

60. Methoxokomplexe drei-, vier- und fünfwertiger Zentralatome

von **R. Gut, Eduard Schmid** und **Jorge Serrallach**

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(24. XII. 70)

Summary. The complex formation with CH_3O^- of As^{III} , Sb^{III} , Ge^{IV} , Nb^{IV} , Se^{IV} , Te^{IV} , Ti^{IV} , Sn^{IV} and Mo^{V} has been investigated in absolute methanolic solutions containing $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, LiCl , or Lithiumtosylate ($\mu = 1$; 20.0°) by means of pH-titrations. The relations between the stoichiometry of the reactions and the shape of the buffer regions, as well as the concentration-dependance of these buffer regions are discussed.

Die Bildung der Methoxokomplexe drei-, vier- und fünfwertiger Zentralatome lässt sich durch Titration absolut methanolischer Lösungen der betreffenden Chloride mit Methylat aufklären. Über die Grundlagen der pH-Messung und die Technik der Aufnahme von Titrationskurven in absolut methanolischen Lösungen ist schon eingehend berichtet worden [1]. Als Indikatorelektroden dienten damals Wasserstoffelektroden, was jedoch Messungen an Systemen mit Elektrodengiften wie z. B. As^{III} ausschloss. In der Folge gelang nun der Einsatz der Glaselektrode, und *Serrallach* [2] zeigte erstmalig an Untersuchungen an Sb^{III} , das bestimmte Glaselektroden bis zu hohen pH-Werten richtig auf die vorliegende Konzentration solvatisierter Protonen ansprechen. Damit konnte die Untersuchung auf As^{III} , Sb^{III} , Ge^{IV} , Nb^{IV} , Se^{IV} , Te^{IV} , Ti^{IV} , Sn^{IV} und Mo^{V} ausgedehnt werden.

Wenn die ionale Stärke der Messlösungen mittels Tetramethylammoniumchlorid oder Lithiumchlorid konstant gehalten wird, können die nachgewiesenen Spezies noch koordiniertes Cl^- enthalten, worüber aber im allgemeinen keine Aussagen möglich sind. Ebenso kann nicht entschieden werden, ob im Verlauf einer Titration koordiniertes Chlorid durch Methylat ersetzt oder ob lediglich eine koordinierte Methanolekel deprotoniert wird. Der Einfluss von koordiniertem Chlorid zeigt sich sehr schön bei Sn^{IV} , dessen Titration in chloridhaltigen Medien völlig anders verläuft als in chloridfreien (Trägerelektrolyt: Lithiumtosylat).

In Tetramethylammoniumchlorid-haltigen Messlösungen entstehen beim Einbringen der Chloride des Nb^{IV} , Te^{IV} und Sn^{IV} Fällungen. Diese Niederschlagsbildung beruht nicht auf einer Methanolyse, sondern auf der Bildung anionischer Chlorokomplexe, deren Salze mit dem grossen Kation $\text{N}(\text{CH}_3)^+$ schwerlöslich sind. Derart entstehen die Komplexsalze $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{SnCl}_6]$ bei Sn^{IV} , $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{TeCl}_6]$ bei Te^{IV} und $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{NbCl}_6\text{OCH}_3]$ bei Nb^{IV} .

Im Verlaufe der Methylatzugabe lösen sich solche Fällungen wieder, offensichtlich unter Ligandaustausch von Chlorid gegen Methylat. Das Auftreten derartiger schwerlöslicher Chlorokomplexsalze lässt sich durch Verwendung von Lithiumchlorid als Trägerelektrolyt verhindern, da die entsprechenden Lithiumsalze im allgemeinen gut methanollöslich sind.

Der Ligand Methylat neigt viel ausgeprägter als vergleichsweise das Hydroxyl-Ion dazu als unidentate Einheit zu wirken. Entsprechend ist das Auftreten mono-

nuklearer Methoxokomplexe sehr oft beobachtet worden. Methylat kann aber auch als bidentates oder wie bei Ti^{IV} als terdentates Teilchen zwei oder drei Zentralatome koordinieren. Besonders fällt das häufige Auftreten dinuklearer Teilchen $M_2(OR)_x$ ¹⁾ mit $x = 3, 5, 7$ oder 9 auf, was den Gedanken nahelegt, die beiden oktaedrisch koordinierten Zentralatome könnten jeweils über drei Methoxosauerstoffbrücken miteinander verknüpft sein, während sich die restlichen Methylate gleichmässig auf die beiden Zentralatome verteilen.

Im Gegensatz zu den Hydroxiden neigen ungeladene Methylate nur wenig zur Bildung schwerlöslicher Niederschläge. Viele ungeladene Methylate sind gut methanol-löslich, doch wurden auch schwerlösliche Methylate beobachtet, z.B. bei $Al(OR)_3$, $Ga(OR)_3$ oder $Zr(OR)_4$. Die Strukturen dieser Verbindungen sind nicht bekannt, wohl aber diejenige einer schwerlöslichen Modifikation des Titan-tetramethylates. Dieses besteht aus diskreten tetrameren Einheiten $[Ti(OR)_4]_4$ und bildet somit keinen unendlichen Koordinationsverband.

Im Verlaufe einer Titration werden somit im allgemeinen nur wenige Stufen mit Teilchen kleiner Nuklearität durchlaufen, wenn auch intermediär schwerlösliche Methylate auftreten können. Methoxokomplexbildungen liessen sich deshalb in den meisten Fällen relativ leicht aufklären.

Methoxylierungskurven. – Aus den Titrationskurven lassen sich leicht die Methoxylierungskurven, d.h. die Aufzeichnung des Methoxyierungsgrades \bar{m} gegen $pOR = -\log[OR] = \log[H] - \log[H][OR] = pK_M - pH$, erhalten. Die in jedem Punkt der Titrationskurve herrschende Wasserstoffionenkonzentration $[H]$ ergibt mit Hilfe des Ionenprodukts $[H][OR] = K_M$ die Konzentration an freiem Methylat $[OR]$, welche mit der Menge an eingegebenem Methylat $[OR]_e$ und dem Methoxyierungsgrad \bar{m} in folgendem Zusammenhang steht:

$$\bar{m} = \frac{[H] + [OR]_e - [OR]}{[M]_t} = a + \frac{[H] - [OR]}{[M]_t},$$

$[M]_t$ = Totalkonzentration des Zentralatoms
 a = Neutralisationsgrad $[OR]_e/[M]_t$.

Aus den Methoxylierungskurven lässt sich unmittelbar herauslesen, in welchem Ausmass die Elementchloride unter den gewählten Bedingungen ($[M]_t = 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$) beim Einbringen in die Messlösung methanolysiert werden. Ebenso zeigt sich der maximal erreichbare Methoxyierungsgrad. Das Auftreten von Steilgebieten (pOR -Sprünge), sei es zu Beginn, am Ende oder inmitten einer Methoxylierungskurve, indiziert jeweils die Existenz eines Teilchens des betreffenden Methoxyierungsgrades, welches dann oftmals in Form einer einheitlichen Verbindung fassbar ist. Tritt ein Steilgebiet gerade bei einem ganzzahligen \bar{m} -Wert in Erscheinung, so hat man es entweder mit einem mononuklearen Teilchen $M(OR)_x$ ($x = \bar{m}_s$, $\bar{m}_s = \bar{m}$ am pOR -Sprung) oder mit entsprechenden polynuklearen Einheiten $[M(OR)_x]_n$ zu tun. Findet sich ein pOR -Sprung beispielsweise gerade bei einem halbzahligen \bar{m} -Wert, so liegt ein mindestens dinukleares Teilchen $M_2(OR)_x$ mit $x = 2\bar{m}_s$ vor. Die Methoxy-

¹⁾ Im folgenden stets: M = Zentralatom, $R = CH_3$.

Die Ladungen der Teilchen werden in den allg. Ausdrücken einfachheitshalber weggelassen.

lierungen verlaufen im allgemeinen nur über wenige Methoxokomplexe, deren Nuklearität meist nur «eins» oder «zwei» beträgt. Die Stöchiometrie der bei den beobachteten pOR-Sprüngen vorliegenden Teilchen lässt sich deshalb im allgemeinen unschwer bestimmen.

