

- [4] *W. Perron*, Diss. ETH, Zürich Nr. 4370 (1969).
 [5] *H. Meerwein & T. Bersin*, Liebigs 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.

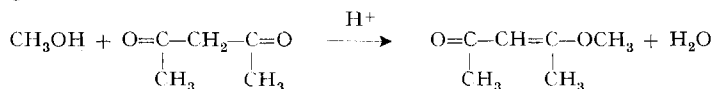
Nach dieser Methode sind zahlreiche Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe zwei- und dreiwertiger Metallkationen in *wässrigen* Medien untersucht worden. Dabei findet man in der Regel stufenweise Komplexbildung: $M \rightarrow ML \rightarrow ML_2 \rightarrow ML_3$ [3] [4].

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].

angelagert. Im allgemeinen Fall sind also neben den einfachen Methoxokomplexen $M(OR)_x$ und den einfachen Chelatkomplexen ML_s auch gemischte Komplexe $ML_s(OR)_x$ zu berücksichtigen. Bei Systemen mit Acetylaceton koordiniert dieses bei allen bisher untersuchten Zentralatomen schon vor Zugabe von Methylat und während der Titration wird kein weiterer Chelatligand mehr angelagert.

Acetylaceton erleidet in Methanol unter Enolisierung eine säurekatalysierte Verätherung:



Dabei wird Wasser abgespalten, so dass Systeme, bei welchen in saurer Lösung Acetylaceton frei auftritt, nicht ausgemessen werden können. Deshalb wurde solchen Lösungen schon zu Beginn eine gewisse Menge Methylat zugesetzt.

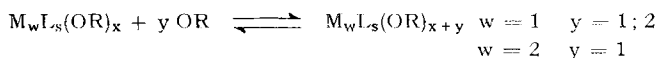
Bei Systemen mit Brenzcatechin findet man bei chloridhaltigen Lösungen zu Beginn der Titration ($a = 0$) Methoxylierungsgrade \bar{m} , welche bei Si^{IV} , Ti^{IV} und Sn^{IV} identisch sind mit denjenigen bei der reinen Methoxokomplexbildung. Es liegen somit die Teilchen $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Ti}(\text{OR})_2^{2+}$ und Sn^{4+} vor.

In tosylathaltigen Lösungen tritt Brenzcatechin schon vor Zugabe von Methylat in Reaktion. Bei Sn^{IV} findet man einen Anfangswert von $\bar{m} = 4$, entsprechend der Bildung von $\text{Sn}(\text{bz})(\text{OR})_2$, bei $\text{Sb}(\text{III})$ bildet sich das schwerlösliche $\{\text{Sb}_2(\text{bz})_3\}$.

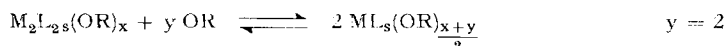
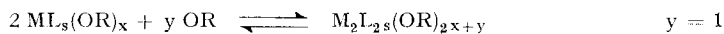


Die nun bei der Methoxylierung ablaufenden Reaktionen lassen sich nach der Änderung der Anzahl koordinierter Chelatliganden einteilen:

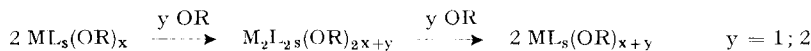
a) *Konstante Anzahl koordinierter Chelatliganden L*: Einfache Methylatanlagerung. Puffergebiete einfacher Methylatanlagerungen sind strikte analog den entsprechenden Puffergebieten bei der Bildung der reinen Methoxokomplexe zu beschreiben; lediglich ist in den Formeln zu berücksichtigen, dass das Metall bereits durch L komplexiert ist. Puffergebiete einfacher Methylatanlagerungen sind unabhängig von $[\text{L}]_t$, und, falls keine Nuklearitätsänderung einhergeht, auch unabhängig von $[\text{M}]_t$. Beobachtet worden sind Reaktionen, in welchen in einem Schritt ein oder auch zwei OR^- an mononukleare oder dinukleare Chelatkomplexe angelagert wurden.



Bei diesen Methoxylierungen können sich aus Mononuklearen auch dinukleare Teilchen bilden und umgekehrt:



Auch hier ist die intermediäre Bildung und Wiederaufspaltung von Dinuklearen innerhalb eines einzigen Puffergebietes beobachtet worden:



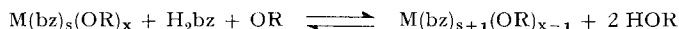
In einem Fall hat die Aufnahme von OR^- zur Disproportionierung bezüglich der Zahl koordinierter Chelatliganden geführt.



b) *Zunahme der koordinierten Chelatliganden.* Die weitere Koordination von Chelatligand unter gleichzeitigem Methylatverbrauch tritt nur bei den Brenzcatechinkomplexen auf, wobei verschiedene Stöchiometrien beobachtet worden sind. Vielfach verlangt die Anlagerung eines Brenzcatechinats die Zugabe von zwei Äquivalenten Methylat

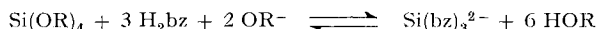


Oftmals benötigt eine solche Anlagerung jedoch nur die Zugabe eines Äquivalents an Methylat. Das zur völligen Deprotonierung des Brenzcatechin nötige zweite Äquivalent Methylat wird dann durch Austritt eines OR^- aus der Koordinationssphäre geliefert:



Es ist auch beobachtet worden, dass zwei solche Einzelschritte der Chelat-anlagerung unmittelbar aufeinander folgen, ohne dass die Puffergebiete durch einen pOR-Sprung getrennt sind.

Eine andere Stöchiometrie ist bei Si^{IV} beobachtet worden, wo das Siliciumtetramethylat in einem Schritt in den Trisbrenzcatechinat-Komplex übergeht:



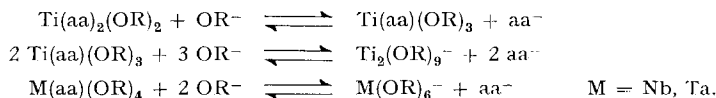
Ein Einzelfall findet sich bei den Komplexen des Titans. Wenn das Verhältnis $[\text{Ti}]_t : [\text{bz}]_t$ mindestens 1:3 ist, wird das im Verlaufe der Methoxylierung auftretende dinukleare Teilchen $\text{Ti}_2(\text{bz})_2(\text{OR})_5^-$ nach folgender Gleichung in den Trisbrenzcatechinat-Komplex überführt:



c) *Elimination von Chelatliganden.* Methylat vermag koordiniertes Acetylacetonat, jedoch nicht koordiniertes Brenzcatechinat, zu verdrängen. Bei $\text{Si}(\text{aa})_3^+$ tritt diese Verdrängung schon in saurer Lösung durch HOR ein.



Bei Ti^{IV} , Nb^{V} und Ta^{V} laufen diese Verdrängungen im gleichen pOR-Bereich ab wie die Deprotonierung des Haa, wobei folgende Reaktionen beobachtet worden sind



Auswertung der Puffergebiete. – Die Koordination von Chelatligand lässt sich durch folgende allgemeine chemische Gleichung ausdrücken:



$$\text{mit } K = \frac{\left[\text{M}_u\text{L}_{\frac{vs+r}{z}}(\text{OR})_{\frac{vx+y-fr}{z}} \right]^z}{[\text{M}_w\text{L}_s(\text{OR})_x]^v [\text{H}_f\text{L}]^r [\text{OR}]^y}$$

Im Gegensatz zu den einfachen Methylatanlagerungen geht hier zusätzlich die Konzentration an protoniertem Chelatligand $[H_fL]$ in den Massenwirkungsausdruck ein. Der Methoxylierungsgrad \bar{m} , hier die für die Koordination verbrauchten Molekeln Methylat pro Zentralatom, beträgt zu Beginn eines separat liegenden Puffergebietes $\bar{m}' = (x + fs)/w$, am Ende des Puffergebietes $\bar{m}'' = (vx + y + fvs)/vw$, und die Länge des Puffergebietes wird wiederum $\Delta\bar{m} = y/(v \cdot w)$. Mit $\Delta\bar{m}$ als Abszisseneinheit und $b = (\bar{m} - \bar{m}')/\Delta\bar{m}$ als Laufzahl mit $0 < b < 1$ ergibt die Stöchiometrie die folgenden Konzentrationen für die Reaktionspartner:

$$[M_wL_s(OR)_x] = \frac{(1-b)}{w} \cdot [M]_t \quad \text{und} \quad \left[M_uL_{\frac{vs+r}{z}}(OR)_{\frac{vx+y-fr}{z}} \right] = \frac{b}{u} [M]_t$$

Eingesetzt in den Massenwirkungsausdruck und nach pOR aufgelöst ergibt sich:

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

welcher Ausdruck nun den Term $\log [H_fL]^r/y$ enthält.

