

**Azidokomplexe in nichtwässrigen Lösungsmitteln, 3. Mitt.\*:**  
Ti(III), V(III) und Cr(III) in Acetonitril, Propandiol-1,2-  
carbonat und Trimethylphosphat

Von

**V. Gutmann, O. Leitmann, A. Scherhauser und H. Czuba**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Oktober 1966)

Durch Zugabe von Azidionen zu den hexasolvatisierten Ionen von Ti(III), V(III) und Cr(III) dürften in Acetonitril (*AN*), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) und Trimethylphosphat (*TMP*) folgende Koordinationsformen gebildet werden:  $[\text{Ti}(\text{N}_3)_2]^+$  (in *TMP*),  $\text{Ti}(\text{N}_3)_3$  (wahrscheinlich verzerrt oktaedrisch in *AN*, *PDC* und *TMP*, schwer löslich in *TMP*),  $[\text{Ti}(\text{N}_3)_4]^-$  (wahrscheinlich tetragonal in *AN*, wahrscheinlich oktaedrisch in *TMP*),  $[\text{Ti}(\text{N}_3)_6]^{3-}$  (wahrscheinlich verzerrt oktaedrisch in *AN* und *PDC*);  $[\text{V}(\text{N}_3)]^{2+}$  (in *AN*, *PDC* und *TMP*),  $\text{V}(\text{N}_3)_3$  (oktaedrisch in *AN*, *PDC* und *TMP*, schwer löslich in *TMP*),  $[\text{V}(\text{N}_3)_4]^-$  (in *PDC*),  $[\text{V}(\text{N}_3)_6]^{3-}$  (oktaedrisch in *AN* und *PDC*);  $[\text{Cr}(\text{N}_3)]^{2+}$  (in *TMP*),  $[\text{Cr}(\text{N}_3)_2]^+$  (oktaedrisch in *AN* und *PDC*),  $\text{Cr}(\text{N}_3)_3$  (oktaedrisch in *AN*, *PDC* und *TMP*),  $[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]^{3-}$  (oktaedrisch in *AN* und *PDC*).

Ions of Ti(III), V(III) and Cr(III) seem to be converted to the following azido complexes in acetonitrile, propanediol-1,2-carbonate and trimethylphosphate:  $[\text{Ti}(\text{N}_3)_2]^+$  (in *TMP*),  $\text{Ti}(\text{N}_3)_3$  (probably distorted octahedral in *AN*, *PDC* and *TMP*, low solubility in *TMP*),  $[\text{Ti}(\text{N}_3)_4]^-$  (probably tetragonal in *AN*, probably octahedral in *TMP*),  $[\text{Ti}(\text{N}_3)_6]^{3-}$  (probably distorted octahedral in *AN* and *PDC*);  $[\text{V}(\text{N}_3)]^{2+}$  (in *AN*, *PDC* and *TMP*),  $\text{V}(\text{N}_3)_3$  (octahedral in *AN*, *PDC* and *TMP*, low solubility in *TMP*),  $[\text{V}(\text{N}_3)_4]^-$  (in *PDC*),  $[\text{V}(\text{N}_3)_6]^{3-}$  (octahedral in *AN* and *PDC*);  $[\text{Cr}(\text{N}_3)]^{2+}$  (in *TMP*),  $[\text{Cr}(\text{N}_3)_2]^+$  (octahedral in *AN* and *PDC*),  $\text{Cr}(\text{N}_3)_3$  (octahedral in *AN*, *PDC* and *TMP*),  $[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]^{3-}$  (octahedral in *AN* and *PDC*).

\* 2. Mitt.: V. Gutmann, O. Leitmann und R. Schütz, Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 133 (1966).

## 1. Einleitung

In Fortsetzung der Untersuchungen über Azidkomplexe von Ionen der Übergangsmetalle in nichtwäßrigen Lösungen wird im folgenden über das Verhalten solvatisierter Titan(III)-, Vanadin(III)- und Chrom(III)-Ionen gegenüber Azidionen berichtet, wobei in erster Linie die entstehenden Koordinationsformen identifiziert werden. Neben Acetonitril (*AN*) und Trimethylphosphat (*TMP*), die sich in ihrer Donorstärke deutlich unterscheiden (Donorzahl<sup>1</sup> für *AN*: 14, für *TMP*: 23) wurde Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) herangezogen, welches in seinen koordinationschemischen Eigenschaften dem *AN* ähnlich ist (Donorzahl: 15). Da einerseits die Dielektrizitätskonstante von *PDC* hoch ist und andererseits andere sterische Verhältnisse gegeben sind, sollte gerade der Vergleich des Koordinationsverhaltens in diesen Lösungsmitteln Auskünfte über den Einfluß dieser Lösungsmittleigenschaften geben.