Die Zunahme des Methoxylierungsgrades innerhalb eines zwischen zwei pOR-Sprüngen liegenden Puffergebietes ermöglicht im weiteren die Ermittlung der Stöchiometrie des zugrundeliegenden Reaktionsschrittes. Diese Stöchiometrie bestimmt aber, wie weiter unten gezeigt wird, über den Massenwirkungsausdruck den Verlauf des Puffergebietes und allenfalls dessen Lage bezüglich der pOR-Achse, welche Lage von der Konzentration $[M]$, abhängig sein kann. Hieraus ergeben sich also weitere Hinweise zur Bestimmung von Nuklearität und Stöchiometrie der auftretenden Methoxokomplexe. Derartige Analysen des Kurvenverlaufs sind besonders bei Puffergebieten wertvoll, welche bei sehr tiefen oder sehr hohen pOR-Werten liegen und infolge ihrer extremen Lage nicht mehr voll ausgemessen werden können.

Auswertung der Puffergebiete. - Sofern nur zwei miteinander im Gleichgewicht stehende M-haltige Teilchen auftreten, lässt sich die Reaktion, welche in einem separiert liegenden Puffergebiet der Länge $\Delta\bar{m}$ abläuft, durch folgende chemische Gleichung beschreiben



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[M_u(OR)_{\frac{vx+y}{z}}]^z}{[M_w(OR)_x]^v [OR]^y}$$

Das zugehörige Puffergebiet beginnt beim Methoxylierungsgrad $\bar{m}' = x/w$ und endet bei $\bar{m}'' = (v x + y)/v \cdot w$. Wählt man seine Länge $\Delta\bar{m} = y/v$ w als Abszissen-einheit und $b = (\bar{m} - \bar{m}')/\Delta\bar{m}$ mit $0 < b < 1$ als Laufzahl innerhalb des Puffergebietes, so ergibt die Stöchiometrie die folgenden Ausdrücke für die beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden Komplexe:

$$[M_u(OR)_{\frac{vx+y}{z}}] = \frac{b}{u} [M]_t \quad \text{und} \quad [M_w(OR)_x] = \frac{(1-b)}{w} [M]_t$$

Einsetzen dieser Grössen in K ergibt

$$K = \frac{\left(\frac{b}{u} [M]_t\right)^z}{\left(\frac{(1-b)}{w} [M]_t\right)^v [OR]^y}$$

Auflösen nach pOR führt auf den Ausdruck:

$$pOR = \frac{1}{y} \log \frac{(1-b)^v}{b^z} + \frac{1}{y} \log [M]_t^{v-z} + \frac{1}{y} \log \frac{u^z}{w^v} + \frac{1}{y} \log K. \quad (I)$$

Der erste Term rechts bestimmt die Form des Puffergebietes. Diese ist also gegeben durch die Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden Molekeln an Edukt v und an Produkt z . Gleichen Zahlen z und v entsprechen jeweils gleiche Kurvenformen; treten diese Zahlenwerte vertauscht auf, so ergeben sich der Form nach inverse Kurven. Für gegebene Werte von z und v verläuft ein Puffergebiet um so flacher je grösser y ist. Nur für $z = v$ werden die Puffergebiete bezüglich des Punktes $b = 1/2$ zentralsymmetrisch.

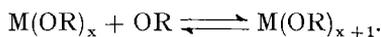
Der zweite Term rechts bestimmt den Einfluss von $[M]_t$ auf die Lage des Puffergebietes bezüglich der pOR-Achse. Diese ist abhängig vom Faktor $1/y$ und von der Molzahldifferenz $v - z$. Für den Fall $z > v$ bewirkt die Vergrösserung von $[M]_t$ eine Verschiebung des Puffergebietes nach kleineren pOR-Werten und umgekehrt; für $z = v$ besteht keine derartige Konzentrationsabhängigkeit. Das dritte Glied rechts ist ein Zahlenfaktor der neben $1/y$ durch die auftretenden Molzahlen z und v sowie durch die Nuklearitäten des Edukts w und des Produkts u festgelegt ist.

In den bisherigen Untersuchungen sind für die Molzahlen v bzw. z wie auch für die Grösse y lediglich Werte von 1, 2 und 3 ermittelt worden, welche sich in insgesamt nur 5 Reaktionsstöchiometrien manifestieren und sich nach den Nuklearitätsänderungen, charakterisiert durch u/w , in 3 Gruppen einteilen lassen:

	I	II	III	IV	V
v	1	2	1	2	3
z	1	1	2	3	1
y	1; 2	1; 3	1	3	2
u/w	1	> 1	< 1	< 1	> 1

1) Keine Nuklearitätsänderung: $u/w = 1$. Es handelt sich stets um eine einfache Aufnahme von Methylat. Die Puffergebiete sind symmetrisch bezüglich des Punktes $b = 0,5$; ihre Lage ist unabhängig von der vorgelegten Konzentration $[M]_t$. Neben der Aufnahme von nur einem OR^- ist auch die Anlagerung von zwei OR^- in einem Schritt an mononukleare Einheiten beobachtet worden. In einem Fall wurde auch die Anlagerung von einem OR^- an ein trinukleares Teilchen beobachtet.

Sehr häufig ist die einfachste mögliche Reaktion



Oftmals folgen sich solche einfache Methoxylierungsstufen unmittelbar aufeinander, ohne dass Steilgebiete in den Titrationskurven auftreten. In solchen Fällen lässt sich der Kurvenzug durch eine entsprechende Anzahl von Gliedern der Methoxylierungsfunktion für die Bildung der Serie von Mononuklearen interpretieren.

$$\sum_x (\bar{m} - x) \beta_x [OR]^x = 0$$

mit den Bruttokonstanten

$$\beta_x = [M(OR)_x] / [M] [OR]^x = K_{b1} \cdot K_{b2} \dots = \prod_{i=1}^x K_{bi}$$

definiert als Produkte der individuellen Konstanten

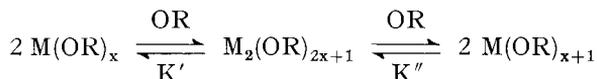
$$K_{\text{bx}} = \text{M(OR)}_x / [\text{M(OR)}_{x-1}] [\text{OR}].$$

2) Zunahme der Nuklearität: $u/w > 1$. Die Puffergebiete sind unsymmetrisch, ihre Lage hängt von $[\text{M}]_t$ ab. Die Analyse der Kurvenform und die Ermittlung der Abhängigkeit der Lage der Puffergebiete von $[\text{M}]_t$ ermöglichen mit der Kenntnis der Methoxyierungsgrade die Ermittlung der einzelnen Koeffizienten und damit die Aufklärung des Reaktionsablaufes. Es wird der Übergang von Mononuklearen in dinukleare Einheiten unter Eintritt von einem oder auch drei OR^- beobachtet, in einem einzigen Fall auch die Bildung eines Trinuklearen unter Anlagerung von zwei OR^- .

3) Abnahme der Nuklearität: $u/w < 1$. In Form eines einzelnen Reaktionsschrittes wurde dies lediglich in einem komplizierten Fall, dem Übergang eines Trinuklearen in ein dinukleares Teilchen beobachtet:

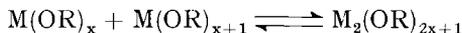


Intermediäre Bildung von Dinuklearen. Vielfach tritt Bildung und Wiederaufspaltung von Dinuklearen innerhalb eines einzigen Puffergebietes auf, wie dies bereits beim Alkalisieren von CH_3Hg^+ beobachtet worden ist [3].



$$K' = \frac{[\text{M}_2(\text{OR})_{2x+1}]}{[\text{M(OR)}_x]^2 \cdot [\text{OR}]} ; \quad K'' = \frac{[\text{M(OR)}_{x+1}]^2}{[\text{M}_2(\text{OR})_{2x+1}] [\text{OR}]} ; \quad K' \cdot K'' = K_{\text{b}(x+1)}^2.$$

Man kann sich das Dinukleare auch nach



entstanden denken:

$$K_{\text{D}} = \frac{[\text{M}_2(\text{OR})_{2x+1}]}{[\text{M(OR)}_x] [\text{M(OR)}_{x+1}]} = \sqrt{\frac{K'}{K''}}$$

Im Extremfall grosser Stabilität des Dinuklearen liegen die Puffergebiete der Teilreaktionen der Länge von je einer halben \bar{m} -Einheit durch ein Steilgebiet getrennt vor und lassen sich durch den allgemeinen Ausdruck (I) einzeln beschreiben. Im Extremfall kleiner Stabilität des Dinuklearen und kleiner $[\text{M}]_t$ -Konzentrationen tritt lediglich das Puffergebiet der einfachen Methylanlagerung $\text{M(OR)}_x + \text{OR} \rightleftharpoons \text{M(OR)}_{x+1}$ in Erscheinung.

