

Chemische Reaktionen in Salzschnelzen XVIII [1]

Die Synthese des Methylzinntrichlorids, CH_3SnCl_3

Von W. LUTZ, W. SUNDERMEYER und W. TOWAE

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

Inhaltsübersicht. Ein Verfahren zur Synthese von CH_3SnCl_3 durch Reaktion von geschmolzenem SnCl_2 mit CH_3Cl in Salzschnelzen wird beschrieben. Von den untersuchten Systemen mit NaCl , KCl , AlCl_3 , ZnCl_2 , KZnCl_3 , LiAlCl_4 , NaAlCl_4 , KAlCl_4 und CuAlCl_4 erwiesen sich als besonders vorteilhaft NaAlCl_4 und $\text{NaAlCl}_4/\text{KAlCl}_4$. Gemessen wurde die Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) vom Zusatz von Fremdsalz zum SnCl_2 sowie von der Reaktions-Temperatur, der Begasung und der Einleitgeschwindigkeit von CH_3Cl , und die optimalen Versuchsbedingungen bestimmt. Das System $\text{SnCl}_2/\text{NaAlCl}_4$ wird beschrieben.

Chemical Reactions in Molten Salts. XVIII. Synthesis of Methyltin Trichloride, CH_3SnCl_3

Abstract. A process for the synthesis of CH_3SnCl_3 by reaction of molten SnCl_2 and CH_3Cl in fused salts is described. Out of the systems investigated with NaCl , KCl , AlCl_3 , ZnCl_2 , KZnCl_3 , LiAlCl_4 , NaAlCl_4 , KAlCl_4 , and CuAlCl_4 the systems with NaAlCl_4 and $\text{NaAlCl}_4/\text{KAlCl}_4$ proved best. We measured the space-time-yield (RZA) as a function of the salts admixed to SnCl_2 as well as a function of the reaction temperature, gasification, and inlet rate of CH_3Cl respectively. The optimum reaction conditions are investigated and the system $\text{SnCl}_2/\text{NaAlCl}_4$ is described.

1. Einleitung

Wie das Dimethylzinnchlorid, über dessen Direktsynthese wir an anderer Stelle berichten [2], ist auch das Methylzinntrichlorid, CH_3SnCl_3 , eine wichtige Vorstufe zur Herstellung von Polyvinylchlorid-Stabilisatoren, zumal die Toxizität der Methylzinn-derivate als besonders gering befunden wurde [3]. Die Übertragung von nur einer Methylgruppe auf das Zinnatom stieß bisher jedoch auf Schwierigkeiten.

Die bekannten Verfahren der partiellen Alkylierung von SnCl_4 (Grignard- oder Wurtz-Synthese) sowie die Reaktion mit Aluminiumalkylen sind technisch aufwendig und führen stets zu Produktgemischen der allgemeinen Formel $\text{R}_x\text{SnCl}_{4-x}$. Auch die Kommutierung des nunmehr leicht zugänglichen Tetramethylzinn [4] mit SnCl_4 ist bezüglich der Bildung des CH_3SnCl_3 gehemmt und gelingt nur mit wenigen Alkylgruppen in stark polaren Lösungsmitteln [5]. Die Reaktion von SnCl_2 mit CH_3Cl konnte bisher nur mit Hilfe von Katalysatoren (Phosphine, Amine, Phosphonium-, Ammonium- und Antimonsalzen [6]) erreicht werden, welche aber wegen der hohen Reinheitsanforderungen an PVC-Stabilisatoren mit zusätzlichem Aufwand wieder entfernt werden müssen.

2. Versuche in Schmelzen

Bereits SMITH und ROCHOW [7] leiteten bei 365°C CH_3Cl in geschmolzenes SnCl_2 und erhielten mit der geringen Ausbeute von 0,7 g/h CH_3SnCl_3 , das jedoch nach unseren Messungen noch stark mit SnCl_2 sowie $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ verunreinigt gewesen sein muß (Gl. (1–2)).