## 2. Experimenteller Teil

Die Reinigung der Lösungsmittel Acetonitril und Trimethylphosphat erfolgte wie früher beschrieben<sup>2</sup>. Propandiol-1,2-carbonat wurde durch Destillation im Vak. unter trockenem N<sub>2</sub> fraktioniert. Durch Umsatz der wasserfr. Chloride mit wasserfr. Silberfluoroborat<sup>3</sup> in den betreffenden nichtwäßrigen Lösungsmitteln wurden Lösungen von Ti(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, V(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Cr(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> hergestellt. TiCl<sub>3</sub> stammte von Stauffer Chemical Company, USA; VCl<sub>3</sub> von Dr. Sally M. Horner, University of North Carolina, USA; CrCl<sub>3</sub> wurde aus CrCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O durch Reaktion mit Thionylchlorid gewonnen<sup>4</sup>.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden an einem Spektralphotometer der Fa. Zeiss PMQ 2 durchgeführt; die potentiometrischen Titrations wurden mit einer Tl—TlN<sub>3</sub> Elektrode<sup>1</sup> ausgeführt.

## 3. Ergebnisse

### a) Spektrophotometrische Untersuchungen

*Ti(III)azidosystem in AN*: Abb. 1 zeigt das Titan(III)azidosystem in *AN*. Bis zum molaren Verhältnis N<sub>3</sub><sup>-</sup>:Ti<sup>3+</sup> = 2:1 nimmt die Extinktion ab, wobei die charakteristischen Maxima bei 495 und 600 nm erhalten bleiben. Beim molaren Verhältnis 3 tritt ein neues Spektrum auf mit einem Maximum bei 600 nm. Die Kurve für das molare Verhältnis 4 zeigt kein Maximum, während die Kurven für die Verhältnisse 6 und 8 nahezu identisch sind.

*Ti(III)azidosystem in PDC*: Bei Zugabe von Azidionen zu Ti(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> verschiebt sich das Maximum des Ti<sup>3+</sup><sub>solv</sub> von 730 nach 740 nm bis zum Verhältnis N<sub>3</sub><sup>-</sup>:Ti<sup>3+</sup> = 1 und nach 763 nm beim Verhältnis 2 unter Abnahme der Intensität. Das Maximum bei 470 nm ist bei der 1:1-Kurve noch als Schulter

<sup>1</sup> V. Gutmann und O. Leitmann, *Mh. Chem.* **97**, 926 (1966).

<sup>2</sup> V. Gutmann und E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **2**, 257 (1966); *Rev. Chim. Min.*, im Druck.

<sup>3</sup> K. Heyns und H. Paulsen, *Angew. Chem.* **72**, 349 (1960).

<sup>4</sup> H. Hecht, *Z. anorg. allgem. Chem.* **254**, 37 (1947).

zu erkennen. Beim molaren Verhältnis 3 tritt ein Spektrum mit flachem Maximum bei 750 nm auf. Bei den molaren Verhältnissen 4, 5, 6 und 21 zeigen sich keine besonderen Veränderungen (Abb. 2).

*Ti(III)azidosystem in TMP* (Abb. 3):  $Ti(BF_4)_3$  zeigt ein Spektrum mit Maxima bei 690 und 770 nm. Auf Zugabe von Azidionen bildet sich beim Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1 ein Spektrum mit Maxima bei 490 nm und Schultern bei 590 und 780 nm unter starkem Ansteigen der Extinktion aus. Beim molaren

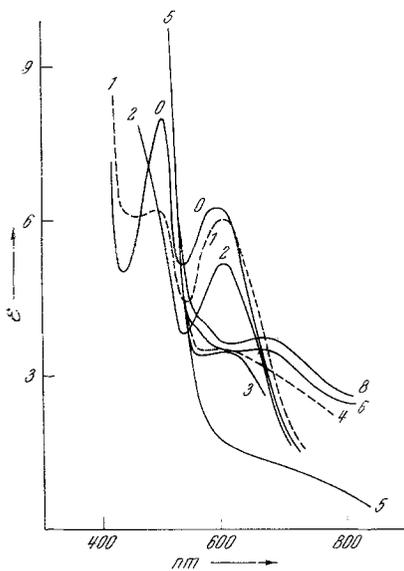


Abb. 1.

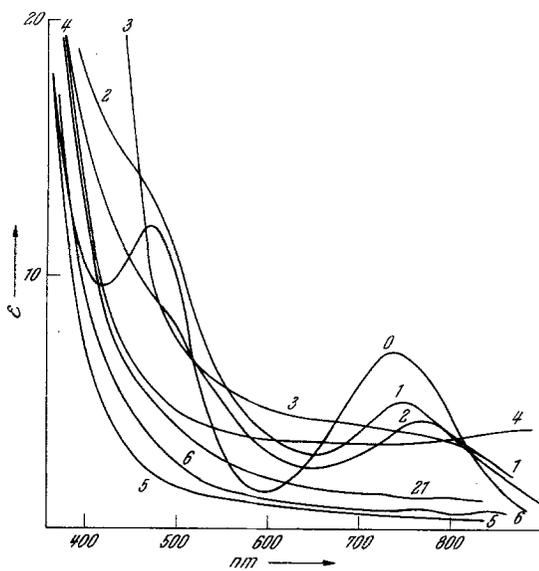


Abb. 2.

