

- [17] Vgl. W. SIMON & W. TOMLINSON, *Chimia* 14, 305 (1960); W. SIMON, *Internat. Sympos. on Microchemical Techniques*, 13.–18. Aug. 1961, The Pennsylvania State University; CH. CHYLEWSKI & W. SIMON, *Helv.* 47, 515 (1964).
- [18] Methodik nach L. P. KUHN, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 2492 (1952).
- [19] M. SUTTER & E. SCHLITTLER, *Helv.* 32, 1860 (1949).
- [20] Vgl. H. SCHMID, *Monatshefte der Chem.* 32, 440 (1911).
- [21] B. HELFERICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54, 155 (1921).
- [22] Vgl. T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* Nr. 7, 305 (1949).
- [23] G. R. DUNCAN, *J. Chromatographie* 8, 37 (1962).
- [24] Vgl. E. STAHL, «Dünnschichtchromatographie», Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962; K. RANDERATH, «Dünnschichtchromatographie», Verlag Chemie, Weinheim 1962.

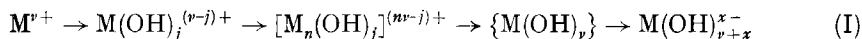
## 251. Metallmethyle und deren Bildungsgleichgewichte [1]<sup>1)</sup>

von Rudolf Gut

(15. X. 64)

### I. Einführung

Das Vermögen der Metall-Ionen, mit Hydroxyl-Ionen zu reagieren, ist eine ihrer grundlegenden Eigenschaften. Man hat vielfach versucht, das Ausmass solcher Reaktionen zu bestimmen, um die Aquometallionen nach ihrer Azidität, bzw. die Metallhydroxide nach ihrer Basizität einteilen zu können. Die Metallionen bilden aber mit OH<sup>-</sup> im Gegensatz zu vielen anderen Liganden nicht einfach mononucleare Komplexe, sondern über eine komplizierte Reihe von polynuclearen Zwischenstufen unlösliche Hydroxide.



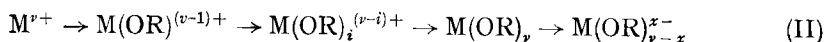
Einige Metallhydroxide, wie etwa Aluminium- und Zinkhydroxid, vermögen in alkalischem Milieu unter Anlagerung von OH<sup>-</sup> lösliche Hydroxokomplexe zu bilden. Das Auftreten polynuclearer und z. T. schwerlöslicher Zwischenstufen macht die exakte Aufklärung solcher Reaktionen zu einer der schwierigsten Aufgaben der Komplexchemie. So gestattet die Schwerlöslichkeit der Hydroxide das quantitative Verfolgen der OH<sup>-</sup>-Anlagerung z. B. an Co<sup>2+</sup> oder Fe<sup>2+</sup> nur bei sehr kleinen Hydrolysegraden, was natürlich die Sicherheit der Resultate sehr beeinträchtigt. Bei höher geladenen Metallionen, wie etwa Ti<sup>4+</sup> oder Nb<sup>5+</sup>, lassen sich in wässrigen Medien solche Gleichgewichte überhaupt nicht mehr erfassen, weil über das ganze pH-Gebiet Polynucleare vorliegen.

Die entsprechenden Vorgänge lassen sich aber in einem methanolischen Medium untersuchen. Viele Metallmethyle sind methanollöslich und meist nur wenig assoziiert, so dass die Möglichkeit besteht, Metallmethyle oder Metallchloride mit Methylat zu titrieren und in analoger Weise wie im Wasser mit Hilfe von pH-Messungen unter Verwendung einer Wasserstoffelektrode die Gleichgewichte der Metallmethoxokomplexbildung in homogener Lösung quantitativ zu erfassen. Wegen der viel geringeren Tendenz zur Bildung von Polynuclearen bei den Metallmethoxiden werden die Gleich-

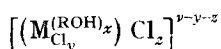
<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2278.

<sup>2)</sup> Im folgenden stets: R = CH<sub>3</sub>.

gewichte beim Ersatz von  $\text{OH}^-$  durch  $\text{OR}^-$ ) stark vereinfacht. Die Reaktion der Metallionen mit Methylat gehorcht vielfach dem Schema der Reaktion (II), d. h. es bildet sich lediglich die Serie der mononuclearen Methoxokomplexe:



Bei der Untersuchung von Ionengleichgewichten in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante (DK) bereitet die Ionenassoziation grosse Schwierigkeiten. Es ist fast hoffnungslos, über die Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen Ionenspezies etwas zu erfahren. Diese Schwierigkeiten können aber durch Verwenden eines Inertelektrolyten, wie methanollösliches  $\text{LiCl}$  oder  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  überwunden werden. Im so erhaltenen ionischen Milieu konstanter Stärke können die vom Trägerelektrolyten stammenden Chlor-Ionen als zum Lösungsmittel gehörend betrachtet werden, und da letzteres nicht in den Formeln symbolisiert wird, vereinfacht sich die Formulierung der bei der Titration ablaufenden Prozesse auf die oben angegebene Form der Reaktion (II). Unter  $\text{M}^{\nu+}$  ist dann das mit Methanol solvatisierte Metallion zusammen mit eventuell vorhandenen Chlorokomplexen und gewöhnlichen Ionenassoziationen zu verstehen. Die Assoziation der Kationen wird wegen der grossen Konzentration an Chlorionen praktisch ausschliesslich mit diesen erfolgen, so dass das einfache Metallion der folgenden Formel entspricht, wobei  $y$  die Zahl der in der ersten und  $z$  die der in der zweiten Sphäre gebundenen  $\text{Cl}^-$  bedeuten:



Die Zahlen  $y$  und  $z$  sind natürlich unbekannt und variabel, sicher sind aber die verschiedenen Spezies, die sich nur in  $y$  und  $z$  voneinander unterscheiden, wegen der grossen Konzentration des Trägerelektrolyten stets in einem konstant bleibenden Konzentrationsverhältnis vorhanden.

Dasselbe gilt von allen Methoxokomplexen der Gleichung (II), von denen sich die positiven ( $i < \nu$ ) mit dem Anion und die negativen ( $i > \nu$ ) mit dem Kation des Trägerelektrolyten assoziieren werden. Da dieser gegenüber dem Metall-Ion in grosser Konzentration vorliegt, kann der einfache Massenwirkungsausdruck auf den Vorgang (II) angewandt werden, was natürlich die rechnerische Auswertung der Titrationsen wesentlich erleichtert.

Der erste Anstoss zur Untersuchung der Alkoxokomplexbildung kam von MEERWEIN & BERSIN [2], welche durch Titration von Metallalkoholaten mit Alkoholatlösungen Aufschlüsse über die in Lösung auftretenden Teilchen zu erhalten suchten. In Ermangelung einer geeigneten Messtechnik diente ihnen der Umschlag des willkürlich gewählten Indikators Thymolphthalein zur Endpunktsbestimmung solcher Titrationsen. In einigen Fällen gelang es damit, die Zahl der aufgenommenen Alkoholate zu ermitteln. Bisher liegt lediglich eine einzige quantitative Gleichgewichtsuntersuchung über die Alkoxokomplexbildung vor. SIMMONS & HANSEN [3] untersuchten die Solvolyse von  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{HfCl}_4$  in Methanol und Äthanol potentiometrisch und auch konduktometrisch.

Die Titration von methanolischer Salzsäure mit Methylat ermöglichte die Überprüfung des Funktionierens der Wasserstoffelektrode, und auf Grund dieser Messung konnte dann die pH-Skala festgelegt werden. Titrationsen einfacher Protonsäuren er-

möglichten eine Kontrolle der ganzen Messtechnik und die Belegung der Gültigkeit der einfachen Protonierungsgesetze. Die nachfolgenden Titrations der Metallchloride ergaben Aufschluss über die existierenden Stufen der Reaktion (II), wobei in einigen Fällen auch von den Metallmethylenen ausgegangen wurde.

## II. Die pH-Messung in Methanol

Es ist aus der Literatur bekannt, dass die Wasserstoffelektrode in Methanol auf solvatisierte Protonen  $\text{ROH}_2^+$  konzentrationsrichtig anspricht, und damit ist die Möglichkeit der potentiometrischen pH-Titration in Methanol gegeben. Der Übertragung der in wässrigen Medien gebräuchlichen pH-Skala [4]

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

auf das Lösungsmittel Methanol steht nichts im Wege. Man erhält damit auch die in nichtwässrigen Lösungsmitteln häufig benutzte, aber unbequeme «molale» Basis. Auch bezüglich des Wasserstoff-Ions gelten die bereits erwähnten Überlegungen zur Ionenassoziation. Die Konstante für die Assoziation mit Chlorid-Ionen gemäss  $\text{ROH}_2^+\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ROH}_2^+ + \text{Cl}^-$  ist von KOSKIKALLIO [5] zu

$$K = [\text{ROH}_2^+][\text{Cl}^-]/[\text{ROH}_2^+\text{Cl}^-] = 0,2$$

angegeben worden. Danach sind bei der mit einem Chlorid aufrechterhaltenen ionalen Stärke von  $\mu = 1$  ( $[\text{Cl}^-] = 1$ ) etwa 80% der Wasserstoff-Ionen als Ionenpaar und etwa 20% in Form des freien Ions  $\text{ROH}_2^+$  vorhanden. Dieses konstante Verhältnis lässt sich natürlich wieder in den entsprechenden Massenwirkungsgesetz-Ausdruck, hier die Autoprotolysenkonstante des Methanols, einbeziehen.