Auch wir mußten feststellen, daß die Reaktion nach wenigen Stunden durch gelblich-braune Nebenprodukte (SnO , SnO_2) inhibiert wird und schließlich kein Produkt mehr lieferte, wenngleich wir durch Verwendung eines Begasungsrührers [8, 9] und den damit verbundenen besseren Kontakt Gas/Flüssigkeit bei wesentlich niedrigerer Temperatur (270°C) in der Anfangsphase eine Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) von 16 g/l h erreichen konnten.

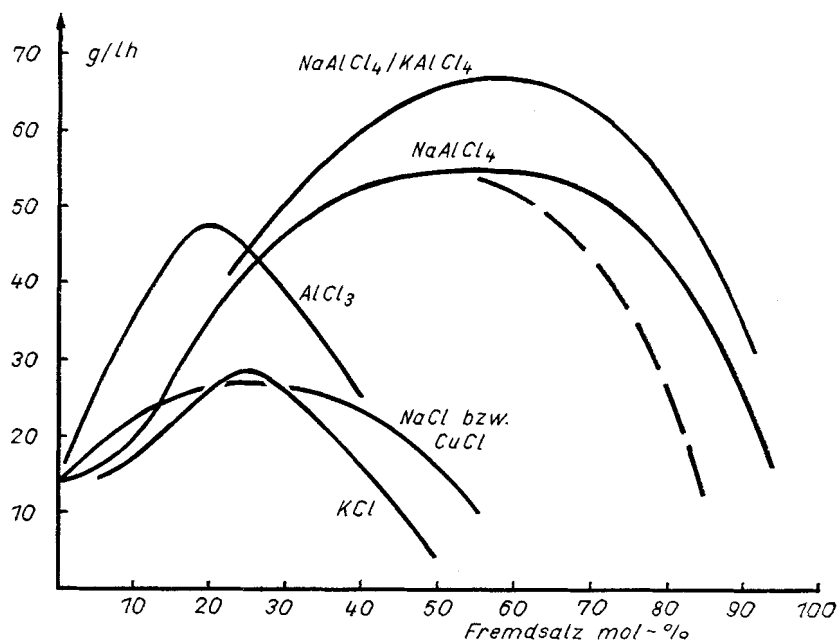
Es sollte nun versucht werden, den Kontakt des Methylchlorids mit dem recht zähflüssigen geschmolzenen SnCl_2 durch Beimischen von Fremdsalzen zu verbessern. Dadurch wird die Polymerstruktur des SnCl_2 zerstört und die Viskosität erniedrigt. Weiterhin sollte die Oxydationsanfälligkeit durch Zusatz von AlCl_3 herabgesetzt werden, welches mit Zinnoxiden in Schmelzen zu Zinnchloriden und Al_2O_3 reagiert. Die zugesetzten Fremdsalze müssen in flüssiger Phase mit SnCl_2 mischbar sein, die Schmelzpunkte des Systems sollten nicht über 260°C liegen, und die Dampfdrucke der Schmelzen sollten möglichst gering sein. In bezug auf Methylchlorid müssen die Fremdsalze inert sein und sie dürfen die Oxydationsstufe des Sn^{II} nicht verändern.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden in steigenden molaren Verhältnissen die folgenden Salze zugesetzt und die Raum-Zeit-Ausbeute unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen untersucht: NaCl , KCl , AlCl_3 , ZnCl_2 , KZnCl_3 , LiAlCl_4 , NaAlCl_4 , KAlCl_4 und CuAlCl_4 . Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 1 zusammengefaßt. Bei allen Zusätzen ergibt sich eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Steigerung der RZA, die bei bestimmten Fremdsalzgehalten ein — zumeist breites — Maximum zeigt. Der zunächst durch Viskositätsänderung hervorgerufenen Steigerung wirkt vermutlich der Verdünnungseffekt oder die Bildung weniger reaktiver Komplexe des SnCl_2 entgegen. Als Nebenprodukte entstehen je nach Art und Menge des Fremdsalzes durch Dismutierung geringe Mengen $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ bzw. SnCl_4 (vgl. Tab. 1).

