

Darstellung und Eigenschaften von $\text{TiCl}_{4-n}(\text{OTeF}_5)_n$ ($n = 1 - 4$), $\text{Cs}_2[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6]$ und $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$

Klaus Schröder und Fritz Sladky*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck,
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck

Eingegangen am 13. Juli 1979

TiCl_4 reagiert mit HOTeF_5 unter Bildung von $\text{TiCl}_3\text{OTeF}_5$, das über $\text{TiCl}_2(\text{OTeF}_5)_2$ und $\text{TiCl}(\text{OTeF}_5)_3$ zu $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ dismutiert. CsOTeF_5 bildet mit dieser Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6]$, jedoch nicht $\text{Cs}[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_5]$. Die Adduktbildung von $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ mit POCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, CH_3CN , $\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2]_2\text{OCH}_3$ und CH_3NO_2 wurde untersucht und eine Korrelation zwischen ^{19}F -NMR-Daten der F_5TeO -Gruppe mit den Donorzahlen der Basen versucht.

Preparation and Properties of $\text{TiCl}_{4-n}(\text{OTeF}_5)_n$ ($n = 1 - 4$), $\text{Cs}_2[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6]$, and $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$

TiCl_4 reacts with HOTeF_5 to afford $\text{TiCl}_3\text{OTeF}_5$. This compound dismutates via $\text{TiCl}_2(\text{OTeF}_5)_2$ and $\text{TiCl}(\text{OTeF}_5)_3$ to $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$. With CsOTeF_5 the latter forms $\text{Cs}_2[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6]$ but not $\text{Cs}[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_5]$. $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ shows strong Lewis acid behavior. Interaction with POCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, CH_3CN , $\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2]_2\text{OCH}_3$, and CH_3NO_2 was studied and a correlation of ^{19}F NMR data of the F_5TeO group with the donor numbers of the mentioned bases was undertaken.

Pentafluororthotellurate von C, Si, Ge und Sn sind bereits bekannt¹⁾. Es war daher naheliegend, Versuche zur Darstellung von F_5TeO -Verbindungen des Titans durchzuführen, da speziell dieses Nebengruppenelement größere Ähnlichkeit zum chemischen Verhalten etwa des Zinns erwarten läßt. Die schwere Zugänglichkeit von Tetramethyltitan und Trimethyltitanchlorid ließ die für Zinn-pentafluororthotellurate angewendeten Darstellungsmethoden^{1a)} $(\text{CH}_3)_4\text{Sn} + \text{HOTeF}_5 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SnOTeF}_5 + \text{CH}_4$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} + \text{HOTeF}_5 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SnOTeF}_5 + \text{HCl}$ nicht zu. Es wurde daher die Umsetzung zwischen TiCl_4 und Pentafluororthotellursäure untersucht.

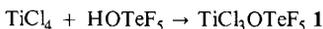


In der Literatur²⁾ sind einige Berichte über Reaktionen zwischen TiCl_4 und starken monobasischen Oxosäuren (HOSO_2F , HOSO_2CF_3 , HOCOCF_3 , HOPOF_2) zu finden, die analog zu obiger Reaktion verlaufen. Bemerkenswert ist, daß in allen diesen Reaktionen nur maximal Trisubstitution erreicht werden kann.

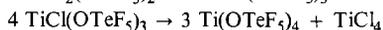
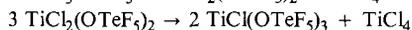
$\text{TiCl}_3\text{OTeF}_5$ und $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$, Titan(IV)-trichlorid-pentafluororthotellurat bzw. -tetrakis(pentafluororthotellurat)

Reaktion von TiCl_4 und HOTeF_5 im Molverhältnis 1 : 1 führt bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Reaktionssystem nur zu einem Umsatz von ca. 30%, wie durch Messung von gebildetem HCl und der Gewichtszunahme festgestellt werden kann. Eine

Verschiebung des Gleichgewichtes und ein praktisch vollständiger Umsatz zu **1** wird jedoch erreicht durch vielfaches Aufkondensieren von überschüssigem HOTeF_5 und jeweiligem Entfernen von gebildetem HCl .