Die Autoprotolyse des Methanols unter Bildung von  $\text{ROH}_2^+$  und  $\text{RO}^-$  ist etwas kleiner als diejenige des Wassers [6]. Für die ionale Stärke  $\mu = 1$  liegen bisher keine Literaturangaben vor. Nach eigenen Bestimmungen beträgt die Autoprotolysenkonstante  $K_M$  des Methanols:

$$\text{p}K_M = 16,60 \pm 0,05 \quad (20^\circ; \mu = 1,0; \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}) ,$$

$$\text{p}K_M = 16,05 \pm 0,05 \quad (20^\circ; \mu = 1,0; \text{LiCl}) .$$

Die pH-Skala umfasst also in diesen Medien 16,60 bzw. 16,05 pH-Einheiten.

*Die Wasserstoffelektrode.* Zur pH-Messung in Methanol kommen Platin-, Palladium- oder Iridium-Wasserstoffelektroden in Betracht. Obwohl schon vor langer Zeit gezeigt worden ist [7], dass solche Elektroden in Alkoholen konzentrationsrichtig ansprechen, wird in der Literatur aber immer wieder auf Schwierigkeiten in ihrer Anwendung hingewiesen, sei es eine extrem träge Potentialeinstellung, eine schnelle Desaktivierung oder das Auftreten unstabiler Potentiale bei sinkendem Wassergehalt der Alkohole. Die Aussage, dass solche Elektroden um so langsamer ansprechen, je höher der Methanolgehalt wässriger-methanolischer Lösungen sei [8], erweckt den Eindruck, als ob in absolutem Methanol überhaupt keine Potentialeinstellung mehr erfolgen werde. Solche Schwierigkeiten verunmöglichten die Aufnahme ganzer Titrationskurven, so dass man sich bis in die neueste Zeit [9] mit «Einpunktmessungen», meist in Puffergemischen des Neutralisationsgrades  $\alpha = 0,5$ , begnügte und dann die Möglichkeit hatte, eine oft Stunden dauernde Endpotentialeinstellung einer trägen Elektrode abzuwarten.

Eigene Versuche haben aber gezeigt, dass die Platin- wie auch die Palladium-Wasserstoffelektrode in absolutem Methanol gut reproduzierbare Endpotentialeinstellungen innerhalb zwei Minuten zeigen, und dies auch nach Stunden, selbst in alkalischem Medium, sofern einige wenige Bedingungen in der Herstellung und Handhabung der Elektroden beachtet werden. Die elektrolytisch aufgetragene aktive Metallschicht auf der Elektrode soll nur dünn und eher grobkörnig sein, wie dies von HILLS & IVES [10] unter der Bezeichnung «graue Elektroden» vorgeschlagen wurde. Damit lassen sich langsame Diffusionsvorgänge innerhalb der aktiven Schicht und die dadurch bedingte langsame Potentialeinstellung vermeiden. Es wurde auch empfohlen, die in wässriger Lösung platinieren Elektroden vor dem Einbringen in die alkoholische Lösung im Wasserstoffstrom zu trocknen [11]. Nach eigenen Beobachtungen tritt hierbei eine wesentliche Desaktivierung auf, so dass die derart behandelten Elektroden, wenn überhaupt, nur noch sehr träge ansprechen. Es ist wesentlich besser, die in wässriger Lösung frisch platinieren Elektroden in absolutem Methanol kurz, aber gründlich zu waschen und dann so schnell wie möglich, noch methanolfeucht, in die methanolische Messlösung einzubringen. Methanolfeuchte Elektroden aus folienartigem Grundmetall können beim Antrocknen an der Luft verglühen. Um eine Temperaturerhöhung der Elektroden während des Waschprozesses, bei welchem eine kurze Berührung mit Luft kaum vermieden werden kann, möglichst zu vermeiden, haben wir keine Platinfolien, sondern massive Platindrähte von 0,8 mm Durchmesser und etwa 10 mm Länge verwendet.

Wichtig ist die völlige Abwesenheit von Sauerstoff in den Messlösungen. Gelöster Sauerstoff reagiert an der Wasserstoffelektrode unter Wasserbildung, und dieser Vorgang stört das  $H_2$ -Wasserstoffion-Gleichgewicht der Elektrode und beeinflusst somit deren Potential. Insbesondere wird beim Rühren der Lösung stets neuer Sauerstoff an die Elektrode transportiert, und die dadurch induzierte Potentialverschiebung beträgt bis zu 500 mV gegenüber dem Elektrodenpotential in ruhender Lösung, in welcher die liquide Grenzschicht an der Elektrode aushydriert wird und der gelöste Sauerstoff nur noch langsam, durch Diffusion, Zutritt zur Elektrode hat. Diese hier als «Rühreffekt» bezeichnete Erscheinung tritt in Methanol viel ausgeprägter in Erscheinung als in wässrigen Medien. Durch rigorosen Ausschluss von Sauerstoff lässt er sich auf 1–2 mV herunterdrücken. Natürlich sind dann die Potentiale bei ruhender Lösung abzulesen. Wie ein Versuch zeigte, ist der Rühreffekt nicht durch Formaldehydspuren bedingt. Auch in Methanol kann die Wasserstoffelektrode bei Anwesenheit oxydierender Substanzen, wie  $Fe^{III}$  oder  $VOCl_3$ , natürlich nicht verwendet werden, und durch etwas Sb oder Te treten die üblichen Vergiftungserscheinungen auf. Hingegen üben reduzierende Substanzen entgegen den Literaturangaben [8] keinen potentialstörenden Einfluss aus, so dass in stark alkalischen methanolischen Brenzcatechinalösungen tadellose Potentiale gemessen werden konnten.

*Die Referenzelektrode.* Nach SCHWABE [12] zeigen Silber-Silberchlorid-Elektroden in Methanol auf  $30-50 \cdot 10^{-6}$  Volt reproduzierbare Potentiale. So wurden in dieser Arbeit als Referenzelektroden Silber-Silberchlorid-Elektroden verwendet, welche in methanolische Lösungen von 1M  $N(CH_3)_4Cl$  bzw.  $LiCl$  eintauchten. Solche Elektroden zeigen schon kurz nach dem Eintauchen in den Elektrolyten stabile Potentiale, die sich aber im Laufe einiger Tage noch merklich verschoben, um nachher über Wochen und Monate praktisch konstant zu bleiben, wobei nur noch eine kleine und langsame Potentialdrift beobachtet wurde. Es wurde deshalb das Referenzpotential immer erneut wieder mit Hilfe der Wasserstoffelektrode bestimmt. Bei der auf diese Weise vorgenom-

menen Eichung der Referenzelektrode geht auch die durch den beachtlichen Dampfdruck des Lösungsmittels hervorgerufene Potentialverschiebung der Wasserstoffelektrode in das Referenzpotential ein. Ebenso ist die Potentialdifferenz, die sich aus dem Unterschied des mittleren Barometerstandes gegenüber dem Normaldruck ergibt, bereits im Referenzpotential enthalten. Andererseits sind Potentialverschiebungen, hervorgerufen durch die täglichen Abweichungen des Luftdruckes vom mittleren Barometerstand, vernachlässigbar klein.

Auf Grund der tadellosen Befolgung der NERNST'schen Beziehung kann geschlossen werden, dass bis hinab zu  $\text{pH} = 1,5$  kein signifikantes Potential an der flüssig-flüssig Phasengrenze



auftritt. Auf der alkalischen Seite, wo mit steigendem pH der Messlösung in dieser mehr und mehr  $\text{OR}^-$  auftritt, sind noch kleinere Phasengrenzpotentiale zu erwarten, da die Beweglichkeiten der beiden Anionen ähnlich sind.

Der Gebrauch von Lithiummethylat als Titrationsmittel bedingt nun leider einen Schönheitsfehler, weil bei der Verwendung von  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  als Trägerelektrolyt im Laufe der Titration mehr und mehr  $\text{Li}^+$  in die Messlösung eingebracht wird. Doch beträgt der Anteil des  $\text{Li}^+$  an der ionalen Stärke im Normalfall maximal etwa 5%.

*Der Einfluss des Wassergehaltes des Lösungsmittels.* In absolutem Methanol werden bei der Alkalisierung eines Metallchlorides die Liganden  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{ROH}$  durch  $\text{RO}^-$  ersetzt; sobald aber etwas Wasser anwesend ist, werden sie durch  $\text{OH}^-$  ersetzt, welches nicht nur ein Ligand ist, der gegenüber  $\text{RO}^-$  bevorzugt koordiniert wird, sondern mit dem sich auch polynucleare Komplexe bilden können. In Gegenwart von Wasser spielt sich deshalb ein ganz anderer Vorgang ab als in absolutem Methanol. Schon Wassermengen, die in ihrer Molarität der Konzentration des Metall-Ions entsprechen, verändern das Aussehen der Neutralisationskurven oft völlig. Deshalb war bei den Untersuchungen dieser Arbeit dem Wasserausschluss grosse Aufmerksamkeit zu schenken. Über die maximal zulässige Wasserkonzentration gibt die folgende Überlegung Aufschluss. Um bei einer Konzentration des Trägerelektrolyten von  $c = 1$  die ionale Stärke hinreichend konstant halten zu können, soll die Konzentration der zu titrierenden Substanz nicht grösser sein als etwa  $4 \cdot 10^{-2} \text{M}$ . Wenn durch Hydroxokomplexbildung maximal 1–2% des eingesetzten Metalls blockiert werden sollen, so darf der Wassergehalt somit  $4 \cdot 10^{-4} \text{ Mole/l}$  nicht übersteigen. Dies entspricht ungefähr 7 mg Wasser pro Liter der austitrierten Lösung (0,0009%) oder pro Titration bei einem Endvolumen von rund 50 ml ungefähr 0,4 mg Wasser. Es gelang, diese Wasserfreiheit zu erreichen und das hygroskopische Tetramethylammonchlorid wie auch das  $\text{LiCl}$  absolut wasserfrei zu erhalten. Auch Methanol konnte durch Destillation über Magnesium tadellos absolutiert werden. Für die Herstellung, das Aufbewahren und Umfüllen der Lösungen unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurde eine spezielle «Ampullentechnik» entwickelt, welche im experimentellen Teil näher beschrieben ist.