Im allgemeinen Fall beginnt das der Gesamtreaktion zugehörige Puffergebiet bei $\bar{m}' = x$ und endet bei $\bar{m}'' = x + 1$. Seine Länge $\Delta\bar{m} = 1$ sei Abszisseneinheit und b mit $0 < b < 1$ wiederum Laufzahl innerhalb des Puffergebietes. Die Stöchiometrie ergibt die folgenden Ausdrücke für die drei miteinander im Gleichgewicht stehenden Komplexe:

$$[M(OR)_x] + [M(OR)_{x+1}] + 2[M_2(OR)_{2x+1}] = [M]_t$$

$$[M(OR)_{x+1}] + [M_2(OR)_{2x+1}] = b \cdot [M]_t$$

$$[M(OR)_x] + [M_2(OR)_{2x+1}] = (1-b)[M]_t;$$

durch Einsetzen in

$$K_{b(x+1)} = \frac{[M(OR)_{x+1}]}{[M(OR)_x] \cdot [OR]} = \frac{b[M]_t - [M_2(OR)_{2x+1}]}{\{(1-b)[M]_t - [M_2(OR)_{2x+1}]\} [OR]}$$

ergibt sich:

$$pOR = \log \frac{(1-b)[M]_t - [M_2(OR)_{2x+1}]}{b[M]_t - [M_2(OR)_{2x+1}]} + \log K_{b(x+1)}$$

Diese Funktion verläuft im Vergleich zum Puffergebiet der einfachen Methylierung bei Werten von $b < 0,5$ stets bei grösseren und im Gebiet $b > 0,5$ stets bei kleineren pOR -Werten. Derart ergeben sich zentrosymmetrische Kurven bezüglich $b = 0,5$ und der Kurvenmittelpunkt wird um so steiler durchlaufen je grösser K_D und $[M]_t$ sind. Für diesen Punkt nimmt der formbestimmende Term stets den Wert 0 an, d.h. die Grösse $\log K_{b(x+1)}$ kann direkt aus dem pOR -Wert für $b = 0,5$ ermittelt werden.

Mit Hilfe des nun bekannten Quotienten k

$$k = K_{b(x+1)}[OR] = [M(OR)_{x+1}]/[M(OR)_x]$$

lassen sich die Konzentrationen der drei beteiligten Komplexe wie folgt ermitteln:

$$[M(OR)_x] = [M]_t(1 - 2b)/(1 - k),$$

$$[M(OR)_{x+1}] = [M]_t(1 - 2b)k/(1 - k),$$

$$[M_2(OR)_{2x+1}] = [M]_t \cdot (b - k + kb)/(1 - k),$$

womit sich die Konstante K_D zu

$$K_D = (b/k - 1 + k - bk)/[M]_t(1 - 2b)^2$$

ergibt. Aus K_D und $K_{b(x+1)}$ lassen sich auch die Konstanten K' und K'' ermitteln.

Resultate. - 1. *Autoprotolysenkonstanten:* Für die Autoprotolysenkonstanten des Methanols bei 20° sind die folgenden Werte ermittelt worden:

$$\log K_M \text{ für } 1M \text{ LiCl} = 16,05 \pm 0,05$$

$$\log K_M \text{ für } 1M \text{ (CH}_3)_4\text{NCl} = 16,60 \pm 0,05$$

$$\log K_M \text{ für } 1M \text{ Li(ts)} = 15,89 \pm 0,05$$

(ts = tosylat).

2. Methoxokomplexe:

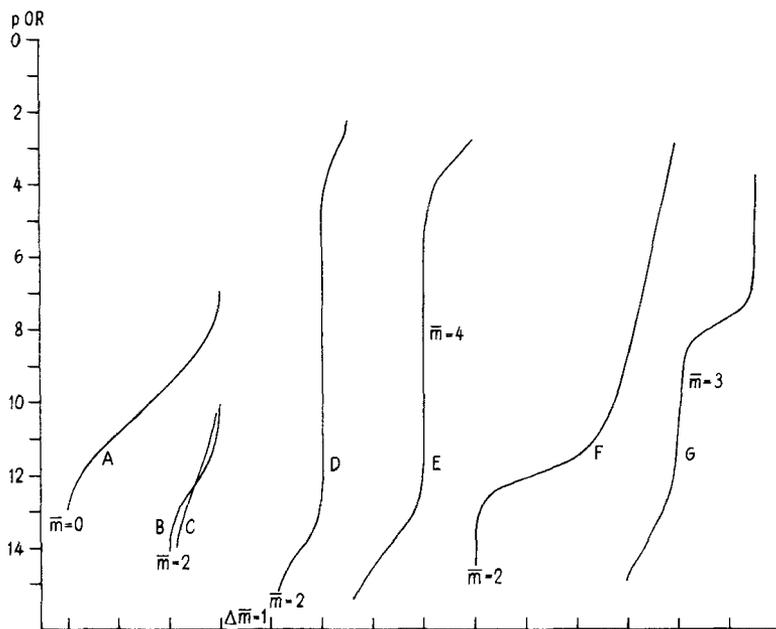
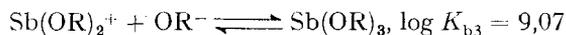
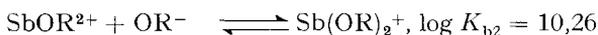


Fig. 1. Methoxylierungskurven

A: SbCl_3	$[\text{Sb}]_t = 0,00279$	$\mu = 1$ (LiCl)
B: $\text{Sb}(\text{ts})_3$	$[\text{Sb}]_t = 0,00287$	$\mu = 1$ (Li(ts))
C: $\text{Sb}(\text{ts})_3$	$[\text{Sb}]_t = 0,0322$	$\mu = 1$ (Li(ts))
D: AsCl_3	$[\text{As}]_t = 0,030$	$\mu = 1$ $((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
E: GeCl_4	$[\text{Ge}]_t = 0,00485$	$\mu = 1$ $((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
F: MoCl_5	$[\text{Mo}]_t = 0,0077$	$\mu = 1$ $((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
G: NbCl_5	$[\text{Nb}]_t = 0,0255$	$\mu = 1$ (LiCl)

Antimon(III): a) SbCl_3 in 1M LiCl, $[\text{Sb}]_t$: 0,00279, Fig. 1, Kurve A.

Beim Einbringen von SbCl_3 in das Lösungsmittel 1M LiCl in CH_3OH tritt keine nennenswerte Solvolyse ein. Es beginnt die Methoxylierungskurve bei $\bar{m} = 0$ und endet, nach entsprechender Zugabe von LiOR, in einem pOR-Sprung bei $\bar{m} = 3$. Dieses einzige Puffergebiet der Länge $\Delta\bar{m} = 3$ entspricht der stufenweisen Anlagerung von insgesamt 3 OR pro Sb, wobei die einzelnen Pufferregionen einander unmittelbar folgen:



²⁾ Fehlergrenzen wenn nicht spezifiziert: $\pm 0,1$ Einheiten.

Mehr als 3 OR pro Sb werden nicht aufgenommen, d. h. die am Ende der Titration vorliegende Konzentration an freiem Methylat ($[\text{OR}] \sim 10^{-2}$) reicht zur Bildung des $\text{Sb}(\text{OR})_4^-$ -Komplexes nicht aus.

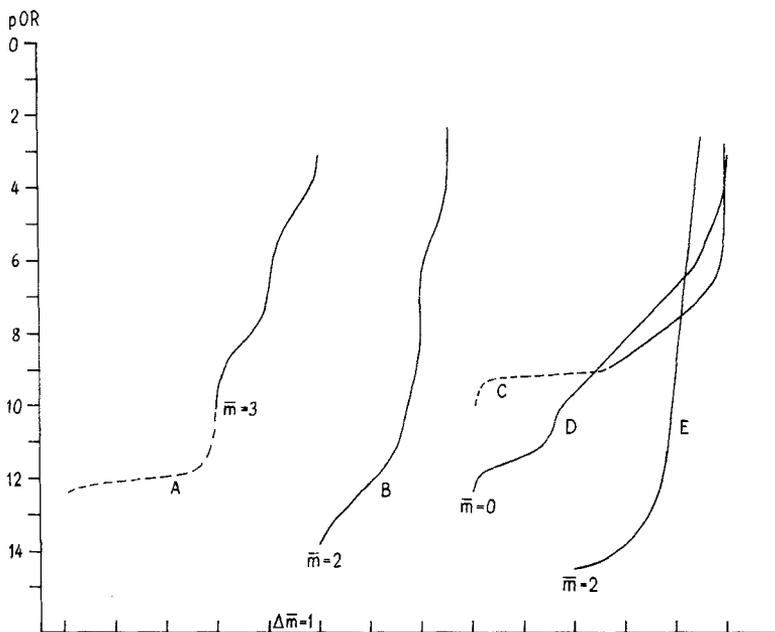
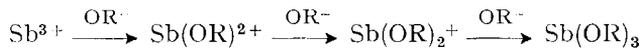
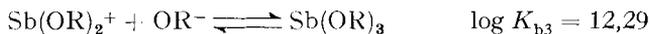


