

KURT DEHNICKE

Titan(IV)-oxidbromid, TiOBr_2 , und Zinn(IV)-oxidbromid, SnOBr_2

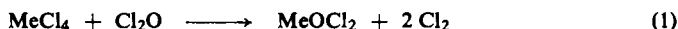
Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 23. Juli 1964)

Durch Umsetzung von Cl_2O oder Ozon mit überschüssigem TiBr_4 entsteht TiOBr_2 in Form tiefgelber Kristalle. Analog entsteht SnOBr_2 aus SnBr_4 als farbloser, röntgenamorpher Festkörper. Die Eigenschaften und IR-Spektren werden mitgeteilt. Mit POX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) entstehen die Additionsverbindungen $\text{TiOBr}_2 \cdot 2 \text{POX}_3$, mit Pyridin die Addukte $\text{TiOBr}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{Pyridin}$ und $\text{SnOBr}_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{Pyridin}$.

In vorangegangenen Arbeiten wurde über eine neue Synthese von Oxidchloriden berichtet, die unter Ausnutzung des elektropositiven Charakters des Chlors im Cl_2O vonstatten geht¹⁾.

Solche Reaktionen verlaufen nach der allgemeinen Gleichung (1):



Die Übertragung dieser Reaktion auf die Präparierung von Oxidbromiden würde das sehr schwierig herzustellende Br_2O ²⁾ erfordern (s. Gl. 2). Es war daher von Interesse, auch zur Darstellung von Oxidbromiden das leicht zugängliche Cl_2O zu verwenden und zu prüfen, inwieweit das nach der Reaktionsgleichung (3) freiwerdende Chlor nebenher zur Oxidchloridbildung Anlaß gibt.

Ferner hatte sich gezeigt, daß auch Ozon in sehr schonender Weise mit einigen Metallbromiden unter Bildung sehr reiner Oxidbromide reagiert³⁾. Über die Anwendung dieser Reaktionen auf die Präparierung von TiOBr_2 und SnOBr_2 aus TiBr_4 bzw. SnBr_4 soll nun berichtet werden.

Darstellung und Eigenschaften von TiOBr_2 und SnOBr_2

Leitet man in geschmolzenes Titan-tetrabromid (Schmp. 39°) bzw. Zinn-tetrabromid (Schmp. 30°) mit Sauerstoff verdünntes Cl_2O oder O_3 ein, so entstehen in exothermer Reaktion nach (3) bzw. (4) Niederschläge der Zusammensetzung TiOBr_2 bzw. SnOBr_2 :

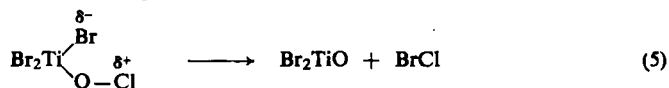


¹⁾ Vgl. z. B. K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 266 [1961]; Chem. Ber. **97**, 3358 [1964].

²⁾ M. SCHMEISSER und K. BRÄNDLE, Advances inorg. Chem. Radiochem. **5**, 70 [1963].

³⁾ K. DEHNICKE, Angew. Chem. **75**, 419 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 325 [1963].

Für den Reaktionsmechanismus von Gleichung (3) kann man eine ganz ähnliche Reaktionsfolge vermuten, wie sie bereits für die Darstellung der Oxidchloride wahrscheinlich gemacht werden konnte⁴⁾. Als Primärprodukt ist ein Hypochlorit anzunehmen:



Das positivierte Chlor der Hypochloritgruppe befindet sich, offenbar wegen des Valenzwinkels am Sauerstoff, in einer sterisch günstigen Lage zu einem Br[⊖]. Zwischen beiden erfolgt Umladung und damit Abspaltung von BrCl, was unmittelbar zu dem entsprechenden Oxidbromid führt. So erklärt sich auch, daß die Präparate von Cl frei sind, vorausgesetzt, man steigert die Ausbeute nicht über etwa 10 %, bezogen auf MeBr₄. Erst dann macht sich, offenbar bedingt durch eine Sekundärreaktion des BrCl mit MeBr₄, die Bildung von Oxidchlorid bemerkbar. Reaktion (4) verläuft dagegen völlig ohne Nebenreaktionen und führt zu Produkten hoher Reinheit. Zudem bietet die Umsetzung von Tetrabromid mit Ozon den Vorteil einer Kostenersparnis. Das eingesetzte O₃ wird quantitativ aufgenommen, auch wenn man in gegenüber Ozon inerten Lösungsmitteln arbeitet, wie CCl₄ oder Cyclohexan. Der mögliche Reaktionsmechanismus wurde bereits am Beispiel der Umsetzung von O₃ mit VOCl₃ diskutiert⁵⁾, er läßt sich sinngemäß übertragen.