### III. Resultate

*Die pH-Skala.* Zur Ausmessung der sauren Seite der pH-Skala wurde aus einer bekannten Menge  $\text{PbCl}_2$  und konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Chlorwasserstoff hergestellt, dieser wurde in der Titrationslösung absorbiert und dann mit einer methanolischen Lösung von ungefähr 1N Lithiummethylat titriert (Fig. 1, Kurve A und B). Zugabe überschüssiger Lauge gestattete die Aufnahme der Titrationskurve des freien Methylates.

Bei dieser Wahl der Konzentrationen bleibt die ionale Stärke während der Titration konstant. In vielen Titrationen wurde stets gefunden, dass die Abhängigkeit zwischen Wasserstoffelektrodenpotential und analytischer Konzentration an Chlorwasserstoff den erwarteten NERNST'schen Zusammenhang  $E = E_0 + s \log [H^+]$  zeigt. Beim Einsetzen der erhaltenen Messpunkte in die NERNST'sche Gleichung erhält man den richtigen  $s$ -Wert von 0,058 V. Auch im alkalischen Gebiet entspricht der Potentialverlauf

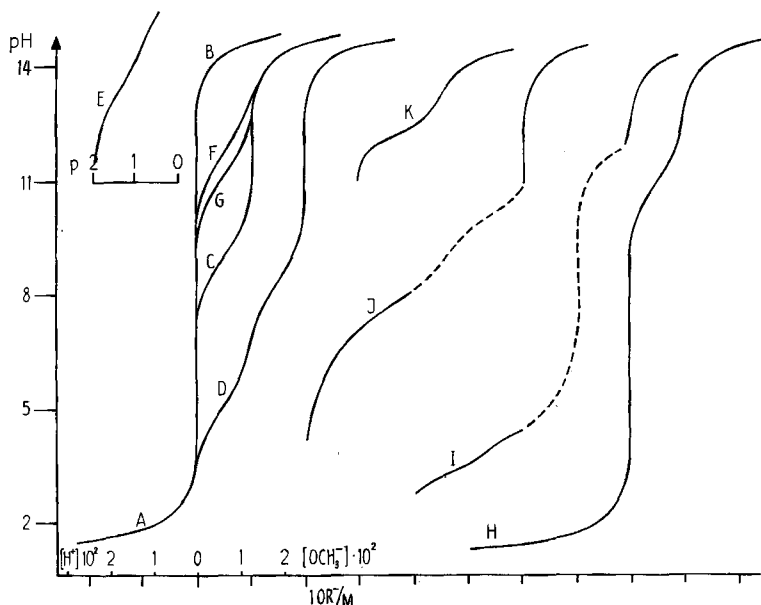


Fig. 1. *Titrationenkurven von*

- |                  |             |                          |
|------------------|-------------|--------------------------|
| A: $H^+$         | G: $NH_4^+$ |                          |
| B: $OH^-$        | H: $BCl_3$  | $c = 1,59 \cdot 10^{-2}$ |
| C: Essigsäure    | I: $AlCl_3$ | $c = 1,14 \cdot 10^{-2}$ |
| D: Oxalsäure     | J: $GaCl_3$ | $c = 1,40 \cdot 10^{-2}$ |
| E: Brenzcatechin | K: $ZnCl_2$ | $c = 2,53 \cdot 10^{-2}$ |
| F: Acetylaceton  |             |                          |

Gestrichelte Linien: Im betreffenden Bereich liegt ein Bodenkörper vor.  
 $OR^-/M = \bar{n}$  = mittlere Belegung des Metalls mit Methylat.

dem NERNST'schen Ansatz. Die Wasserstoffelektrode spricht offenbar im ganzen pH-Bereich konzentrationsrichtig an. Die aus solchen Titrationen errechneten  $pK_M$ -Werte für die Autoprotolyse stimmen innerhalb  $\pm 0,05$   $pK$ -Einheiten überein. Daraus lässt sich abschätzen, dass die unten angegebenen Konstanten, wo nicht anders vermerkt, mit einem Fehler von etwa  $\pm 0,1$  logarithmischen Einheiten behaftet sind.

*Titration einfacher Protonsäuren.* Diese Titrationen gestatteten auf einfache Art eine Kontrolle der ganzen Messtechnik. Stets wurde die entsprechende Säure vorgelegt und mit Lithiummethylat titriert. Hier ist eine schnelle Potentialeinstellung wichtig, damit Veresterungen kein signifikantes Ausmass erreichen können.

Die Titrationenkurve der Essigsäure (Fig. 1, Kurve C) zeigt ein einprotoniges Puffergebiet mit den richtigen Indexpotentialen. Der  $pK$ -Wert der Essigsäure beträgt

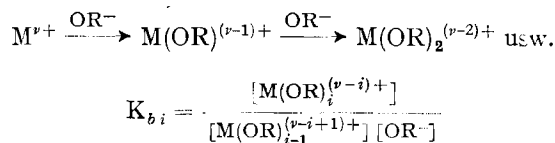
$pK = 8,94$ . Der experimentell gefundene Endpunktssprung entspricht genau der vorgelegten Säuremenge, das Ausmass der Veresterung kann also vernachlässigt werden. Die Essigsäure liegt hier offensichtlich monomer vor, denn bei Variation der Konzentration der vorgelegten Säure behalten die Titrationskurven ihre Lage bei, während sie sich bei merklicher Dimerisierung verschieben müssten. Die Titrationskurve der wasserfreien Oxalsäure (Fig. 1, Kurve D) zeigt zwei völlig getrennte Puffergebiete. Die  $pK$ -Werte betragen:  $pK_1 = 8,40$ ;  $pK_2 = 5,15$ . Brenzcatechin, welches im Hinblick auf Komplexbildungsreaktionen untersucht wurde (Fig. 1, Kurve E), wird wie erwartet erst im stark alkalischen Gebiet deprotoniert. Es gelang, die Abgabe des ersten Protons auszumessen; die zweite Deprotonierung erfolgt aber erst dermassen alkalisch, dass für  $pK_1$  nur ein unsicherer extrapoliertes Wert angegeben werden kann:  $pK_1 = 15,5$ ;  $pK_2 = 13,15 \pm 0,1$ . Ebenso wurde die Deprotonierung des Acetylacetons (Fig. 1, Kurve F) und auch diejenige des  $\text{NH}_4^+$ -Ions (Fig. 1, Kurve G) ausgemessen. Alle Bestimmungen erfolgten in  $1N \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ .

Tabelle 1.  $pK$ -Werte von Protonsäuren in Methanol  
( $20^\circ$ ,  $\mu = 1$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ )

|               |               |                |               |              |
|---------------|---------------|----------------|---------------|--------------|
| Essigsäure    | $pK = 8,94$   |                | Acetylacetone | $pK = 11,81$ |
| Oxalsäure     | $pK_1 = 8,40$ | $pK_2 = 5,15$  | Ammoniumion   | $pK = 11,29$ |
| Brenzcatechin | $pK_1 = 15,5$ | $pK_2 = 13,15$ |               |              |

*Titration von Metallchloriden und Metallmethylaten.* Die Titration der Metallchloride gestattet also die Aufklärung der existierenden Zwischenstufen zwischen Metallchlorid und Metallmethylat, die als Chloromethylate bezeichnet werden können. Da diverse solche Chloromethylate bekannt sind, war ein stufenweises Ablaufen der Reaktion (II) zu erwarten, d. h.  $i$  würde zuerst eventuell mehrere Werte von weniger als  $\nu$  annehmen und erst dann das ungeladene Methylat sich bilden. Weiter ist bekannt, dass solche methanolische Lösungen der Metallchloride vielfach stark sauer reagieren. Die ersten Stufen der Reaktion (II) dürften deshalb bei sehr kleinen pH-Werten durchlaufen werden. Die Titrations zeigen denn auch, dass vielfach schon vor Zugabe von Lithiummethylat der Ligand  $\text{OR}^-$  das  $\text{Cl}^-$  verdrängt und sich zunächst Teilchen der Formel  $\text{M}(\text{OR})_{\nu-1}^+$  oder  $\text{M}(\text{OR})_{\nu-2}^{2+}$  bilden, hier als Kationen formuliert, da ja, wie bereits erwähnt, über die Anzahl der koordinierten  $\text{Cl}^-$  keine Aussage gemacht werden kann. Der Übergang zum ungeladenen Metallmethylat erfolgt z. T. erst nach Zugabe von Lithiummethylat, und das neutrale Metallmethylat lässt sich dann weiter titrieren, wobei sich Methoxokomplexe bilden. Komplikationen treten bei diesen Titrations z. T. durch die Bildung von Polynuclearen oder sogar schwerlöslichen Zwischenstufen auf.

Die Bezeichnung der aus den nun folgenden Titrations bestimmten Komplexbildungskonstanten geschieht nach dem Schema:



Aus diesen Angaben lassen sich mit Hilfe von

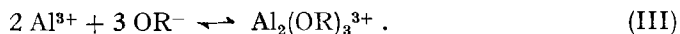
$$K_M = [\text{H}^+] [\text{OR}^-] \text{ die Konstanten}$$

$$K_i = \frac{[\text{M}(\text{OR})_i^{(p-i)+}] [\text{H}^+]}{[\text{M}(\text{OR})_{i-1}^{(p-i+1)+}]} = K_{b_i} \cdot K_M$$

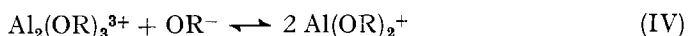
ermitteln, aus denen sofort ersichtlich ist, bei welchem pH die Anlagerung von  $\text{OR}^-$  jeweils erfolgt. Die Grösse  $-\log K_i$  wird im folgenden auch als  $\text{p}K_i$  bezeichnet. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben auf das Lösungsmittel  $1\text{N } \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ .

*Bor.* Die Titrationskurve des Bortrichlorides (Fig. 1, Kurve H) zeigt zunächst den Verbrauch von drei  $\text{OR}^-$  pro Bor, und dann tritt nach einem grossen pH-Sprung beim Neutralisationsgrad  $a = 3$  ein einprotoniges Puffergebiet mit  $\log K_{b4} = 5,62$  ( $\text{p}K_4 = 10,98$ ) auf. Nach einem weiteren kleinen pH-Sprung bei  $a = 4$  geht die Titrationskurve in diejenige des freien  $\text{OR}^-$  über. Die Titrationskurve im Bereich  $0 < a < 3$  entspricht dem Auftreten von drei Äquivalenten freier Salzsäure. Bei der Reaktion von  $\text{BCl}_3$  mit Methanol entstehen also direkt drei Wasserstoffionen  $\text{ROH}_2^+$  und  $\text{B}(\text{OR})_3$ , welches dann ein weiteres  $\text{OR}^-$  koordiniert und in das schon lange bekannte  $[2] [13] \text{B}(\text{OR})_4^-$  übergeht. Natürlich zeigt auch die Titration, ausgehend von  $\text{B}(\text{OR})_3$ , genau dasselbe Puffergebiet mit  $\log K_{b4} = 5,64$ . Es treten hier also keine Zwischenstufen zwischen  $\text{BCl}_3$  und  $\text{B}(\text{OR})_3$  auf, obwohl  $\text{BCl}_2(\text{OR})$  und  $\text{BCl}(\text{OR})_2$  präparativ hergestellt werden können [14].

*Aluminium.* Die Titrationskurve von  $\text{AlCl}_3$  (Fig. 1, Kurve I) verläuft zwischen  $a = 0$  und 1,5, gemäss der Reaktion



Es reagieren also in stark saurem Gebiet bei pH 3 zwei  $\text{Al}^{3+}$  mit drei  $\text{OR}^-$  in einem Schritt. Bei  $a = 1,5$  verläuft nun aber die Titrationskurve nicht steil nach höheren pH-Werten, sondern weiterhin flach, weil sich nun offensichtlich die Reaktion



anschliesst, welcher Prozess bei  $a = 2$  ein Ende findet, denn sobald mehr als zwei  $\text{OR}^-$  pro Al zugegeben werden, bildet sich schwerlösliches  $\{\text{Al}(\text{OR})_3\}$ . Bei  $a = 3$  ist alles Al als  $\{\text{Al}(\text{OR})_3\}$  ausgefallen, und nun bildet sich bei weiterer  $\text{OR}^-$ -Zugabe  $\text{Al}(\text{OR})_4^-$ . Mehr als vier  $\text{OR}^-$  pro Al werden nicht aufgenommen. Für die Konstante der Reaktion (III) wurde der Wert

$$K = [\text{Al}_2(\text{OR})_3^{3+}] / [\text{Al}^{3+}]^2 [\text{OR}^-]^3 = 10^{42,0 \pm 0,2}$$

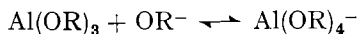
ermittelt, und die Konstante der Reaktion (IV) errechnet sich zu

$$K = [\text{Al}(\text{OR})_2^+]^2 / [\text{Al}_2(\text{OR})_3^{3+}] [\text{OR}^-] = 10^{11,1 \pm 0,2}$$

Beim Ausfällen und beim Wiederauflösen des  $\{\text{Al}(\text{OR})_3\}$  zwischen  $a = 2$  und 4 sollten nun Titrationskurven durchlaufen werden, welche wegen der Schwerlöslichkeit des Aluminiummethyates den nachfolgend abgeleiteten Gleichungen gehorchen.



Bezeichnet man die Sättigungskonzentration des  $\text{Al}(\text{OR})_3$  mit  $L$ , so erhält man als Massenwirkungsdruck für die Reaktion



$$K_{b4} = [\text{Al}(\text{OR})_4^-] / [\text{OR}^-] \cdot L,$$

worin  $[\text{Al}(\text{OR})_4^-] = (a - 3) \cdot c$  und damit

$$[\text{OR}^-] = (a - 3) \cdot c / K_{b4} \cdot L,$$

logarithmiert:  $\log [\text{OR}^-] = \log (a - 3) + \text{konst.}$

Analog ergibt sich für die Bildung von  $\text{Al}(\text{OR})_3$  gemäss



die Abhängigkeit

$$\log [\text{OR}^-] = -\log (3 - a) + \text{konst.}$$

Die entsprechenden Stücke der Titrationskurve zeigen mit bemerkenswerter Übereinstimmung, dass dies tatsächlich der Fall ist. Eine ideale Übereinstimmung ist natürlich nicht zu erwarten, weil solche heterogene Gleichgewichte sicherlich langer Zeiten zur endgültigen Einstellung bedürfen.

Die beiden Konstanten für die Anlagerung des dritten und des vierten  $\text{OR}^-$  sind also nicht direkt erhältlich. Hingegen ist die Grösse des pH-Sprunges bei  $a = 3$  proportional dem Logarithmus des Produktes dieser Konstanten.

$$\frac{[\text{Al}(\text{OR})_3]}{[\text{Al}(\text{OR})_2^+][\text{OR}^-]} \cdot \frac{[\text{Al}(\text{OR})_4^-]}{[\text{Al}(\text{OR})_3][\text{OR}^-]} = \frac{[\text{Al}(\text{OR})_4^-]}{[\text{Al}(\text{OR})_2^+][\text{OR}^-]^2} = K_{b3} \cdot K_{b4}.$$

Dieses Produkt kann zu ungefähr  $\log K_{b3} K_{b4} \sim 16$  abgeschätzt werden.

Nun aber müssen die mononuclearen Puffergebiete der Reaktionen  $\text{Al}(\text{OR})_2^+ + \text{OR}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OR})_3$  und  $\text{Al}(\text{OR})_3 + \text{OR}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OR})_4^-$ , die durch den pH-Sprung bei  $a = 3$  getrennt sind, anders liegen, denn durch das Auftreten der festen Phase  $\{\text{Al}(\text{OR})_3\}$  wird das Puffergebiet  $2 < a < 3$  nach saureren Werten und dasjenige zwischen  $3 < a < 4$  nach alkalischeren Werten verschoben. Es kann aus Analogie zu den Differenzen der  $\log K_b$ -Werte der Anlagerung des fünften und des sechsten  $\text{OR}^-$  bei Niob und Tantal von ungefähr fünf logarithmischen Einheiten angenommen werden, dass auch hier grössenordnungsmässig die gleiche Differenz auftritt, handelt es sich doch in beiden Fällen um einen Ladungswechsel von  $+I$  nach  $-I$ . Mit dieser Annahme lassen sich die  $\log K_{b3}$ - und  $\log K_{b4}$ -Werte für Aluminium zu ungefähr  $\log K_{b3} \sim 10,5$  und  $\log K_{b4} \sim 5,5$  abschätzen.

*Gallium.* Eine Lösung von Galliumtrichlorid ( $c = 1,4 \cdot 10^{-2}$ ) in  $\text{CH}_3\text{OH}$  1N  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  hat etwa  $\text{pH} = 4$ . Die Solvolyse ist also gering, beträgt doch die Konzentration an freien Wasserstoffionen  $\text{ROH}_2^+$  nur etwa 1% der Galliumkonzentration. Bei Zugabe von Methylat zeigt die Titrationskurve (Fig. 1, Kurve J) vorerst das Auftreten eines vermutlich einprotonigen Puffergebietes mit  $\log K_{b1} \sim 10,2$ , doch treten schon vor  $a = 1$  Abweichungen vom normalen Verlauf auf, was auf die Bildung von Polynuclearen schliessen lässt, und bereits bei  $a = 1,4$  beginnt ein Niederschlag auszufallen, der sich dann zwischen  $a = 3$  und 4 wieder auflöst. Im benutzten Lösungsmittel ist  $\text{Ga}^{3+}$  viel weniger acid als  $\text{Al}^{3+}$ , was sicherlich auf die Verwendung von Chlorid als Trägerelktrolyt zurückzuführen ist, denn Ga bildet als B-Metall recht stabile Chlorokomplexe.

*Indium.* Wird  $\text{InCl}_3$  in  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ -haltiges Methanol eingegeben, so tritt eine Fällung, vermutlich  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{InCl}_5$  [15], auf. In  $\text{LiCl}$ -haltigem Methanol ist  $\text{InCl}_3$  ohne merkliche Solvolyse

löslich. Die Titrationskurve zeigt vorerst den Verbrauch von zwei  $\text{OR}^-$  pro In im pH-Bereich von 7 bis 9, und bei  $a = 2$  findet sich ein kleiner pH-Sprung. Darnach wird bei  $\text{pH} \sim 10$  noch ein drittes  $\text{OR}^-$  pro In angelagert. Nach einem letzten pH-Sprung bei  $a = 3$  verbleibt weiter zugegebenes  $\text{OR}^-$  frei in Lösung. Bei diesen Puffergebieten handelt es sich – ihrer Form nach – nicht um einfache Deprotonierungen, und obwohl keine Fällungen auftreten, müssen sich hier Polynucleare bilden. Nur ein eingehendes Studium der Konzentrationsabhängigkeit dürfte hier völligen Aufschluss bringen.