Das Reaktivitätsmaximum im System SnCl_2 — KCl liegt ungefähr bei 25,5 mol-% KCl , was etwa der Verbindung KSn_3Cl_7 entspricht, deren Existenz aus dem Schmelzdiagramm gesichert ist [10]. Die Reaktivität nimmt rasch ab, und bei 50 mol-% KCl (KSnCl_3) liegt die RZA mit 5 g/l h auf weniger als einem Drittel derjenigen des reinen SnCl_2 , und der Gehalt des Produktes an $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ bei 29 mol-%. Dies führte uns zunächst zu dem Schluß, daß ein Zusammenhang zwischen der Art oder Lage von Verbindungen bzw. Eutektika in der Schmelze und der RZA bestünde. Der Zusatz von NaCl zum SnCl_2 beweist jedoch, daß diese Annahme nicht gerechtfertigt ist. Zwar liegt das Maximum an ähnlicher Stelle, entspricht in seiner Lage aber nicht einer Verbindung im System SnCl_2 — NaCl , sondern einem Eutektikum.

Tabelle 1 Fremdsalzzusätze (FS) zu geschmolzenem SnCl₂, Raum-Zeit-Ausbeute bei optimalem Zusatz, und im CH₃SnCl₃ enthaltenes (CH₃)₂SnCl₂

Fremdsalz Kation	Anion	RZA	Optimum mol-% FS	(CH ₃) ₂ SnCl ₂ mol-%
K ⁺	Cl ⁻	28	25	12 (29)
	AlCl ₄ ⁻	54	20–70	4
	ZnCl ₃ ⁻	24	62	
Na ⁺	Cl ⁻	28	25	9–12
	AlCl ₄ ⁻	52	35–75	8 → 4
Li ⁺	AlCl ₄ ⁻	49	30–65	1,5
Cu ⁺	AlCl ₄ ⁻	26	30	1–2
Zn ²⁺	Cl ⁻	20	44–56	
Al ³⁺	Cl ⁻	48	20	7 → 2
K ⁺ /Na ⁺	AlCl ₄ ⁻	65	40–75	4
Li ⁺ /Na ⁺	AlCl ₄ ⁻	62	30–65	2,5

Abb. 1 Raum-Zeit-Ausbeute (RZA; [g/lh]) in Abhängigkeit vom Fremdsalzzusatz zu geschmolzenem SnCl₂ (280°C; 1200 U/min; 1,33 g/min CH₃Cl); gestrichelte Linie: nicht durch Analyse korrigierte Werte

Im System SnCl₂—AlCl₃ erhofften wir uns nicht nur ein Vermeiden der bereits erwähnten inhibierenden Wirkung von Oxydationsprodukten, sondern auch einen katalytischen Effekt dadurch, daß es als Halogenionenakzeptor die Aktivierungsenergie bei polaren Reaktionen herabzusetzen vermag. So könnte man sich gemäß Formel (3) eine Polarisierung des Methylchlorids und einen Angriff

des Elektronenpaares des SnCl_2 bzw. SnCl_3^- denken. Mit einem Maximum der



RZA von 48 g/l h bei etwa 20 mol-% AlCl_3 erwies sich dieses System auch als das bislang beste, zumal hier der Gehalt an $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ nur 7 mol-% betrug und mit steigendem Fremdsalz-Anteil der Schmelze sogar auf 2 mol-% (bei 40 mol-% AlCl_3) sank. Allerdings enthielten die Produkte stets etwas AlCl_3 .