Die beiden Oxidbromide sind in unpolaren Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Sie sind sehr hygroskopisch und werden von Wasser stürmisch zersetzt. TiOBr₂ bildet tiefgelbe Kristalle, die ab 146° in TiO₂ und TiBr₄ zu dismutieren beginnen. SnOBr₂ fällt als farbloser, röntgenamorpher Niederschlag an; beim Erhitzen auf 138° spaltet es SnBr₄ ab und geht in SnO₂ über. Thermisch erweisen sich danach die beiden Oxidbromide als etwas empfindlicher im Vergleich zu den entsprechenden Oxidchloriden TiOCl₂⁴⁾ und SnOCl₂⁶⁾.

Mit Phosphoroxidhalogeniden POX₃ (X = Cl, Br) bildet SnOBr₂ keine Additionsverbindungen und verhält sich somit analog wie Zinntetrabromid⁷⁾, steht aber in auffälligem Gegensatz zu SnCl₄ und SnOCl₂, von denen Additionsverbindungen mit POCl₃ bekannt sind^{6,8)}. Dies liegt möglicherweise an dem deutlich unpolaren Charakter der Sn—Br-Bindungen, die der Ausbildung polarer komplexer Baugruppen, wie sie in solchen POX₃-Solvaten formuliert werden können, entgegenstehen. Der unpolare Charakter der Sn—Br-Bindungen kommt auch in der geringen Intensität ihrer Schwingungen im IR-Spektrum zum Ausdruck. TiOBr₂ dagegen gibt beim gelinden Erwärmen in überschüssigem POBr₃ bzw. POCl₃ tief rotbraune Lösungen. Beim Abkühlen oder beim Entzug überschüssigen Lösungsmittels kristallisieren die ziegelroten Additionsverbindungen TiOBr₂·2 POBr₃ und TiOBr₂·2 POCl₃ aus. Die Verbindungen sind sehr hygroskopisch und in unpolaren Lösungsmitteln schwer löslich. TiOBr₂ zeigt damit ein ganz ähnliches Verhalten wie das homologe TiOCl₂, das mit POCl₃ unter Bildung von TiOCl₂·2 POCl₃ reagiert⁴⁾. Während sich jedoch TiOCl₂ mit CCl₄ unter Bildung von TiCl₄ und COCl₂ umsetzt, fehlt ein solches Verhalten bei TiOBr₂.

Behandelt man TiOBr₂ bzw. SnOBr₂ mit überschüssigem, wasserfreiem Pyridin, so entstehen in exothermer Reaktion die Additionsverbindungen TiOBr₂·2¹/₂ Pyridin

⁴⁾ K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 266 [1961].

⁵⁾ K. DEHNICKE, Chem. Ber. **97**, 3354 [1964].

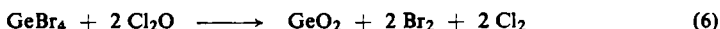
⁶⁾ K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 72 [1961].

⁷⁾ J. C. SHELDON und S. Y. TYREE, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4775 [1958].

⁸⁾ V. GUTMANN, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 182 [1952].

und $\text{SnOBr}_2 \cdot 1\frac{1}{2}$ Pyridin. Die Verbindungen sind hygroskopisch, das Ti-Addukt ist gelb, das Sn-Addukt farblos. $\text{TiOBr}_2 \cdot 2\frac{1}{2}$ Pyridin zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 131° . Im Vergleich hierzu bildet sich aus TiOCl_2 und Pyridin das Addukt $\text{TiOCl}_2 \cdot 2$ Pyridin⁴⁾. Ein Addukt der Zusammensetzung wie bei SnOBr_2 war auch bei der Umsetzung von SnOCl_2 mit Pyridin entstanden⁶⁾. Beide MeOBr_2 -Pyridinaddukte sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich; im Zusammenhang mit ihrer bemerkenswerten thermischen Stabilität kann man einen ionogenen Aufbau vermuten. $\text{SnOBr}_2 \cdot 1\frac{1}{2}$ Pyridin ist bis 360° stabil.