Wird der protonierte Ligand in grossem Überschuss vorgelegt, so wird dieser Term praktisch konstant. Die Form des Puffergebietes wird dann lediglich durch die Zahlen v und z bestimmt, wie dies schon bei den reinen Methoxokomplexen der Fall war. Wählt man andererseits $[L]_t$ derart, dass der zu Beginn des Puffergebietes vorliegende protonierte Ligand H_fL gerade völlig verbraucht wird, so beträgt die Konzentration an H_fL während der Titration:

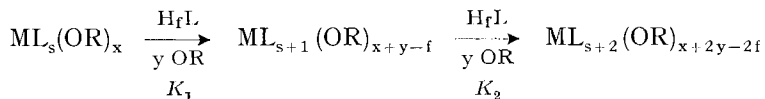
$$[H_fL] = \frac{(1-b)r}{v \cdot w} [M]_t$$

Nach Einsetzen in die Gleichung (I) erhält man:

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

Die Moizahl r tritt nun auch im ersten Term, welches die Form der Titrationskurve bestimmt, auf; ebenso wird die Lage der Titrationskurve als Funktion von $[M]_t$ nun von r mitbestimmt. Die vorgelegte Stöchiometrie, die ermittelten Werte für \bar{m}' und \bar{m}'' , die Form der aufgenommenen Methoxylierungskurven sowie die durch Variation von $[M]_t$ und allenfalls $[L]_t$ hervorgerufenen Veränderungen ermöglichen es, die zu einem Puffergebiet gehörige Reaktion zu formulieren. Auf analoge Weise lassen sich Puffergebiete, denen die Eliminierung von Chelatligand zugrunde liegt, auswerten.

Es ist auch vorgekommen, dass zwei Mole Chelatligand stufenweise in ein und demselben Puffergebiet eintreten, wobei die benötigten Äquivalente an Methylat y in beiden Teilschritten mit $y = 1$ oder $y = 2$ gleich gross waren:



Die Summe der Konzentrationen der drei Komplexe beträgt:

$$[M]_t = [ML_s(OR)_x] + [ML_{s+1}(OR)_{x+y-f}] + [ML_{s+2}(OR)_{x+2y-2f}].$$

Der Methoxylierungsgrad zu Beginn des Puffergebietes beträgt $\bar{m}' = x + fs$ und dessen Länge $\Delta\bar{m} = 2y$. Mit $b = (\bar{m} - \bar{m}')/\Delta\bar{m} = (\bar{m} - x - fs)/2y$ ergibt sich das innerhalb des Puffergebietes verbrauchte Methylat zu:

$$4b[M]_t = 2[ML_{s+1}(OR)_{x-y-f}] + 4[ML_{s+2}(OR)_{x+2y-2f}].$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2

$$K_1 = \frac{[ML_{s+1}(OR)_{x+y-f}]}{[ML_s(OR)_x][H_fL][OR]^y}; \quad K_2 = \frac{[ML_{s+2}(OR)_{x+2y-2f}]}{[ML_{s+1}(OR)_{x+y-f}][H_fL][OR]^y}$$

ergeben mit den Summen für $[M]_t$ und $4b[M]_t$

$$\left(\frac{1-2b}{2b}\right) [H_fL][OR]^y \cdot K_1 + \left(\frac{1-b}{b}\right) [H_fL]^2 [OR]^{2y} \cdot K_1 K_2 = 1. \quad (II)$$

Zu jedem Wert von b ist $[OR]$ und aus

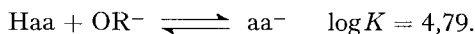
$$[H_fL] = [L]_t - (s + 2b) [M]_t$$

auch die Konzentration des protonierten Chelatliganden $[H_fL]$ bekannt. Man kann die Gleichung (II) nach K_1 und K_2 graphisch auflösen durch Auftragen der Ausdrücke

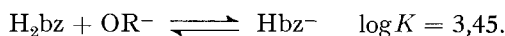
$$i = \left(\frac{1-2b}{2b}\right) [H_fL][OR]^y \quad \text{und} \quad j = \left(\frac{1-b}{b}\right) [H_fL]^2 [OR]^{2y}$$

für verschiedene b -Werte in einem Koordinatensystem, wobei die Achsenabschnitte der erhaltenen Geraden die Konstanten K_1 und K_2 liefern.

Resultate. – 1. *Chelatkomplexbildner:* Acetylaceton wird in einem einprotonigen Puffergebiet deprotoniert.



Brenzcatechin verliert das erste Proton erst im stark alkalischen Gebiet:



Für die Abgabe des zweiten Protons kann nur ein unsicherer extrapolierter Wert angegeben werden:



2. Acetylacetonatkomplexe

Silicium(IV); 1M $(CH_3)_4NCl$, $SiCl_4$: Haa = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4; $[Si]_t$: je 0,010.

In allen diesen Gemischen entstehen stets vier Äquivalente Säure pro Si, was belegt, dass auch bei Anwesenheit von Haa lediglich die altbekannte Reaktion $SiCl_4 + 4 HOR \rightarrow Si(OR)_4 + 4 HCl$ abläuft. Dies stimmt mit den Ergebnissen präparativer Untersuchungen überein, wonach $Si(OCH_3)_4$ und Haa selbst lösungsmittelfrei nicht miteinander reagieren. Im alkalischen Gebiet lässt sich das eingebene Haa neutralisieren, jedoch wurde stets wesentlich weniger OR^- verbraucht als der vorgelegten Ligand-Menge entsprach, was durch die säurekatalysierte Verätherung des Haa zu erklären ist.

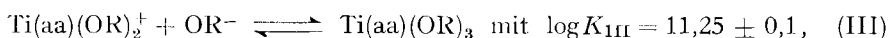
Trägt man den schon von *Dillthey* [5] dargestellten Komplex $\text{Si}(\text{aa})_3\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ in methanolisches 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ ein, so wird sofort ein Äquivalent Säure pro Si freigesetzt. Nach dessen Neutralisation steigt das pH nach jeder neuen Methylatzugabe um einige Einheiten an, um dann – vorerst rasch, später immer langsamer – wieder abzusinken, welche Erscheinung nach Zugabe des zweiten Äquivalentes an OR^- beendet ist. Danach tritt das Puffergebiet des Haa auf. Die korrekte Menge von drei Haa pro Si lässt sich aber nur neutralisieren, wenn zur Unterdrückung der Verätherungsreaktion des Haa die Lösung von vorne herein mit zwei Äquivalenten Methylat versetzt wird. Bei der Titration von $\text{Si}(\text{aa})_3\text{Cl}$ (aus $\text{Si}(\text{aa})_3\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ durch Entfernen des HCl im Vakuum erhalten) findet man, abgesehen davon, dass nun die freie Säure fehlt, analoge Verhältnisse.