**Phosphor.** Beim Einbringen von  $\text{PCl}_3$  in Methanol entstehen gleich 2,3 Wasserstoff-Ionen pro Phosphor, die sich wie Salzsäure titrieren lassen. Über diese Menge hinaus zugegebenes Methylat bleibt frei in Lösung. Es findet sich also bei dieser Titration keinerlei Puffergebiet. Nach KOSOLAPOFF [16] laufen beim Einbringen von  $\text{PCl}_3$  in Methanol zwei Reaktionen nebeneinander ab, einmal die Bildung von Trimethylester gemäss:  $\text{PCl}_3 + 3 \text{ROH} \rightarrow \text{P}(\text{OR})_3 + 3 \text{HCl}$ , und daneben auch die Bildung von Dimethylphosphit gemäss:  $\text{PCl}_3 + 3 \text{ROH} \rightarrow (\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H} + \text{RCl} + 2 \text{HCl}$ . In der ersten Reaktion entstehen drei HCl, in der zweiten zwei HCl pro Phosphor. Aus dem gefundenen Verbrauch von 2,3  $\text{OR}^-$  pro  $\text{PCl}_3$  lässt sich entnehmen, dass sich etwa 30% Trimethylester und 70% Dimethylphosphit gebildet hat. Beim letzteren sitzt das H am Phosphor und ist so wenig acid, dass es mit Methylat nicht in  $(\text{RO})_2\text{PO}^-$  übergeführt werden kann.

**Silicium.** Bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit dem Lösungsmittel entstehen gleich vier Wasserstoff-Ionen pro Silicium, welche sich wie Salzsäure titrieren lassen. Die Methanolyse geht also quantitativ zum  $\text{Si}(\text{OR})_4$ . Über die zur Neutralisation der so entstandenen Salzsäure hinaus zugegebene Menge  $\text{OR}^-$  bleibt frei in Lösung.

**Germanium.** Die Titrationskurve von  $\text{GeCl}_4$  ( $c = 1,30 \cdot 10^{-2}$ ) (Fig. 2, Kurve A) verläuft zwischen  $a = 0$  und 4 bei wesentlich höheren pH-Werten, als beim Entstehen von vier Äquivalenten Salzsäure zu erwarten wäre. Der mittlere Komplexbildungsgrad  $\bar{n}$  beträgt bei  $a = 0$  bereits 2,6; es sind also 2,6 Wasserstoffionen pro Germanium freigesetzt worden. Unter der Annahme, dass hier nur mononucleare Komplexe  $\text{Ge}(\text{OR})_i^{4-i}$  auftreten, zeigt es sich, dass die Konstante für die Reaktion  $\text{Ge}(\text{OR})_2^{2+} + \text{OR}^- \rightleftharpoons \text{Ge}(\text{OR})_3^+$  nicht mehr ermittelt werden kann, während sich für die Reaktion  $\text{Ge}(\text{OR})_3^+ + \text{OR}^- \rightleftharpoons \text{Ge}(\text{OR})_4$   $\log K_{b4} = 13,65$  ( $\text{p}K_4 = 2,95$ ) ergibt. Nach einem grossen pH-Sprung bei  $a = 4$  wird noch mehr  $\text{OR}^-$  angelagert, doch zeigen sich gleichzeitig Vergiftungserscheinungen an der Wasserstoffelektrode, so dass keine quantitativen Aussagen gemacht werden können. Auch bei der Titration von  $\text{Ge}(\text{OR})_4$  sind solche Vergiftungserscheinungen beobachtet worden.

**Titan.** Bei der Eingabe von  $\text{TiCl}_4$  in das Lösungsmittel ( $c = 0,99 \cdot 10^{-2}$ ) entstehen direkt zwei  $\text{H}^+$ -Ionen pro Titan:  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}(\text{OR})_2^{2+} + 2 \text{H}^+$ . Die Titrationskurve (Fig. 2, Kurve B) hat deshalb zwischen  $a = 0$  und 2 die Form der Kurve von Salzsäure. Der pH-Sprung bei  $a = 2$  ist aber nur klein, da im Gebiet  $2 < a < 4$  weitere Protonen abgegeben werden. Der Kurvenverlauf zwischen  $a = 2$  und 4 entspricht aber nicht einem gewöhnlichen zweiprotonigen Puffergebiet. Insbesondere hat der Endpunktsprung bei  $a = 4$  nicht die richtige exponentielle Form. Das Ion  $\text{Ti}(\text{OR})_2^{2+}$  kann also nicht einfach in  $\text{Ti}(\text{OR})_3^+$  und  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  übergehen, sondern es müssen sich Polynucleare bilden. Dass solche in der Lösung bei  $a = 4$  vorhanden sind, erkennt man an der Art und Weise, wie nach  $a = 4$  Methylat aufgenommen wird. Es handelt sich nämlich um ein halbes Mol  $\text{OR}^-$  pro Titan, ein Vorgang, der mit einem letzten pH-

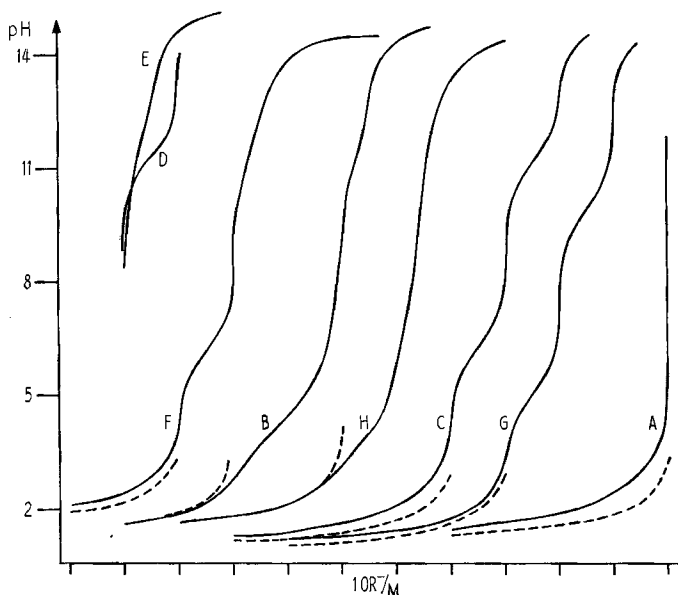


Fig. 2. Titrationskurven von

|                             |                          |  |                          |
|-----------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| A: $\text{GeCl}_4$          | $c = 1,30 \cdot 10^{-2}$ | E: $\text{Nb}(\text{OR})_5 + 1 \text{H}_2\text{O}$ | $c = 4,16 \cdot 10^{-2}$ |
| B: $\text{TiCl}_4$          | $c = 0,99 \cdot 10^{-2}$ | F: $\text{NbOCl}_3$                                | $c = 0,64 \cdot 10^{-2}$ |
| C: $\text{NbCl}_5$          | $c = 2,86 \cdot 10^{-2}$ | G: $\text{TaCl}_5$                                 | $c = 2,04 \cdot 10^{-2}$ |
| D: $\text{Nb}(\text{OR})_5$ | $c = 4,93 \cdot 10^{-2}$ | H: $\text{WOCl}_4$                                 | $c = 0,64 \cdot 10^{-2}$ |

Gestrichelte Linien: Für die betreffende Titration berechnete Titrationskurve für die jeweils äquivalente Menge freier Salzsäure.

Sprung bei  $a = 4,5$  den Abschluss findet, denn ein Mehr an Titrationsmittel, welches über diese 4,5 Mole  $\text{OR}^-$  pro Titan zugefügt wird, findet sich nachher, wie die pH-Werte zeigen, als freies  $\text{OR}^-$ -Ion in der Lösung. Es bildet sich also ein Anion der Zusammensetzung  $\text{Ti}_2(\text{OR})_9^-$ , und das zwischen  $4 < a < 4,5$  durchlaufene Puffergebiet hat den richtigen Verlauf für die Reaktion  $\text{Ti}_2(\text{OR})_8 + \text{OR}^- \rightleftharpoons \text{Ti}_2(\text{OR})_9^-$  (IV)

$$K = \frac{[\text{Ti}_2(\text{OR})_9^-]}{[\text{Ti}_2(\text{OR})_8][\text{OR}^-]} = 10^{11,3}.$$

Es ist deshalb wahrscheinlich, dass bei  $a = 4$  das Dimere  $\text{Ti}_2(\text{OR})_8$  vorliegt, und dieses muss sich zwischen  $a = 2$  und 4 bilden. Dies stimmt auch überein mit der Beobachtung, dass die Lage des Puffergebietes (IV) konzentrationsunabhängig ist. Zu den analogen Ergebnissen kommt man auch durch Titration von präparativ hergestelltem  $\text{Ti}(\text{OR})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{ROH}$ , während sich präparativ hergestelltes  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  als völlig methanolunlöslich und unreaktiv erwies.

*Zirkon.*  $\text{ZrCl}_4$  wurde in  $\text{LiCl}$ -haltigem Methanol ( $c = 1,94 \cdot 10^{-2}$ ) titriert, da bei Anwesenheit von  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  ein Niederschlag auftritt. Beim Einbringen in das Lösungsmittel tritt merkliche Solvolyse ein; die mittlere Belegung des Zirkons mit  $\text{OR}^-$  beträgt bereits vor Zugabe von Methylat  $\bar{n} = 0,875 \text{OR}^-/\text{Zr}$ . Die Titrationskurve zeigt keine Ausbildung einfacher Puffergebiete. Der beobachtete stetige pH-Anstieg deutet auf die Bildung von Polynuclearen, und bereits bei  $a = 3,5$  wird das System heterogen.

*Thorium.* Bei der Titration von  $\text{ThCl}_4$  werden insgesamt vier  $\text{OR}^-$  pro Thorium verbraucht. Zwischen  $a = 0$  und 1 durchläuft die Titrationskurve ein einprotoniges Puffergebiet mit  $\log K_{b1} =$

12,35 ( $pK_1 = 4,25$ ). Bereits nach Zugabe von etwas mehr als einem  $OR^-$  pro Th wird jedoch das System heterogen.