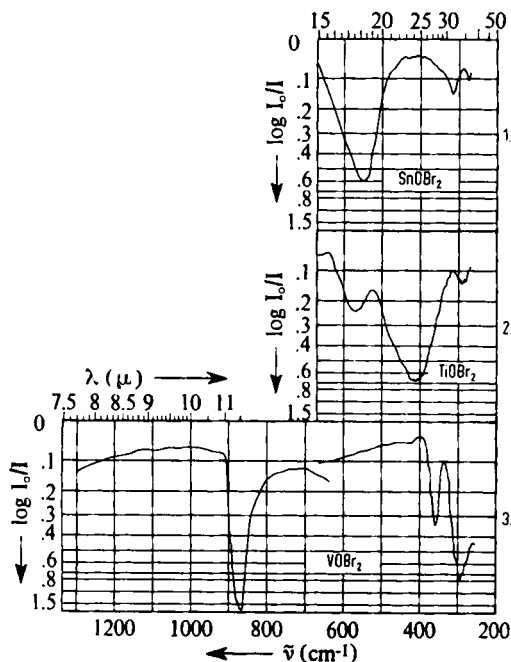
Die Übertragung der Reaktion (3) auf Germaniumtetrabromid führte nicht zu einem Oxidbromid, sondern ausschließlich zu Germaniumdioxid:



Als Zwischenprodukt dieser Reaktion wird vermutlich zwar ein Oxidbromid des Germaniums auftreten, doch wird dieses ähnlich wie bei den Oxidbromiden des Siliciums⁹⁾ in überschüssigem GeBr_4 löslich sein, so daß es mit weiterem Cl_2O zu GeO_2 reagieren kann. Auch die Übertragung von Reaktion (4) auf GeBr_4 zeigte eine Überraschung, da selbst beim Siedepunkt von GeBr_4 (183°) keine Anzeichen einer Umsetzung auftreten.

IR-Spektren von SnOBr_2 und TiOBr_2

Die Abblidd. 1–3 zeigen die IR-Spektren von SnOBr_2 , TiOBr_2 sowie VOBr_2 , in Tab. 1 findet man die Frequenzen und Zuordnungen. Zum Vergleich wurde das



Abblidd. 1–3.

IR-Spektren von 1. SnOBr_2 ,
2. TiOBr_2 und
3. VOBr_2 (alle in Nujol),
im Bereich von $7.5-15 \mu$ mit
NaCl-, zwischen 15 und 39μ
mit CsBr-Optik
aufgenommen. Perkin-Elmer
Modell 21. Zwischen
 7.8 und 15μ weisen SnOBr_2
und TiOBr_2 keine Banden auf

⁹⁾ W. C. SCHUMB, Chem. Reviews **31**, 587 [1942].

Tab. 1. IR-Banden und Zuordnungen von SnOBr₂, TiOBr₂, TiOCl₂ und VOBr₂ in cm⁻¹ (in Nujol), Symmetrie C_s

Klasse	Schwingung	SnOBr ₂	TiOBr ₂	TiOCl ₂	VOBr ₂
A''	δMeOX	—	290 (s)	300 (ss)	293 (m)
A'	δMeOX	—	—	—	—
A'	δMeX ₂	—	—	—	—
A'	νMeO	549 (sst)	567 (m)	836 (s)	871 (sst)
A'	ν _s MeX ₂	273 (s)	—	407 (m)	—
A''	ν _{as} MeX ₂	315 (m)	412 (sst)	430 (sst)	360 (m)

bisher nicht beschriebene Spektrum des VOBr₂ aufgenommen sowie das von TiOCl₂, die zur gleichen Symmetrieklasse C_s gehören.

