedenem NaCl und überschüss. NaN_3 abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Der Niederschlag wird mit Äther digeriert und aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Farblose Schuppen vom Schmp. 120° , die sich gut in Benzol, Aceton und Methanol lösen; in Wasser und Äther sind sie unlöslich.

Tetraphenylphosphonium-triazidocuprat(II): Zu einer Lösung von 5 g (77 mMol) NaN_3 in 30 ccm Wasser wird eine wäbr. Lösung von 0.1 g (0.4 mMol) CuSO_4 getropft; der an der Eintropfstelle entstehende dunkle Niederschlag löst sich im überschüss. NaN_3 mit brauner Farbe. Mit 400 mg (1.1 mMol) $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ in Wasser fällt eine dunkelolivgrüne Substanz, die aus Aceton/Äther umkristallisiert wird.

Tetraphenylphosphonium-diazidocuprat(I): Die Umsetzungen werden in N_2 -Atmosphäre in einem Schlenk-Rohr durchgeführt. Eine Lösung von 0.5 g (2.1 mMol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 20 ccm N_2 -gesättigtem Wasser wird portionsweise mit 0.3 g (4.6 mMol) NaN_3 (in 5 ccm Wasser) versetzt. Bei der Reduktion mit einer wäbr. *Hydrazinhydrat*-Lösung ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O} = 1:1$) wird der dunkelbraune Niederschlag unter Gasentwicklung allmählich farblos (Kupfer(I)-azid)²⁶. Die Lösung wird vorsichtig dekantiert, das *Kupfer(I)-azid* zweimal mit N_2 -gesättigtem Wasser gewaschen und in einer schwach schwefelsauren Lösung von 10 g (153 mMol) NaN_3 gelöst. Man filtriert, versetzt die klare Lösung mit 0.5 g (1.33 mMol) $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ in wenig N_2 -gesättigtem Wasser und trocknet den abfiltrierten farblosen Niederschlag i. Hochvak. Das Rohprodukt wird in absol. Aceton gelöst, wobei schon durch geringste Spuren von Sauerstoff die braune Färbung des $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N}_3)_3]^-$ -Ions auftritt. Man setzt solange vorsichtig Äther zu, bis die ersten Kristalle auftreten. Eine durch Spuren des Kupfer(II)-Komplexes auftretende Braunfärbung der Lösung verschwindet allmählich, da $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$ unter dieser Bedingung zuerst ausfällt. Nach dem Filtrieren erhält man aus der nunmehr schwach gelben Lösung durch weiteren Zusatz von Äther farblose nadelige Kristalle von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$, die abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet werden.

Tetraphenylarsonium-dibromo-diazido-thallat(III): Aus 1 g (2 mMol) TI_2SO_4 und 0.47 g (4 mMol) *KBr* in 50 ccm Wasser wird *TIBr* gefällt, das nach Dekantieren mit Wasser gewaschen wird. Die Suspension von *TIBr* in Wasser wird mit 0.7 g (4.4 mMol) *Brom* versetzt und geschüttelt. Zur klaren Lösung werden 5.0 g (77 mMol) NaN_3 in 0.5n H_2SO_4 gegeben. Mit $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ wird ein gelber Niederschlag erhalten, der in heißem Aceton gelöst wird. Bei Zugabe von wenig Wasser fällt zunächst ein brauner Niederschlag, der abfiltriert wird. Aus dem Filtrat scheiden sich nach etwa 12 Stdn. gelbe nadelige Kristalle ab, die i. Hochvak. getrocknet werden.

Diphenylthalliumazid: Aus 1.65 g (3.76 mMol) *Diphenylthalliumbromid* und 0.5 g (3.9 mMol) *Silberfluorid* wird eine wäbr. Lösung von *Diphenylthalliumfluorid* hergestellt. Diese wird mit einer wäbr. Lösung von NaN_3 versetzt. Die ausgefallene farblose Substanz wird abfiltriert, mit Wasser und Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 321° (Zers.).

