

# Umsetzungen in wasserfreiem Benzoylbromid

Von

V. Gutmann und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen  
Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 13. August 1959)

Benzoylbromid löst verschiedene Metallbromide unter elektrolytischer Dissoziation. Entwässerungen von Metallbromidhydraten sind mit Benzoylbromid möglich. Aus den Lösungen einiger Metallbromide werden Solvate erhalten. Ionenreaktionen von gelösten Metallbromiden mit Tetraalkylammoniumbromiden führen zu Bromokomplexen (Bromidionenkoordination); aber auch dem Carbonylsauerstoff der Solvensmolekel dürfte bei der Komplexbildung eine maßgebliche Rolle zukommen.

## 1. Löslichkeiten einiger Metallbromide und Leitfähigkeiten ihrer Lösungen

Durch Leitfähigkeitsmessungen<sup>1, 2</sup> wurde gezeigt, daß wasserfreies Benzoylbromid als ionisierendes Lösungsmittel für Tetraalkylammoniumbromide fungiert. Aber auch verschiedene Metallbromide geben Lösungen, die besser leiten als das reine Solvens (Tab. 1 und Tab. 2).

Da Umsetzungen in wasserfreien Oxybromiden bisher kaum studiert wurden<sup>3</sup>, wird im folgenden über die Verhältnisse in Benzoylbromid berichtet.

## 2. Entwässerungen mit Benzoylbromid

Da Benzoylbromid mit Wasser zu flüchtigem Bromwasserstoff und bei 100° sublimierender Benzoesäure reagiert, kann zur Herstellung der

<sup>1</sup> V. Gutmann und K. Utvary, Mh. Chem. **89**, 731 (1958).

<sup>2</sup> K. Utvary und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 710 (1959).

<sup>3</sup> Über Verbindungen des POBr<sub>3</sub>: N. N. Greenwood und I. J. Worral, J. Inorg. Nucl. Chem. **6**, 34 (1958); J. C. Sheldon und S. Y. Tyree, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4775 (1958).

Tabelle 1  
 Löslichkeiten einiger Metallbromide in Benzoylbromid bei 20°

Bromid	Löslichkeit	Farbe der Lösung	Ann.
Alkalibromide.....	praktisch unlöslich	—	
Erdalkalibromide ...	praktisch unlöslich	—	
AlBr <sub>3</sub> .....	~ 1,0 molar	farblos → gelb	a)
GaBr <sub>3</sub> .....	~ 0,5 molar	farblos → grün → bronze	a)
InBr <sub>3</sub> .....	~ 0,01 molar	farblos → olive → bronze	a)
TiBr <sub>4</sub> .....	~ 1,0 molar	rötlich	
SnBr <sub>4</sub> .....	~ 1,0 molar	farblos	
PbBr <sub>2</sub> .....	praktisch unlöslich	—	
CuBr <sub>2</sub> .....	~ 10 <sup>-5</sup> molar	grünlich	
AgBr .....	praktisch unlöslich	—	
AuBr <sub>3</sub> .....	~ 0,01 molar	rot	
ZnBr <sub>2</sub> , CdBr <sub>2</sub> .....	praktisch unlöslich	—	
HgBr <sub>2</sub> .....	~ 0,01 molar	farblos	b)
NbBr <sub>5</sub> .....	~ 0,01 molar	rot	b)
TaBr <sub>5</sub> .....	~ 0,01 molar	gelb	b)
PBr <sub>3</sub> .....	in jedem Verhältnis mischbar	farblos	b)
AsBr <sub>3</sub> .....	~ 1,0 molar	farblos	
SbBr <sub>3</sub> .....	~ 0,5 molar	farblos	
CrBr <sub>3</sub> .....	unlöslich	—	
MoBr <sub>3</sub> .....	~ 0,01 molar	rot	
WBr <sub>5</sub> .....	~ 0,01 molar	braun	
TeBr <sub>4</sub> .....	~ 0,01 molar	gelb	b)
CoBr <sub>2</sub> , NiBr <sub>2</sub> .....	unlöslich	—	

a) Die unmittelbar nach dem Lösen farblosen Lösungen ändern beim Stehen ihre Farbe in der angegebenen Weise. b) Geringe Lösungsgeschwindigkeit.