Auffälligstes Kennzeichen beim Vergleich der Oxidchloride von Titan und Zinn mit den Oxidbromiden ist das Absinken der Me—O-Valenzschwingungen bei den Oxidbromiden, beim Titan von 836 auf 567/cm und beim Zinn von 914 auf 549/cm. Dies kann im wesentlichen auf ein praktisch völliges Verschwinden des Doppelbindungscharakters in den Oxidbromiden zurückgeführt werden. Parallel damit verläuft der Anstieg der antisymmetrischen MeBr₂-Valenzschwingungen im Vergleich zu den entsprechenden Frequenzen der Tetrabromide (Klasse F₂), beim Titan von 393 auf 412/cm, beim Zinn von 279 auf 315/cm. Daraus darf man den Schluß ziehen, daß die beiden Oxidbromide am treffendsten durch folgende Grenzformulierungen beschrieben werden können:



Dies bedeutet, daß die Me—Br-Bindungen auf Kosten der Me—O-Bindungen einen geringfügigen Mehrfachbindungsanteil erhielten, wodurch die Me—O-Bindungen bis auf eine Einfachbindung abgeschwächt würden. Die für die Oxidbromide vorgeschlagenen polaren Strukturen lassen natürlich vermuten, daß es sich um polymere Ketten handeln könnte, wie sie mit Sicherheit in der Verbindung TiOSO₄·H₂O¹⁰⁾ vorliegen. In diesem Fall müßte man aber wegen der zu erwartenden Winkelung am Sauerstoff zwei IR-aktive Me—O-Valenzschwingungen erwarten. Dies wird nicht beobachtet. Nähert sich dagegen der Me—O—Me-Valenzwinkel 180°, was sehr unwahrscheinlich ist, so würden durch Inanspruchnahme freier d-Bahnen der Metalle die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs die Me—O-Bindungen in Richtung einer Doppelbindung verändern. Dann müßte man eine Absorption sicher oberhalb von 800/cm beobachten können. Dies ist ebenfalls nicht der Fall. Inselstrukturen mit der Koordinationszahl Drei scheinen zumindest beim Zinn nicht selten zu sein; so konnten vor einiger Zeit H. KRIEGSMANN und G. KESSLER¹¹⁾ in den Verbindungen SnCl₂ und SnFCl Baugruppen des Typs SnCl₃[−] nachweisen.

In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse, daß die dem TiOBr₂ analoge Verbindung VOBr₂ nach dem IR-Spektrum weniger mit diesem als mit TiOCl₂ vergleichbar ist. Die V=O-Valenzschwingung liegt wieder eindeutig im Dop-

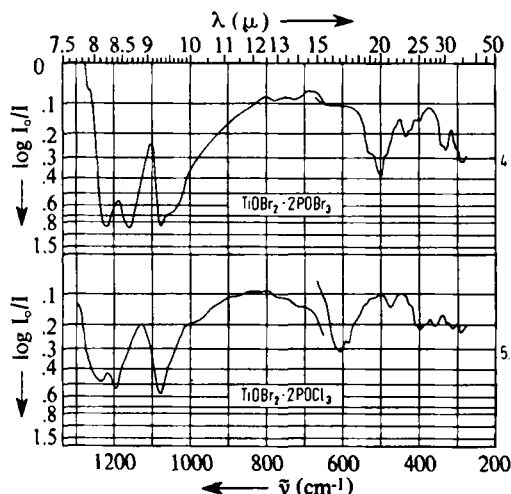
¹⁰⁾ G. LUNDGREN, Ark. Kemi 10, 397 [1957].

¹¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 318, 277 [1962].

pelbindungsbereich bei 871/cm, während die asymmetrische VBr_2 -Valenzschwingung (Klasse A'') gegenüber der entsprechenden Schwingung des VOBr_3 ¹²⁾ (Klasse E) von 393 auf 360/cm absinkt. Zur Deutung dieses Verhaltens kann möglicherweise das einsame 3-d-Elektron des V^{IV} beitragen, das der Ausbildung einer polaren Struktur entgegenwirkt.