Fig. 2. Methoxylierungskurven

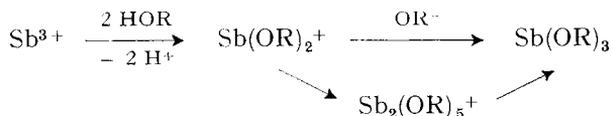
A: TeCl_4	$[\text{Te}]_t = 0,063$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
B: TiCl_4	$[\text{Ti}]_t = 0,010$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
C: SnCl_4	$[\text{Sn}]_t = 0,0085$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
D: SnCl_4	$[\text{Sn}]_t = 0,023$	$\mu = 1$	(LiCl)
E: $\text{Sn}(\text{ts})_4$	$[\text{Sn}]_t = 0,024$	$\mu = 1$	$(\text{Li}(\text{ts}))$

b) $\text{Sb}(\text{ts})_3$ in 1M $\text{Li}(\text{ts})$, 6 Titrationen im Bereiche von $[\text{Sb}]_t$: 0,00287 bis 0,0322, Fig. 1, Kurven B, C.

In diesem chloridfreien Medium beginnt die Methoxylierungskurve bei $\bar{m} = 2$ und endet bei $\bar{m} = 3$. Durch Solvolyse entsteht unter Abgabe von zwei Äquivalenten freier Säure pro Sb erst $\text{Sb}(\text{OR})_2^+$, welches im Puffergebiet $2 < \bar{m} < 3$ in $\text{Sb}(\text{OR})_3$ übergeht. Die Methoxylierungskurven sind jedoch steiler als der einfachen Methylataufnahme

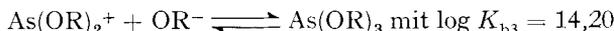


entspricht und die Steilheiten sind um so grösser je mehr $\text{Sb}(\text{ts})_3$ vorgelegt wird, d. h. je grösser $[\text{Sb}]_t$. Alle Kurven schneiden sich im Punkte $\bar{m} = 2,5$. Dieses Verhalten ist typisch für das intermediäre Auftreten eines Dinuklearen, in diesem Falle des Teilchens $\text{Sb}_2(\text{OR})_5^+$:

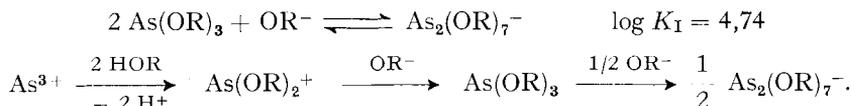


Arsen (III): AsCl_3 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $[\text{As}]_t$: 0,030, Fig. 1, Kurve D.

Die Methoxylierungskurve beginnt bei $\bar{m} = 2$, zeigt bei $\bar{m} = 3$ einen pOR-Sprung und endet bei $\bar{m} = 3,5$. Dem ersten Puffergebiet liegt die Reaktion



zugrunde, im zweiten Puffergebiet entsteht das Dinukleare $\text{As}_2(\text{OR})_7^-$ gemäss:

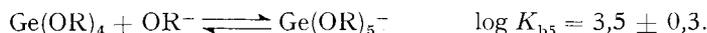


Germanium(IV): GeCl_4 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $[\text{Ge}]_t$: 0,00485, Fig. 1, Kurve E.

Die schon früher [1] beschriebene Titration von GeCl_4 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ ergab unter der Annahme, dass lediglich Mononukleare im Spiele sind, für den Übergang



während sich die Konstante für die Reaktion $\text{Ge(OR)}_2^{2+} + \text{OR}^- \rightleftharpoons \text{Ge(OR)}_3^+$ nicht mehr mit Sicherheit ermitteln liess. Schon damals wurde jedoch beobachtet, dass der Methoxylierungsgrad nach dem pOR-Sprung bei $\bar{m} = 4$ noch weiter ansteigt. Vergiftungserscheinungen der Wasserstoffelektrode verunmöglichten jedoch damals eine Abklärung der Verhältnisse. Unter Verwendung der Glaselektrode liess sich nun die nochmalige Aufnahme eines OR^- pro Ge ausmessen:

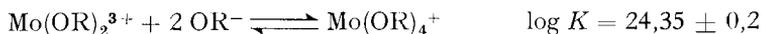


Dieses Puffergebiet liegt jedoch weit im alkalischen Bereich. Die Zuordnung von K_{b5} ist deshalb mit einem recht grossen Fehler behaftet.



Molybdän(V): MoCl_5 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ $[\text{Mo}]_t$: 0,0077, Fig. 1, Kurve F.

Molybdänpentachlorid wird beim Einbringen in das Lösungsmittel weitgehend solvolysiert, sodass der Methoxylierungsgrad zu Beginn der Titration $\bar{m} = 2$ beträgt. In der Folge verläuft die Methoxylierungskurve zuerst flach bis etwa $\bar{m} = 4$, um dann bis zu $\bar{m} = 6$ immer steiler und steiler anzusteigen. Dem Puffergebiet zwischen $\bar{m} = 2$ und $\bar{m} = 4$ lässt sich die Reaktion



zuordnen. Hier also lagern sich zwei Methylate in einem Schritt an.

Der weitere Verlauf der Methoxylierungskurve konnte nicht interpretiert werden und der maximal erreichbare Methoxylierungsgrad $\bar{m} = 6$ lässt lediglich den Schluss

zu, dass dort das Teilchen $\text{Mo}(\text{OR})_6^-$ vorliegt. Molybdän (V) erwies sich in methanolischer Lösung als nicht sehr stabil und disproportioniert sich vermutlich langsam in Mo^{IV} und Mo^{VI} .



Niob(IV): a) NbCl_4 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$.

Niobtetrachlorid bildet in diesem Lösungsmittel eine kristalline Fällung von $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{NbCl}_5\text{OCH}_3]$.

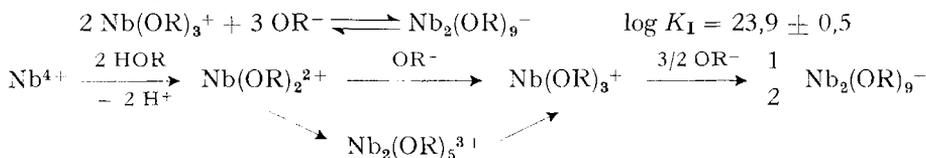
b) NbCl_4 in 1M LiCl , $[\text{Nb}]_t$: 0,0255, Fig. 1, Kurve G.

In LiCl -haltigem Methanol ist NbCl_4 zunächst homogen löslich, doch zersetzen sich solche Lösungen recht schnell unter Bildung von Nb^{V} . Die Titrationen müssen deshalb möglichst rasch erfolgen, wenn auch auf Kosten der Genauigkeit.

Der Methoxylierungsgrad zu Beginn der Titration beträgt $\bar{m} \sim 1,8$. Steilgebiete finden sich bei $\bar{m} = 3$ und $\bar{m} = 4,5$, dem höchsten erreichbaren Methoxylierungsgrad. Interessant sind auch die im Verlaufe der Methoxylierung beobachteten Farbänderungen. Bei $\bar{m} = 2$ ist die Lösung violett, bei $\bar{m} = 3$ orangefarben und bei $\bar{m} = 4,5$ rein blau. Dazwischen treten die entsprechenden Mischfarben auf.

Aus den Formen der Puffergebiete sind wegen ungenügender Präzision Aussagen nur in beschränktem Umfange möglich, doch sind die beobachteten Steilheiten nur mit dem Auftreten von Teilchen kleiner Nuklearität, nämlich $\text{Nb}(\text{OR})_2^{2+}$, $\text{Nb}(\text{OR})_3^+$ und $\text{Nb}_2(\text{OR})_9^-$ zu vereinbaren.