Da jedoch im System SnCl_2 — ZnCl_2 nur eine wesentlich geringere RZA erreicht werden konnte, versuchten wir durch Zusatz von steigenden Mengen NaCl zu einer Schmelze aus 67 mol-% SnCl_2 und 33 mol-% AlCl_3 zu ermitteln, ob die katalytische Wirkung auf die Lewissäure-Eigenschaft des AlCl_3 zurückzuführen sei. NaCl müßte durch Bildung des NaAlCl_4 -Komplexes die Reaktivität stark herabsetzen. Die RZA stieg jedoch von anfangs etwa 20 g/l h auf 45 g/l h bei vollständiger Komplexbildung (280°C). Dieses überraschende Ergebnis machte eine Untersuchung in dem pseudobinären System SnCl_2 — NaAlCl_4 über den gesamten zugänglichen Konzentrationsbereich erforderlich.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß NaAlCl_4 als Fremdsalz zu den bislang besten Ergebnissen überhaupt führt. Unter den gleichen Bedingungen wie bei den vorherigen Versuchen ergab sich ein breites RZA-Maximum von 55 g/l h bei etwa 40—70 mol-% NaAlCl_4 . Bei niedrigen NaAlCl_4 -Konzentrationen zeigt das geschmolzene Salzgemisch einen ziemlich hohen Dampfdruck und eine starke Neigung zur Schaumbildung (vgl. Abschn. 3 u. 4). Die mechanischen Eigenschaften werden zu höheren Konzentrationen (>25 mol-%) immer besser und sind im RZA-Maximum ideal (kein Schäumen, keine Sublimation, 2—3 mal geringere Viskosität). Die RZA verändert sich im Bereich 40—70 mol-% NaAlCl_4 nur sehr wenig. Es ergibt sich also ein vorteilhaft breiter Arbeitsbereich. Auffallend ist die große Streuung der einzelnen Meßwerte, was wir auf eine besonders hohe Löslichkeit des Produktes in diesem System zurückführen konnten. Der Gehalt an $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ sank von 8 auf 4 mol-% (im Maximum).

Mit Ausnahme des Systems SnCl_2 — CuAlCl_4 zeigen die anderen untersuchten Chloroaluminatsysteme als Lösungsmittel ein nahezu identisches Verhalten, d. h. einen steilen Anstieg der RZA zwischen 0 und 30 mol-% und ein breites Optimum zwischen 30 und 65—75 mol-% NaAlCl_4 (vgl. Tab. 1). Nur die LiAlCl_4 -haltigen Schmelzen weisen bei niedrigen Konzentrationen Fremdsalz eine ausgeprägte Reaktivitätsminderung auf. Das gilt besonders für SnCl_2 — LiAlCl_4 , aber auch für SnCl_2 — LiAlCl_4 — NaAlCl_4 (beide Fremdsalze im Gewichtsverhältnis 1:1). Mit dem Mischsystem SnCl_2 — NaAlCl_4 — KAlCl_4 wurde die beste RZA erreicht (65 g/l h; 35 mol-% NaCl , 15 mol-% KCl , 50 mol-% AlCl_3).

3. Das System $\text{SnCl}_2/\text{NaAlCl}_4$

Um die Frage zu klären, ob die hohe Ausbeute auf die Bildung einer reaktiven Verbindung in der Schmelze zurückzuführen ist oder nur auf die bessere Begasung durch Viskositätserniedrigung, wurde das pseudobinäre System SnCl_2 — NaAlCl_4

untersucht. In Abb. 2 ist das durch Aufnahme der Abkühlungskurven sowie Beobachtung des Kristallisationsbeginns ermittelte Phasendiagramm wiedergegeben. Daraus geht eindeutig hervor, daß sich keine Verbindung der oben vermuteten Art bildet. Unterstützt wird dieser Befund dadurch, daß auch das Raman-Spektrum der Schmelze¹⁾ keinen Hinweis auf eine komplexe, Zinn und