Diese Resultate zeigen, dass der $\text{Si}(\text{aa})^+$ -Komplex in Methanol instabil ist und in $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und 3 Haa zerfällt unter Freisetzung von H^+ . Ob als Zwischenprodukt ein definierter Methoxyacetylacetonat-Komplex, z.B. $\text{Si}(\text{aa})_2(\text{OR})_2$, auftritt, lässt sich aus den vorliegenden Messdaten nicht schlüssig ermitteln.

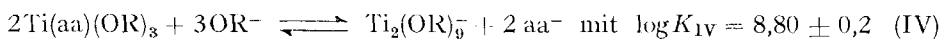
Titan(IV); 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, TiCl_4 : Haa = 1:1; $[\text{Ti}]_t$: 0,0205, Fig. 1, Kurve A. TiCl_4 : Haa = 1:2; $[\text{Ti}]_t$: 0,0126 bzw. 0,0236, Fig. 1, Kurve B. TiCl_4 : Haa = 1:3; $[\text{Ti}]_t$: 0,034.

Wegen der Schwerlöslichkeit des präparativ hergestellten $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ in Methanol ging man bei diesen Titrationen von TiCl_4 aus, wobei man den Messlösungen zur Vermeidung der Verätherung des Acetylacetons *a priori* drei Äquivalente Methylat pro Ti zusetzte und erst dann das Acetylaceton eingab. Die Methoxylierungskurven sind deshalb erst ab $\bar{m} = 3$ bekannt.

Beim 1:1-Gemisch findet sich ein separiert liegendes symmetrisches Puffergebiet zwischen $\bar{m} = 3$ und 4, an welches sich nach einem grossen pOR-Sprung ein letztes Puffergebiet der Länge $\Delta\bar{m} = 1,5$ anschliesst. Das Puffergebiet der Deprotonierung des Haa tritt nicht auf, was heisst, dass das Acetylaceton bei $\bar{m} = 4$ bereits an das Titan koordiniert sein muss. Es liegen dem Puffergebiet $3 < \bar{m} < 4$ die Reaktion



und dem nachfolgenden Puffergebiet gemäss Stöchiometrie, Kurvenform und Konzentrationsabhängigkeit der folgende Prozess:



zugrunde. Die Reaktion (IV) verläuft bei so grossen pOR-Werten, dass kein freies Haa auftritt.

Bei 1:2-Gemischen treten wiederum zwei Puffergebiete in den Intervallen $3 < \bar{m} < 4$ und $4 < \bar{m} < 6,5$ auf. Freies Acetylaceton liegt nicht vor. Damit müssen bei $\bar{m} = 4$ zwei Acetylacetonate an Titan koordiniert sein. Bei $\bar{m} = 4$ liegt der Komplex $\text{Ti}(\text{aa})_2(\text{OR})_2$ vor, welcher auch präparativ hergestellt worden ist [6]. Die Lage des ersten Puffergebietes ($3 < \bar{m} < 4$) ist unabhängig von der Konzentration an überschüssig eingegebenem Haa (vgl. 1:3-Gemisch); seine Form ist symmetrisch aber steiler als eine einfache Methylatanlagerung erfordert. Es läuft somit die Reaktion



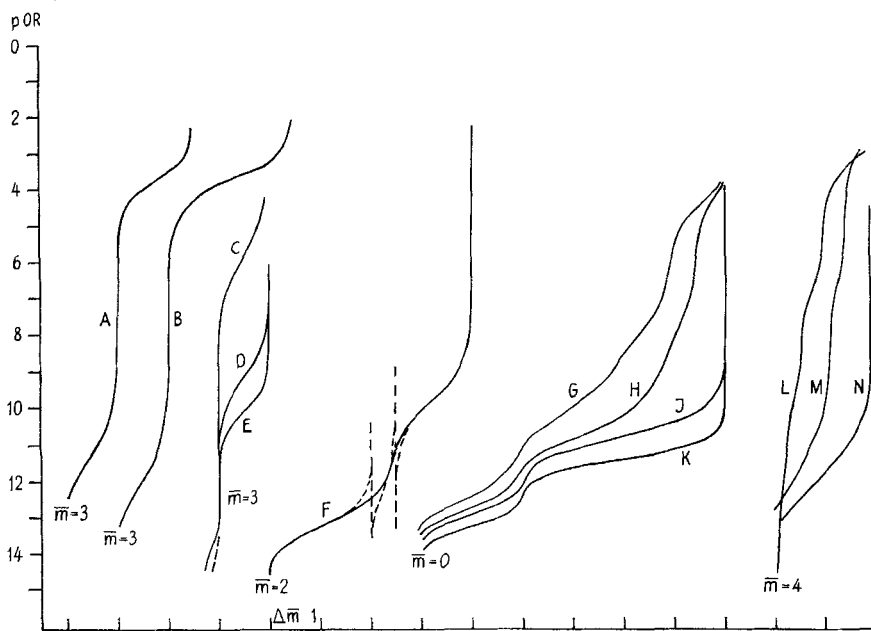
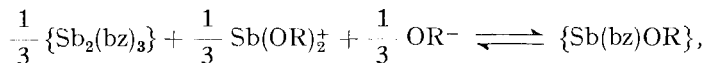


Fig. 1. Methoxylierungskurven

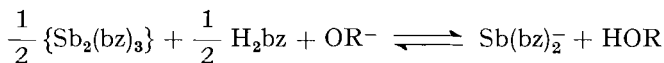
A : TiCl_4 : Haa = 1:1,	$[\text{Ti}]_t = 0.0205$	$\mu = 1 ((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
B : TiCl_4 : Haa = 1:2,	$[\text{Ti}]_t = 0.0236$	$\mu = 1 ((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
C : $\text{Sb}(\text{ts})_3$: H_2bz = 1:1,	$[\text{Sb}]_t = 0.0193$	$\mu = 1 (\text{Li}(\text{ts}))$
D : $\text{Sb}(\text{ts})_3$: H_2bz = 1:2,	$[\text{Sb}]_t = 0.0182$	$\mu = 1 (\text{Li}(\text{ts}))$
E : $\text{Sb}(\text{ts})_3$: H_2bz = 1:6,	$[\text{Sb}]_t = 0.0146$	$\mu = 1 (\text{Li}(\text{ts}))$
F : TiCl_4 : H_2bz = 1:3,	$[\text{Ti}]_t = 0.0203$	$\mu = 1 ((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$
G : SnCl_4 : H_2bz = 1:1,	$[\text{Sn}]_t = 0.010$	$\mu = 1 (\text{LiCl})$
H : SnCl_4 : H_2bz = 1:2,	$[\text{Sn}]_t = 0.014$	$\mu = 1 (\text{LiCl})$
J : SnCl_4 : H_2bz = 1:3,	$[\text{Sn}]_t = 0.0116$	$\mu = 1 (\text{LiCl})$
K : SnCl_4 : H_2bz = 1:20,	$[\text{Sn}]_t = 0.0080$	$\mu = 1 (\text{LiCl})$
L : $\text{Sn}(\text{ts})_4$: H_2bz = 1:1,	$[\text{Sn}]_t = 0.020$	$\mu = 1 (\text{Li}(\text{ts}))$
M : $\text{Sn}(\text{ts})_4$: H_2bz = 1:2,	$[\text{Sn}]_t = 0.028$	$\mu = 1 (\text{Li}(\text{ts}))$
N : $\text{Sn}(\text{ts})_4$: H_2bz = 1:3,	$[\text{Sn}]_t = 0.022$	$\mu = 1 (\text{Li}(\text{ts}))$

Nach der Neutralisation der freigesetzten Säure bildet sich im anschliessenden Puffergebiet zwischen $\bar{m} = 2\frac{2}{3}$ und $\bar{m} = 3$ das ebenfalls schwerlösliche $\{\text{Sb}(\text{bz})\text{OR}\}$ gemäss:

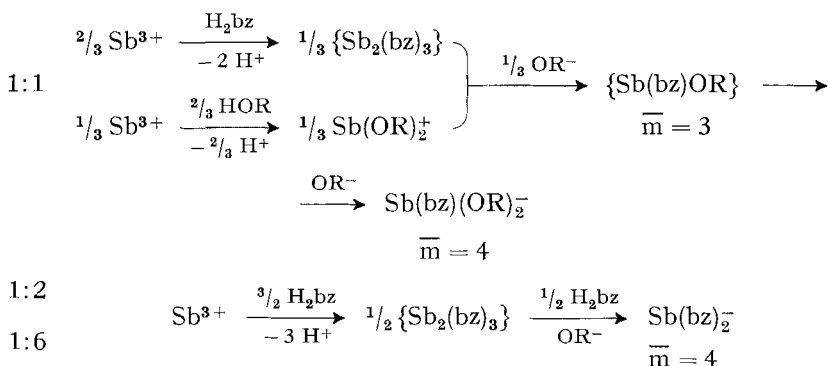


und nicht $\text{Sb}(\text{OR})_3$ gemäss $\text{Sb}(\text{OR})_2^+ + \text{OR}^- \rightarrow \text{Sb}(\text{OR})_3$, denn das Puffergebiet dieser letzteren Reaktion liegt wesentlich alkalischer. Bei weiterer Methylatzugabe ($3 < \bar{m} < 4$) nimmt dann das $\{\text{Sb}(\text{bz})\text{OR}\}$ noch ein Methylat pro Sb auf und geht in den homogen gelösten Komplex $\text{Sb}(\text{bz})(\text{OR})_2^-$ über.

Bei den Verhältnissen 1:2 und 1:6 liegt das Antimon schon vor der Methylatzugabe praktisch quantitativ als $\{\text{Sb}_2(\text{bz})_3\}$ vor. Nach der Neutralisation der freigesetzten Säure bildet sich zwischen $\bar{m} = 3$ und 4 das homogen gelöste Teilchen $\text{Sb}(\text{bz})_2^-$:

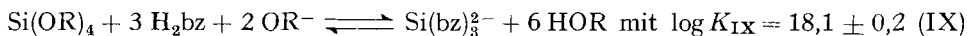


Das Puffergebiet dieser Reaktion verschiebt sich mit abnehmendem Verhältnis von $\text{Sb}(\text{ts})_3:\text{H}_2\text{bz}$ zu kleineren pOR-Werten.



Silicium(IV); 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $\text{Si}(\text{OR})_4:\text{H}_2\text{bz} = 1:3$, $[\text{Si}]_{\text{t}}: 0,026$.

Silicium liegt schon in saurer methanolischer Lösung als $\text{Si}(\text{OR})_4$ vor. Bei der Titration des 1:3-Gemisches läuft die Reaktion (IX)

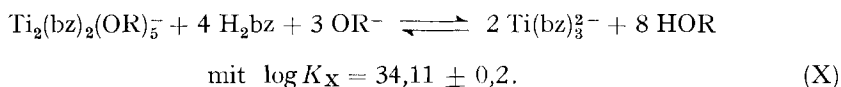


im pOR-Bereich von 6–8 ab, wobei die Gleichgewichtseinstellung jeweils langsam erfolgt. Bei kleineren Verhältnissen von $\text{Si}(\text{OR})_4:\text{H}_2\text{bz}$ tritt stets lediglich das Puffergebiet der Reaktion (IX) unter entsprechend kleinerem Methylatverbrauch in Erscheinung; das überschüssige $\text{Si}(\text{OR})_4$ verbleibt als solches in Lösung. Es tritt somit im ganzen System lediglich der 1:3-Komplex $\text{Si}(\text{bz})_3^{2-}$ auf, während 1:1- und 1:2-Komplexe wie auch gemischte Methoxo-Brenzcatechinat-Komplexe fehlen. Im wässrigen System ist die analoge Reaktion schon 1964 beobachtet worden [7].

Titan(IV); 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $\text{TiCl}_4:\text{H}_2\text{bz} = 1:3$, $[\text{Ti}]_{\text{t}}: 0,0203$, Fig. 1, Kurve F.

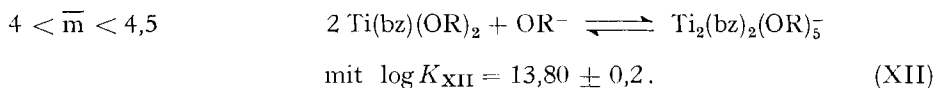
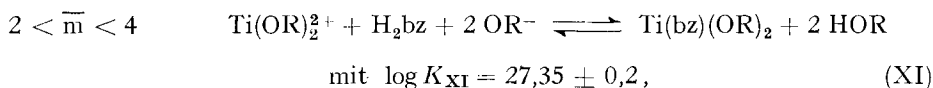
Die Verhältnisse bei der Komplexbildung des Titans mit Brenzcatechin lassen sich am besten aus der Titration des 1:3-Gemisches ermitteln. Erst bildet sich in diesem Gemisch unter Abgabe zweier H^+ pro Ti das Teilchen $\text{Ti}(\text{OR})_2^{2+}$. Brenzcatechin ist noch nicht koordiniert, erkennbar am Fehlen der für Titanbrenzcatechinat-Komplexe charakteristischen intensiv dunkelroten Farbe. Bei der Titration mit Methylat beträgt der totale Verbrauch sechs OR^- pro Titan, wobei bei $\bar{m} = 6$ ein grosser pOR-Sprung auftritt. Das zur Deprotonierung des freien H_2bz gehörige Puffergebiet fehlt. Somit ist bei $\bar{m} = 6$ das Titan von allen drei Brenzcatechinen koordiniert; es liegt dort das Teilchen $\text{Ti}(\text{bz})_3^{2-}$ vor. Obwohl das Puffergebiet zwischen $\bar{m} \sim 4,3$ und $\bar{m} = 6$ nicht durch einen scharfen Sprung vom vorangehenden

Puffergebiet getrennt ist, liess sich das Kurvenstück im Bereiche $4,7 < \bar{m} < 6$ eindeutig der Reaktion (X) zuordnen.



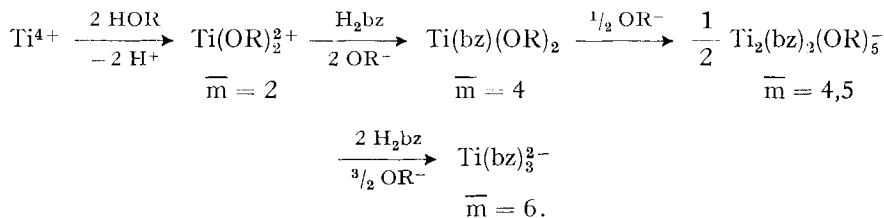
Eine Überschusskurve ($\text{TiCl}_4:\text{H}_2\text{bz} = 1:6,7$; $[\text{Ti}]_t = 0,0195$) ergab entsprechend die zu erwartende Formänderung und Verschiebung dieses Puffergebietes nach kleineren pOR-Werten im richtigen Ausmass, als Bestätigung des angegebenen Reaktionsverlaufes.

Dieses letzte Puffergebiet beginnt also bei $\bar{m} = 4,5$, und das dort vorliegende Teilchen $\text{Ti}_2(\text{bz})_2(\text{OR})_5^-$ bildet sich zwischen $\bar{m} = 2$ und $\bar{m} = 4,5$ in zwei Stufen, deren Puffergebiete sich überlappen.



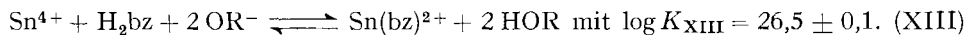
Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (XI) liess sich aus dem Kurvenstück zwischen $\bar{m} = 2$ und $\bar{m} \sim 3$ ermitteln unter Berücksichtigung, dass auch das Gleichgewicht $\text{Ti}(\text{OR})_2^{2+} + \text{OR}^- \rightarrow \text{Ti}(\text{OR})_3^+$ im gleichen pOR-Bereich abläuft. Die den Reaktionen (X) und (XI) zugehörigen Methoxylierungsfunktionen sind für die gegebenen Verhältnisse je für sich alleine berechnet und in die Fig. 1, Kurve F, gestrichelt eingetragen worden. Durch einfache graphische Korrekturen lässt sich nun auch, ebenfalls gestrichelt eingetragen, die «wahre» Form des der Reaktion (XII) zugehörigen Puffergebietes ($4 < \bar{m} < 4,5$) ermitteln, welches in der Tat innerhalb der gegebenen Unsicherheit die mathematische Form besitzt, die der Reaktionsverlauf nach (XII) verlangt.

Methoxylierungskurven von Gemischen, die weniger als drei H_2bz pro Ti enthalten, lassen sich nun mit Hilfe der Reaktionen (X), (XI) und (XII) einerseits, und dem bereits früher beschriebenen Verlauf der einfachen Methoxokomplexbildung des Ti^{IV} andererseits restlos erklären. Es treten somit im System Ti- H_2bz nur die Teilchen $\text{Ti}(\text{bz})(\text{OR})_2$, $\text{Ti}_2(\text{bz})_2(\text{OR})_5^-$ und $\text{Ti}(\text{bz})_3^{2-}$ auf. Interessanterweise fehlen Komplexe mit zwei Brenzcatechinat pro Titan. $\text{Ti}(\text{bz})(\text{OCH}_3)_2$ ist auch präparativ gefasst worden, die entsprechenden Äthylat- und Isopropylat-Komplexe sind aus der Literatur bekannt [8]. Der Gesamtverlauf ist folgendermassen zu formulieren:

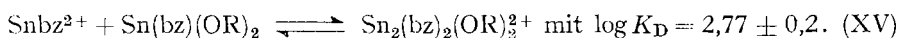
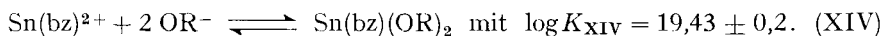


Zinn(IV). - a) Lösungsmittel 1M LiCl. $\text{SnCl}_4:\text{H}_2\text{bz} = 1:1$, $[\text{Sn}]_t: 0,010$, Fig. 1, Kurve G. $\text{SnCl}_4:\text{H}_2\text{bz} = 1:2$, $[\text{Sn}]_t: 0,014$, Fig. 1, Kurve H. $\text{SnCl}_4:\text{H}_2\text{bz} = 1:3$, $[\text{Sn}]_t: 0,0116$, Fig. 1, Kurve J.

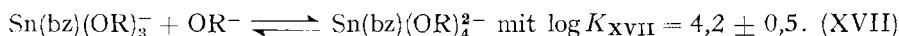
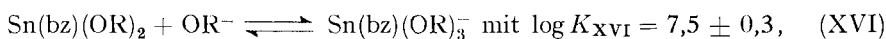
In allen diesen Gemischen findet sich ein erstes Puffergebiet der Länge von $2\bar{m}$ Einheiten, welches der Reaktion (XIII) entspricht:



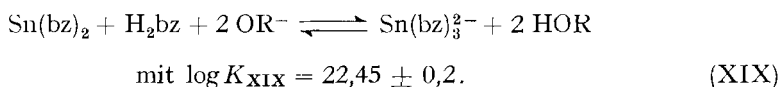
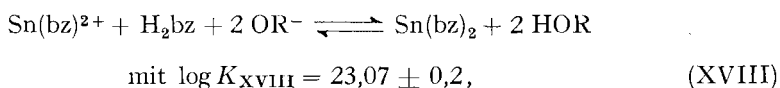
Bei weiterer Zugabe von OR^- zum 1:1-Gemisch folgt ein symmetrisches Puffergebiet der Länge von zwei \bar{m} -Einheiten, welches aber wesentlich steiler verläuft als es die Reaktion (XIV) für sich alleine erfordert. Die Reaktion ist somit von der Bildung eines Dinuklearen nach Gleichung (XV) überlagert.



Anschliessend finden sich noch zwei Puffergebiete der Länge von je einer \bar{m} -Einheit bei $4 < \bar{m} < 5$ und $5 < \bar{m} < 6$, die den Reaktionsschritten (XVI) und (XVII) zugehören.

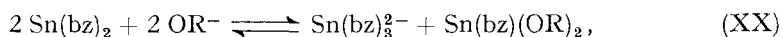


Beim 1:3-Gemisch findet sich anschliessend an das Puffergebiet der Reaktion (XIII) ein weiteres Puffergebiet der Länge $\Delta\bar{m} = 4$ ($2 < \bar{m} < 6$). Das Fehlen der Deprotonierung des freien Brenzcatechins zeigt, dass bei $\bar{m} = 6$ alle 3 Brenzcatechine an Sn koordiniert sein müssen. Der Übergang von $\text{Sn}(\text{bz})^{2+}$ zu $\text{Sn}(\text{bz})_3^{2-}$ erfolgt stufenweise in den Reaktionen (XVIII) und (XIX), deren Puffergebiete sich überschneiden.

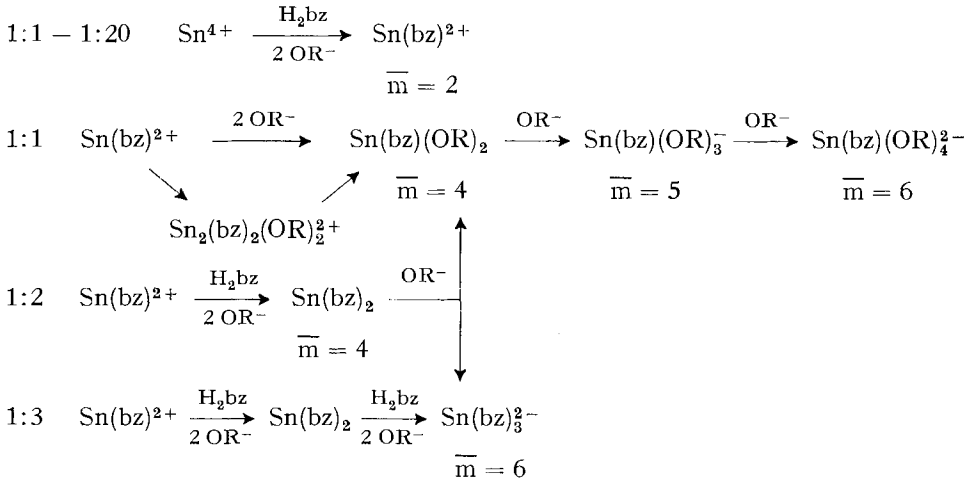


Bei der Titration eines Gemisches 1:20 (Fig. 1, Kurve K) zeigten sich die gleichen Puffergebiete wie beim 1:3-Gemisch unter entsprechenden konzentrationsabhängigen Lageverschiebungen.

Die Methoxylierungskurve des 1:2-Gemisches (Fig. 1, Kurve H) lässt sich nun durch die mit den Gemischen 1:1 und 1:3 ermittelten Gleichgewichten vollständig erklären, ohne dass die Existenz weiterer Teilchen angenommen werden muss. Im Gebiete von $\bar{m} = 2$ bis $\bar{m} = 5$ liegen die Teilchen $\text{Sn}(\text{bz})^{2+}$, $\text{Sn}(\text{bz})(\text{OR})_2$ und $\text{Sn}_2(\text{bz})_2(\text{OR})_2^{2-}$ wegen der bezüglich des pOR ungefähr gleichen Lage der Puffergebiete nebeneinander vor. Mit zunehmendem Methoxylierungsgrad disproportioniert sich schliesslich $\text{Sn}(\text{bz})_2$ nach der Reaktion:



deren Gleichgewichtskonstante sich bereits aus den bisher ermittelten Konstanten zu $\log K_{XX} = 18,8 \pm 1,0$ errechnen lässt, in relativ schlechter Übereinstimmung mit dem aus der Titration des 1:2-Gemisches ermittelten Wert von $\log K_{XX} = 18,1$. Nach $\bar{m} = 5$ tritt das Puffergebiet der Reaktion (XVI), hier von der Länge einer halben \bar{m} -Einheit, in Erscheinung, worauf die Methoxylierungskurve, nach einem pOR-Sprung bei $\bar{m} = 5,5$ noch die bereits beschriebene Bildung von $\text{Sn}(\text{bz})(\text{OR})_4^{2-}$ anzeigt,



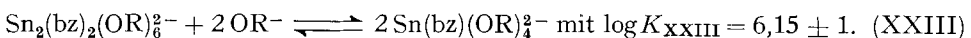
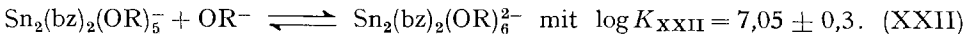
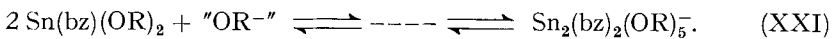
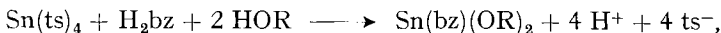
b) *Lösungsmittel* 1M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$. $\text{SnCl}_4:\text{H}_2\text{bz} = 1:3$, $[\text{Sn}]_t: 0,029$.

In diesem Gemisch fällt anfänglich $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{SnCl}_6]$ aus. Erst im pOR-Sprung bei $\bar{m} = 6$ wird die Lösung homogen, weiter zugegebenes Methylat verbleibt frei in Lösung.

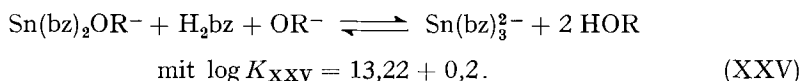
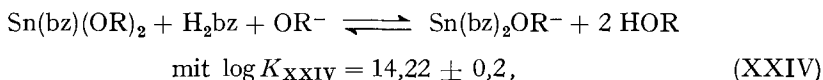
c) *Lösungsmittel* 1M $\text{Li}(\text{ts})$. $\text{Sn}(\text{ts})_4:\text{H}_2\text{bz} = 1:1$, $[\text{Sn}]_t: 0,026$, Fig. 1, Kurve L. $\text{Sn}(\text{ts})_4:\text{H}_2\text{bz} = 1:2$, $[\text{Sn}]_t: 0,028$, Fig. 1, Kurve M. $\text{Sn}(\text{ts})_4:\text{H}_2\text{bz} = 1:3$, $[\text{Sn}]_t: 0,022$, Fig. 1, Kurve N.

Im 1:1-Gemisch entstehen gleich beim Mischen der Reaktanden 4 Äquivalente Wasserstoff-Ionen. Nach deren Neutralisation tritt zwischen $\bar{m} = 4$ und 4,5 ein sehr steiles, asymmetrisches Puffergebiet auf, gefolgt von einem symmetrischen, einer einfachen Methylatanlagerung zugehörigem Puffergebiet der Länge $\Delta\bar{m} = 0,5$. Bei $\bar{m} = 5$ beginnt ein letztes Puffergebiet, welches höchstwahrscheinlich bei $\bar{m} = 6$ endet.

Der Titrationsverlauf kann wie folgt interpretiert werden: Schon beim Mischen der Komponenten bildet sich in stark saurem Milieu ein erster Methylat-Brenzcatechin-komplex des Methoxylierungsgrades $\bar{m} = 4$. Im ersten Puffergebiet ($4 < \bar{m} < 4,5$) wird über unbekannte Zwischenstufen das dinukleare $\text{Sn}_2(\text{bz})_2(\text{OR})_5^-$ ($\bar{m} = 4,5$) gebildet, worauf im Bereiche $4,5 < \bar{m} < 5$ der Komplex $\text{Sn}_2(\text{bz})_2(\text{OR})_6^{2-}$ entsteht, welcher im letzten Puffergebiet ($5 < \bar{m} < 6$) in $\text{Sn}(\text{bz})(\text{OR})_4^{2-}$ übergeht.

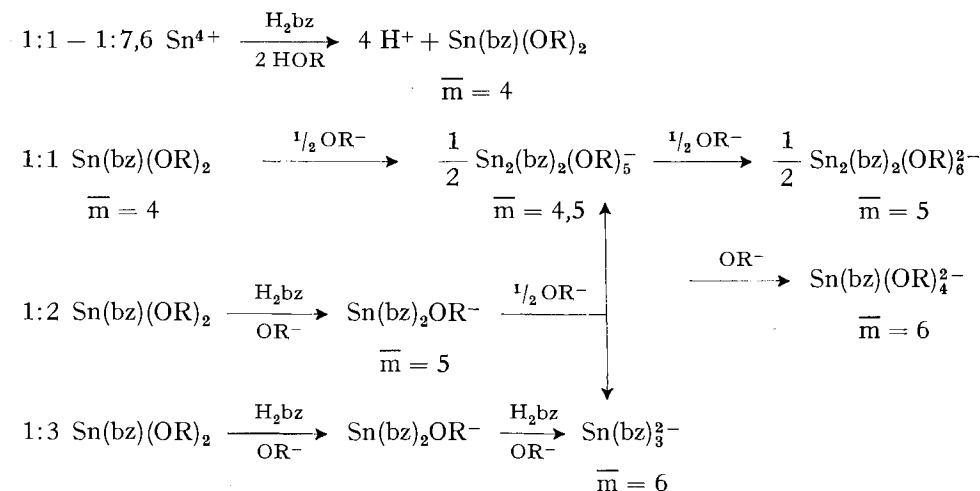


Auch beim 1:3-Gemisch (Fig. 1, Kurve N) entstehen beim Mischen 4 Äquivalente Säure pro Sn. Zwischen $\bar{m} = 4$ und $\bar{m} = 6$ steigt die Methoxylierungskurve stetig an. Über $\bar{m} = 6$ zugegebenes Methylat verbleibt frei in Lösung. Dieses Kurvenstück entspricht einer stufenweisen Anlagerung von Brenzcatechin gemäss den Reaktionen (XXIV) und (XXV).



Es verschiebt sich bei Erhöhung der Brenzcatechinkonzentration (Sn:H₂bz = 1:7,6; [Sn]_t = 0,019) im richtigen Ausmass nach grösseren pOR-Werten.

Bei der Titration des 1:2-Gemisches (Fig. 1, Kurve M) entsteht in gleicher Weise wie beim 1:3-Gemisch der Sn(bz)₂OR⁻-Komplex, welcher sich dann bei weiterer Methylatzugabe zu gleichen Mengen Sn₂(bz)₂(OR)₅⁻ und Sn(bz)₃²⁻ disproportioniert.



Präparative Darstellung neuer Komplexe. – Ti(aa)(OCH₃)₂Cl:



Zu einer Aufschlämmung von 5,16 g (30 mMol) Ti(OCH₃)₄ in 70 ml abs. Methanol werden erst 4,00 g (40 mMol) Acetylaceton und dann 1,42 g (10 mMol) Titanatetrachlorid in 10 ml CCl₄ gegeben. Es bildet sich eine klare gelbe Lösung, aus welcher beim Einengen Ti(aa)(OCH₃)₂Cl auskristallisiert. Feine zitronengelbe Kristalle, unlöslich in Hexan, schwerlöslich in Methanol, Äther und CCl₄, löslich in Benzol, Acetonitril und Chloroform.