Die Methoxylierungskurve des Übergangs $\text{Nb}(\text{OR})_2^{2+}$ zu $\text{Nb}(\text{OR})_3^+$ verläuft jedoch steiler als der einfachen Reaktion $\text{Nb}(\text{OR})_2^{2+} + \text{OR}^- \rightleftharpoons \text{Nb}(\text{OR})_3^+$ entspricht, was durch die intermediäre Bildung des Teilchens $\text{Nb}_2(\text{OR})_5^{3+}$ verursacht werden dürfte, doch ist die Stabilität dieses Teilchens sicher nur recht klein. Auffallend ist, dass das ungeladene Tetramethylat $\text{Nb}(\text{OR})_4$ im Verlaufe der weiteren Methoxylierung nicht auftritt, sondern dass $\text{Nb}(\text{OR})_3^+$ direkt in das dinukleare Teilchen $\text{Nb}_2(\text{OR})_9^-$ übergeht, welches sich auch in Form des blau gefärbten Kaliumsalzes präparativ gewinnen liess [4].



Selen(IV): SeCl_4 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $[\text{Se}]_t$: 0,010.

Selentetrachlorid setzt in methanolischer Lösung pro Se vier H^+ frei, so dass der Methoxylierungsgrad schon zu Beginn der Titration $\bar{m} = 4$ beträgt. Dieser Wert bleibt über dem ganzen messbaren pOR-Bereich konstant. Es tritt somit lediglich die Partikel $\text{Se}(\text{OR})_4$ auf. Im Gegensatz hierzu ist in äthanolischer Lösung auch die Partikel $\text{Se}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5^-$ beobachtet und das Komplexsalz $\text{Na}[\text{Se}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gefasst worden [5].

Tellur(IV): TeCl_4 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $[\text{Te}]_t$: 0,0063, Fig. 2, Kurve A.

Beim Einbringen von TeCl_4 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ entsteht, ohne dass eine Methanolyse eintritt, ein hellgelber kristalliner Niederschlag von $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{TeCl}_6]$. Dieser löst sich auf Zugabe von 3 Äquivalenten Methylat pro Te im pOR-Bereich von 11–12

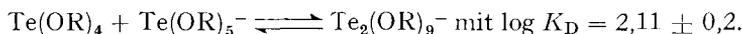
wieder auf, so dass bei $\bar{m} = 3$ eine homogene Lösung vorliegt. Nach dem Steilgebiet bei $\bar{m} = 3$ verläuft die weitere Methylataufnahme gemäss der Reaktion



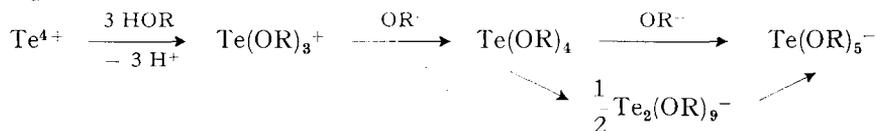
Auf den pOR-Sprung bei $\bar{m} = 4$ folgt erneut ein Puffergebiet der Länge von einem OR^- pro Te. Dieses ist jedoch steiler als der einfachen Anlagerung eines Methylates an $\text{Te}(\text{OR})_4$ entspricht, was zeigt, dass der Reaktion



die intermediäre Bildung des dinuklearen $\text{Te}_2(\text{OR})_9^-$ überlagert ist:



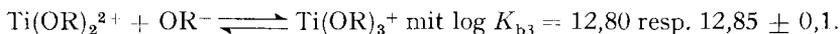
Über die Menge von 5 OR^-/Te hinaus eingegebenes Methylat verbleibt frei in Lösung.



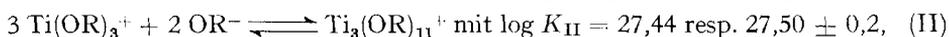
Titan(IV): TiCl_4 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $[\text{Ti}]_t$: 0,0075; 0,010; 0,025. Fig. 2, Kurve B für $[\text{Ti}]_t = 0,010$.

Der Verlauf der Methoxylierung des Ti^{IV} ist schon früher [1] beschrieben worden, doch ist eine vollständige Interpretation der Messdaten erst jetzt gelungen. Bei der Eingabe von TiCl_4 in das Lösungsmittel tritt Methanolyse bis zu $\bar{m} = 2$ ein. Darnach findet sich ein erstes Puffergebiet der Länge $\Delta\bar{m} = 2$ und nach einem grossen pOR-Sprung bei $\bar{m} = 4$ tritt noch das letzte Puffergebiet der Länge $\Delta\bar{m} = 0,5$ in Erscheinung, so dass der maximal erreichbare Methoxylierungsgrad $\bar{m} = 4,5$ beträgt. Im Bereiche $\bar{m} = 2$ bis $\bar{m} = 4$ laufen drei Reaktionen nebeneinander ab, deren Puffergebiete sich teilweise überlagern. Grundlage zu unserer Interpretation dieses Kurvenstücks ist die Annahme, dass bei $\bar{m} = 2$ das mononukleare $\text{Ti}(\text{OR})_2^{2+}$ und bei $\bar{m} = 4$ das trinukleare Tetramethylat $\text{Ti}_3(\text{OR})_{12}$ vorliegt, wie dies beim Titanetraäthylat in Benzol der Fall ist [6].

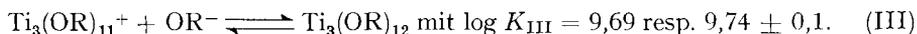
In einem ersten Schritt geht $\text{Ti}(\text{OR})_2^{2+}$ unter Aufnahme eines Methylates in $\text{Ti}(\text{OR})_3^+$ über.



Im nächsten Schritt tritt unter Methylatanlagerung Trimerisierung ein:

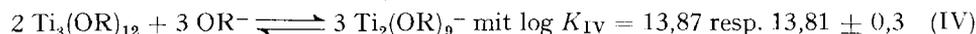


und im dritten Schritt lagert $\text{Ti}_3(\text{OR})_{11}^+$ nochmals ein Methylat an:

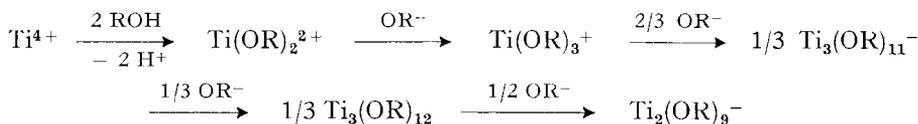


Von diesen drei Puffergebieten ist nur dasjenige der Reaktion (II) abhängig von $[\text{Ti}]_t$. Die Titrationskurven mit $[\text{Ti}]_t = 0,01$ bzw. 0,025 zeigen denn auch die nach diesem Schema zu erwartende Konzentrationsabhängigkeit und die ermittelten Stabilitätskonstanten sind innerhalb der erreichbaren Genauigkeit dieselben.

Dem letzten Puffergebiet von $\bar{m} = 4$ bis $\bar{m} = 4,5$ muss nun auf Grund der neuen Erkenntnisse die Reaktion (IV)



zugeordnet werden. Die Lage dieses Puffergebietes ist, allerdings nur in kleinem Ausmass, abhängig von $[\text{Ti}]_t$, was deutlich aus den experimentellen Methoxylierungskurven hervorgeht. Diese Abhängigkeit von $[\text{Ti}]_t$ ist schon früher beobachtet, aber als nicht gesichert, weil innerhalb der Messungenauigkeit liegend, angesehen worden.

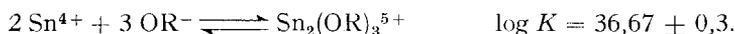


Zinn(IV): a) SnCl_4 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ $[\text{Sn}]_t$: 0,0085, Fig. 2, Kurve C.

Beim Einbringen von SnCl_4 in $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ -haltiges Methanol bildet sich der schwerlösliche Chlorokomplex $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{SnCl}_6]$. Dieser geht bei Zugabe von Methylat im pOR-Bereich von 9 in Lösung, wobei das System zwischen $\bar{m} = 2,5$ und 3 wieder völlig homogen wird. Darnach werden in einem separat liegenden Puffergebiet nochmals zwei Methylate pro Zinn angelagert, so dass der maximale Methoxylierungsgrad $\bar{m} = 5$ beträgt. Über die in diesem Puffergebiet ablaufenden Prozesse sind keine Aussagen möglich, insbesondere fehlt jeder Hinweis auf die Nuklearität der bei $\bar{m} = 2,5$ bzw. 3 und $\bar{m} = 5$ auftretenden Komplexe.

b) SnCl_4 in 1M LiCl $[\text{Sn}]_t$: 0,023; 0,012. Fig. 2, Kurve D.