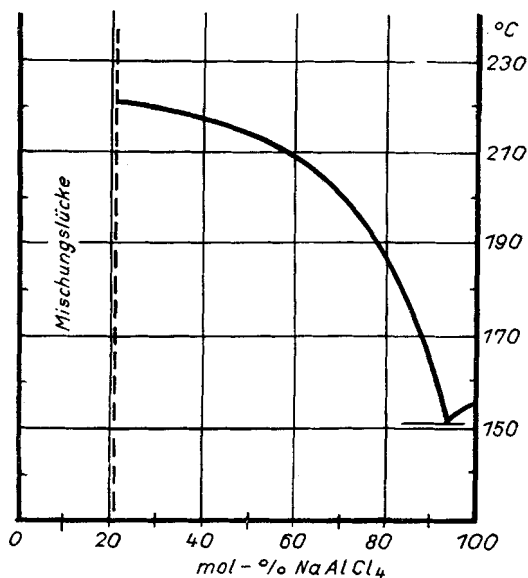


Abb. 2 System SnCl₂—NaAlCl₄

Aluminium enthaltende Verbindung ergab. Auch zwischen dem Maximum der RZA bzw. dem Viskositätsverhalten der Schmelze und dem bei 94 mol-% NaAlCl₄ (152°C) gefundenen Eutektikum läßt sich keine Beziehung herstellen.

Dagegen läßt sich der hohe Partialdampfdruck des SnCl₂ und das Schäumen der Schmelze bei niedrigem Fremdsalzgehalt nunmehr verstehen. Zwischen 0 und 21 mol-% NaAlCl₄ liegt eine Mischungslücke vor. Die geschmolzenen Salze bilden zwei Phasen. Mit steigendem Zusatz an NaAlCl₄ sinkt daher auch merklich der Gehalt des Produktes an SnCl₂, das sonst als weißer Niederschlag anfiel.

4. Optimierung des Verfahrens

Um die für die Synthese optimalen Bedingungen zu ermitteln, wurde die Abhängigkeit der RZA, der Ausbeute und des Gasumsatzes von der Reaktionstemperatur (Abb. 3), von der Drehzahl des Begasungsrührers (Abb. 4) und von der Strömungsgeschwindigkeit des CH₃Cl (Abb. 5) in der NaAlCl₄-Schmelze ermittelt.

¹⁾ Für die Mitteilung der Messungen danken wir den Herren H. A. ØYE, Universität Trondheim sowie T. KIRKERUD u. P. KLÆBOE, Universität Oslo. Vgl. J. inorg. nuclear Chem., im Druck.

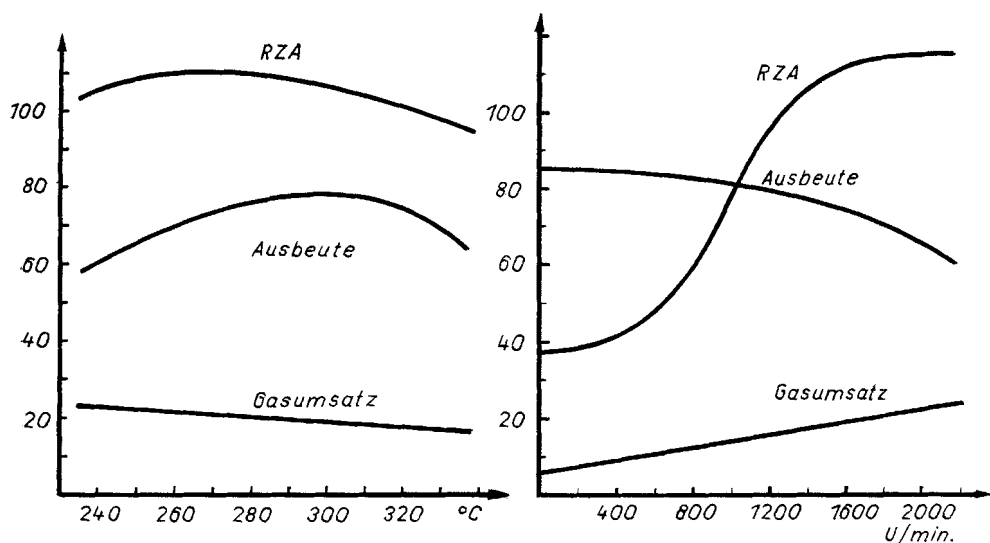


Abb. 3

Abb. 4

Abb. 3 Temperaturabhängigkeit der RZA [g/lh], der Ausbeute [%] und des Gasumsatzes [g/min]