Tabelle 2. Elektrische Leitfähigkeit verschiedener wasserfreier Metallbromide in Benzoylbromid bei 20°

Bromid	$c$ (Mol/Liter)	$\kappa$ (Ohm <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> )	$\Lambda_c$ (Ohm <sup>-1</sup> · cm <sup>2</sup> · Mol <sup>-1</sup> )
Aluminium(III)-bromid ....	5,0 · 10 <sup>-3</sup>	2,40 · 10 <sup>-5</sup>	4,8
Gallium(III)-bromid .....	5,0 · 10 <sup>-3</sup>	2,51 · 10 <sup>-5</sup>	5,0
Indium(III)-bromid .....	5,0 · 10 <sup>-3</sup>	2,67 · 10 <sup>-5</sup>	5,3
Quecksilber(II)-bromid ....	1,3 · 10 <sup>-4</sup>	7,22 · 10 <sup>-7</sup>	5,5
Gold(III)-bromid .....	5,0 · 10 <sup>-3</sup>	2,78 · 10 <sup>-5</sup>	5,6
Gold(III)-bromid .....	1,3 · 10 <sup>-4</sup>	8,55 · 10 <sup>-7</sup>	6,8
Zinn(IV)-bromid .....	5,0 · 10 <sup>-3</sup>	2,31 · 10 <sup>-5</sup>	4,6
Antimon(III)-bromid .....	5,0 · 10 <sup>-3</sup>	9,05 · 10 <sup>-6</sup>	1,8
Niob(V)-bromid.....	1,2 · 10 <sup>-4</sup>	4,86 · 10 <sup>-7</sup>	4,1

Lösungen wasserfreier Bromide von kristallwasserhaltigen Bromiden ausgegangen werden. Ähnlich wie Thionylchlorid<sup>4</sup> oder Benzoylchlorid<sup>5</sup>

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

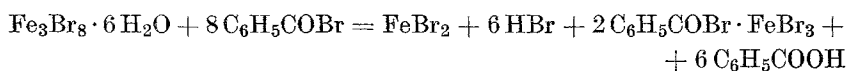
<sup>5</sup> V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. **88**, 216 (1957).

zur Herstellung wasserfreier Chloride verwendbar sind, können mit Hilfe von Benzoylbromid die darin schwer löslichen wasserfreien Bromide erhalten werden.

Tabelle 3. Entwässerung von Bromiden in Benzoylbromid

Ausgangsprodukt (jeweils ca. 1g)	Reaktionsbedingungen (in 10 ml Benzoylbromid)	Isolierbares Endprodukt
MgBr <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O .....	100°, 2 Std.	MgBr <sub>2</sub> ; hält etwas Benzoylbromid fest
CaBr <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O .....	150°, 2 Std.	CaBr <sub>2</sub>
SrBr <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O .....	150°, 2 Std.	SrBr <sub>2</sub>
BaBr <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O .....	150°, 2 Std.	BaBr <sub>2</sub>
ZnBr <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O .....	120°, 1 Stde.	ZnBr <sub>2</sub>
CdBr <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O .....	120°, 1 Stde.	CdBr <sub>2</sub>
NiBr <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O .....	100°, 10 Min.	NiBr <sub>2</sub>
CoBr <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O .....	100°, 10 Min.	CoBr <sub>2</sub>
MnBr <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O .....	100°, 10 Min.	MnBr <sub>2</sub>

Die Isolierung der in Benzoylbromid löslichen wasserfreien Bromide (Tab. 1) stößt auf Schwierigkeiten, vor allem dann, wenn sie Solvate bilden (Abschnitt 4). Da Eisen(II)-bromid schwer löslich ist, Eisen(III)-bromid hingegen eine tiefrote Lösung bildet, aus der ein Solvat erhalten werden kann, wird bei der Entwässerung von Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub> · 6 H<sub>2</sub>O nur ein Drittel des Eisens als Eisen(II)-bromid ausgefällt:



### 3. Solvate

Neben der von *Lebedew*<sup>6</sup> aufgefundenen Verbindung des Aluminiumbromids sind bisher keine Solvate des Benzoylbromids beschrieben worden. Aus der tiefroten Lösung des Eisen(III)-bromids, die z. B. beim Einbringen von FeBr<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in Benzoylbromid bei Zimmertemp. entsteht, können nach Zugabe der etwa vierfachen Menge CCl<sub>4</sub> in der Kälte rote Kristalle der Zusammensetzung FeBr<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COBr erhalten werden. Auf ähnliche Weise entstehen weiße Kristalle der Verbindung GaBr<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COBr. Es ist anzunehmen, daß auch andere Metallbromide ähnliche Verbindungen bilden. Die wasserfreien Bromide konnten aus den Solvaten nicht zurückgewonnen werden. Sie sind auch im Vak. bei 150° stabil und zersetzen sich bei höheren Temperaturen in unübersichtlicher Weise.

<sup>6</sup> N. N. *Lebedew*, J. allg. Chem. [Moskau] **21**, 1788 (1951), ref. in Chem. Abstr. **46**, 6586 (1952).

## 4. Solvosystem

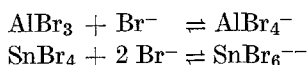
Es ist wahrscheinlich, daß die geringe Leitfähigkeit des gereinigten Benzoylbromids<sup>7</sup> mindestens teilweise auf Eigenionisation zurückzuführen ist, die ohne Berücksichtigung der Solvatation folgendermaßen wiedergegeben wird:



Die löslichen Bromide können die Bromidionen-aktivität des reinen Lösungsmittels entweder erhöhen oder erniedrigen. Im ersten Falle wird dies als basische, im zweiten Falle als saure Funktion bezeichnet<sup>8</sup>. Typisch basisch fungieren die Tetraalkylammonium-bromide:



Wie präparative und potentiometrische Untersuchungen gezeigt haben, fungieren die löslichen Metallbromide meist sauer (Abschnitt 5), z. B.



Zwischen ihnen erfolgende Umsetzungen können auf Bromidionenübergänge zurückgeführt werden. Daneben dürfte, wie dies ausführlich für Lösungen in wasserfreiem Phosphoroxychlorid gezeigt werden konnte<sup>9, 10, 11</sup>, auch die Koordinationsfähigkeit des Carbonylsauerstoffes der Solvensmolekel in den Lösungen eine Rolle spielen.

Tabelle 4. In Benzoylbromid untersuchte Bromidelektroden

Metall	Angriff durch Benzoylbromid	Löslichkeit des vermutlich entstehenden Bromids	Beobachtungen bei den Titrationen
Ca	nicht beobachtbar	sehr gering	—
Ag	sehr langsam (hellgelbe Lösung)	sehr gering	Komplexbildung im stark basischen Bereich
Au	braunrote Lösung	AuBr <sub>3</sub> , gut löslich	unreproduzierbar
Ti	langsam	TiBr <sub>4</sub> , löslich	unreproduzierbar
Mo	sehr langsam	MoBr <sub>3</sub> , wenig löslich	Komplexbildung im stark basischen Bereich
Fe	rote Lösung	FeBr <sub>3</sub> , gut löslich	unreduzierbar
Pt	nicht beobachtbar	—	unreproduzierbar

<sup>7</sup> V. Gutmann und K. Utvary, Mh. Chem. **89**, 186 (1958).

<sup>8</sup> V. Gutmann und I. Lindqvist, Z. physik. Chem. **203**, 250 (1954).

<sup>9</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Angew. Chem. **71**, 57 (1959).

<sup>10</sup> M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

<sup>11</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

## 5. Umsetzungen zwischen gelösten Bromiden

Bromidionen-übergänge können mit Hilfe einer auf die Bromidionen-aktivität ansprechenden Elektrode potentiometrisch verfolgt werden.

Als Elektrodenmaterial eignet sich von den untersuchten Metallen Silber oder Molybdän, obwohl auch diese nicht ideal reversible Bromidelektroden darstellen; vor allem im stark basischen Gebiet treten wegen Komplexbildung der Metallbromide Störungen auf.

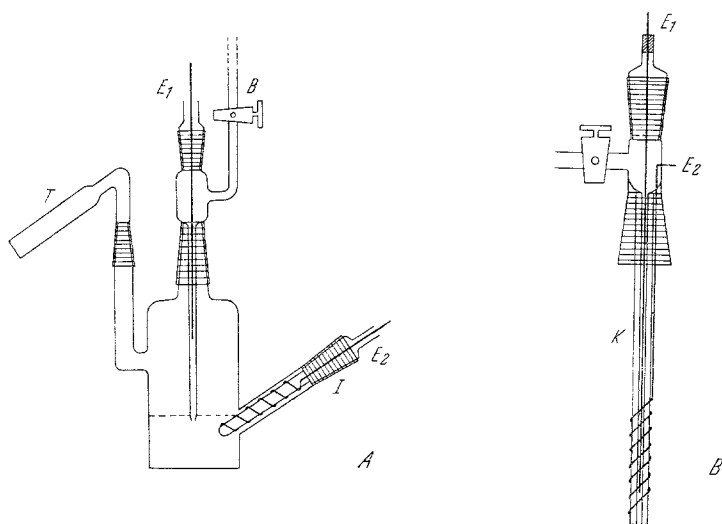


Abb. 1. Anordnungen zur Durchführung der potentiometrischen Titrations in Benzoylbromid Gesamtansicht mit Anordnung A:

$E_1$ : Hilfselektrode;  $E_2$ : Indikatorelektrode; B: Bürette; T: Trockenröhrchen

Anordnung B: Elektrodenpaar zum Einsetzen in A/I

$E_1$ : Hilfselektrode;  $E_2$ : Indikatorelektrode; K: Kapillare

Die Titrations wurden mit gebremster Hilfselektrode mit praktisch verhinderter Diffusion<sup>12</sup> ausgeführt. Die Hilfselektrode war entweder, wie schon früher beschrieben<sup>13</sup>, in die Bürettenspitze (Anordnung A) oder innerhalb der Kapillare eingebaut, um die die Indikator-elektrode gewickelt war (Anordnung B, Abb. 1).

Titriert man die frisch hergestellten farblosen Lösungen der Bromide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Tetrabutylammoniumbromid (Anordnung A), so erfolgt beim Molverhältnis 1:1 ein Potentialsprung. Aus dem Vergleich der Höhen der Potentialsprünge ergibt sich, daß die Säurestärke vom schwach sauren Aluminiumbromid über Galliumbromid zum Indiumbromid zunimmt (Abb. 2). Aus den neutralisierten Lösungen wird durch Zusatz von  $\text{CCl}_4$  beim Abkühlen nicht das Solvat,

<sup>12</sup> K. Cruse, E. P. Görtz und H. P. Möller, Z. Elektrochem. **55**, 405 (1951).

<sup>13</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

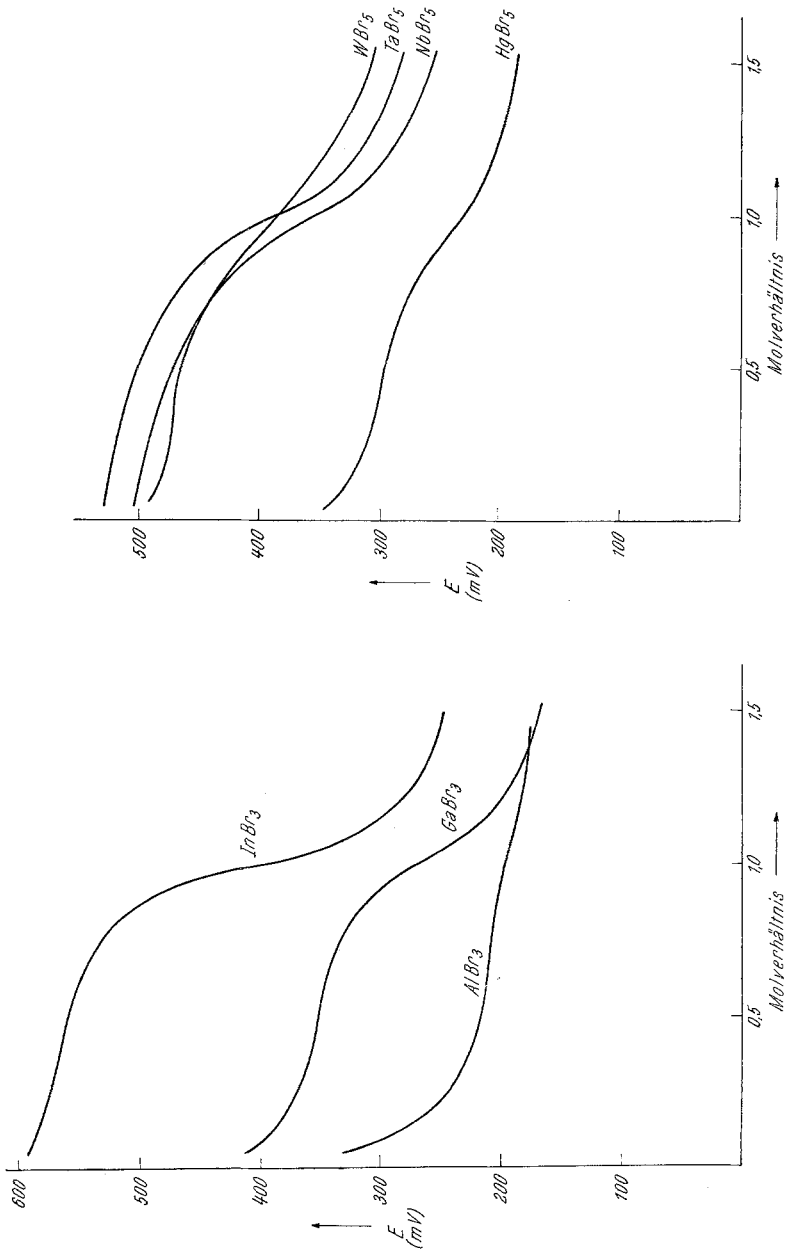


Abb. 2

Abb. 2. Potentiometrische Titrationen in Benzoylbromid bei 20°; Elektroden: Ag/AgBr, Anordnung A; Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Metallbromid-Lösung; Titriert mit: 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-Lösung

Abb. 3

Abb. 3. Potentiometrische Titrationen in Benzoylbromid bei 20°; Elektroden: Ag/AgBr, Anordnung A; Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Metallbromid-Lösung; Titriert mit: 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-Lösung

sondern Tetrabutylammonium-tetrabromoaluminat bzw. Tetrabutylammonium-tetrabromogallat ausgefällt. Damit ist das Stattfinden der Neutralisationsreaktion auch präparativ gezeigt.

Als ebenfalls einbasige Säuren verhalten sich die Pentabromide des Niobs, Tantals und Wolframs (Abb. 3). Auf diese Weise werden in den Lösungen Hexabromoniobat, Hexabromotantalat und Hexabromowolframat (V) gebildet. Auch Quecksilber(II)-bromid, dessen Schmelze selbst

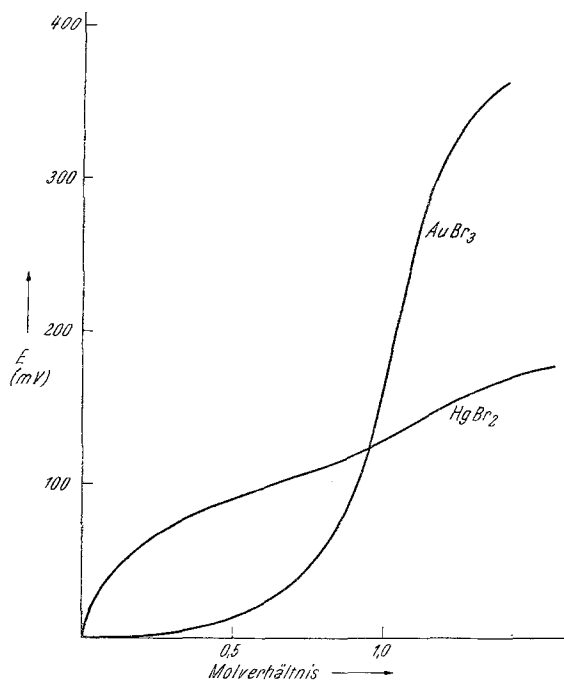


Abb. 4. Potentiometrische Titrations in Benzoylbromid bei 20°  
Elektroden: Mo/MoBr<sub>x</sub>, Anordnung B  
Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Metallbromid-Lösung  
Titriert mit: 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-Lösung

als ionisierendes Medium fungiert<sup>14-18</sup>, verhält sich als allerdings schwacher Bromidionen-akzeptor, offenbar unter Bildung von  $HgBr_3^-$ -Ionen. Besonders hoch ist der bei Gold(III)-bromid erfolgende Potentialsprung (Abb. 4).

Während die bisher behandelten Bromide je ein Bromidion akzep-

<sup>14</sup> G. Jander und K. Brodersen, Z. anorg. Chem. **261**, 261 (1950).

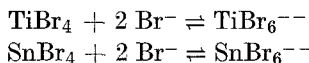
<sup>15</sup> G. Jander und K. Brodersen, Z. anorg. Chem. **262**, 33 (1950).

<sup>16</sup> G. Jander und K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 57, 76, 92 (1951).

<sup>17</sup> G. Jander und K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. **265**, 117 (1951).

<sup>18</sup> G. Jander und K. Brodersen, Z. analyt. Chem. **133**, 146 (1951).

tieren, werden von Titan(IV)-bromid und Zinn(IV)-bromid je zwei Bromid-ionen aufgenommen (Abb. 5).

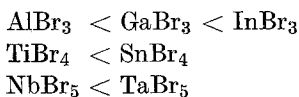


Eine dem Pentabromo-komplex oder einem „sauren Salz“ entsprechende Zwischenstufe ist dabei nicht zu erkennen. Die Bildung des Hexabromostannates konnte auch durch Isolierung der Tetrabutylammoniumverbindung aus der Lösung gezeigt werden.

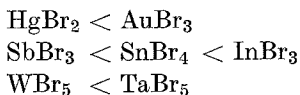
Tabelle 5. Potentiale von mit Tetrabutylammoniumbromid in Benzoylbromid halbneutralisierten Metallbromidlösungen

Bromid	E (V)	Bromid	E (V)
AlBr <sub>3</sub> .....	0,21	NbBr <sub>5</sub> .....	0,46
SbBr <sub>3</sub> .....	0,23	WBr <sub>5</sub> .....	0,46
TiBr <sub>4</sub> .....	0,28	TaBr <sub>5</sub> .....	0,49
HgBr <sub>2</sub> .....	0,29	SnBr <sub>4</sub> .....	0,50
GaBr <sub>3</sub> .....	0,35	InBr <sub>3</sub> .....	0,55

Der Vergleich der Potentiale halbneutralisierter Metallbromidlösungen (Tab. 5) zeigt, daß die sauren Eigenschaften der Bromide einer Gruppe mit zunehmender Kationengröße zunehmen:



Innerhalb der Perioden läßt sich ebenfalls eine Gesetzmäßigkeit erkennen:



Läßt man eine ursprünglich farblose Lösung von Galliumbromid oder Indiumbromid unter Ausschluß von Feuchtigkeit stehen, so wird sie zunächst olivgrün, später bronzefarben; die Farberscheinung wird durch Erwärmen beschleunigt. Titriert man eine gefärbte Lösung mit Tetrabutylammonium-bromid, so erfolgen die Potentialsprünge schon vor Erreichen des Molverhältnisses 1:1 (Abb. 6). Nach 24 Stdn. stehen nur etwa zwei Drittel des ursprünglich gelösten Gallium(III)-bromids zur Bromidionen-aufnahme zur Verfügung. Dieselbe Erscheinung ergibt sich aus dem Verlauf der konduktometrischen Titrations. Abb. 7 zeigt die Titration von vorgelegtem Tetrabutylammonium-bromid mit einer frisch zubereiteten und einer 10 Stdn. alten Lösung von Indium-



bromid. Im zweiten Falle wird zur Neutralisation derselben Basenmenge die etwa 1,4fache Menge der Indiumbromid-lösung benötigt.

Diese Beobachtungen zeigen, daß beim Stehen der Lösungen maßgebliche Mengen der gelösten Bromide derart verändert werden, daß sie mit Bromidionen keine Ionenreaktion eingehen; vermutlich durch die langsame Bildung und Dissoziation von Solvatomolekeln. Die Strukturen der

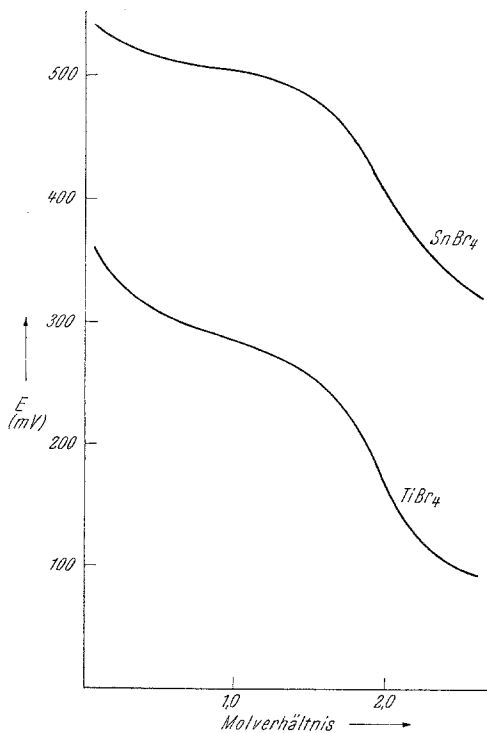


Abb. 5

Abb. 5. Potentiometrische Titrations in Benzoylbromid bei 20°  
Elektroden: Ag/AgBr, Anordnung A  
Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Metallbromid-lösung  
Titriert mit 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-lösung

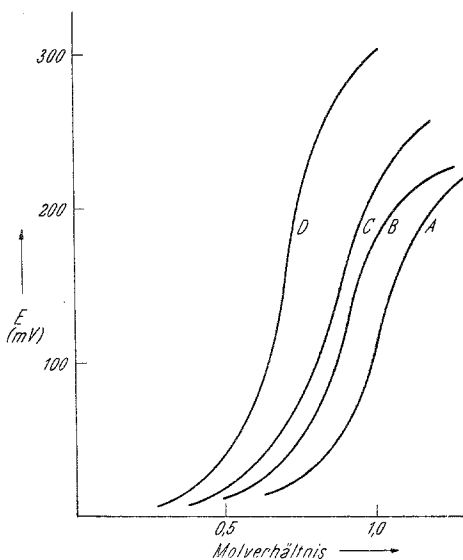


Abb. 6

Abb. 6. Zeitabhängigkeit potentiometrischer Titrations in Benzoylbromid bei 20°  
Elektroden: Mo/MoBr<sub>x</sub>, Anordnung B  
Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Galliumbromid-lösung  
Titriert mit: 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-lösung  
A: frisch hergestellte Lösung; C: 10 Stdn. alte Lösung;  
B: 4 Stdn. alte Lösung; D: 24 Stdn. alte Lösung

Solvate sind zwar nicht bekannt, doch darf aus verschiedenen Gründen, u. a. in Analogie zu den Verhältnissen in Phosphoroxychlorid<sup>10, 11, 19-21</sup>, angenommen werden, daß in ihnen eine Koordination des Carbonylsauerstoffes der Solvensmolekel an die Elektronenlücke des Metallbromids

<sup>19</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

<sup>20</sup> W. L. Groeneveld, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **75**, 594 (1956).