In 1M LiCl löst sich SnCl_4 mit heftiger Reaktion, wobei aber kaum Chlorwasserstoff gebildet wird. Der Methoxylierungsgrad solcher Lösungen ist praktisch $\bar{m} \sim 0$; es tritt also lediglich Chlorokomplexbildung und allenfalls Solvatation durch CH_3OH ein. Ein erstes Puffergebiet reicht von $\bar{m} = 0$ bis $\bar{m} = 1,5$ und entspricht der Reaktion



Die weitere Methylatanlagerung erstreckt sich, ohne dass Steilgebiete auftreten, in einem Schritt bis auf den Endwert $\bar{m} = 5$, welcher kurz vor dem Auftreten des freien Methylates erreicht wird. Über die sich in dieser Region abspielenden Vorgänge und über die auftretenden Teilchen lassen sich keine Angaben machen. Offensichtlich folgen mehrere Puffergebiete unmittelbar aufeinander, ohne durch Steilgebiete voneinander getrennt zu sein. Damit aber ist es unmöglich, einzelne Pufferregionen detailliert zu analysieren.

c) $\text{Sn}(\text{ts})_4$ in 1M $\text{Li}(\text{ts})$, $[\text{Sn}]_t$: 0,024, Fig. 2, Kurve E.

Das chloridfreie Lösungsmittel 1M $\text{Li}(\text{ts})$ ermöglicht, einen Einblick auf den Einfluss des Chlorides als Koordinationspartner zu gewinnen. Chloridfreies $\text{Sn}(\text{ts})_4$ wurde dabei aus stöchiometrischen Mengen von Silbertosylat und SnCl_4 direkt im Lösungsmittel hergestellt.

In diesem Medium wird Sn^{4+} solvolysiert, beträgt doch der Methoxylierungsgrad schon vor Zugabe von Methylat $\bar{m} \simeq 2$, entsprechend einer Koordination von 2 OR^- pro Zinn. Nach $\bar{m} = 2$ verläuft die Methoxylierungskurve zuerst flach bis gegen $\bar{m} = 4$, um dann immer steiler ins alkalische Gebiet anzusteigen. Kurz vor $\bar{m} = 4,5$ werden bereits pOR-Werte erreicht, bei denen freies Methylat vorliegt und wo sich auch der in Li^+ -haltigen Systemen besonders grosse Alkalifehler der Glaselektrode störend bemerkbar macht. Es ist deshalb nicht möglich, den maximal erreichbaren Methoxylierungsgrad anzugeben, ebenso ist eine quantitative Auswertung dieses Systems nicht gelungen.

Experimentelles. – Die Technik, die Anwendung von Wasserstoffelektroden, das Arbeiten unter völligem Ausschluss von Feuchtigkeit etc. sind schon eingehend beschrieben worden [1]. Wenn immer möglich, wurden Ausgangssubstanzen durch Destillation oder Sublimation gereinigt. NbCl_4 wurde nach Schäfer [7] hergestellt. $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ wurde aus der Umsetzung von SiCl_4 mit Methanol, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ durch «Umesterung» von $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ mit Methanol erhalten. Lithiumtosylat erhält man aus Li_2CO_3 und *p*-Toluolsulfosäure in methanolischer Lösung durch Einengen in grossen Kristallen, die im Vakuum von anhaftendem Lösungsmittel befreit werden. $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{SnCl}_6]$ fällt beim Eingeben von SnCl_4 in 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ in Methanol praktisch quantitativ aus. Die Titrationsen erfolgten zur Vermeidung von Alkalifehlern mit kaliumfreiem 1M Tetramethylammoniummethylat in Methanol, hergestellt durch Umsatz von methanolischem KOCH_3 mit einem ca. 10% Überschuss an Tetramethylammoniumchlorid und anschliessendes Abfiltrieren des ausgefallenen KCl. Silbertosylat wurde durch Neutralisation einer wässrigen Aufschlämmung von Ag_2CO_3 mit Toluolsulfosäure hergestellt.

pH-Skala und Autoprotolysekonstanten. Die pH-Skala in Methanol ist gleich definiert wie in Wasser: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Titriert man Lösungen von Chlorwasserstoff ($[\text{HCl}]_t \sim 0,02$) in z. B. 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ mit Methylat unter Verwendung der Wasserstoffelektrode, so gehorcht der Titrationsverlauf exakt dem Nernst'schen Ansatz: $E = E_0 + s \cdot \log [\text{H}^+]$. Durch Eintragen von überschüssigem Methylat erhält man den alkalischen Ast der Titrationskurve, wobei entsprechend gilt: $E = E_0' - s \log [\text{OR}^-]$. Durch Einsetzen von E_0' für Kurvenpunkte des sauren Bereichs erhält man die zugehörigen OR^- -Ionenkonzentrationen und daraus die Autoprotolysekonstante für das betreffende methanolische Lösungsmittel.

Glaselektroden sind schon lange zu Endpunktbestimmungen bei Säure-Basen-Titrationsen in Alkohol-Wasser-Gemischen verwendet worden [8], doch wurde an einem korrekten Ansprechen solcher Elektroden auf pH-Werte in absolutem Alkohol gezweifelt. *Ismailov et al.* [9] geben an, dass für ein ideales Verhalten von Glaselektroden das alkoholische Lösungsmittel mindestens ca. 1% Wasser enthalten müsse. *Raehrs* [10] gelang die Anwendung von Glaselektroden in Methanol, das nur noch 2 bis 50 mMol Wasser pro Liter enthielt. *Servallach* [2] konnte zeigen, dass Glaselektroden in absolut methanolischen Lösungen bis hinauf zu $\text{pH} = 14$ verwendbar sind, wenn sie in absolutem Methanol, dem etwas NH_4Cl zugesetzt worden ist, formiert und aufbewahrt werden. Von den käuflichen Elektroden erwiesen sich die Typen E_2 und E_3 (Fa. *Beckman*) und speziell der Typ G. A. 110 (Fa. *Möller*, Zürich) als besonders methanoltauglich, indem sie bis hinauf zu $\text{pH} = 14$ der Nernst'schen Beziehung genau gehorchen und erst oberhalb $\text{pH} = 14$ merkliche Alkalifehler aufweisen.

Zur Messung wurden die Elektroden mit absolutem Methanol mehrmals gespült, abgetrocknet und sofort in die Messlösung eingebracht. Im sauren Gebiet erfolgt die Potentialeinstellung innerhalb ca. 2 Minuten, im stark alkalischen Gebiet innerhalb ca. 15 Minuten. Zu dieser Erweiterung des exakt ausmessbaren pH-Bereichs hat auch die Verwendung des Li^+ -freien Titrationsmittels 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NOCH}_3$ beigetragen, aber selbst in 1M $\text{Li}(\text{ts})$ erweisen sich diese Elektroden bis hinauf zu $\text{pH} = 13,5$ als verwendbar. In Gegenwart von Te^{IV} und auch Se^{IV} können merkliche Potentialfehler auftreten. Die Elektrodenmembranen lassen sich notfalls durch kurzes Eintauchen in 2-proz. Flußsäure reaktivieren.

Zur Ausführung von Vergleichsmessungen zwischen Glaselektroden und der Wasserstoffelektrode wurden Lösungen von HCl, Acetylaceton ($\text{p}K = 11,80$), Ammoniumion ($\text{p}K = 11,29$) und Benzoesäure ($\text{p}K = 8,54$) im Lösungsmittel 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ mit Methylat titriert, wobei an jedem Messpunkt das Potential der Glas- und der Wasserstoff-Elektrode gegen eine gemeinsame Referenzelektrode abgelesen wurde. Unter Berücksichtigung des vorgängig ermittelten Wertes von E_0 ergeben sich aus den Messdaten beider Elektroden stets identische $\text{p}K$ -Werte. Bei hohen pH-Werten zeigt beispielsweise der Glaselektrodentyp G. A. 110 folgende Abweichungen (1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$).

effektiver pH-Wert:	13,90	14,10	14,30
Fehlzanzeige in pH-Einheiten:	-0,03	-0,07	-0,09

Als *Referenzelektroden* erwiesen sich Kalomelektroden im betreffenden methanolischen Lösungsmittel (1M LiCl etc.) als Elektrolyt am geeignetsten. Nach kurzen Einlaufperioden betrug die maximalen Schwankungen während eines Jahres ca. 3 mV. Die Referenzelektroden standen über feinporige Keramikfritten mit den Messlösungen in Kontakt.

Messtechnik. Durch Titration mit 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NOCH}_3$ an Stelle des früher gebrauchten 1M LiOCH_3 wurde verhindert, dass während einer Titration Li^+ in die Messlösung gelangt und sich dadurch die Autoprotolysenkonstante ändert. Ebenso wird dadurch der mit Li^+ speziell grosse Alkalifehler der Glaselektroden weitgehend unterdrückt. Eine weitere Verbesserung der Messtechnik wurde dadurch erzielt, dass vorgängig jeder Titration eine kleine Menge HCl -Gas im Lösungsmittel absorbiert und dann mit Methylat bis zum pH-Sprung titriert wurde. Dies erlaubt eine Eichung der eingesetzten Indikatorelektrode ohne Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels.

Zusammenstellung der Konstanten:

H^+	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{HOR}$	$\log K_M = 16,60$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
H^+	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{HOR}$	$\log K_M = 16,05$	$\mu = 1$	(LiCl)
H^+	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{HOR}$	$\log K_M = 15,89$	$\mu = 1$	$(\text{Li}(\text{ts}))$
2Al^{3+}	$+ 3 \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OR})_3^{3+}$	$\log K = 42,0$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Al}_2(\text{OR})_3^{3+}$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons 2 \text{Al}(\text{OR})_2^+$	$\log K = 11,1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Al}(\text{OR})_2^+$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Al}(\text{OR})_3$	$\log K_{b3} \approx 10,5$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Al}(\text{OR})_3$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Al}(\text{OR})_4^-$	$\log K_{b4} \approx 5,5$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
As^{3+}	$+ 2 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{As}(\text{OR})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{As}(\text{OR})_2^+$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{As}(\text{OR})_3$	$\log K_{b3} = 14,20$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$2 \text{As}(\text{OR})_3$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{As}_2(\text{OR})_7^-$	$\log K = 4,74$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
B^{3+}	$+ 3 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{B}(\text{OR})_3 + 3\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{B}(\text{OR})_3$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{B}(\text{OR})_4^-$	$\log K_{b4} = 5,62$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
Ga^{3+}	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{GaOR}^{2+}$	$\log K_{b1} \approx 10,2$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
Ge^{4+}	$+ 3 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{Ge}(\text{OR})_3^+ + 3\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Ge}(\text{OR})_3^+$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ge}(\text{OR})_4$	$\log K_{b4} = 13,65$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Ge}(\text{OR})_4$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ge}(\text{OR})_5^-$	$\log K_{b5} = 3,5$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
Mo^{5+}	$+ 2 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{Mo}(\text{OR})_2^{3+} + 2\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Mo}(\text{OR})_2^{3+}$	$+ 2 \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Mo}(\text{OR})_4^+$	$\log K = 24,35$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Nb}(\text{OR})_2^{2+}$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Nb}(\text{OR})_3^+$	$\log K_{b3} \approx 12,6$	$\mu = 1$	(LiCl)
$2 \text{Nb}(\text{OR})_3^+$	$+ 3 \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Nb}_2(\text{OR})_9^-$	$\log K = 23,9$	$\mu = 1$	(LiCl)
Nb^{5+}	$+ 3 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{Nb}(\text{OR})_2^{2+} + 3\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Nb}(\text{OR})_2^{2+}$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Nb}(\text{OR})_4^+$	$\log K_{b4} \approx 14,3$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Nb}(\text{OR})_4^+$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Nb}(\text{OR})_5$	$\log K_{b5} = 10,45$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Nb}(\text{OR})_5$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Nb}(\text{OR})_6^-$	$\log K_{b6} = 5,45$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
P^{3+}	$+ 3 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{P}(\text{OR})_3 + 3\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
Sb^{3+}	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OR})_2^+$	$\log K_{b1} = 11,85$	$\mu = 1$	(LiCl)
$\text{Sb}(\text{OR})_2^+$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OR})_3$	$\log K_{b2} = 10,26$	$\mu = 1$	(LiCl)
$\text{Sb}(\text{OR})_3$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OR})_4^-$	$\log K_{b3} = 9,07$	$\mu = 1$	(LiCl)
Sb^{3+}	$+ 2 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OR})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	(LiCl)
$\text{Sb}(\text{OR})_2^+$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OR})_3$	$\log K_{b3} = 12,29$	$\mu = 1$	$(\text{Li}(\text{ts}))$
$\text{Sb}(\text{OR})_3$	$+ \text{Sb}(\text{OR})_3$	$\rightleftharpoons \text{Sb}_2(\text{OR})_5^+$	$\log K_D = 2,36$	$\mu = 1$	$(\text{Li}(\text{ts}))$
Se^{4+}	$+ 4 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{Se}(\text{OR})_4 + 4\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
Sn^{4+}	$+ 2 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OR})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$(\text{Li}(\text{ts}))$
2Sn^{4+}	$+ 3 \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Sn}_2(\text{OR})_3^{5+}$	$\log K = 36,67$	$\mu = 1$	(LiCl)
Si^{4+}	$+ 4 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{Si}(\text{OR})_4 + 4\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
Ta^{5+}	$+ 4 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{Ta}(\text{OR})_4^+ + 4\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Ta}(\text{OR})_4^+$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ta}(\text{OR})_5$	$\log K_{b5} = 11,47$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Ta}(\text{OR})_5$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ta}(\text{OR})_6^-$	$\log K_{b6} = 6,67$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Te}(\text{OR})_3^+$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Te}(\text{OR})_4$	$\log K_{b4} = 8,3$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Te}(\text{OR})_4$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Te}(\text{OR})_5^-$	$\log K_{b5} = 4,64$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Te}(\text{OR})_4$	$+ \text{Te}(\text{OR})_5^-$	$\rightleftharpoons \text{Te}_2(\text{OR})_9^-$	$\log K = 2,11$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
Ti^{4+}	$+ 2 \text{HOR}$	$\rightleftharpoons \text{Ti}(\text{OR})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	$\log K > 1$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Ti}(\text{OR})_2^{2+}$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ti}(\text{OR})_3^+$	$\log K_{b3} = 12,82$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$3 \text{Ti}(\text{OR})_3^+$	$+ 2 \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ti}_3(\text{OR})_{11}^+$	$\log K = 27,47$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$\text{Ti}_3(\text{OR})_{11}^+$	$+ \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ti}_3(\text{OR})_{12}$	$\log K = 9,72$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
$2 \text{Ti}_3(\text{OR})_{12}$	$+ 3 \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons 3 \text{Ti}_2(\text{OR})_9^-$	$\log K = 13,84$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$

2Zn^{2+}	$+ 3 \text{OR}^-$	$\rightleftharpoons \text{Zn}_2(\text{OR})_3^+$	$\log K = 12,10$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
H^+	$+ \text{aa}^-$	$\rightleftharpoons \text{Haa}$	$\log K = 11,81$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
H^+	$+ \text{ac}^-$	$\rightleftharpoons \text{Hac}$	$\log K = 8,94$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
H^+	$+ \text{benz}^-$	$\rightleftharpoons \text{Hbenz}$	$\log K = 8,54$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
H^+	$+ \text{bz}^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{Hbz}^-$	$\log K \approx 15,5$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
H^+	$+ \text{Hbz}^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{bz}$	$\log K = 13,15$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
H^+	$+ \text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	$\log K = 11,29$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
H^+	$+ \text{ox}^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{Hox}^-$	$\log K = 8,40$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
H^+	$+ \text{Hox}^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{ox}$	$\log K = 5,15$	$\mu = 1$	$((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$

Existenzbereiche der Methoxokomplexe. - In Figur 3 sind die Existenzbereiche der Methoxokomplexe der bisher untersuchten Systeme in Funktion von pOR aufgezeichnet. Die

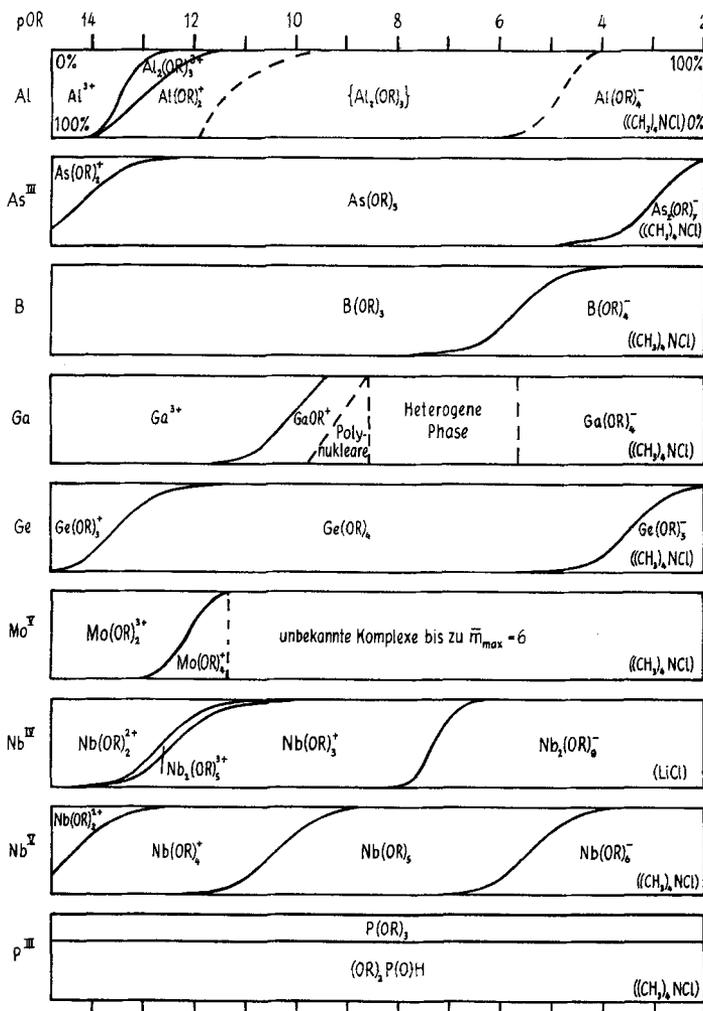
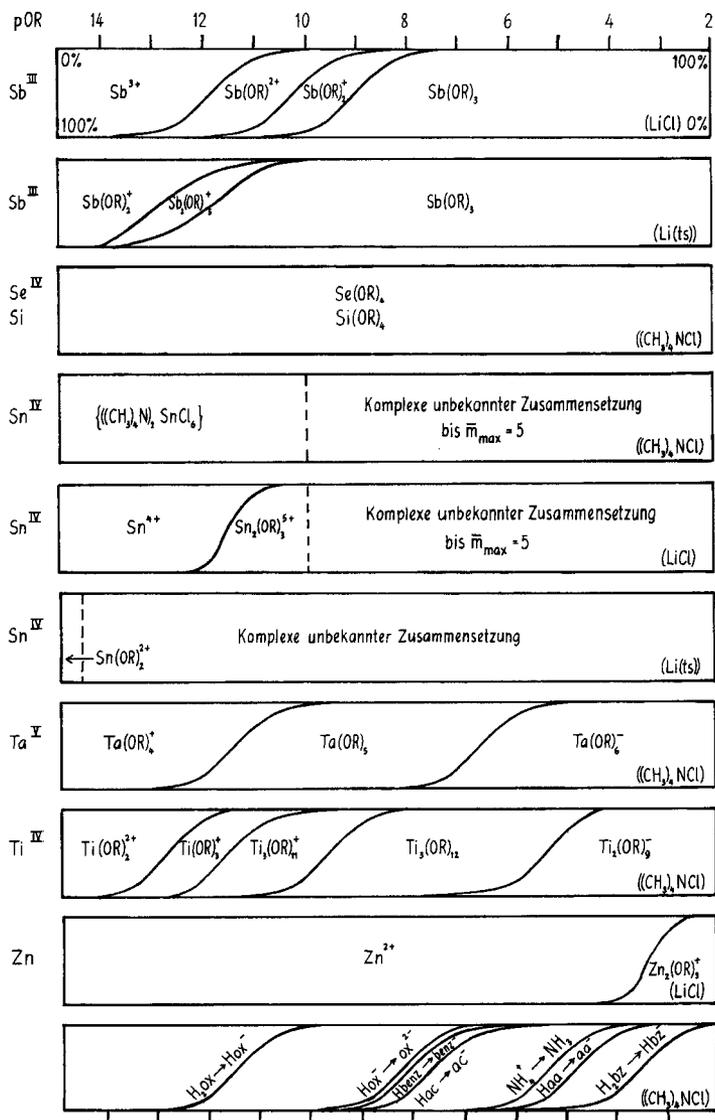


Fig. 3. Existenzbereiche der Methoxokomplexe

In Form der angegebenen Komplexe vorliegende prozentuale Anteile an $[\text{M}]_t$ als Funktion von pOR ($[\text{M}]_t = 10^{-2}$, $\mu = 1$, 20° , $\text{R} = \text{CH}_3$)



Kurven sind auf der Basis $[\text{M}]_t = 0,01$ aus den zugehörigen Konstanten ermittelt worden. Das Auftreten von heterogenen Phasen und von Komplexen unbekannter Zusammensetzung ist durch gestrichelte Linien markiert. Die Ordinate gibt jeweils den prozentualen Anteil an $[\text{M}]_t$ wieder, welcher in Form des betreffenden Komplexes vorliegt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Gut, *Helv.* 47, 2262 (1964).
- [2] J. Serrallach, Diss. ETH, Zürich Nr. 3713, 1966.
- [3] G. Schwarzenbach & M. Schellenberg, *Helv.* 48, 28 (1965).

- [4] *W. Perron*, Diss. ETH, Zürich Nr. 4370 (1969).
 [5] *H. Meerwein & T. Bersin*, Liebig's Ann. Chem. 476, 113 (1929).
 [6] *D. C. Bradley & C. E. Holloway*, Inorg. Chemistry, 3, 1163 (1964).
 [7] *H. Schaefer, C. Goeser & L. Bayer*, Z. anorg. allg. Chemie, 265, 258 (1951).
 [8] *J. T. Stock & W. C. Purdy*, Chem. Rev. 57, 1159 (1957).
 [9] *N. A. Ismailov & T. F. Franisevich*, Ž. obšč. Chim. 15, 283 (1954).
 [10] *W. Raehs*, Diss. T. H. Aachen, 1951.

61. Acetylacetonat-Komplexe des Si^{IV} und Ti^{IV}, Brenzcatechinat-komplexe des Sb^{III}, Si^{IV}, Ti^{IV} und Sn^{IV} in methanolischer Lösung

von **R. Gut, Eduard Schmid** und **Jorge Serrallach**

Laboratorium für Anorg. Chemie der Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(24. XII. 70)

Summary. The complex formation of acetylacetonone with Si^{IV} and Ti^{IV} and of pyrocatechol with Sb^{III}, Si^{IV}, Ti^{IV} and Sn^{IV} have been investigated by pH-measurements in absolute methanolic solutions containing (CH₃)₄NCl, LiCl or Lithiumtosylate ($\mu = 1; 20,0^\circ$).

Die pH-Messung in methanolischen Medien kann analog wie zur Aufklärung der Methoxokomplexbildung (vgl. vorstehende Publikation [1]) auch zur Aufklärung der Komplexbildungen mit Chelatliganden dienen. In einer früheren Publikation sind die Acetylacetonat- und Brenzcatechinatkomplexe des Nb^V und des Ta^V beschrieben worden [2]. Neu liegen nun die Resultate für die Acetylacetonatkomplexe der Zentralatome Si^{IV} und Ti^{IV} sowie für die Brenzcatechinatkomplexe des Sb^{III}, Si^{IV}, Ti^{IV} und Sn^{IV} vor.

Zur Aufklärung der Gleichgewichte wurden absolut methanolische Lösungen, die sowohl die Element-Chloride oder -Tosylate als auch die protonierten Chelatbildner enthielten, mit Methylat titriert. Das molare Verhältnis der vorgelegten Konzentrationen an Zentralatom und Ligand $[M]_t : [L]^1$ betrug dabei 1:1, 1:2 und 1:3, oder es wurde ein grosser Überschuss an Chelatbildner vorgelegt. In einigen Fällen wurde zur Ermittlung eventueller Konzentrationsabhängigkeiten die Konzentration $[M]_t$ in den Grenzen von etwa 10^{-2} bis $5 \cdot 10^{-2}$ variiert. Die Neutralisationskurven lassen sich wiederum in die Methoxylierungskurven umrechnen, welche auch bei Anwesenheit von Chelatbildnern durch pOR-Sprünge voneinander getrennte Puffergebiete erkennen lassen, von denen jedes für sich ausgewertet werden kann.

Nach dieser Methode sind zahlreiche Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe zwei- und dreiwertiger Metallkationen in *wässrigen* Medien untersucht worden. Dabei findet man in der Regel stufenweise Komplexbildung: $M \rightarrow ML \rightarrow ML_2 \rightarrow ML_3$ [3] [4].

In *Methanol* jedoch reagieren die höherwertigen Zentralatome schon vor dem Zufügen von Methylat mit dem Lösungsmittel und eventuell auch schon mit dem Chelatbildner, und im Verlaufe der Titration wird weiter Methylat oder Chelatligand

¹⁾ aa = Acetylacetonat, bz = Brenzcatechinat; übrige Bezeichnungen und Symbole siehe die vorhergehende Publikation [1].