IR-Spektren der Additionsverbindungen des TiOBr_2 mit POBr_3 und POCl_3

Auffälligstes Kennzeichen der IR-Spektren von $\text{TiOBr}_2 \cdot 2 \text{POBr}_3$ und $\text{TiOBr}_2 \cdot 2 \text{POCl}_3$ (Abbild. 4 und 5) ist eine starke Absorptionsbande bei 1074 bzw. 1078/cm, die einer $\text{Ti}=\text{O}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden muß. Diese Frequenz tritt auch bei $\text{TiOCl}_2 \cdot 2 \text{POCl}_3$ ⁴⁾ auf und fehlt bei allen anderen Titanhalogenid-Phosphoroxidhalogenid-Additionsverbindungen¹³⁾. Zum Vergleich für diese Zuordnung sind in Tab. 2 einige Titan- und Vanadiumverbindungen zusammengestellt, in denen Metall-Sauerstoff-Doppelbindungen vorliegen.



Abbild. 4 und 5.

IR-Spektren von
1. $\text{TiOBr}_2 \cdot 2 \text{POBr}_3$ und
2. $\text{TiOBr}_2 \cdot 2 \text{POCl}_3$
(in Nujol)

Tab. 2. $\text{Me}=\text{O}$ -Valenzschwingungen einiger Titan- und Vanadiumverbindungen in cm^{-1}

VOCl_3 ¹⁴⁾	1035	$\text{TiOCl}_2 \cdot 2 \text{POCl}_3$ ⁴⁾	1078
VOBr_3 ¹²⁾	1024	$\text{TiOBr}_2 \cdot 2 \text{POCl}_3$	1078
VOF_3 ¹⁵⁾	1035	$\text{TiOBr}_2 \cdot 2 \text{POBr}_3$	1074
		$\text{TiO}(\text{acac})$ ^{*)16)}	1087

*) $\text{acac} = \text{Acetylaceton}$.

Es soll hervorgehoben werden, daß um 1070/cm gelegentlich auch eine Absorptionsbande auftreten kann, ohne daß das Acceptormolekül (Titanhalogenid) ursprünglich eine Metall-Sauerstoffbindung enthält. Man kann jedoch zeigen, daß es sich hier

¹²⁾ F. A. MILLER und W. K. BAER, Spectrochim. Acta [London] 17, 112 [1961].

¹³⁾ K. DEHNICKE, W. ELSER und J. WEIDLEIN, unveröffentlicht.

¹⁴⁾ H. J. EICHHOFF und F. WEIGEL, Z. anorg. allg. Chem. 275, 267 [1954].

¹⁵⁾ K. DEHNICKE und M. AFIFY, unveröffentlicht.

¹⁶⁾ C. G. BARRACLOUGH, J. LEWIS und R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. [London] 1959, 3552.

um einen hydrolytischen Effekt handelt. Einerseits hat sich nämlich bei Versuchen zur Bildung einer Additionsverbindung von P₂O₃Cl₄ mit TiCl₄ herausgestellt, daß diese Stoffe unter Aufspaltung der P—O—P-Brücke reagieren und als Reaktionsprodukt ausschließlich TiOCl₂·2 POCl₃ entsteht¹⁷⁾ (7):



Das Zustandekommen dieser Additionsverbindung ist auf andere Weise hinreichend gesichert⁴⁾. Da andererseits POCl₃, welches bei der Präparierung von Additionsverbindungen meist im Überschuß benutzt wird, mit Wasser nach (8) unter Bildung von Dichlorophosphorsäure reagiert¹⁸⁾, diese sich aber wiederum nach (9) mit POCl₃ zu P₂O₃Cl₄ umsetzt¹⁹⁾, so können bereits geringe Mengen Feuchtigkeit über den Umweg der P₂O₃Cl₄-Bildung zur Oxidhalogenidbildung im Sinne der Gleichung (7) Anlaß geben. In diesen Fällen tritt die besonders intensive Me=O-Valenzschwingung im Bereich von 1070/cm je nach Hydrolysegrad als schwache Schulter oder auch als mittelstarke bis starke Absorption in Erscheinung.

Weiterhin treten in den IR-Spektren der beiden Additionsverbindungen TiOBr₂·2 POX₃ je zwei gegenüber POX₃ stark erniedrigte P=O-Valenzschwingungen auf. Dies ist einerseits Ausdruck der Koordinationsfähigkeit des Sauerstoffs im POX₃, ein Befund, der auch von anderen Autoren in diesem Sinne gedeutet wird^{4, 7, 20)}. Es deckt sich auch mit dem Ausbleiben von Halogenaustausch, wenn man TiOBr₂ mit POCl₃ kombiniert. Andererseits ist das Auftreten je zweier P=O-Valenzschwingungen Ausdruck zweier verschiedenartig gebundener POX₃-Molekeln. In Tab. 3 sind die interessierenden Frequenzwerte zusammengestellt.