Abb. 1. Titan(III)azidosystem in AN (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $N_3^- : Ti^{3+}$ )

Abb. 2. Titan(III)azidosystem in PDC (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $N_3^- : Ti^{3+}$ )

Verhältnis von 3 sinkt die Extinktion ab und bei 4 steigt sie an, wobei die Lage des Maximums und der Schulter nicht wesentlich verschoben wird. Bei molaren Verhältnissen von  $N_3^- : Ti^{3+}$  über 4 tritt Gasblasenbildung auf, was auf eine Reaktion des Azidions schließen läßt.

*Vanadin(III)azidosystem in AN* (Abb. 4): Das Spektrum des  $V_{\text{sol}}^{3+}$  zeigt ein Maximum bei 635 nm; auf Zugabe von Azidionen bis zum molaren Verhältnis 1 : 1 wird ein isobestischer Punkt bei 715 nm ausgebildet. Höhere molare Verhältnisse führen zu den Spektren für die Verhältnisse 2 bis 6, wobei sich ein isobestischer Punkt bei 635 nm zeigt und Maxima bei 455, 680 und 760 nm auftreten.

*Vanadin(III)azidosystem in PDC* (Abb. 5): Das Spektrum von  $V(BF_4)_3$  zeigt ein Maximum bei 670 nm. Bei molaren Verhältnissen  $N_3^- : V$  von 1, 2 und 3 treten Banden mit Maxima bei 680, 740 und 655 nm auf, wobei sich ein isobestischer Punkt bei 720 nm ausbildet. Bei höheren molaren Verhältnissen tritt eine starke Erhöhung der Extinktion auf, unter Verschiebung der Maxima nach 680 nm bei 4 und auf 727 nm bei 5. Beim molaren Verhältnis von 6 bis 10 bleibt das Maximum der Bande bei 735 nm.

*Vanadin(III)azidosystem in TMP* (Abb. 6): Das Spektrum von  $V(BF_4)_3$  zeigt Maxima bei 400, 520 und 710 nm. Bei einem molaren Verhältnis von 1 tritt eine Erhöhung der Extinktion und eine Verschiebung der Maxima nach 450 (I) und 725 (II) nm auf. Weitere Azidionenzugabe führt zu einem Ansteigen der Extinktion in I und einem Fallen der Extinktion in II, bis sich schließlich bei einem Molverhältnis von 3 Maxima bei 440 und 705 nm ausgebildet

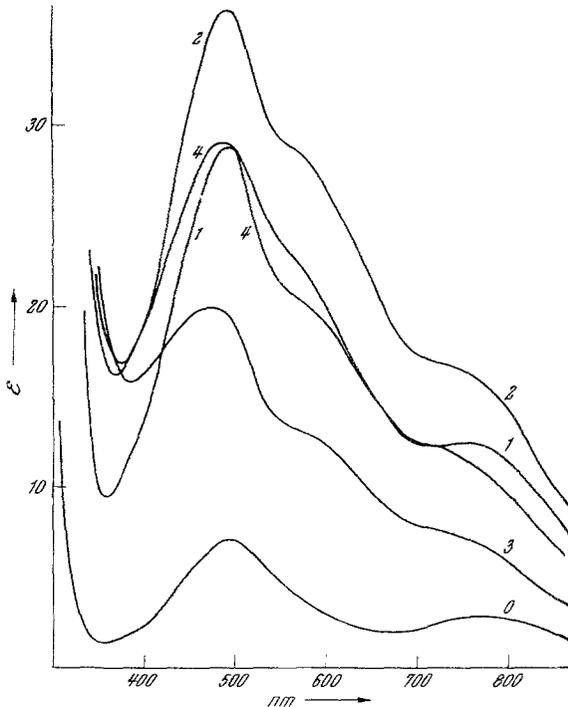


Abb. 3. Titan(III)azidosystem in *TMP* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $N_3^- : Ti^{3+}$ )

haben, die sich auch bei weiterer Zugabe von Azidionen nur unwesentlich verschieben.

*Chrom(III)azidosystem in AN* (Abb. 7): Das Spektrum der Species  $Cr_{\text{solv}}^{3+}$  mit Maxima bei 430 nm und 590 nm bleibt erhalten bis zum molaren Verhältnis  $N_3^- : Cr$  1:1 unter Erhöhung der Extinktion und Ausbildung einer CT-Bande. Beim molaren Verhältnis 2 wird ein Spektrum mit Maxima bei 470 nm und 620 nm ausgebildet. Weitere Zugabe von Azidionen bewirkt Erhöhung der Extinktion und leichte Verschiebung der Banden nach Rot um etwa 15 nm beim Verhältnis 6.

*Chrom(III)azidosystem in PDC* (Abb. 8): Das Spektrum von  $Cr(BF_4)_3$  weist Maxima bei 430 und 596 nm auf. Bei molaren Verhältnissen 1:1 und 2 steigt das Maximum bei 430 nm unter Ausbildung eines isosbestischen Punktes bei 570 nm an. Weitere Azidionenzugabe führt zu einem Ansteigen der Intensität beider Banden. Von einem Molverhältnis von 4 an nimmt die langwellige Bande ab unter Rotverschiebung, während die kurzwellige Bande ansteigt unter Blauverschiebung bis zu einem Verhältnis von 20.