Abb. 4 Abhängigkeit der RZA [g/lh], der Ausbeute [%] und des Gasumsatzes [g/min] von der Rührergeschwindigkeit [U/min]

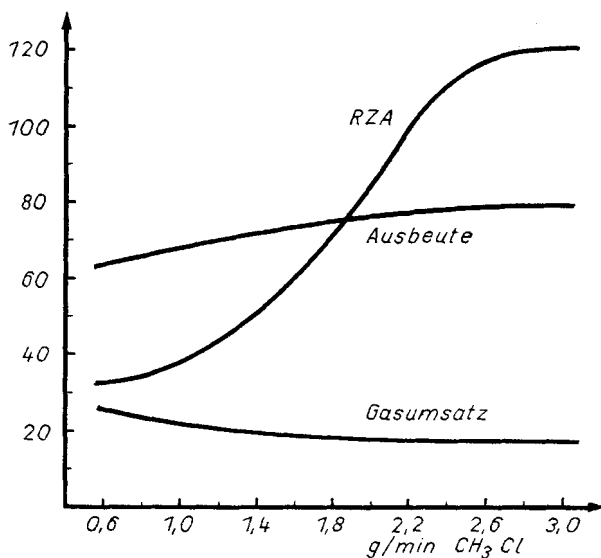


Abb. 5 Abhängigkeit der RZA [g/lh], der Ausbeute [%] und des Gasumsatzes [g/min] von der CH_3Cl -Einleitungsgeschwindigkeit [g/min]

Oberhalb 300°C nehmen RZA und Ausbeute infolge Pyrolyse rasch ab. Der Gasumsatz sinkt merklich, was mit der abnehmenden Löslichkeit des CH_3Cl erklärt werden kann. Da der Dampfdruck reinen Zinn(II)chlorids bei 280°C bereits 4,93 mbar beträgt [11], ist es verständlich, daß mit steigender Temperatur zunehmende Mengen SnCl_2 mit ausgetragen werden. Die Zusammensetzung des Produktes bleibt mit 3–4 mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ über den vermessenen Temperaturbereich konstant.

Mit wachsender Drehzahl des Begasungsrührers (Abb. 4) nehmen der Gasumsatz und die RZA stark zu, wogegen die Ausbeute wegen der durch die höhere Verweilzeit bedingten thermischen Zersetzung stark abnimmt; das Optimum liegt bei 1200–1300 U/min. Auch hier bleibt die Produktzusammensetzung konstant entsprechend obigen Werten.

Verständlicherweise nimmt der Gasumsatz mit höherer Einleitgeschwindigkeit des CH_3Cl (Abb. 5) ab und bleibt schließlich konstant. Durch den unverbrauchten CH_3Cl -Überschuß wird das thermisch empfindliche Produkt aus dem Reaktor entfernt, so daß die Ausbeute zunimmt. Die RZA steigt bis zum Punkt zu kurzer Verweilzeiten ($> 2,5$ g/min) auf 120 g/l h. Die Zusammensetzung des Produktes ist im Gegensatz zur Synthese des Dimethyldichlorstannans [2] strömungsunabhängig.

RZA, Ausbeute und Gasumsatz sind nahezu unabhängig von der verwendeten Schmelzmenge, sofern der Begasungsrührer ohne Trombenbildung arbeitet. Daraus kann erneut auf eine nur geringe Löslichkeit des CH_3Cl in NaAlCl_4 geschlossen werden. Optimale Versuchsbedingungen in dem von uns verwendeten Reaktor [9, 12] liegen vor, wenn man 960 g NaAlCl_4 und 1160 g SnCl_2 wasserfrei unter Inertgas erschmilzt und — innerhalb des Plateaus von 40–75 mol-% NaAlCl_4 bleibend — bei 270°C und einer Rührgeschwindigkeit von 1200 U/min, 1,33 g/min CH_3Cl einleitet, wobei letztere Werte ± 10 rel.-% nicht übersteigen sollten.