Tab. 3. P=O-Valenzschwingungen in cm⁻¹

POCl ₃ ²¹⁾	1295	TiOCl ₂ ·2 POCl ₃	1239, 1202
		TiOBr ₂ ·2 POCl ₃	1235, 1195
POBr ₃ ²¹⁾	1267	TiOBr ₂ ·2 POBr ₃	1217, 1153

In Übereinstimmung damit werden die asymmetrischen PX₃-Valenzschwingungen gegenüber den nicht solvatisierten POX₃-Molekeln erhöht, bei X = Cl von 581 auf 606/cm und bei X = Br von 485 auf 500 bzw. 532/cm (vgl. Abbild. 4 und 5). Welche Struktureinheiten möglicherweise in solchen Addukten vorliegen, wurde kürzlich an der Verbindung ZrOCl₂·2 POCl₃ diskutiert²²⁾.

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT bin ich für die Bereitstellung von Gerät dankbar.

¹⁷⁾ K. DEHNICKE, J. STRÄHLE, B. BLAICH und P. REUTER, unveröffentlicht.

¹⁸⁾ J. GOUBEAU und P. SCHULZ, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 224 [1958]; Z. physik. Chem. **14**, 49 [1958].

¹⁹⁾ E. FLUCK, Angew. Chem. **72**, 752 [1960].

²⁰⁾ E. W. WARTENBERG und J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. **329**, 269 [1964].

²¹⁾ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951.

²²⁾ K. DEHNICKE und K. U. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 121 [1964].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21. Die Proben wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in Nujol verrieben.

1) *TiOBr₂ aus TiBr₄ und Cl₂O*: Bei 40° leitet man in vorher sauber destilliertes *TiBr₄* einen mit Sauerstoff verdünnten *Cl₂O*-Strom ein. Das *Cl₂O* hat man zuvor durch fraktionierte Destillation möglichst von *Cl₂* befreit. Um *Cl*-freie Produkte zu erhalten, beendet man die Umsetzung nach Erreichen einer Ausb. von etwa 10%, bez. auf *TiBr₄*. Den entstandenen Niederschlag filtriert man unter völligem Feuchtigkeitsausschluß, wäscht mehrfach mit reinstem *CCl₄* und trocknet i. Vak.

2) *TiOBr₂ aus TiBr₄ und Ozon*: Man leitet, wie unter 1) beschrieben, das aus einem Ozonisor austretende *O₂/O₃*-Gasgemisch nach Trocknung über *P₂O₅* bei 40° in reines *TiBr₄*. Nach Aufarbeitung wie vorstehend Ausb. bis zu 70%, bez. auf *TiBr₄*. Pyknometrisch bestimmte Dichte: 3.42 g/cm³. Debye-Scherrer-Diagramm (Cu-K_α-Strahlung: Θ = 12.7° (sst), 15.5° (m, diffus), 22.5° (s), 24.2° (st), 28.2° (m), 35.6° (s), 37.7° (s).

Analysen: Titan gravimetrisch als *TiO₂*, Bromid argentometrisch in schwefelsaurer Lösung mit Absorptionsindikator²³⁾.

TiOBr₂ (223.7) Ber. Ti 21.41 Br 71.44 Gef. Ti 22.0 Br 70.6

3) *SnOBr₂ aus SnBr₄ und Cl₂O*: Aus den Elementen dargestelltes *SnBr₄* wird 2mal i. Vak. destilliert. Anschließend leitet man bei 30–40° wie unter 1) *Cl₂O* in die Schmelze ein und arbeitet wie dort auf.

Analysen: Zinn gravimetrisch als *SnO₂*, Bromid potentiometrisch.

SnOBr₂ (294.5) Ber. Sn 40.30 Br 54.27 Gef. Sn 39.0 Br 54.8

4) *SnOBr₂ aus SnBr₄ und Ozon*: Ozon wird wie unter 2) in geschmolzenes *SnBr₄* eingeleitet. Man setzt das Einleiten fort, bis ein dicker Kristallbrei entstanden ist, der weiteres Einleiten verhindert. Aufarbeitung wie unter 1). Ausb. 60%, bez. auf *SnBr₄*. Pyknometrisch bestimmte Dichte: 3.86 g/cm³.