*Chrom(III)azidosystem in TMP* (Abb. 9): Das Spektrum des  $\text{Cr}_{\text{solv}}^{3+}$  zeigt Maxima bei 490, 660 nm und eine Schulter bei 630 nm. Auf Zugabe von Azidionen bis zum Verhältnis von  $\text{N}_3^-:\text{Cr}^{3+} = 10$  steigt die Extinktion an, wobei Maxima bei 450, 630 und 650 nm und eine Schulter bei 690 nm auftreten.

## b) Potentiometrische Untersuchungen

Im Titan(III)azidosystem treten in Acetonitril Wendepunkte bei  $x = 3, 4$  und 6 auf, in Propandiol-1,2-carbonat bei  $x = 3$  und 6 und in Trimethyl-

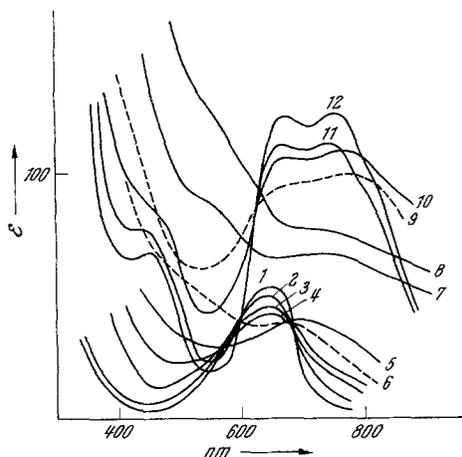


Abb. 4. Vanadin(III)azidosystem in AN

Kurve	$x$	Kurve	$x$
1	0	7	2
2	0,25	8	2,
3	0,50	9	3
4	0,75	10	3,5
5	1,10	11	4
6	1,25	12	6

phosphat bei  $x = 3$  (Abb. 10). Im Vanadin(III)azidosystem werden in AN Wendepunkte bei  $x = 1, 3$  und 6, in PDC bei  $x = 1, 3, 4$  und 6 und in TMP bei  $x = 3$  angetroffen (Abb. 11). Im Chrom(III)azidosystem werden Wendepunkte in AN bei  $x = 1, 3$  und 6, in PDC bei  $x = 2, 3, 4$  und 6 und in TMP bei  $x = 1$  und 3 aufgefunden ( $x = \text{N}_3^-:\text{Me}^{3+}$ ) (Abb. 12).

## 4. Diskussion

### a) Titan(III)azidosysteme

Das Spektrum des  $\text{Ti}^{3+}$  in regulär oktaedrischer Koordination sollte eine einzige Bande aufweisen.  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  zeigt ein solches Spektrum, das jedoch eine unsymmetrische Bande aufweist<sup>5</sup>; die Bande kann als Doppelbande auftreten<sup>6</sup>, was einer *Jahn—Teller*-Distortion zugeschrieben

<sup>5</sup> H. Hartmann und H. L. Schläfer, Z. anorg. allgem. Chem. **284**, 153 (1956).

<sup>6</sup> H. Hartmann und H. L. Schläfer, Z. anorg. allgem. Chem. **289**, 40 (1957).

werden kann<sup>7</sup>. Die Spektren von  $Ti^{3+}$  zeigen sowohl in *AN* als auch in *PDC* zwei Maxima anstatt einer unsymmetrischen Verbreiterung, wobei das Maximum bei 495 nm in beiden Fällen an der zu erwartenden Stelle liegt. In *AN* läßt sich als niedrigste Koordinationsform das elektro-neutrale  $Ti(N_3)_3$  nachweisen, das ein Spektrum ähnlich dem des  $TiCl_3$

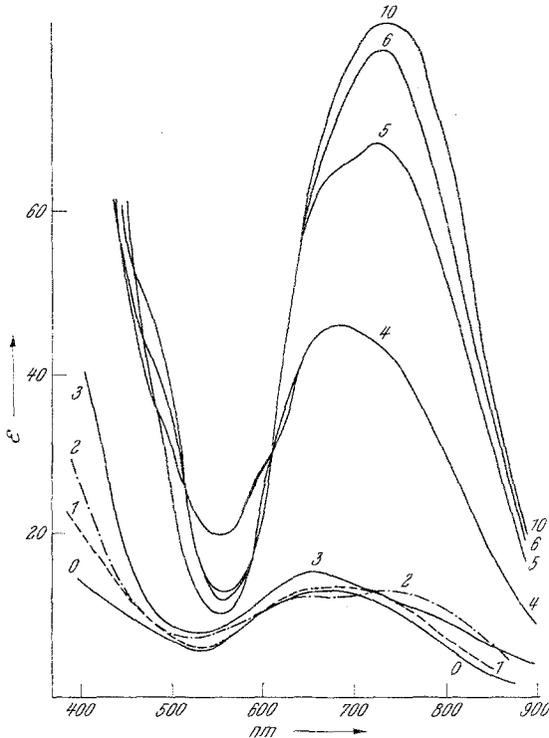


Abb. 5. Vanadin(III)azidosystem in *PDC* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $N_3^- : V^{3+}$ )