Wird versucht, $\text{TiCl}_3\text{OTeF}_5$ durch Abdestillieren von nicht umgesetztem TiCl_4 analysenrein zu erhalten, stellen sich Dismutationsgleichgewichte ein, die letztlich zu $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ (**2**) führen:

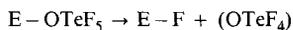


2 ist eine kristalline, hygroskopische Festsubstanz, die durch Vakuumsublimation leicht analysenrein erhalten werden kann.

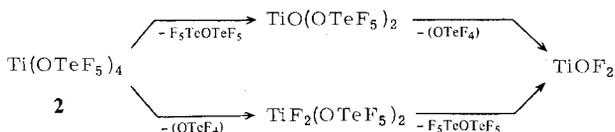
Der strukturbildende Faktor bei $\text{TiCl}_n(\text{OR})_{4-n}$ -Verbindungen ist das Bestreben des Titans, seine Koordinationszahl auf 6 zu erhöhen. Alle derartigen, bisher untersuchten Titanverbindungen sind verbrückt, wobei die Säurereste als bi- und tridentate Liganden fungieren²⁾. Analoges gilt für die sauerstoffverbrückten Alkoxytitanate. Die leichte Sublimierbarkeit und die gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln weisen darauf hin, daß im Gegensatz dazu $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ monomer vorliegt. Dies wird besonders deutlich durch einen Vergleich der Schmelzpunkte von $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ von 84°C bei einer Molmasse von 1002 und etwa des sauerstoffverbrückten, tetrameren $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ mit einem Schmelzpunkt von 209°C ³⁾ bei einer Molmasse von 172.

Thermisches Verhalten von $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ (**2**)

Das thermische Verhalten von Pentafluororthotelluraten ist durch unterschiedliche Arten von Zersetzungsreaktionen bestimmt⁴⁾:



2 ist bis etwa 170°C thermisch stabil. Bei 250°C im Monel-Autoklaven ist die thermische Zersetzung nach einigen Stunden vollständig. Analyse des nichtflüchtigen Rückstandes ergibt die ausschließliche Bildung von TiOF_2 . Die flüchtigen Zersetzungsprodukte sind $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ und die Folgeprodukte des instabilen Tellur-oxid-tetrafluorids, hauptsächlich $\text{F}_5\text{Te}(\text{OTeF}_5)_n\text{OTeF}_5$. Damit ergibt sich das gleichzeitige Auftreten zweier unterschiedlicher Zersetzungsmechanismen. Dies läßt auf die intermediäre Bildung von $\text{TiF}_2(\text{OTeF}_5)_2$ oder $\text{TiO}(\text{OTeF}_5)_2$ schließen:



$\text{Cs}_2[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6]$, Dicsium-[hexakis(pentafluoroorthotellurato)titanat(IV)]

Alle Titanettrahalogenide mit Ausnahme des Iodids bilden mit Überschuß an Halogenid oktaedrisch koordinierte Hexahalogenuid-Komplexe³⁾. Der Pseudohalogenid-Charakter der F_5TeO -Gruppe ließ ein ähnliches Verhalten für $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ (**2**) erwarten. Umsetzung von **2** mit CsOTeF_5 in HOTeF_5 als Lösungsmittel im Molverhältnis 1 : 2 ergibt quantitative Bildung von **3**, kristalline Festsubstanz vom Schmp. 242 °C (unter Zersetzung).



Obwohl keine Pentahalotitanate(IV) bekannt sind, wurde versucht, $\text{Cs}[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_5]$ darzustellen. Stöchiometrische Umsetzung von CsOTeF_5 mit **2** im Verhältnis 1 : 1 ergibt jedoch, wie das Pulverdiagramm zeigt, nur die Bildung von **3** neben nicht umgesetztem **2**. Offensichtlich wird trotz der voluminösen F_5TeO -Gruppen auch in diesem Fall die bei Ti^{IV} extrem selten auftretende Fünffachkoordination nicht stabilisiert.