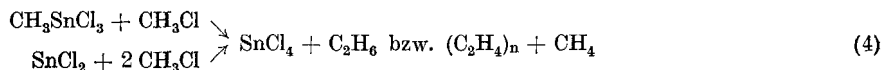
5. Diskussion der Ergebnisse

Bei der Synthese des CH_3SnCl_3 in geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel tritt offensichtlich das chemische Verhalten des dem SnCl_2 zugesetzten Fremdsalzes, wie die Verbindungsbildung in den Hintergrund. Weder aus unseren Messungen, noch aus den Untersuchungen der Raman-Spektren¹⁾ kann man auf eine Bildung bestimmter, Sn und Al enthaltender Komplexe in der Schmelze schließen. Eher scheinen die physikalischen Eigenschaften wie Viskosität und Oberflächenspannung und damit der Grad der Gasdispersion (Oberfläche der Gasbläschen) eine Rolle zu spielen. Im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden, die das hochviskose geschmolzene SnCl_2 unter Bildung von MSnCl_3 -Komplexen depolymerisieren, lösen die Chloroaluminatschmelzen, MAlCl_4 , das SnCl_2 vermutlich einfach auf.

Da Methylchlorid in diesen Schmelzen kaum löslich ist, kann dessen Reaktion nur an der Oberfläche der Gasbläschen oder — was wir für wahrscheinlicher hal-

ten — in der Gasphase stattfinden, wobei die Bildung von Gas-Komplexen [13] und damit eine Erhöhung der SnCl_2 -Konzentration in der Gasphase bei gleichzeitiger Aktivierung des CH_3Cl durch AlCl_3 als Grund für die große Steigerung der RZA angenommen werden muß.

Eine quantitative Ausbeute bezogen auf Methylchlorid konnte jedoch niemals erreicht werden. Es entsteht je nach verwendeter Chloroaluminatschmelze in verschiedenen Mengen $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ (vgl. Tab. 1), jedoch nicht immer gemäß Gl. (2) die äquivalente Menge SnCl_4 . In LiCl-haltigen Schmelzen zum Beispiel bildet sich ein Vielfaches an SnCl_4 und gleichzeitig schwarze Zersetzungsprodukte neben wenig Äthan und Methan, was auf eine Reaktion des Produktes bzw. von SnCl_2 mit CH_3Cl gemäß Gl. (4) schließen läßt.



Allerdings bleibt — da die Zersetzungsprodukte die Reaktion nicht hemmen — die Schmelze als Lösungsmittel über einen langen Zeitraum brauchbar. Aus ihr läßt sich ferner durch Einleiten von Chlor der Restzinngehalt als SnCl_4 gewinnen, das mit flüssigem Zinn in einer NaAlCl_4 -Schmelze wieder zu SnCl_2 umgesetzt werden kann [14]. Ebenso läßt sich das Zinn aus verbrauchten Schmelzen durch Elektrolyse je zur Hälfte als Sn-Metall (Kathode) und SnCl_4 (aus Cl_2 an der Anode) wiedergewinnen [14]. Für die Synthese des CH_3SnCl_3 in größerem Maßstab bietet sich das hier beschriebene Verfahren daher an [15]

Experimentelles

Das über CaCl_2 getrocknete CH_3Cl wird mit einem Kapillar-Staudruckströmungsmesser dosiert, in den Reaktor [9, 12] unter die Schmelzoberfläche eingeleitet und mittels des Begasungsrührers [8] dispergiert. Dessen Drehzahl wird mit einer Stroboskopscheibe eingestellt.