*Zink.* Zinkchlorid musste in LiCl-haltigem Methanol titriert werden, weil bei Anwesenheit von  $N(CH_3)_4Cl$  eine Fällung entsteht. Die Titrationskurve (Fig. 1, Kurve K) zeigt das Auftreten eines einzigen Puffergebietes, in welchem in einem Schritt drei  $OR^-$  pro zwei Zink aufgenommen werden, entsprechend der Reaktion  $2 Zn^{2+} + 3 OR^- \rightleftharpoons Zn_2(OR)_3^+$ . Man vergleiche hierzu die analogen Verhältnisse bei der Titration von  $AlCl_3$ . Die Konstante für diese Reaktion errechnet sich zu

$$K = [Zn_2(OR)_3^+]/[Zn^{2+}]^2 [OR^-]^3 = 10^{12,10 \pm 0,1}.$$

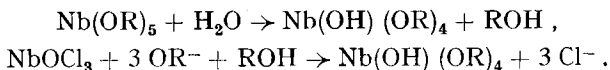
An dieser Komplexbildung muss aber auch das Chlorid beteiligt sein, denn das in reinem Methanol schwerlösliche Zinkmethylat  $\{Zn(OR)_2\}$  löst sich beim Einbringen in chloridhaltiges Methanol unter Abgabe von  $1/2 OR^-$  pro Zink glatt auf.

Wird mehr als 1,5  $OR^-$  pro Zink zutitriert, so verbleibt der Überschuss frei in Lösung. Es bilden sich also keine  $Zn(OR)_3^-$ - oder  $Zn(OR)_4^{2-}$ -Komplexe, obwohl aus konzentrierten Lösungen die Verbindung  $KZn(OR)_3$  hergestellt werden konnte [2].

*Niob und Tantal.* Bei der Titration von Niobpentachlorid ( $c = 2,86 \cdot 10^{-2}$ ) werden im stark sauren Gebiet vorerst vier  $OR^-$  pro Niob verbraucht. Die Titrationskurve (Fig. 2, Kurve C) verläuft aber deutlich alkalischer als die Kurve für die äquivalente Menge an Salzsäure. Die Berechnung von  $\bar{n}$  zeigt, dass bei  $a = 0$  bereits 2,7 Methylat pro Niob gebunden sind, und deshalb lässt sich die Konstante  $K_{b4}$  für die Reaktion  $Nb(OR)_3^{2+} + OR^- \rightleftharpoons Nb(OR)_4^+$  nicht mehr ermitteln. Nach einem kleinen pH-Sprung bei  $a = 4$  findet sich im Gebiet  $4 < a < 5$  ein einprotoniges Puffergebiet, der Reaktion  $Nb(OR)_4^+ + OR^- \rightleftharpoons Nb(OR)_5$  zugehörend mit  $\log K_{b5} = 10,45$  ( $pK_5 = 6,15$ ). Nach dem pH-Sprung bei  $a = 5$ , wo das Niob als neutrales Pentamethylat vorliegt, lagert sich zwischen  $a = 5$  und 6 noch ein sechstes und letztes  $OR^-$  an das Niob an. Darüber hinaus zugegebenes  $OR^-$  bleibt frei in Lösung.  $Nb(OR)_5 + OR^- \rightleftharpoons Nb(OR)_6^-$ ,  $\log K_{b6} = 5,45$  ( $pK_6 = 11,15$ ). Dieses letzte Stück der Titrationskurve ist auch erhältlich durch Titration von präparativ dargestelltem  $Nb(OR)_5$ , und die daraus ermittelte Konstante  $\log K_{b6} = 5,39$  zeigt gute Übereinstimmung (Fig. 2, Kurve D). Die Existenz der mononuclearen Komplexe  $Nb(OR)_6^-$  und auch  $Ta(OR)_6^-$  konnte auch durch die präparative Darstellung der Komplexsalze  $KNb(OR)_6$  und  $KTa(OR)_6$  belegt werden. In der Literatur finden sich Angaben über eine merkliche Dimerisierung von Niob- und Tantalpentamethylat in Methanol [17] [18]. Bei unseren Messungen wurden aber keine Verschiebungen der Lage der Titrationskurven in Abhängigkeit von der Konzentration des eingebrachten  $Nb(OR)_5$  beobachtet, wie dies bei merklicher Dimerisierung zu erwarten wäre. Möglicherweise wird eine Dimerisierung durch das in der Lösung anwesende Chlorid verhindert.

Bei der Titration von  $Nb(OR)_5$  lässt sich der Einfluss von Spuren von Wasser sehr schön erkennen. Setzt man nämlich der methanolischen  $Nb(OR)_5$ -Lösung willentlich ein ganzes Mol Wasser pro Niob zu, so verschwindet das Puffergebiet  $Nb(OR)_5 + OR^- \rightleftharpoons Nb(OR)_6$  völlig, und an dessen Stelle tritt ein steiler pH-Anstieg (Fig. 2, Kurve E). Es bilden sich also Polynucleare, welche noch etwas  $OR^-$  anzulagern vermögen. Man vergleiche hierzu die Angaben von BRADLEY & HOLLOWAY [17] über den mittleren Polymerisationsgrad des Tantals in methanolischen  $Ta(OR)_5$ -Lösungen als

Funktion des Wassergehaltes. Rein stöchiometrisch gesehen, kann man Lösungen der gleichen Zusammensetzung auch erhalten durch Titration von  $\text{NbOCl}_3$  mit  $\text{OR}^-$ :



Die Titrationskurve von  $\text{NbOCl}_3$  ( $c = 6,44 \cdot 10^{-3}$ ) (Fig. 2, Kurve F) zeigt denn auch im entsprechenden Bereich  $3 < a < 4$  genau denselben Verlauf wie die Titrationskurve von  $\text{Nb(OR)}_5$  bei Anwesenheit von einem Mol Wasser pro Niob. Bei der Titration des  $\text{NbOCl}_3$  werden im stark sauren Gebiet erst zwei  $\text{OR}^-$  pro Nb verbraucht, und dann, nach einem kleinen pH-Sprung bei  $a = 2$ , wird in einem einprotonigen Puffergebiet ein weiteres Proton abgegeben. Obwohl die Möglichkeit der Existenz von Bi- oder sogar Polynuclearen durch Bildung von Sauerstoff- oder OH-Brücken nicht ausgeschlossen werden kann, lässt das Auftreten eines solchen einprotonigen Puffergebietes die Annahme zu, dass das Niob sowohl bei  $a = 2$  wie auch bei  $a = 3$  monomolekular vorliegt. Die entsprechenden Teilchen wären dann als  $\text{NbO(OR)}_2^+$  bzw.  $\text{Nb(OH)(OR)}_3^+$  für  $a = 2$  und  $\text{NbO(OR)}_3$  bzw.  $\text{Nb(OH)(OR)}_4$  für  $a = 3$  zu formulieren, wobei die sechste Koordinationsstelle noch durch eine Methanolmolekel belegt sein kann. Unter der Annahme, dass bis  $a = 3$  nur mononukleare Teilchen vorliegen, ergibt sich folgendes Bild. Bei  $a = 0$  beträgt  $\bar{n} = 1,20$ ; die Aufnahme des zweiten  $\text{OR}^-$  pro Niob erfolgt aber zu sauer, um das Puffergebiet mit Sicherheit auswerten zu können. Für die Aufnahme des dritten  $\text{OR}^-$  wurde die Konstante  $\log K_{b3} = 10,57$  ( $\text{p}K_3 = 6,03$ ) ermittelt.

Tantalpentachlorid verhält sich analog wie Niobpentachlorid. Ganz allgemein aber gehen die Deprotonierungen bei Tantal bei etwas kleineren pH-Werten vor sich (Fig. 2, Kurve G). Bei  $a = 0$  sind 2,6  $\text{OR}^-$  pro Tantal ( $c = 2,04 \cdot 10^{-2}$ ) gebunden. Die ermittelten Konstanten betragen:

$$\log K_{b5} = 11,47, \quad \text{p}K_5 = 5,13, \quad \log K_{b6} = 6,67, \quad \text{p}K_6 = 9,93.$$

Der letzte Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Werten, die aus Titrationen von präparativ dargestelltem  $\text{Ta(OR)}_5$  erhalten worden sind ( $\log K_{b6}$ : 6,63; 6,63; 6,69).

*Wolframoxichlorid*  $\text{WOCl}_4$ . Die Titration von  $\text{WOCl}_4$  (Fig. 2, Kurve H) ist ein Analogbeispiel zu  $\text{NbOCl}_3$ . In der Titrationslösung entstehen beim Einbringen von  $\text{WOCl}_4$  drei Äquivalente Salzsäure, d. h. es treten direkt drei  $\text{OR}^-$  an das Wolfram. Zwischen  $a = 3$  und 4 tritt wieder ein einprotoniges, stark sauer liegendes Puffergebiet auf, dem bei der Annahme der Existenz lediglich mononuklearer Teilchen eine Konstante von  $\log K_{b4} = 12,51$  ( $\text{p}K_4 = 4,09$ ) zugeordnet werden kann. Bei  $a$ -Werten über 4 tritt analog zu  $\text{NbOCl}_3$  ein steiler, aber nicht sprungartiger pH-Anstieg in Erscheinung, der zeigt, dass wohl noch etwas  $\text{OR}^-$  aufgenommen wird, die ablaufende Reaktion aber sehr kompliziert sein muss.

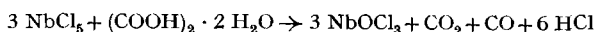
$\text{FeCl}_3$  und  $\text{VOCl}_3$  sind zu starke Oxydationsmittel, um mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode titriert werden zu können.  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  erwiesen sich als Elektrodengifte.  $\text{U(OR)}_5$  ist schwerlöslich in Methanol, so dass diese Verbindungen nicht titriert werden konnten.