Rückverteilungsgleichgewichte zwischen $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ und TiCl_4 : $\text{TiCl}_3\text{OTeF}_5$, $\text{TiCl}_2(\text{OTeF}_5)_2$, $\text{TiCl}(\text{OTeF}_5)_3$

Die Darstellungsmethode für $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ (**2**) zeigt das Vorliegen verschiebbarer Gleichgewichte im System $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4/\text{TiCl}_4$. Durch Umsetzung dieser Verbindungen in den entsprechenden Molverhältnissen in Frigen 113 wurde versucht, die gemischt substituierten Verbindungen zu erhalten. Der Reaktionsverlauf wurde ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt (Tab. 1). Dabei zeigte sich, daß relativ unabhängig vom Mischungsverhältnis und wie aus rein statistischen Gründen zu erwarten, vorwiegend $\text{TiCl}_2(\text{OTeF}_5)_2$, neben $\text{TiCl}(\text{OTeF}_5)_3$ und $\text{TiCl}_3\text{OTeF}_5$ gebildet wird. Auf Versuche zur Reindarstellung dieser Verbindungen wurde daher verzichtet.

Tab. 1. ¹⁹F-NMR-Daten von **2** und **4** – **6** (Lösungsmittel: Frigen 11 (**2**), Frigen 113 (**4** – **6**))

	$\delta_{\text{A}}^{\text{a)}$	$\delta_{\text{B}}^{\text{a)}$	J_{AB} (Hz)	R	$J(^{125}\text{Te}-\text{F}_{\text{B}})$ (Hz)
$\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ 2	47.8	45.1	188	1.23	3595
$\text{TiCl}(\text{OTeF}_5)_3$ 4	45.5	45.0	} $\approx 1000^{\text{b)}$ }	} $\approx 30^{\text{b)}$	–
$\text{TiCl}_2(\text{OTeF}_5)_2$ 5	44.6	44.1			3600
$\text{TiCl}_3\text{OTeF}_5$ 6	43.7	43.2			–

a) Rel. CFCl_3 .

b) Annäherung des AB_4 -Systems an ein A_5 -Spinsystem.

Akzeptorverhalten von $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ (**2**)

Die Stabilität von $[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6]^{2-}$ und die Nichtexistenz von $[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_5]^-$ zeigt bereits, daß trotz der sterischen Aktivität der F_5TeO -Gruppen **2** durchaus nicht koordinativ abgesättigt ist. Daß diese Verbindung monomer vorliegt und nicht über Sauerstoffbrücken assoziiert ist, dürfte daher nicht an der sterischen Hinderung durch die F_5TeO -Gruppen liegen, sondern an der Verminderung der Elektronendichte am Sauerstoff durch $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkung mit dem Tellur³⁾. Dadurch wird die Fähigkeit des Sauerstoffs zu weiterer Brückenbildung, wie etwa in den Alkoxytitanaten, entscheidend re-

duziert. Andererseits war speziell durch diesen Effekt zu erwarten, daß **2** noch ausgeprägtes Akzeptorverhalten zeigen sollte.

Alle Titanhalogenide bilden Addukte der Formel $TiX_4 \cdot L$ bzw. $TiX_4 \cdot 2L$. Fast alle diese Verbindungen besitzen sechsfach koordiniertes Titan, auch die formal nur fünffach koordinierten, die dimer und halogenverbrückt sind³⁾.

$TiCl_4$ bildet mit $POCl_3$ die Addukte $TiCl_4 \cdot POCl_3$ und $TiCl_4 \cdot 2 POCl_3$. Aus Röntgenstrukturanalysen geht hervor, daß $TiCl_4 \cdot POCl_3$ ein über zwei Chloratome verbrücktes Dimeres ist und $TiCl_4 \cdot 2 POCl_3$ *cis*-oktaedrische Struktur besitzt⁶⁾. Unabhängig vom Umsetzungsverhältnis reagiert $Ti(OTeF_5)_4$ (**2**) mit $POCl_3$ nur zum 1:2-Addukt, wiederum ein Hinweis dafür, daß die F_5TeO -Gruppe ungeeignet zur Bildung verbrückter Strukturen ist. Das erhaltene $Ti(OTeF_5)_4 \cdot 2 POCl_3$ ist eine kristalline Festsubstanz. $POCl_3$ dürfte in dieser Verbindung ebenfalls in *cis*-Stellung koordiniert sein. Die dabei zu erwartende Aufspaltung des AB_4 -Systems der F_5TeO -Gruppe im ^{19}F -NMR-Spektrum ist jedoch so geringfügig, daß keine eindeutige Aussage gemacht werden kann.

Bei Untersuchungen über die Lewis-Acidität von $B(OTeF_5)_3$ ⁷⁾ konnte eine Korrelation zwischen der Enthalpie der Adduktbildung und dem *R*-Wert des AB_4 -Spektrums der F_5TeO -Gruppe im Addukt beobachtet werden. Ähnliches wurde für **2** versucht. Dazu wurde die Substanz in Dimethylsulfoxid, Acetonitril, 1,2-Dimethoxyethan, $POCl_3$ und Nitromethan gelöst. Da keine Enthalpiedaten der Adduktbildung bekannt sind, wurde eine Korrelation der Donorzahlen (DN) obiger Verbindungen mit ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten versucht (Tab. 2).

Tab. 2. Donorzahl (DN) und ^{19}F -NMR-Daten von **2**

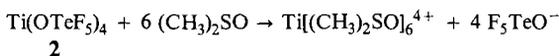
$Ti(OTeF_5)_4$ (2) gelöst in	DN ⁸⁾	<i>R</i>	δ_A^*	δ_B^*	J_{AB} (Hz)
$(CH_3)_2SO$	29.8	0.16	15.0	33.0	171
$CH_3O[CH_2]_2OCH_3$	20.0	0.65	42.5	47.3	174
CH_3CN	14.1	0.54	42.3	48.8	194
$POCl_3$	11.7	0.42	39.2	46.7	176
CH_3NO_2	2.7	0.38	40.3	48.9	187
Frigen 113	—	1.58	47.3	45.2	187
Frigen 11	—	1.23	47.8	45.1	188
CCl_4	—	0.52	49.5	43.3	183

*) Rel. $CFCl_3$.

Es ergibt sich eine in etwa lineare Erhöhung des *R*-Wertes mit Zunahme von DN, also eine zunehmende Äquivalenz der Fluoratome mit zunehmender Donorzahl des Liganden. Dabei wird, wie schon mehrfach beobachtet, speziell das in der $Ti-O-Te$ -Richtung liegende axiale Fluoratom, F_A beeinflusst, wodurch sich eine Spiegelung des gesamten AB_4 -Spektrums von $Ti(OTeF_5)_4$, gelöst in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln, etwa um δ_B als Schwerpunkt ergibt.

Vollkommen aus dieser Reihe fällt jedoch Dimethylsulfoxid, das die höchste Donorzahl aller untersuchten Basen besitzt. Ein Vergleich mit ^{19}F -NMR-Spektren anderer

Pentafluororthotellurate zeigt allerdings eine weitgehende Übereinstimmung mit Alkalipentafluororthotelluraten, die ionisch aufgebaut sind⁹⁾. Demgemäß kann angenommen werden, daß aufgrund der hohen Donorzahl von Dimethylsulfoxid Solvolyse von **2** eintritt:



Experimenteller Teil

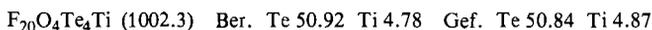
¹⁹F-NMR-Spektren: Gerät C-60 HL der Fa. Japan Electron Optics. – Massenspektren: Gerät CH 7 der Fa. Varian. – Infrarot: Perkin-Elmer 337 und 457.

Pentafluororthotellursäure wurde aus Bariumtellurat und Fluorsulfonsäure dargestellt¹⁰⁾. TiCl₄ wurde über Cu-Pulver unter Rückfluß gekocht und anschließend destilliert. CsOTeF₅ wurde aus CsCl und HOTeF₅ dargestellt⁹⁾. POCl₃, (CH₃)₂SO, CH₃CN, CH₃O[CH₂]₂OCH₃ und CH₃NO₂ wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet.

Titan(IV)-trichlorid-pentafluororthotellurat (1): Auf 26.2 g (0.138 mol) TiCl₄ werden 33.5 g (0.139 mol) HOTeF₅ kondensiert. Das Reaktionsgefäß ist abgewogen und Teil einer Glas-Vakuumanlage. Nach Anwärmen auf Raumtemp. setzt aus dem flüchtigen Reaktionsgemisch lebhaft HCl-Entwicklung ein. HCl wird bei –95 °C von nicht umgesetztem HOTeF₅ abgetrennt und mittels Gasdichte quantitativ bestimmt. Nicht umgesetztes HOTeF₅ wird in das Reaktionsgefäß zurückkondensiert und obiger Vorgang wiederholt. Nach 27 derartigen Reaktionsschritten ergibt sich aus der Gewichtszunahme des Reaktionsgefäßes und der gebildeten Menge HCl ein Umsatz von 96%, bezogen auf TiCl₄. Das mit TiCl₄ noch geringfügig verunreinigte **1** ist eine farblose schwerbewegliche Flüssigkeit, die durch Destillation nicht weiter gereinigt werden kann.

IR (AgCl, Flüssigkeitsfilm): 515 ss (νTiCl), 655 schw, 720 ss, 730 m, 770 m (νTeF, νTeO), 825 cm⁻¹ ss (νTiO). – MS: TiClOTeF₅⁺ *m/e* = 324 und zahlreiche Te–O–F-Bruchstücke. – ¹⁹F-NMR: siehe Tab. 1.

Titan(IV)-tetrakis(pentafluororthotellurat) (2): Wird **1** im siedenden Wasserbad und dynamischen Ölpumpenvakuum erhitzt, um das durch Dismutation entstehende TiCl₄ abzuziehen, verbleibt **2** als farblose kristalline Festsubstanz. Nach Sublimation bei 10⁻² Torr/50 °C Schmp. 84 °C. Dichte (pyknometrisch in Halocarbonöl): 3.212 g/cm³ (20 °C). Debye-Scherrer (Cu-K_α): 4.38 ss, 3.12 m, 2.55 s, 2.21 s, 1.98 m, 1.80 s, 1.67 ss, 1.57 s, 1.48 s, 1.40 m Å. – IR (fest, AgCl): 460 schw, 640 m, 725 ss, 735 m, 840 cm⁻¹ s. – ¹⁹F-NMR: siehe Tab. 1 und 2.



Thermolyse von 2: 5.2 g **2** wurden in einem Monel-Autoklaven 15 h auf 250 °C erhitzt. Bezogen auf **2** wurden isoliert: 0.20 g (3.9%) TeF₆, 1.34 g (26%) F₅TeOTeF₅, 2.66 g (51%) F₅Te(OTeF₄)OTeF₅, 1.0 g (19%) TiOF₂. Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahmen der Festsubstanz mit Daten aus der ASTM-Kartei 31/8-60 zeigt ausschließlich TiOF₂.

Titan(IV)-dichlorid-bis(pentafluororthotellurat) (5) und Titan(IV)-chlorid-tris(pentafluororthotellurat) (4): TiCl₄ und **2** wurden im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 3, 1 : 1 und 3 : 1 in Frigen 113 gelöst. ¹⁹F-NMR: siehe Tab. 1.

Dicäsium-[hexakis(pentafluororthotellurato)titanat(IV)] (3): 3.7588 g (10.0 mmol) CsOTeF₅ und 5.0115 g (5.0 mmol) **2** wurden in ein Glas-Reaktionsgefäß eingewogen und HOTeF₅ im Überschuß als Lösungsmittel aufkondensiert. Nach 30 min bei 70 °C wurde HOTeF₅ abkondensiert. Es verblieb eine farblose kristalline Festsubstanz (9.0000 g), Ausb. 100%, Schmp. 242 °C (Zers.). Debye-Scherrer (Cu-K_α): 4.14, 3.60, 2.56, 2.41, 2.18, 2.08, 1.82, 1.66, 1.62, 1.48, 1.40 Å. Ver-

gleich mit den Pulverdiagrammen von CsOTeF_5 und **2** zeigt, daß die Ausgangskomponenten vollständig reagiert haben. – IR (fest, AgCl): 455 m, 625 schw, 690 ss, 720 m, 850 cm^{-1} ss. – ^{19}F -NMR (CFCl_3): AB_4 , $\delta_A = 34.5$, $\delta_B = 46.3$ rel. CFCl_3 , $J_{\text{AB}} = 181$ Hz, $R = 0.27$.

$\text{Cs}_2\text{F}_{30}\text{O}_6\text{Te}_6\text{Ti}$ (1745.3) Ber. Cs 15.23 Te 43.87 Ti 2.74 Gef. Cs 15.02 Te 43.73 Ti 2.65

Versuch zur Darstellung von $\text{Cs}[\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_3]$: 1.9000 g (5.11 mmol) CsOTeF_5 und 5.6794 g (5.67 mmol) **2** wurden wie vorstehend umgesetzt. Das Pulverdiagramm des Reaktionsproduktes zeigte ein Gemisch von **2** und **3**.

$\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ ($2 \cdot 2\text{POCl}_3$): Auf 1.7964 g (1.792 mmol) **2** wurden 1.2524 g (8.167 mmol) POCl_3 kondensiert. Man ließ auf Raumtemp. anwärmen, wobei sich eine homogene, flüssige Phase bildete. Nach Abpumpen von überschüssigem POCl_3 blieb eine farblose kristalline Festsubstanz zurück (2.3698 g, Ber. 2.3454 g), Schmp. 182°C . Debye-Scherrer (Cu-K_α): 8.12, 4.67, 4.53, 4.33, 4.18, 3.74 Å. – IR (fest, AgCl): 490 schw ($\nu_1\text{POCl}_3$), 605 ss ($\nu_4\text{POCl}_3$), 715 ss, 750 m, 840 s, 1275 cm^{-1} s ($\nu_2\text{POCl}_3$). – ^{19}F -NMR: siehe Tab. 2.

$\text{Cl}_6\text{F}_{20}\text{O}_6\text{P}_2\text{Te}_4\text{Ti}$ (1308.96) Ber. Cl 16.25 Te 38.99 Ti 3.66 Gef. Cl 16.18 Te 38.87 Ti 3.72

Versuch zur Darstellung von $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4 \cdot \text{POCl}_3$: Wie vorstehend wurden 1.600 g (1.59 mmol) **2** und 0.350 g (2.28 mmol) POCl_3 zur Reaktion gebracht. Das Pulverdiagramm des Reaktionsproduktes zeigte ein Gemisch von **2** und $2 \cdot 2\text{POCl}_3$.

Literatur:

- 1) F. Sladky und H. Kropshofer, ^{1a)} Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 195 (1972). – ^{1b)} J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 600.
- 2) ^{2a)} E. Hayek, J. Puschmann und S. Czaloun, Monatsh. Chem. **85**, 359 (1954). – ^{2b)} R. Feld, J. Chem. Soc. A **1964**, 3963. – ^{2c)} M. J. Frazer, W. Herrard und F. W. Parret, ebenda **1965**, 342. – ^{2d)} R. E. Nofile und G. M. Cady, Inorg. Chem. **5**, 2182 (1966). – ^{2e)} M. Schmeisser, P. Sartori und B. Lippsmeier, Chem. Ber. **103**, 868 (1970). – ^{2f)} J. R. Dalziel, R. D. Klett, P. A. Yeats und F. Aubke, Can. J. Chem. **52**, 231 (1974).
- 3) R. J. H. Clark, The Chemistry of Titanium and Vanadium, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1968.
- 4) A. Engelbrecht und F. Sladky, Inorganic Chemistry of Tellurium, MTP Int. Rev. Sci.: Inorg. Chem. Ser. Two, Vol. 3, S. 137–76, Ed. by V. Gutmann, Butterworth, London 1975.
- 5) E. Mayer und F. Sladky, Inorg. Chem. **14**, 589 (1975).
- 6) ^{6a)} C. I. Bränden, Acta Chem. Scand. **16**, 1806 (1962). – ^{6b)} C. I. Bränden und I. Lindqvist, ebenda **14**, 726 (1960).
- 7) F. Sladky, H. Kropshofer und O. Leitzke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 134.
- 8) V. Gutmann, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions, Springer Verlag, Wien 1968.
- 9) F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke und P. Peringer, J. Inorg. Nucl. Chem., H. H. Hyman Memorial Volume, Supplement **1976**, 69.
- 10) ^{10a)} A. Engelbrecht und F. Sladky, Monatsh. Chem. **96**, 159 (1965). – ^{10b)} A. Engelbrecht, W. Loreck und W. Nehoda, Z. Anorg. Allg. Chem. **360**, 88 (1968).

[247/79]