aufweist. Weiters zeigt sich aus der Molverhältniskurve und den potentiometrischen Titrationen die Existenz der Species  $[Ti(N_3)_4]^-$  und  $[Ti(N_3)_6]^{3-}$ . Auf Grund der Spektren muß jedoch angenommen werden, daß diese beiden Formen nicht regulär oktaedrisch aufgebaut sind, sondern stark tetragonale Verzerrung aufweisen.

In *PDC* erscheint das langwellige Maximum des Spektrums für  $Ti(BF_4)_3$  nach 730 nm verschoben; es kann daher angenommen werden, daß eine niedriger symmetrische Form ausgebildet wird durch sterische Hinderung infolge der Struktur der *PDC*-Moleküle, wobei auch noch eine Wechselwirkung mit dem  $[BF_4]^-$ -anion nicht ganz auszuschließen ist. Die

<sup>7</sup> C. J. Ballhausen und Ch. H. Jørgensen, Dan. Nat. Fys. Medd. **29**, 14 (1955).

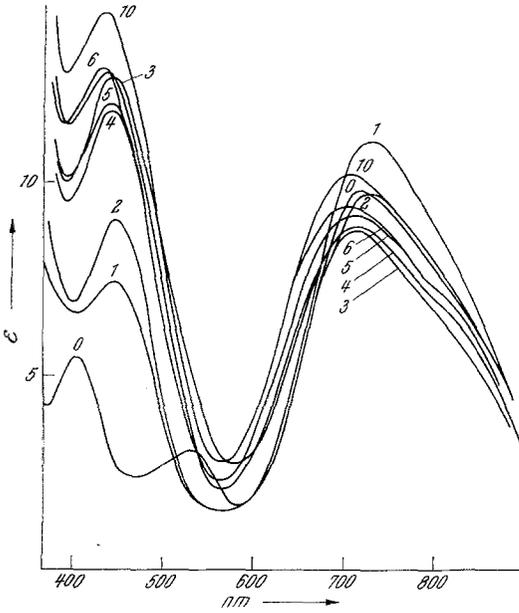


Abb. 6.

Abb. 6. Vanadin(III)azidosystem in *TMP* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $N_3^- : V^{3+}$ )

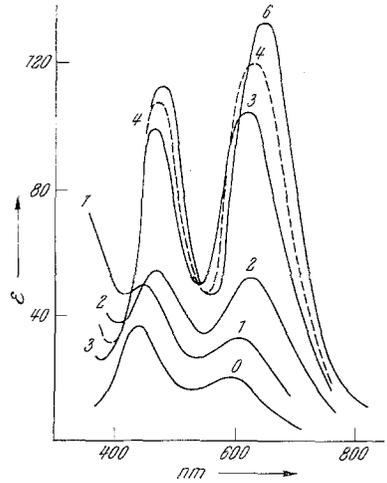


Abb. 7.

Abb. 7. Chrom(III)azidosystem in *AN* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $N_3^- : Cr^{3+}$ )

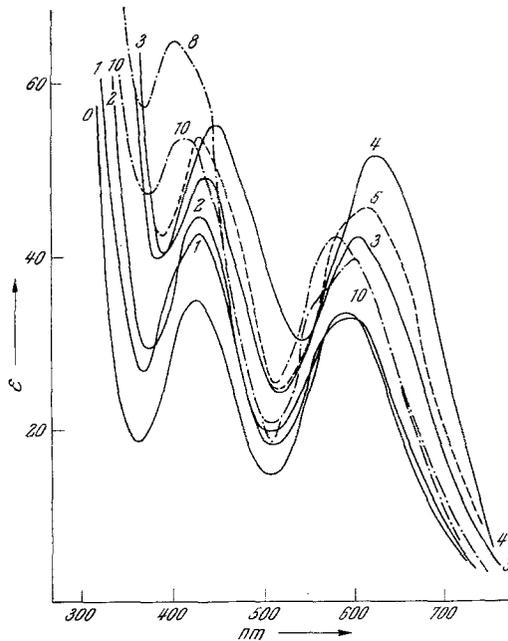


Abb. 8. Chrom(III)azidosystem in *PDC* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $N_3^- : Cr^{3+}$ )