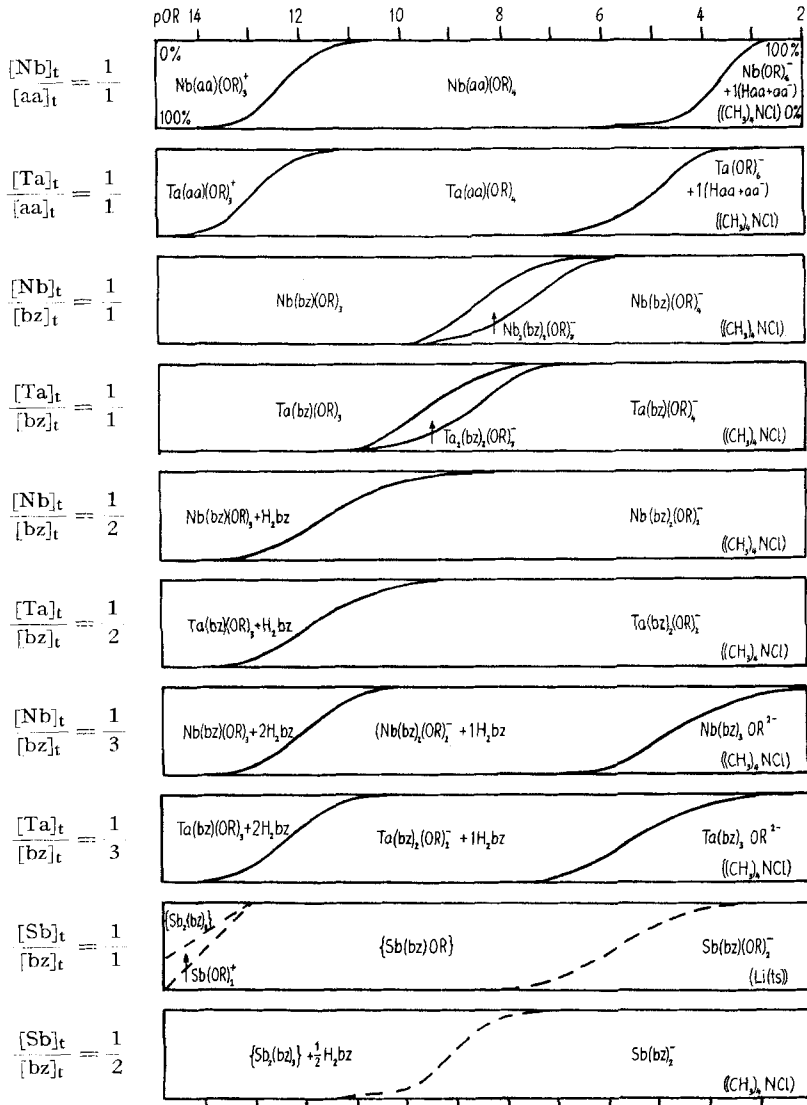
Ti(aa)(OCH₃)₂Cl Ber. Ti 19,6 Cl 14,5% Gef. Ti 20,0 Cl 14,2%

Ti(bz)(OCH₃)₂. Zu einer Lösung von 2,75 g (25 mMol) sublimiertem Brenzcatechin in 100 ml methanolischem 1M LiOCH₃ fügt man unter Kühlen eine Lösung von 4,74 g (25 mMol) TiCl₄ in 50 ml CCl₄ zu. Die entstehende rote Lösung wird eingedampft; das Ti(bz)(OCH₃)₂ des Rückstandes wird in 50 ml Benzol aufgenommen und so vom LiCl abgetrennt. Auf Zufügen von Hexan zur Benzollösung fällt das Ti(bz)(OCH₃)₂ in roten Kristallen aus.

Ti(bz)(OCH₃)₂ Ber. Ti 22,0% Gef. Ti 22,2%

Versuche zur Gewinnung der Alkalisalze des Anions $Ti_2(bz)_2(OCH_3)_5^-$ schlugen fehl. Aus methanolischen Lösungen entsprechender Zusammensetzung fällt stets das schwerlösliche $Ti(bz)(OCH_3)_2$ aus.

Existenzbereiche der Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe. – In Fig. 2 sind die Existenzbereiche der Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe der bisher untersuchten Systeme in Funktion von pOR aufgezeichnet. Die aufgetragenen Kurven sind auf der Basis $[M]_t = 0,01$ 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 $[M]_t$ wieder, welcher in Form des betreffenden Komplexes vorliegt.



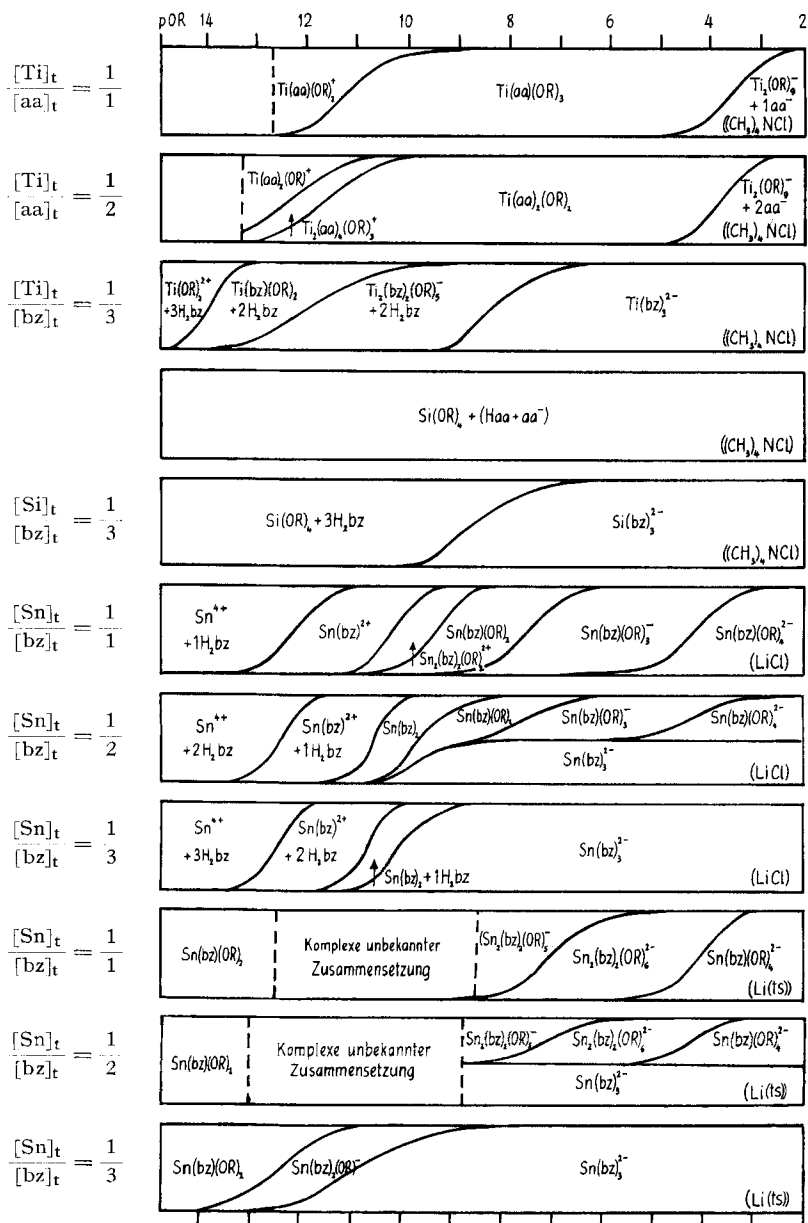


Fig. 2. Existenzbereiche der Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe

In Form der angegebenen Komplexe vorliegende prozentuale Anteile an $[M]_t$ als Funktion von pOR ($[M]_t = 10^{-2}$, $\mu = 1$, 20° , $R = CH_3$)

Zusammenstellung der Konstanten

Nb(OR) ₅	+ Haa	\rightleftharpoons	Nb(aa)(OR) ₄ + HOR	log K = 5,18	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ta(OR) ₅	+ Haa	\rightleftharpoons	Ta(aa)(OR) ₄ + HOR	log K = 4,36	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Nb(aa)(OR) ₃ ⁺	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Nb(aa)(OR) ₄	log K = 12,40	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ta(aa)(OR) ₃ ⁺	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Ta(aa)(OR) ₄	log K = 12,95	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Nb(aa)(OR) ₄	+ 2 OR ⁻	\rightleftharpoons	Nb(OR) ₆ ⁻ + aa ⁻	log K = 5,06	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ta(aa)(OR) ₄	+ 2 OR ⁻	\rightleftharpoons	Ta(OR) ₆ ⁻ + aa ⁻	log K = 7,10	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ti(aa)(OR) ₂ ⁺	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Ti(aa)(OR) ₃	log K = 11,25	μ = 1	((CH ₃) ₃ NCl)
2 Ti(aa)(OR) ₃ ⁺	+ 3 OR ⁻	\rightleftharpoons	Ti ₂ (OR) ₉ ⁻ + 2 aa ⁻	log K = 8,80	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ti(aa) ₂ OR ⁺	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Ti(aa) ₂ (OR) ₂	log K = 11,90	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ti(aa) ₂ OR ⁺	+ Ti(aa) ₂ (OR) ₂	\rightleftharpoons	Ti ₂ (aa) ₄ (OR) ₃ ⁺	log K _D = 1,95	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ti(aa) ₂ (OR) ₂	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Ti(aa)(OR) ₃ + aa ⁻	log K = 1,35	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
2 Ti(aa) ₂ (OR) ₂	+ 5 OR ⁻	\rightleftharpoons	Ti ₂ (OR) ₉ ⁻ + 4 aa ⁻	log K = 11,50	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Nb(bz)(OR) ₃	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Nb(bz)(OR) ₄ ⁻	log K = 7,89	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ta(bz)(OR) ₃	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Ta(bz)(OR) ₄ ⁻	log K = 9,04	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Nb(bz)(OR) ₃	+ Nb(bz)(OR) ₄ ⁻	\rightleftharpoons	Nb ₂ (bz) ₂ (OR) ₇ ⁻	log K _D = 2,50	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ta(bz)(OR) ₃	+ Ta(bz)(OR) ₄ ⁻	\rightleftharpoons	Ta ₂ (bz) ₂ (OR) ₇ ⁻	log K _D = 2,50	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Nb(bz)(OR) ₃	+ H ₂ bz + OR ⁻	\rightleftharpoons	Nb(bz) ₂ (OR) ₂ ⁻ + 2 HOR	log K = 13,87	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ta(bz)(OR) ₃	+ H ₂ bz + OR ⁻	\rightleftharpoons	Ta(bz) ₂ (OR) ₂ ⁻ + 2 HOR	log K = 14,20	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Nb(bz) ₂ (OR) ₂ ⁻	+ H ₂ bz + OR ⁻	\rightleftharpoons	Nb(bz) ₃ OR ₂ ²⁻ + 2 HOR	log K = 6,98	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ta(bz) ₂ (OR) ₂ ⁻	+ H ₂ bz + OR ⁻	\rightleftharpoons	Ta(bz) ₃ OR ₂ ²⁻ + 2 HOR	log K = 7,85	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Si(OR) ₄	+ 3H ₂ bz + 2OR ⁻	\rightleftharpoons	Si(bz) ₃ ²⁻ + 6 HOR	log K = 18,1	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Sn ⁴⁺	+ H ₂ bz + 2OR ⁻	\rightleftharpoons	Sn(bz) ²⁺ + 2 HOR	log K = 26,5	μ = 1	(LiCl)
Sn(bz) ²⁺	+ 2OR ⁻	\rightleftharpoons	Sn(bz)(OR) ₂	log K = 19,43	μ = 1	(LiCl)
Sn(bz) ²⁺	+ Sn(bz)(OR) ₂	\rightleftharpoons	Sn ₂ (bz) ₂ (OR) ₂ ²⁺	log K _D = 2,77	μ = 1	(LiCl)
Sn(bz)(OR) ₂	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Sn(bz)(OR) ₃ ⁻	log K = 7,5	μ = 1	(LiCl)
Sn(bz)(OR) ₃ ⁻	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Sn(bz)(OR) ₄ ²⁻	log K = 4,2	μ = 1	(LiCl)
Sn(bz) ²⁺	+ H ₂ bz + 2OR ⁻	\rightleftharpoons	Sn(bz) ₂ + 2 HOR	log K = 23,07	μ = 1	(LiCl)
Sn(bz) ₂	+ H ₂ bz + 2OR ⁻	\rightleftharpoons	Sn(bz) ₃ ²⁻ + 2 HOR	log K = 22,45	μ = 1	(LiCl)
2 Sn(bz) ₂	+ 2OR ⁻	\rightleftharpoons	Sn(bz) ₃ ²⁻ + Sn(bz)(OR) ₂	log K = 18,8	μ = 1	(LiCl)
Sn ⁴⁺	+ H ₂ bz + 2HOR	\rightleftharpoons	Sn(bz)(OR) ₂ + 4 H ⁺	log K > 1	μ = 1	(Li(ts))
Sn ₂ (bz) ₂ (OR) ₅	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Sn ₂ (bz) ₂ (OR) ₆ ²⁻	log K = 7,05	μ = 1	(Li(ts))
Sn ₂ (bz) ₂ (OR) ₆ ⁻	+ 2OR ⁻	\rightleftharpoons	2 Sn(bz)(OR) ₄ ²⁻	log K = 6,15	μ = 1	(Li(ts))
Sn(bz)(OR) ₂	+ H ₂ bz + OR ⁻	\rightleftharpoons	Sn(bz) ₂ OR ⁻ + 2 HOR	log K = 14,22	μ = 1	(Li(ts))
Sn(bz) ₂ OR ⁻	+ H ₂ bz + OR ⁻	\rightleftharpoons	Sn(bz) ₃ ²⁻ + 2 HOR	log K = 13,22	μ = 1	(Li(ts))
Ti(OR) ₂ ²⁺	+ H ₂ bz + 2OR ⁻	\rightleftharpoons	Ti(bz)(OR) ₂ + 2 HOR	log K = 27,35	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
2 Ti(bz)(OR) ₂	+ OR ⁻	\rightleftharpoons	Ti ₂ (bz) ₂ (OR) ₅ ⁻	log K = 13,80	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)
Ti ₂ (bz) ₂ (OR) ₅ ⁻	+ 4H ₂ bz + 3OR ⁻	\rightleftharpoons	2 Ti(bz) ₃ ²⁻ + 8 HOR	log K = 34,11	μ = 1	((CH ₃) ₄ NCl)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Gut, E. Schmid & J. Serrallach, *Helv.* 54, 593 (1971)
- [2] R. Gut, H. Buser & E. Schmid, *Helv.* 48, 878 (1965).
- [3] L. G. Sillen & A. E. Martell, «Stability Constants of Metal-Ion Complexes», 444 (1964).
- [4] G. Schwarzenbach & A. Willi, *Helv.* 34, 528 (1951).
- [5] W. Dilthey, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 923 (1903).
- [6] D. M. Puri, K. L. Pande & R. C. Mehrotra, *J. less-common Metals* 4, 393 (1962).
- [7] H. Bartels & H. Erlenmeyer, *Helv.* 47, 7 (1964).
- [8] G. H. Dahl & B. P. Block, *Inorg. Chemistry* 5, 1394 (1966).