<sup>21</sup> I. Lindqvist und C. I. Brändén, Acta Chem. Scand. **12**, 134 (1958).

erfolgt. In den Lösungen dürfte eine Konkurrenz zwischen Bromidionen-koordination und O-Koordination an den Metallbromiden eine entscheidende Rolle spielen.

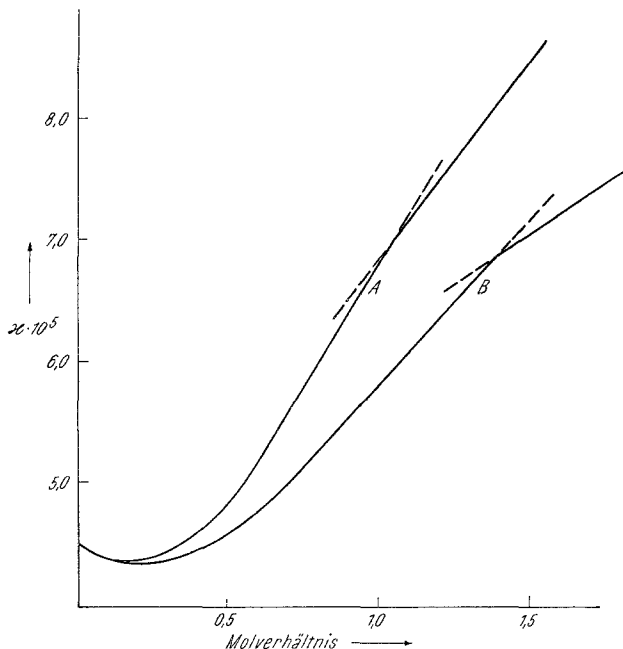


Abb. 7. Konduktometrische Titrations in Benzoylbromid bei 20°  
 Vorgelegt: 2,0 ml 0,01 m Tetrabutylammoniumbromid-lösung  
 Titriert mit: 0,01 m Indiumbromid-lösung; A: frisch zubereitete Lösung; B: 10 Stdn. alte Lösung

### Experimenteller Teil

**Bromide:** Benzoylbromid wurde, wie früher beschrieben, gewonnen und gereinigt.  $n\text{-(C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$  (Fa. Fluka) wurde mit absol. Äther ausgekocht und sodann dreimal aus absol. Äthylacetat mit heißem Petroläther umgefällt.  $\text{AlBr}_3$  wurde dreimal im Vak. destilliert.  $\text{GaBr}_3$  wurde aus den Elementen hergestellt und durch Destillation gereinigt.  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{NbBr}_5$ ,  $\text{TaBr}_5$  und  $\text{WBr}_5$  wurden ebenfalls durch Bromierung der Metalle erhalten und mehrfach im Vak. sublimiert.  $\text{SbBr}_3$  (Riedel-de Haën) wurde dreimal über Antimonpulver destilliert. Zur Darstellung von  $\text{TiBr}_4$  und  $\text{SnBr}_4$  wurden die Metalle bromiert und durch wiederholte Destillation gereinigt.  $\text{AuBr}_3$  (Fa. Fluka) wurde mit Brom durchfeuchtet und im Exsiccator über KOH belassen. Dies wurde solange wiederholt, bis sich eine Probe in verd. KBr-Lösung vollständig löste. Zur Darstellung von  $\text{HgBr}_2$  wurden 10 g Hg mit 120 ml  $\text{H}_2\text{O}$  überschichtet und unter Rühren tropfenweise 8 g Brom hinzugefügt. Nach dem Erhitzen wurde die Lösung filtriert und gekühlt. Die Kristalle wurden über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und im Vak. sublimiert.