Tris-tetrabutylammonium-hexaazidochromat(III): Die Lösung von 0.8 g (3.0 mMol) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 30 ccm 1n H_2SO_4 wird mit 15 g (230 mMol) NaN_3 versetzt und die erhaltene Suspension 1 Stde. bei $50-60^\circ$ gerührt. Nach dem Filtrieren gibt man zu der violetten Lösung 3.5 g (12.6 mMol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Cl}$ in 20 ccm Wasser. Die erhaltene violette kristalline Substanz wird i. Vak. über CaCl_2 getrocknet und aus Aceton/Äther umkristallisiert.

Tris-tetraphenylarsonium-hexaazidorhodat(III): Zur klaren Lösung von 0.33 g (1.0 mMol) $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in wenig 2n H_2SO_4 gibt man portionsweise 6.0 g (92 mMol) festes NaN_3 . Mit 0.5 g (1.2 mMol) $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ erhält man rotbraune Kristalle, die mit wenig verd. schwefelsaurer NaN_3 -Lösung gewaschen werden.

$[As(C_6H_5)_4]_2Fe(N_3)_5$: Die tiefrote Lösung von 0.5 g (1.23 mMol) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ und 6 g (92.2 mMol) NaN_3 in ca. 40 ccm 1 n H_2SO_4 wird mit einer wäßr. Lösung von 0.5 g (1.2 mMol) $[As(C_6H_5)_4]Cl$ versetzt. Der tiefrote Niederschlag wird an der Luft getrocknet und in Methylenchlorid gelöst. Aus der filtrierten Lösung werden durch vorsichtige Zugabe von Äther rote, glänzende Nadeln erhalten.

$[N(C_2H_5)_4]_2Fe(N_3)_5$: 1.25 g (1.97 mMol) $[N(C_2H_5)_4]_2[FeBr_4]$ werden in 30–40 ccm absol. Aceton mit 1.2 g (8 mMol) AgN_3 geschüttelt, wobei eine tiefrote Lösung und ein schwarzer Niederschlag (Ag, AgBr) entstehen. Nach Filtrieren wird die Lösung mit absol. Äther versetzt. Beim Umkristallisieren des rotvioletten Niederschlags aus Aceton/Äther erhält man schwarze, glänzende Kristalle.

Bei einigen Ansätzen mit den gleichen Mengen der Ausgangsverbindungen wurden rotviolette Kristalle erhalten, denen nach der Analyse die Zusammensetzung $[N(C_2H_5)_4]_3Fe_2(N_3)_9$ zukommt (ber. C 32.73, H 6.87, N 47.72, Fe 12.68; gef. C 33.0, H 7.22, N 46.51, Fe 12.95).

Bis-tetraäthylammonium-tetraazidomanganat(II): Eine Suspension von 580 mg (0.9 mMol) $[N(C_2H_5)_4]_2[MnBr_4]$ in 200 ccm absol. Aceton wird in einer Polyäthylflasche mit 1 g (6.6 mMol) AgN_3 bei Raumtemp. auf einer Schüttelmaschine 12 Stdn. geschüttelt. Dann wird von AgBr und überschüss. AgN_3 abfiltriert (G_4), das farblose Filtrat i. Vak. eingeengt und mit absol. Äther versetzt, wobei hellgraues $[N(C_2H_5)_4]_2[Mn(N_3)_4]$ ausfällt, das nochmals aus Aceton/Äther umgefällt wird. Die Verbindung ist in Wasser mit schwach gelber Farbe löslich, verpufft in der Flamme und ist lichtempfindlich (Braunfärbung).

Bis-tetraphenylarsonium-tetraazido-oxo-vanadat(IV): In einer Porzellankasserolle wird 1.0 g (5.5 mMol) *Vanadinpentoxid* mit einem Gemisch aus konz. *Salzsäure* und *Methanol* als $VOCl_2$ in Lösung gebracht. Man engt dann mit 2 n H_2SO_4 etwas ein, verdünnt mit wenig Wasser und gibt unter N_2 10.0 g (152 mMol) NaN_3 zu. Dabei tritt eine Farbänderung von Blau nach Tiefgrün ein. Mit 0.8 g (1.9 mMol) *Tetraphenylarsoniumchlorid* in wenig 2 n H_2SO_4 fällt nach einiger Zeit ein grüner Niederschlag aus, der abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet wird. Man kristallisiert aus absol. Aceton/Petroläther um und trocknet i. Hochvak.