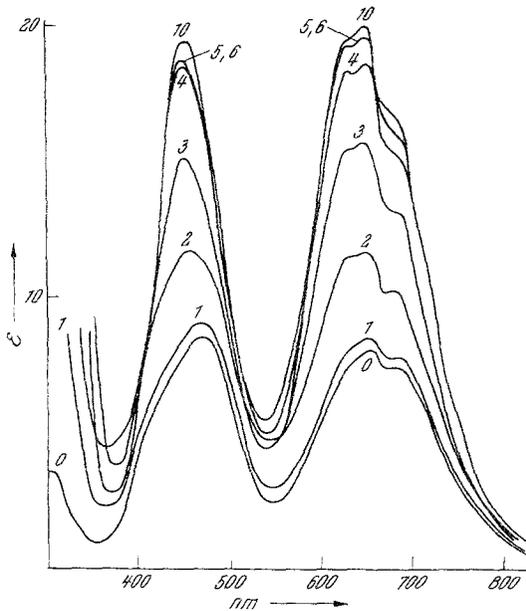


Abb. 9. Chrom(III)azidosystem in *TMP* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $N_3^- : Cr^{3+}$ )

Spektren für die molaren Verhältnisse  $x = 1$  und  $2$  weisen eine weit ins Sichtbare reichende Charge Transfer-Bande auf, während beim Verhältnis  $3$  eine Kurve erscheint, die abgesehen von der Extinktion auch für

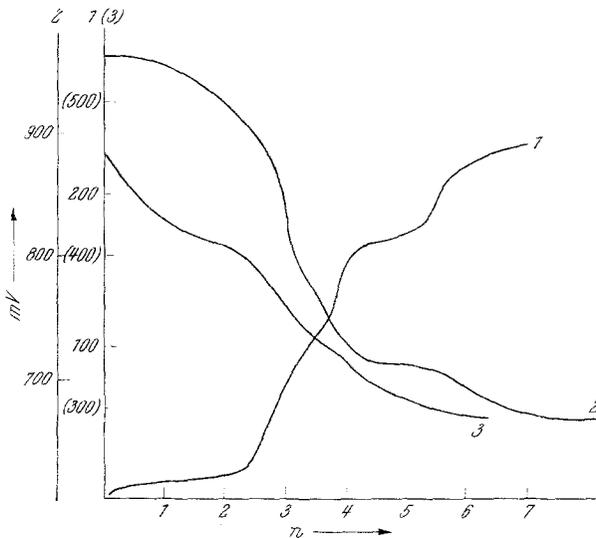


Abb. 10. Potentiometrische Titrations in den Titan(III)-systemen: 1 (*AN*), 2 (*PDC*), 3 (*TMP*)

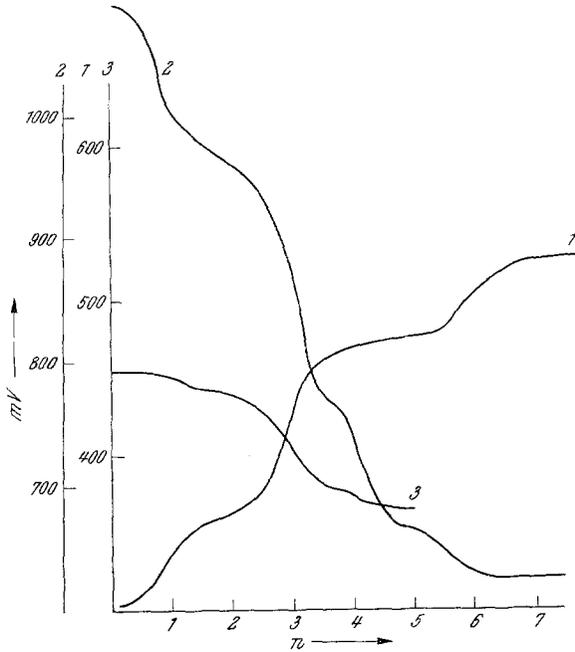


Abb. 11. Potentiometrische Titrationen in den Vanadin(III)-systemen: 1 (AN), 2 (PDC), 3 (TMP)

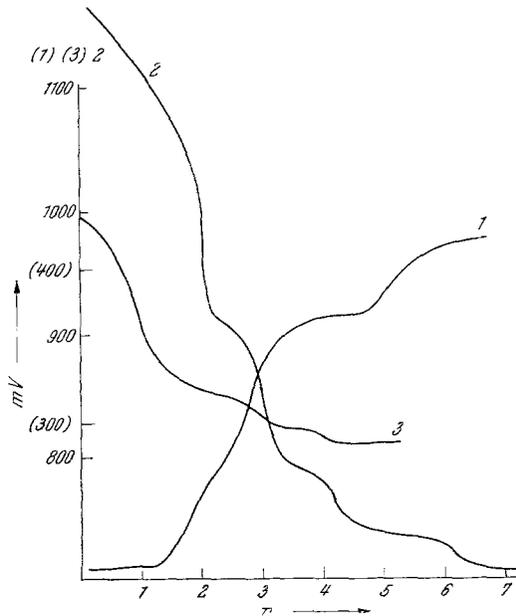


Abb. 12 Potentiometrische Titrationen in den Chrom(III)-systemen: 1 (AN), 2 (PDC) 3 (TMP)

die höheren Verhältnisse erhalten bleibt. Daraus ergeben sich sowohl für  $\text{Ti}(\text{N}_3)_3$  als auch für  $[\text{Ti}(\text{N}_3)_6]^{3-}$  wahrscheinlich verzerrt oktaedrische Strukturen. Die Möglichkeit zur Ausbildung von  $\pi$ -Bindungsanteilen des Azidions kann zu der Vorstellung führen, daß die  $t_{2g}$ -Niveaus besonders beeinträchtigt werden und zu Spektren der erhaltenen Art mit zwei Banden führen.

In *TMP* ist das Spektrum des  $\text{Ti}(\text{BF}_4)_3$  durch ein zweites flaches relativ niedriges Maximum bei 770 nm gekennzeichnet. Die Spektren für die molaren Verhältnisse  $x = 1, 2$  und 3 zeigen ausgeprägte Maxima bei 490 nm und Schultern bei 610 und 770 nm.

Die Ergebnisse in *AN* und *PDC* entsprechen einander insoweit, als in beiden Lösungsmitteln verzerrte Strukturen auftreten. Der Unterschied liegt im Ablauf der stufenweisen Komplexbildung. In *AN* wird  $[\text{Ti}(\text{N}_3)_4]^-$  gebildet und das Spektrum zeigt stark verzerrte Struktur, während in *PDC* das Spektrum des  $[\text{Ti}(\text{N}_3)_6]^{3-}$  bereits beim molaren Verhältnis von 4 erscheint. Ferner beweist die Tatsache, daß kein Maximum auftritt, die niedrige Symmetrie dieser Species in *PDC*. In *TMP* ist die höchste azidkoordinierte Form  $\text{Ti}(\text{N}_3)_3$ , welches kaum löslich ist; es ist hexakoordiniert. Bei molaren Verhältnissen über 3 tritt Gasblasenbildung in der Lösung auf, was auf eine Reaktion des Azidions schließen läßt. Die Hexakoordination kann entweder durch Solvatation oder durch Ausbildung eines dreidimensionalen Großmoleküls mit Azidbrücken bedingt sein. Für die zuletzt genannte Möglichkeit spricht die geringe Löslichkeit des Triazids.

#### b) Vanadin(III)azidosysteme

$\text{V}^{3+}$  bildet vorzugsweise oktaedrische Koordinationsverbindungen. Die Spektren solcher Systeme in Kristallen zeigen, daß das oktaedrische Kristallfeld übereinstimmt mit Banden, die spektrophotometrisch gefunden werden<sup>8, 9</sup>. In Lösung wurden abweichende Resultate bei  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und  $[\text{V}(\text{alc})_6]^{3+}$  gefunden<sup>10</sup>.

Die blauen Lösungen von Vanadin(III)perchlorat und Vanadin(III)-fluoborat zeigen in *AN* eine Rotverschiebung. Dies kann der geringeren Polarität von *AN* gegenüber Wasser zugeschrieben werden, was noch dadurch unterstützt wird, daß die zweite zu erwartende Bande durch die Charge Transfer-Bande, die weit ins Sichtbare reicht, verdeckt wird. *AN* scheint an  $\text{V}^{3+}$  relativ schwach zu donieren, was an der Ausbildung der niedrig koordinierten Species  $[\text{V}(\text{N}_3)]^{2+}$  zu ersehen ist. Der isosbesti-

<sup>8</sup> W. Löw, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **13**, 107 (1953).

<sup>9</sup> M. H. L. Poyee und W. A. Runcimann, Discuss. Faraday Soc. **26**, 34 (1958).

<sup>10</sup> H. Hartmann, F. E. Ilse und H. L. Schläfer, Z. Naturfo. **6 a**, 751, 754, 760 (1951).

sche Punkt bei 715 nm ist dem Gleichgewicht zwischen  $V^{3+}$  und  $[V(N_3)]^{2+}$  zuzuschreiben. Die Ausbildung der Stufe  $[V(N_3)_3]$  geht aus den Spektren deutlich hervor und wird gefolgt von der Stufe  $[V(N_3)_6]^{3+}$ . Das Doppelmaximum wurde auch bei Messungen in Wasser mit anderen Liganden beobachtet<sup>11</sup>.

Die Spektren in *PDC* beweisen die Existenz von mehr Formen als in *AN*. Der isobestische Punkt bei 725 nm ist auf das Gleichgewicht zwischen  $[V(N_3)]^{2+}$  und  $[V(N_3)_3]$  zurückzuführen. Potentiometrisch und konduktometrisch konnten beide Formen nachgewiesen werden. Das Spektrum der Stufe  $[V(N_3)_4]^-$  mit einem Maximum bei 680 nm zeigt eine Schulter bei 730 nm, die der Form  $[V(N_3)_6]^{3-}$  zugeschrieben werden kann. Beim Verhältnis 5 erscheint eine Zwischenkurve mit einem Maximum bei 730 nm und einer Schulter bei 680 nm, was zu der Annahme führt, daß  $[V(N_3)_6]^{3-}$  aus  $[V(N_3)_4]^-$  gebildet wird und beide nebeneinander vorliegen.

In *TMP* treten zwei Banden um 420 und 710 nm auf; die Spektren ändern sich auf Zugabe von Azidionen nur hinsichtlich der Intensität. Es kann auch in diesem Falle angenommen werden, daß das Azidion stufenweise in eine hexakoordinierte Species eingebaut wird und dabei die Lösungsmittelmoleküle verdrängt, ohne daß sich an der Struktur wesentliche Änderungen ergeben.

### c) Chrom(III)azidosysteme

Die Spektren dieser Systeme zeigen die bekannte ausgeprägte Tendenz des  $Cr^{3+}$  zur Ausbildung von hexakoordinierten Komplexen. Aus den Spektren in *AN* erscheint nicht einmal die Existenz der elektroneutralen Stufe  $Cr(N_3)_3$  gesichert; nur eine Zwischenstufe, nämlich  $[Cr(N_3)_2]^+$  scheint existent als lösungsmittelkoordinierte Species. Die Form  $[Cr(N_3)_6]^{3+}$  ist sowohl aus den Spektren als auch potentiometrisch sichergestellt.

In *PDC* ist ebenfalls das durch Lösungsmittel hexakoordinierte  $[Cr(PDC)_6]^{3+}$  zu erkennen. Bei 520 nm tritt ein isobestischer Punkt auf, der ein Gleichgewicht zwischen den Formen  $[Cr(PDC)_6]^{3+}$  und  $[Cr(N_3)_2(PDC)_4]^+$  aufzeigt, was durch die Ergebnisse der konduktometrischen und potentiometrischen Messungen bestätigt wird. Die elektroneutrale Species  $[Cr(N_3)_3(PDC)_3]$  kann sowohl aus den Spektren als auch aus den Ergebnissen der Titrationsen ersehen werden. Ein isobestischer Punkt bei 570 nm zeigt das Gleichgewicht zwischen  $[Cr(N_3)_3(PDC)_3]$  und  $[Cr(N_3)_4(PDC)_2]^-$  auf, was wiederum durch die potentiometrischen und konduktometrischen Titrationsen weiter bewiesen wird. Hexaazidochromat(III),  $[Cr(N_3)_6]^{3-}$  dürfte erst bei höheren Azidgehalten gebildet werden.

<sup>11</sup> H. Hartmann und H. L. Schläfer, Angew. Chem. 66, 768 (1964).

In *TMP* zeigt sich das langwellige Maximum bei allen Formen aufgespalten; die Spektren lassen nicht die Ausbildung einer bestimmten Koordinationsstufe erkennen, jedoch erscheint die Species  $\text{Cr}(\text{N}_3)_3$  potentiometrisch und konduktometrisch bewiesen. Es muß angenommen werden, daß die bekannte Diskrepanz zwischen kinetischer und thermodynamischer Stabilität bei Chrom(III)komplexen in *TMP* besonders zutage tritt und eine Verfolgung der Komplexstufenbildung auf analytischem Wege verhindert, wobei die Bildung hochmolekularer Einheiten in Betracht gezogen werden muß.

Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen in den drei Lösungsmitteln zeigt die Tendenz zur Bildung oktaedrischer Komplexe auf. In *AN* erscheint die Stabilität von  $[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]^{3-}$  hoch genug, um diese Species bereits bei niedrigen molaren Verhältnissen zu bilden. In *PDC* ist die Lösungsmittelinwirkung geringer und ermöglicht die Ausbildung von mehreren Zwischenstufen. In *TMP* ist die Hexakoordination schon bei den schwer löslichen Triaziden erreicht.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß in *PDC* die intermediären Formen geringe Stabilität haben. In *AN* und *PDC* zeigt das Spektrum des  $\nu_{\text{soiv}}^{3+}$  nur ein Maximum und die CT-Bande läßt darauf schließen, daß in beiden Fällen Ladungsübergänge stattfinden und daher die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelligand und Zentralion stärker ist als in *TMP*, das die dem Triplettzustand entsprechenden beiden Banden erscheinen läßt. Das Azidion koordiniert leicht, wie aus den potentiometrischen und konduktometrischen Messungen hervorgeht, jedoch sind die einzelnen Stufen verschieden. Die Bildung von  $[\text{V}(\text{N}_3)_2]^+$  und  $[\text{V}(\text{N}_3)_4]^-$  in *PDC* kann auf die raumbeanspruchenden Eigenschaften des Lösungsmittelmoleküls zurückgeführt werden.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Verhältnisse in *AN* und *PDC*, welche ähnliche Donorzahlen besitzen<sup>2</sup>, ähnlicher sind als in *TMP*, in dem die Schwerlöslichkeit der Triazide möglicherweise für das Ausbleiben höher azidkoordinierter Anionenkomplexe verantwortlich ist.

Für die Unterstützung der Untersuchungen wird der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gedankt. Für die Bereitstellung von Lösungsmitteln danken wir Herrn Dr. *E. C. Hughes*, Standard Oil Company, Ohio/USA (*AN*), Herrn Dr. *T. H. Coffield*, Ethyl Corporation, Detroit/Michigan (*TMP*) und den Chemischen Werken Hüls (*PDC*).