**Entwässerungen:** Etwa 1 g des Bromid-Hydrates wurden mit 10 ml Benzoylbromid am Rückflußkühler erwärmt. Das Reaktionsende wurde an

der Beendigung der HBr-Entwicklung erkannt. War das wasserfreie Bromid ausgefallen, wurde dekantiert, mit reinem Benzoylbromid gewaschen und mit absol.  $\text{CCl}_4$  einige Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde im Vak. auf  $100^\circ$  erhitzt und die Produkte analysiert bzw. in Ampullen abgeschmolzen. Brom wurde potentiometrisch bestimmt.  $\text{CaBr}_2$  (gef. Ca 20,2%, Br 79,9%; ber. Ca 20,05%, Br 79,95%),  $\text{SrBr}_2$  (gef. Sr 36,0%, Br 64,9%; ber. Sr 35,45%, Br 64,55%),  $\text{BaBr}_2$  (gef. Ba 46,5%, Br 53,2%; ber. Ba 46,15%, Br 53,85%),  $\text{ZnBr}_2$  (gef. Zn 30,1%, Br 70,0%; ber. Zn 29,9%, Br 70,1%),  $\text{CdBr}_2$  (gef. Cd 40,8%, Br 58,2%; ber. Cd 41,35%, Br 58,65%),  $\text{NiBr}_2$  (gef. Ni 26,3%, Br 74,0%; ber. Ni 26,9%, Br 73,1%),  $\text{CoBr}_2$  (gef. Co 27,0%, Br 73,6%; ber. Co 26,95%, Br 73,05%),  $\text{MnBr}_2$  (gef. Mn 26,0%, Br 74,0%; ber. Mn 25,6%, Br 74,4%).

*Solvate:* Eisen(III)-bromidhexahydrat wurde mit Benzoylbromid übergossen. Es entstand bei Zimmertemp. unter gleichzeitiger Gasentwicklung eine tiefrote Lösung und ein weißer Niederschlag (Benzoessäure). Nach dem Erwärmen wurde filtriert und zur Lösung die etwa vierfache Menge  $\text{CCl}_4$  hinzugefügt. Bei  $-10^\circ$  wurden kleine rote Kristalle erhalten (gef. Fe 11,2%, Br 66,9%; ber. für  $\text{FeBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ : Fe 11,6%, Br 66,5%).

Gallium(III)-bromid wurde in Benzoylbromid gelöst und mit  $\text{CCl}_4$  bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle wurden filtriert und im Vak. vom Solvens befreit (gef. Ga 13,8%, Br 65,1%; ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr} \cdot \text{GaBr}_3$ : Ga 14,1%, Br 64,6%).

*Verhalten von  $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ :* Beim Übergießen mit Benzoylbromid entstand neben der tiefroten Lösung ein weißer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, mehrmals mit Benzoylbromid erhitzt, mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen und im Vak. bei  $100^\circ$  von Benzoessäure befreit (gef. Fe 26,1%, Br 74,2%; ber. für  $\text{FeBr}_2$ : Fe 25,95%, Br 74,05%). Aus der roten Lösung wurde durch Zusatz von  $\text{CCl}_4$   $\text{FeBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$  erhalten (gef. Fe 11,5%, Br 67,0%; ber. für  $\text{FeBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ : Fe 11,6%, Br 66,5%).

*Bromokomplexe:* Die Lösung äquimolarer Mengen von  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$  und  $\text{GaBr}_3$  in Benzoylbromid wurde mit heißem  $\text{CCl}_4$  versetzt und auf  $-10^\circ$  abgekühlt. Die dabei ausgefallenen Kristalle wurden aus Benzoylbromid mit  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert (gef. Br 51,0%, Ga 10,9%, C 30,8%, H 5,35%; ber. für  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{GaBr}_4$ : Br 50,6%, Ga 11,05%, C 30,45%, H 5,74%). Auf dieselbe Weise wurden die Verbindungen des  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{SnBr}_4$  erhalten.  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{AlBr}_4$ : (gef. Br 54,5%, Al 5,0%, C 32,3%, H 7,0%; ber. Br. 54,3%, Al 4,58%, C 32,62%, H 6,16%);  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SnBr}_6$ : (gef. Br 44,9%, Sn 10,1%, C 36,2%, H 7,18%; ber. Br 44,3%, Sn 10,96%, C 35,49%, H 6,70%). Beim Zusatz einer  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ -Lösung zu einer  $\text{SbBr}_3$ -Lösung entstand ein Niederschlag, der mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen und im Vak. vom Solvens befreit wurde (gef. Br 47,1%, Sb 17,0%, C 28,5%, H 5,05%; ber. für  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{SbBr}_4$ : Br 46,8%, Sb 17,8%, C 28,1%, H 5,31%).

*Elektrochemische Messungen:* Für die potentiometrischen Titrations wurde ein direkt anzeigendes Röhrenvoltmeter mit einem Eingangswiderstand von  $10^7$  Ohm verwendet, für die konduktometrischen Titrations eine Philips Leitfähigkeitsbrücke GM 4249.