Bis-tetraphenylarsonium-tetraazido-dioxo-uranat(VI): 1.0 g (2.0 mMol) *Uranylinitrat* werden unter N_2 in möglichst wenig 2 n HNO_3 gelöst und mit einer wäßr. Lösung von 7.0 g (108 mMol) NaN_3 versetzt. Beim Erwärmen auf 80° und Rühren entsteht eine rote Lösung, aus der sich mit 2.0 g (4.78 mMol) *Tetraphenylarsoniumchlorid* in 10 ccm Wasser eine gelbe feinkristalline Substanz fällen läßt. Man filtriert ab und trocknet i. Hochvak.

Die Messung der *magnetischen Suszeptibilitäten* an den festen Verbindungen wurde nach der früher beschriebenen Methode⁷⁵⁾ durchgeführt. In Tab. 12 sind χ_g in cm^3g^{-1} und χ_{Mol} in cm^3Mol^{-1} angegeben. χ_{Mol}^P ist die aus den Pascalschen Inkrementen berechnete Molsuszeptibilität.

Die übrigen Komplexe wurden in *Lösung* nach der NMR-Methode⁷⁶⁾ auf ihr magnetisches Verhalten geprüft.

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrographen Modell 21 mit LiF- und NaCl-Optik sowie einem Beckman IR 11 und IR 12 Spektrophotometer registriert.

Die Aufnahme der *Absorptionsspektren im sichtbaren und UV-Bereich* der 10^{-3} bis 10^{-4} molaren Lösungen und der *Reflexionsspektren* erfolgte mit einem Spektralphotometer PMQ II der Fa. Zeiss sowie mit einem Beckman DK 2 Gerät. In den Reflexionsspektren ist der Logarithmus der Kubelka-Munk-Funktion $\log f(R)^{77)}$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl aufgetragen.

⁷⁵⁾ W. Hieber und J. G. Floss, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 (1957).

⁷⁶⁾ H. P. Fritz und K. Schwarzthans, J. organometal. Chem. **1**, 208 (1964).

⁷⁷⁾ Vgl. G. Kortüm, Angew. Chem. **75**, 653 (1963).

Tab. 12. Magnetische Messungen an Azido-Metallkomplexen
 (nach Messungen von Dipl.-Chem. K. Stetter)

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{P}} \cdot 10^6$	μ/μ_0
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$				
291	$-0.074 \pm 6\%$	-53	-382	
195	$-0.143 \pm 5\%$	-102		
77	$-0.097 \pm 10\%$	-69		
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$				
292	$-0.461 \pm 5\%$	-568	-472	
195	$-0.423 \pm 5\%$	-520		
77	$-0.509 \pm 10\%$	-627		
$\text{Na}[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{N}_3)_6]^{14)}$				
292	$29.34 \pm 2\%$	14058	-205	5.85
195	$43.21 \pm 2\%$	20710		5.84
77	$108.22 \pm 2\%$	51865		5.90
	$\ominus = -6^\circ\text{K}; \mu = 5.86 \pm 0.04\text{ BM}$			
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{VO}(\text{N}_3)_4]$				
293	$0.713 \pm 15\%$	714	-414	1.58
195	$1.412 \pm 10\%$	1414		1.62
77	$4.602 \pm 10\%$	4611		1.57
	$\ominus = +15^\circ\text{K}; \mu = 1.59 \pm 0.1\text{ BM}$			
$(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{NCS})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				
291	$2.469 \pm 3\%$	1050	-199	1.72
195	$3.838 \pm 3\%$	1632		1.71
77	$10.357 \pm 4\%$	4406		1.73
	$\ominus = -4^\circ\text{K}; \mu = 1.72 \pm 0.05\text{ BM}$			

[58/67]