Gef. Sn 40.1 Br 54.6

5) *TiOBr₂·2 POBr₃*: In einem trockenen Kölbchen wird auf *TiOBr₂* ein 3–4 m Überschuß von *POBr₃* aufdestilliert. Die Mischung wird bis zur völligen Lösung des *TiOBr₂* auf 50–60° gehalten und anschließend aus der tiefdunkelroten Lösung mit *CCl₄* die Additionsverbindung ausgefällt. Man filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß, wäscht mit *CCl₄* und trocknet i. Vak. Ausb. 90%.

Analysen: Titan bromatometrisch als Oxinat, Phosphat im Filtrat der Ti-Oxinatfällung nach Zerstören des Oxins mit *H₂O₂* gravimetrisch als *NH₄MgPO₄·6 H₂O*, Bromid wie oben.

TiOBr₂·2 POBr₃ (797.2) Ber. Ti 6.01 Br 80.20 P 7.77 Gef. Ti 6.0 Br 79.8 P 7.6

6) *TiOBr₂·2 POCl₃* wird wie unter 5) dargestellt. Das aufkondensierte *POCl₃* wird vorher durch Destillation gereinigt. Da die Reaktion stark exotherm verläuft, kühlt man anfangs. Ausb. 85%.

TiOBr₂·2 POCl₃ (530.4) Ber. Ti 9.03 P 11.68 Gef. Ti 9.3 P 12.0

7) *TiOBr₂·2 1/2 Pyridin*: Auf etwa 1 g *TiOBr₂* in einem trockenen, dickwandigen, mit einigen Glaskugeln beschickten Schliffgefäß werden etwa 5 ccm über *BaO* destilliertes *Pyridin* gegeben. Anschließend wird 30 Min. auf der Maschine geschüttelt, mit einigen ccm *CCl₄*

²³⁾ H. SCHÄFER, Z. analyt. Chem. 129, 222 [1949].

ausgeflockt, unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und nach Waschen mit CCl₄ i. Vak. getrocknet. Ausb. 90%. Debye-Scherrer-Diagramm (Cu-K_α-Strahlung): $\Theta = 10.9^\circ$ (sst), 13.0° (sst), 14.7° (st), 18.4° (sst), 20.1° (m), 22.7° (m), 24.7° (m), 25.8° (ss), 31.1° (ss), 36.6° (ss).

Analysen: Pyridin acidimetrisch nach Destillation über wäßr. Natronlauge (Indikator Dimethylgelb/Methylenblau). Ti und Br wie beschrieben.

TiOBr₂ · 2 $\frac{1}{2}$ Pyridin (421.5) Ber. Ti 11.37 Br 37.92 Pyr 46.92

Gef. Ti 12.0 Br 37.1 Pyr 46.0

8) SnOBr₂ · 1 $\frac{1}{2}$ Pyridin wird wie unter 7) gewonnen, Ausb. 95%.

SnOBr₂ · 1 $\frac{1}{2}$ Pyridin (413.2) Ber. Sn 28.73 Br 38.68 Pyr 28.72

Gef. Sn 29.4 Br 38.3 Pyr 27.3

9) VOBr₂ wird nach H. E. Roscoe²⁴⁾ dargestellt, indem man V₂O₃ bei 600° im Bromstrom erhitzt. Ein Stickstoffstrom passiert eine mit Br₂ gefüllte Gaswaschflasche; anschließend wird das Gasgemisch über P₂O₅ getrocknet und über das in einem Quarzrohr befindliche, auf Asbestpapier gebettete V₂O₃ geleitet. Hinter der Reaktionszone kühlt man mit fließendem Wasser, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß das gut kristallisierende VOBr₂, wäscht mit CCl₄ und trocknet i. Vak. Ausb. 30%, bez. auf V₂O₃.

Analysen: Vanadium cerimetrisch, Bromid gravimetrisch als AgBr.

VOBr₂ (226.8) Ber. V 21.96 Br 70.48 Gef. V 21.6 Br 71.7

²⁴⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 8, 99 [1872].