#### IV. Experimentelles

*Ausgangssubstanzen.* – *Tetramethylammonchlorid und Lithiumchlorid.* Das käufliche, noch stark feuchte Tetramethylammonchlorid wurde zweimal aus Aceton-Methanol umkristallisiert [19] und anschliessend erst im Wasserstrahlvakuum, dann einige Stunden bei  $50^\circ$  und  $10^{-3}$  Torr von noch anhaftendem Lösungsmittel befreit. Methanolische Lösungen von derart hergestelltem

Tetramethylammonchlorid zeigten keinen Verbrauch von KARL-FISCHER-Reagens, sind also völlig wasserfrei. Käufliches Lithiumchlorid wurde zur völligen Trocknung erst, unter langsamer Erhöhung der Temperatur auf 200°, im Vakuum vorgetrocknet und dann während einiger Stunden in einem CCl<sub>4</sub>-beladenen Stickstoffstrom auf 350° erhitzt.

*Chloride.* Käufliche, wasserfreie Chloride (BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub><sup>3a</sup>), PCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>5</sub><sup>3b</sup>, TaCl<sub>5</sub><sup>3b</sup>, NH<sub>4</sub>Cl) wurden zur Reinigung destilliert oder im Vakuum z. T. mehrfach sublimiert. Wasserfreies ZnCl<sub>2</sub> wurde erhalten durch Chlorieren von Zink mit Chlorwasserstoff. VOCl<sub>3</sub> und WOCl<sub>4</sub> wurden aus V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bzw. WO<sub>3</sub> durch Chlorieren mit SOCl<sub>2</sub> hergestellt und durch Destillation bzw. Sublimation gereinigt. NbOCl<sub>3</sub> wurde durch Umsetzen von NbCl<sub>5</sub> mit kristallisierter Oxalsäure gemäss:



bei Temperaturen von 150–200° gewonnen und nachher zur Reinigung umsublimiert. Wasserfreies ZrCl<sub>4</sub> wurde durch Chlorieren von Zr-Metall in geschmolzenem PbCl<sub>2</sub> hergestellt und anschliessend sublimiert.

*Methylate.* Käufliches Bortrimethylat wurde durch Destillation gereinigt. Rohes Niob- und Tantal-pentamethylat wurden aus den Pentachloriden mit Hilfe der Ammoniakmethode [18] gewonnen und durch Destillation im Hochvakuum (Hg-Pumpe) gereinigt. Die Methylate zeigten scharfe Schmelzpunkte: Nb(OR)<sub>5</sub>, Smp. 53,5°; Ta(OR)<sub>5</sub>, Smp. 53,8°. KNb(OR)<sub>5</sub> wurde dargestellt durch Zusammengeben von methanolischen Lösungen von Nb(OR)<sub>5</sub> und KOR in äquivalenter Menge. Beim Eindampfen entstehen farblose, gut methanollösliche Kristalle, die aus Methanol-Benzol umkristallisiert werden können (K ber. 12,3%, gef. 13,0%; Nb ber. 29,2%, gef. 30,4%). Analog wurde KTa(OR)<sub>5</sub> hergestellt. U(OR)<sub>5</sub> wurde nach JONES *et al.* [20] hergestellt. Ti(OR)<sub>4</sub> wurde erhalten durch Umestern von Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> mit Methanol, wobei augenblicklich feines, weisses, schwerlösliches Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ausfällt, welches dann bei 165° 0,005 Torr umsublimiert wurde (Ti ber. 27,8%, gef. 27,76%). Zinkmethylat wurde aus Zinkdiäthyl und Methanol hergestellt [2].

*Weitere Substanzen.* Für die Herstellung von Lithiummethylatlösungen diente ein von anderen Alkalimetallen freies Lithiummetall «High purity Lithiummetal L C Grade» der Fa. MAYWOOD CHEMICAL WORKS, Maywood, New Jersey, USA. Das Lithium wurde jeweils unter Hexan zerschritten und hexanfeucht in ein tariertes, evakuierbares, mit Argon gefülltes Wägegefäss gebracht, vom anhaftenden Hexan durch Abpumpen befreit und nach dem Wiederauffüllen des Wägegefässes mit Argon gewogen. Zu Schlauchverbindungen wurden ausschliesslich Silicongummischläuche verwendet. Als Fett für Schließverbindungen dienten stets Siliconfette. Ampullen und Titriergefäss wurden mit G. E. Silicone Dri-Film SC 87 hydrophobisiert. Das Abfüllen und Abwägen der zu titrierenden Substanzen wurde in einem Argon-gefüllten Trockenkasten vorgenommen. Flüssigkeiten wurden nach ZINTL *et al.* [21] in kleine dünnwandige Glaskugeln eingefüllt, diese abgeschmolzen und die eingefüllte Substanzmenge durch Differenzwägung bestimmt. Feste Substanzen wurden ebenfalls in dünnwandige Gefässe eingefüllt und deren Öffnung mit einer genau sitzenden Polyäthylenkappe verschlossen. Diese dünnwandigen Gefässe wurden dann im gefüllten Titrationsgefäss zerdrückt.

Zum Einbringen von Chlorwasserstoff in die Messlösungen wurde folgende Methode gewählt: In ein Saugrohr wurde etwas reines PbCl<sub>2</sub> eingewogen und mit überschüssiger konz. Schwefelsäure bedeckt. In der Kälte entwickelt sich noch kein Chlorwasserstoff. Nun wurde das Saugrohr erst mit Argon ausgespült und dann an das Gaseinleitrohr D der Messapparatur (siehe unten) angeschlossen. Durch leichtes Erwärmen bildet sich quantitativ Chlorwasserstoff, welcher durch den Argonstrom in die Messlösung getragen und dort absorbiert wird.

*Herstellung des Lösungsmittels:* Zur Herstellung der Trägerflüssigkeit 1N N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl oder 1N LiCl in Methanol und auch der LiOCH<sub>3</sub>-Lösungen wurde eine Methode entwickelt, bei welcher die fertigen Lösungen in Ampullen anfallen und so lange Zeit aufbewahrt werden können. Reines, im Handel erhältliches Methanol wird mit Magnesiummetall nach LUND & BJERRUM absolutiert, unter gleichzeitiger Hydrierung mit Wasserstoff und RANEY-Nickel, um allfällige Spuren von Aldehyd zu reduzieren, und dann auf absolut trockenes Tetramethylammonchlorid aufdestilliert. Die entstandene Lösung wird in Ampullen übergeführt und diese abgeschmolzen.

<sup>3</sup>) a) Alusuisse, Neuhausen; b) CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel. Ich danke beiden Firmen für die Überlassung dieser Substanzen.

In der Apparatur (Fig. 3) werden in den Kolben A 5 g mit Methanol gewaschene und getrocknete Magnesiumspäne gegeben und zugleich eine Spur  $\text{HgCl}_2$  zugesetzt, dann wird der linke Teil der Apparatur bis zu den Hähnen B und C mit der Ölpumpe evakuiert und anschliessend mit reinem Argon aufgefüllt. Durch das Rohr D lässt man jetzt 1,5 l Methanol einfließen, wobei das verdrängte Argon durch die Gaswaschflaschen entweichen kann. Nun gibt man auf gleiche Weise

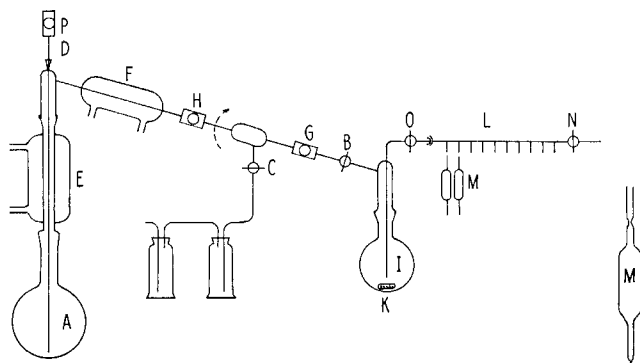


Fig. 3. Apparatur zur Herstellung des Lösungsmittels  
Bezeichnungen vgl. Text.

eine zuvor vorbereitete Aufschlämmung von RANEY-Nickel in Methanol zu, die durch mehrfaches Aufnehmen einer ursprünglich wässrigen Aufschlämmung des RANEY-Nickels in frisch destilliertem Methanol erhalten worden war. Diese methanolische Aufschlämmung kann selbstentzündlich sein! Jetzt wird durch das Rohr D Wasserstoff eingeleitet, welcher zuvor an heissem Platinasbest ( $600^\circ$ ) von Sauerstoffspuren befreit und zur Trocknung über  $\text{P}_2\text{O}_5$  geleitet wurde.

Unter Kühlung mit dem Kühler E wird nun während 4 Std. auf einem Ölbad unter Rückfluss absolutiert und hydriert; dann wird nach Ausserbetriebnahme des Kühlers E, aber noch stets im Wasserstoffstrom, *via* Kühler F ein Vorlauf von ungefähr 200 ml Methanol durch das drehbar eingesezte Glasstück zwischen den Hähnen G und H in die Gaswaschflaschen destilliert.

In den Kolben I wurden 54,8 g des gereinigten  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  oder 21,2 g trockenes  $\text{LiCl}$  gebracht und nochmals durch Evakuieren nachgetrocknet und der Kolben daraufhin mit Argon gefüllt. Nach dem Drehen des Glasstückes zwischen G und H lässt man nun *via* Hähnen G und B soviel Methanol eindestillieren, dass schliesslich 500 ml Lösung entstehen, wobei ein Magnetrührer K die entstandene Lösung einwandfrei durchmischt. Der Wasserstoff entweicht während dieser Periode noch stets durch die Gaswaschflaschen.

Am Ampullenrechen werden mit kurzen Silicongummischlauchstücken 10 hydrophobisierte Ampullen M von ca. 70 ml Volumen angesetzt, diese *via* Hahn N evakuiert und dann durch Öffnen des Hahnes O die Lösung in die Ampullen übergesogen und diese daraufhin abgeschmolzen.

Bei den Hähnen G, H und P handelt es sich um verschraubbare Teflonhähnen, die übrigen Hähnen und Schliche sind mit hartem Siliconfett gefettet, welches in Methanol unlöslich ist. Die Verwendung von Siliconfett hatte keinerlei Schwierigkeiten bei den Titrationen zur Folge.

Lösungen von 1N Lithiummethylat wurden in genau gleicher Weise hergestellt, wobei in den Kolben I anstelle von  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  Lithiummetall eingebracht wurde. Durch Kühlen des Kolbens I mit einer Eis-Kochsalz-Mischung lässt sich ein allzu stürmisches Auflösen des Lithiums verhindern.

Die Messapparatur ist schematisch in Fig. 4 dargestellt. Das Titriergefäss A ist mit einem ringförmigen Thermostatisiermantel versehen. Der Boden dieses Gefässes weist eine Ausbuchtung B auf, in welcher jeweils die mit den zu titrierenden Substanzen gefüllten Glaskugeln durch Drehen des Wasserstoffeinleitungsrohres D zerdrückt werden konnten. Ein Magnetrührer E dient zur Durchmischung der Titrationsflüssigkeit. Die Referenzelektrode F, das Wasserstoffeinleitrohr D, die Bürette I und die Wasserstoffelektrode K sind mit Schliften in das Titriergefäss eingesetzt. L ist der Abgang für den Wasserstoff.

Die Referenzelektrode F wurde durch Eintauchen eines Silberdrahtes in geschmolzenes  $\text{AgCl}$  hergestellt. Der Elektrolyt steht durch eine sehr feine Keramikfritte G von ungefähr 1 mm  $\varnothing$  mit

der Messlösung in Kontakt. Nach dem Einfüllen des Elektrolyten unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff wird die Elektrode mit der Schraubkappe H dauernd verschlossen. Vor und nach Gebrauch wird die Elektrodenaußenseite mit Methanol abgespült und getrocknet.

Die Platinierung der Wasserstoffelektrode K erfolgte in einer wässrigen Lösung von 1 g  $\text{PtCl}_4$  in 65 ml 2N HCl während 8 Min. mit etwa 8 mA. Zur Palladinierung wurde die Platinelektrode

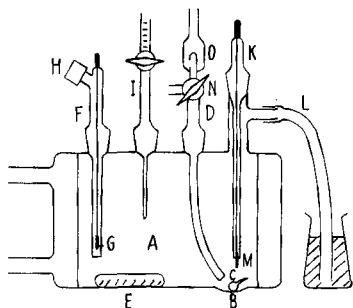


Fig. 4. Messapparatur  
Bezeichnungen vgl. Text.

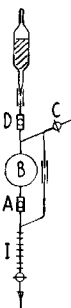


Fig. 5. Bürette  
Bezeichnungen vgl. Text.

erst in einem käuflichen Cyanidbad vergoldet, auf diese Goldschicht wurde dann der Palladiumschwamm aus einer 2-proz. Lösung von  $\text{PdCl}_2$  in 1N HCl, gesättigt mit  $\text{PbCl}_2$ , ebenfalls während 8 Min. bei ca. 8 mA aufelektrolysiert.

Der Wasserstoff perlt aus dem gebogenen Wasserstoffeinleitrohr D über die Elektrodenspitze M. Der Dreiweghahn N trägt oben einen Überlauf O, auf welchen mittels eines kurzen Stückes Silicongummischlauch eine Ampulle mit Lösungsmittel aufgesetzt werden kann. Der seitliche Anschluss des Dreiweghahns N steht sowohl mit der Argonflasche in Verbindung wie auch mit der Anlage für die Aufbereitung des Wasserstoffs. Dieser wird nach Bedarf in einer Waschflasche, die methanolische 1M  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  enthält, befeuchtet.

Die Bürette I von 5 ml Volumen (Fig. 5) kann mittels eines Schliffes in das Titriergefäß eingesetzt werden. Der untere Bürettenhahn trägt ein fettfrei eingesetztes Teflonkückchen, welche Anordnung sich bei dieser alkalischen Lösung glänzend bewährt hat. Am oberen Bürettenende ist oberhalb des Teflonhahns A ein Vorratsgefäß B von 100 ml Inhalt zur Aufnahme der  $\text{LiOCH}_3$ -Lösung angebracht. Bürette und Vorratsgefäß können *via* Hahn C evakuiert und dann mit Argon aufgefüllt werden. Zum Auffüllen des Vorratsgefäßes wird auf den Teflonhahn D mit Hilfe eines kleinen Silicongummizwischenstückes eine Ampulle mit  $\text{LiOCH}_3$ -Lösung aufgesetzt, wobei man Argon im Gegenstrom durch D ausströmen lässt. Nach dem Abbrechen der Ampullenspitze im Schlauch transferiert man die  $\text{LiOCH}_3$ -Lösung – notfalls unter leichtem Erwärmen der Ampulle – in das Vorratsgefäß. Der Hahn C bleibt stets an die Argonleitung angeschlossen, damit der während der Titration jeweils entstehende Unterdruck ausgeglichen werden kann.

Als mV-Meter diente ein pH-Gerät Typ 42 der Firma POLYMETRON AG, Zürich. Alle Messungen wurden bei 20,0° ausgeführt.

*Ausführung einer Messung.* In das frisch hydrophobisierte Titriergefäß (Fig. 4) wird das Gaseinleitrohr D eingesetzt, die übrigen Anschlüsse werden durch Stopfen verschlossen, dann wird *via* O evakuiert und nun das Gefäß *via* N mit Argon gefüllt. Jetzt werden der Überlauf an L angeschlossen und unter Durchleiten eines starken Argonstromes notwendigerweise erst die Glaskugel mit der zu titrierenden Substanz eingegeben und dann die Referenzelektrode und Bürette eingesetzt. Nun wird Argon durch Wasserstoff ersetzt und dann mit Hilfe eines kurzen Silicongummischlauches eine Ampulle Lösungsmittel auf O aufgesetzt, die Ampullenspitze im Schlauch abgebrochen und die Lösung in das Titriergefäß transferiert. Der Überlauf O verhindert das Herunterfallen der abgebrochenen Ampullenspitze in den Hahn N. Das Lösungsmittel wird nun etwa 1–2 Std. mit Wasserstoff gesättigt, und dann wird die eingegebene Glaskugel C durch Drehen des Gaseinleitrohres D zertrümmert.



Nun werden die für jede Messung neu herzustellenden Wasserstoffelektroden platiniiert bzw. palladiert und die Elektrodenspitzen nach Beendigung der Elektrolyse dreimal je 10 Sek. in drei völlig gefüllte und bisher verschlossene Gläser mit absolutem Methanol eingetaucht und dann sofort in die Messapparatur eingesetzt.

Mit der Titration kann nun sofort begonnen werden, wobei man dauernd 1–2 Blasen Wasserstoff pro Sek. durch die Lösung perlen lässt. Zur Ablesung der Potentialwerte werden sowohl der magnetische Rührer wie auch der durchperlende Wasserstoffstrom abgestellt. Die Potentiale werden innerhalb 1–2 Min. konstant, was die Aufnahme einiger Dutzend Messpunkte innerhalb einiger Stunden gestattet. Das Volumen der Titrierlösung wird erst am Ende der Titration bestimmt.

## SUMMARY

A pH-scale has been defined for absolute methanol as solvent and the ionic product of methanol was evaluated ( $20^\circ$ ,  $\mu = 1.0$ ,  $N(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  or  $\text{LiCl}$ ). The formation of methoxide complexes has been studied by titration of methanolic solutions of  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{NbOCl}_3$ ,  $\text{WOCl}_4$  with lithiummethylate.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. GUT, Habilitationsschrift, ETH, Zürich 1964.
- [2] H. MEERWEIN & T. BERSIN, Liebigs Ann. Chem. 476, 113 (1929).
- [3] C. R. SIMMONS & R. S. HANSEN, J. phys. Chemistry 59, 1072 (1955).
- [4] R. G. BATES, Chem. Rev. 42, 1 (1948).
- [5] J. KOSKIKALLIO, Suomen Kemi, [B] 30, 38 (1957).
- [6] J. KOSKIKALLIO, Suomen Kemi, [B] 30, 111, 155 (1957).
- [7] R. T. HARDMAN & A. LAPWORTH, J. chem. Soc. 99, 2242 (1911); 701, 2249 (1912).
- [8] K. SCHWABE, Chimia 73, 385 (1959).
- [9] C. L. DE LIGNY, P. F. M. LUYKX, M. REHBACH & A. A. WIENEKE, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 713 (1960).
- [10] G. J. HILLS & D. J. G. IVES, J. chem. Soc. 1957, 305.
- [11] B. H. CLAUSSEN & C. M. FRENCH, Trans. Farad. Soc. 51, 708 (1955).
- [12] K. SCHWABE, Elektrometrische pH-Messungen unter extremen Bedingungen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1960.
- [13] T. BERSIN, Dissertation, Königsberg 1928.
- [14] J. P. LAURENT & M. PASDELOUP, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 256, 133 (1963).
- [15] J. B. EKELEY & H. A. POTRATZ, J. Amer. chem. Soc. 58, 907 (1936).
- [16] G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorous Compounds, J. Wiley & Sons Inc., New York 1950.
- [17] D. C. BRADLEY & H. HOLLOWAY, Canad. J. Chemistry 40, 62 (1962).
- [18] D. C. BRADLEY, B. N. CHAKRAVARTI & W. WARDLAW, J. chem. Soc. 1956, 2381; D. C. BRADLEY, W. WARDLAW & A. WHITLEY, *ibid.* 1955, 726.
- [19] P. L. PICKARD & W. E. NEPTUNE, Anal. Chemistry 27, 1358 (1955).
- [20] R. G. JONES, E. BINDSCHADLER, G. KARMA, G. A. MARTIN JR., J. R. THIRILE, F. A. YEOMAN & H. GILMAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 6030 (1956).
- [21] E. ZINTL, J. GOUBEAU & W. DULLENKOPF, Z. physikal. Chem. 154 A, 21 (1931).