Bei der Optimierung wurden nach Einstellen einer gewünschten Schmelzzusammensetzung etwa 20–30 Minuten lang alle Reaktionsbedingungen (Temperatur, Drehzahl, Strömungsgeschwindigkeit) zur Konstanz gebracht und dann erst unter gleichen Bedingungen 1 Std. lang das Produkt und CH_3Cl in einer auf -78°C gekühlten Vorlage aufgefangen. CH_3Cl wurde abdestilliert und das Produkt ausgewogen. Wegen der guten Löslichkeit des CH_3SnCl_3 in der Schmelze ergaben sich Fehler bis zu 5 rel.-%, was durch Mehrfachmessungen ausgeglichen wurde.

Der Gasumsatz gibt den Anteil von verbrauchtem CH_3Cl zum insgesamt eingesetzten an. Die Ausbeute ist die entstandene Menge CH_3SnCl_3 bezogen auf umgesetztes CH_3Cl . Da stets etwas SnCl_2 aus dem Reaktor mitgeführt wird, läßt sich die Schmelzzusammensetzung, insbesondere der SnCl_2 -Gehalt, jeweils nach einem Versuch nur auf analytischem Wege [16] feststellen. Die Reinheit des Produktes wurde mit $\pm 1\%$ Genauigkeit durch die ^1H -NMR-Spektren (Jeol, C-60 HL) in Methylenchlorid bestimmt [17, 18]. Die Nachweisgrenze für das als Nebenprodukt vorkommende $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ liegt hier bei 1 mol.-%.

Literatur

- [1] XVII. Mitteilung: A. v. RUMOHR u. W. SUNDERMEYER, Z. anorg. allg. Chem. **443**, 37 (1978).
- [2] XIX. Mitteilung: A. v. RUMOHR, W. SUNDERMEYER u. W. TOWAE, Z. anorg. allg. Chem. (in Vorbereitung).

- [3] L. B. WEISFELD, *Kunststoffe* **65**, 298 (1975).
- [4] W. SUNDERMEYER u. W. VERBEEK, *Angew. Chem.* **78**, 107 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 1 (1966).
- [5] W. P. NEUMANN, *Die organische Chemie des Zinns*, S. 41—43, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1967.
- [6] R. C. POLLER, *The Chemistry of Organotin Compounds*, S. 56, Logos Press Ltd., London 1970.
- [7] A. C. SMITH u. E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4105 (1953).
- [8] M. ZLOKARNIK, *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. 2, S. 259—281, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [9] W. SUNDERMEYER, *Z. anorg. allg. Chem.* **313**, 290 (1962).
- [10] LI CHIH-FA u. I. S. MOROZOV, *Zh. Neorg. Khim.* **8**, 710 (1963); *Russ. J. Inorg. Chem. (engl. Übers.)* 360 (1963).
- [11] V. J. BUYANOV u. YU. S. SHAFRINSKIL, *Tr. Vost. Sibirisk Filia Akad. Nauk. SSSR* **41**, 29 (1962); *C. A.* **58**, 4206 (1963).
- [12] G. BRAUER, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Auflage, Bd. 1, S. 101, F. ENKE Verlag, Stuttgart 1975.
- [13] H. SCHÄFER, *Angew. Chem.* **88**, 775 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 713 (1976).
- [14] W. LUTZ, *Diplomarbeit Heidelberg* 1976.
- [15] W. SUNDERMEYER, A. v. RUMOHR, W. TOWAE u. M. BUSCHHOFF, *DBP.* 24 25 770 (28. 5. 74; 2. 6. 77).
- [16] W. BILTZ u. H. BILTZ, *Ausführung quantitativer Analysen*, 5. Auflage, S. 262, Hirzel Verlag, Zürich 1947.
- [17] J. LORBERTH u. H. VAHRENKAMP, *J. Organomet. Chem.* **11**, 111 (1968).
- [18] E. V. VAN DEN BERGHE u. G. P. VAN DER KELEN, *J. Organomet. Chem.* **6**, 515 (1966).

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1978.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. W. SUNDERMEYER, Dr. W. LUTZ, Dipl.-Chem. W. TOWAE, Anorg.-Chem.
Inst. d. Univ., Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg