

UNTERSUCHUNGEN AN ZINNVERBINDUNGEN XII. ZUM VERHALTEN ZINNORGANISCHER VERBINDUNGEN IN STARK POLAREN LÖSUNGSMITTELN UND EINIGE ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

HARTMUT MEHNER, HARRY JEHRING UND HEINRICH KRIEGSMANN

Arbeitsbereich Physikalische Methoden der Analytischen Chemie am Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof (DDR)

(Eingegangen den 8. Juli 1968)

SUMMARY

The AC-polarographic determination of the chloride ion concentration suggests, that butyltin chlorides are completely dissociated in aqueous solution within the concentration ranges of the polarographic method.

By means of pH-measurements of the alkyltin ions primarily formed by BuSnCl_3 , Bu_2SnCl_2 and Bu_3SnCl their complete hydrolysis in the concentration range up to $1 \times 10^{-4} M$ was established.

The reduction potentials of the organotin halides move towards more negative values in all investigated electrolytes corresponding to the decreasing polarity with increasing degree of substitution.

Parallel to an increase in polarizability the potentials are shifted to more positive values when the chain lengths of the substituents of alkyltin derivatives increase, corresponding to a more facile reduction.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus der wechselstrompolarographischen Bestimmung der Chlorid-Ionen-Konzentration ergibt sich, dass die Butylzinn-chloride in polarographischen Konzentrationsbereichen in Wasser vollständig dissoziiert sind.

Mit Hilfe der pH-Messung wird festgestellt, dass die aus BuSnCl_3 , Bu_2SnCl_2 und Bu_3SnCl primär entstehenden Alkylzinn-Ionen im Konzentrationsbereich bis $1 \cdot 10^{-4} M$ vollständig hydrolysieren.

Die Reduktionspotentiale der Organozinn-halogenide wandern in allen untersuchten Leitelektrolyten mit steigendem Substitutionsgrad entsprechend der abnehmenden Polarität nach negativeren Werten.

Mit wachsender Kettenlänge der Substituenten ist bei den Alkylzinnderivaten parallel zur zunehmenden Polarisierbarkeit eine Verschiebung der Scheitelpotentiale nach positiveren Werten zu beobachten, also eine Erleichterung der Reduktion.

1. EINFÜHRUNG

Wegen der ständig wachsenden technischen Bedeutung der Organozinnver-

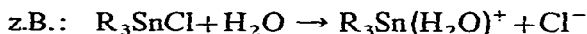
bindungen haben sich in den letzten Jahren immer mehr Forschergruppen mit dieser interessanten Verbindungsklasse beschäftigt (u.a.¹⁻⁷). Vertreter dieser Substanzgruppe finden vor allem als Plaststabilisatoren und Schädlingsbekämpfungsmittel Verwendung. Über das elektrochemische Verhalten, insbesondere über die polarographischen Eigenschaften zinnorganischer Verbindungen, liegen dagegen auch bis heute nur verhältnismässig wenig Arbeiten vor⁸⁻²¹.

Die Löslichkeit von Organozinnverbindungen mit elektronegativen Liganden in Wasser nimmt sowohl mit steigender Kettenlänge als auch mit der Anzahl der Alkylgruppen rasch ab. Die Monoalkylzinn-trichloride sind noch bis C₈ ziemlich gut löslich²², während in neutralem Medium die Di- und Tri-alkylzinn-halogenverbindungen schon bei den Butylderivaten nur noch wenig mehr als 10⁻⁴ molar löslich sind.

Aus Dipolmessungen berechneten Lorberth und Nöth²³ für die Partialmomente der Sn-Cl-Bindung bei Alkylzinn-halogeniden einen Wert von ca. 4 Debye. Diese starke Polarität lässt bei der Lösung in polaren Lösungsmitteln eine Dissoziation in solvatisierte Ionen erwarten.

Wegen der geringen Polarität der Sn-C-Bindung sind in wässrigen Lösungen die Alkylzinngruppierungen sehr stabil, während durch die grössere Elektronendichte der Sn-C-Bindung bei den Phenylzinnverbindungen eine leichtere Protolyse bewirkt wird. Als Ursache für die grosse Stabilität der Alkylzinn-Ionen in polaren Lösungsmitteln wird in mehreren Arbeiten (u.a.²⁴⁻²⁶) die Vergrösserung des s-Charakters in den Metallorbitalen zum Kohlenstoff angesehen.

Für die Dissoziation von Organozinn-halogeniden ist ganz allgemein die Anwesenheit eines Elektronendonators eine notwendige Bedingung²⁷,



Um verschiedene analytische Bestimmungen zinnorganischer Verbindungen mit Hilfe polarographischer Methoden durchführen zu können, war es notwendig, die Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens dieser Verbindungen zu erweitern und zu vertiefen. Für die Deutung des Elektrodenmechanismus und der Grenzflächenererscheinungen waren zunächst Untersuchungen über das allgemeine Verhalten von Organozinnverbindungen in polaren Lösungsmitteln erforderlich.

2. EXPERIMENTELLES

Zur Messung der pH-Werte diente ein pH-Messer des Typs 43013 vom VEB Labortechnik Ilmenau und eine Messkette, bestehend aus einer gesättigten Kalomel-Elektrode und einer abgeschirmten Glaselektrode GA 51 mit Innenpuffer 7 und einem Widerstand von 30-100 MΩ.

Die polarographischen Untersuchungen wurden mit dem Gleich-Wechselstrom-Polarographen GWP 563 der Akademie-Werkstätten für Forschungsbedarf²⁸ durchgeführt. Es fand die polarographische Zelle vom VEB Schott & Gen., Jena, Verwendung. Als Tropfelektrode diente eine Kapillare von 0.08 mm Durchmesser und einer Länge von 150 mm (Kapillarkonstante $m^{\frac{1}{3}} \cdot t^{\frac{1}{2}} = 2.3503 \text{ mg}^{\frac{1}{3}} \cdot \text{sec}^{-\frac{1}{2}}$) und als Bezugslektrode für das Gleichspannungspotential eine gesättigte Kalomelelektrode. Bei wechselstrompolarographischen Messungen benutzten wir zusätzlich als niederohmige Gegenelektrode das Bodenquecksilber²⁹.

Die Herstellung der Grundlösungen erfolgte durch Auflösen von p.a. Leitsalzen in bidestilliertem Wasser bzw. in destillativ gereinigten Alkoholen.

Durch chemische und physikalische Methoden reinigten wir die zinnorganischen Verbindungen bis zur gaschromatographischen Reinheit.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1. Zur Dissoziation und Hydrolyse von Organozinn-halogeniden

Da bei der Dissoziation der Organozinn-halogenide die entsprechenden Halogen-Anionen auftreten sollten, versuchten wir, diese polarographisch zu bestimmen. Mit Hilfe der Wechselstrompolarographie lassen sich Halogen-Ionen im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l sehr gut erfassen²⁹. Das von Janssen und Luijten³⁰ angewandte Titrationsverfahren mit Basen ermöglicht keine zuverlässige Aussage über die Momentan-Chloridkonzentration, da bei dieser Methode das Gleichgewicht beeinflusst wird. Äquimolare Mengen von Bu_3SnCl und LiCl in einer Grundlösung von LiClO_4 zeigen wechselstrompolarographisch innerhalb der üblichen Fehlergrenzen von $\pm 4\%$ gleiche Wellenhöhen und Scheitelpotentiale. Unter gleichen Aufnahmebedingungen weisen nun gleiche molare Gehalte an Dibutylzinn-dichlorid und Butylzinn-trichlorid die doppelte bzw. dreifache Wellenhöhe auf (Fig. 1). Beim Polarographieren entsprechend molarer Mengen an LiCl

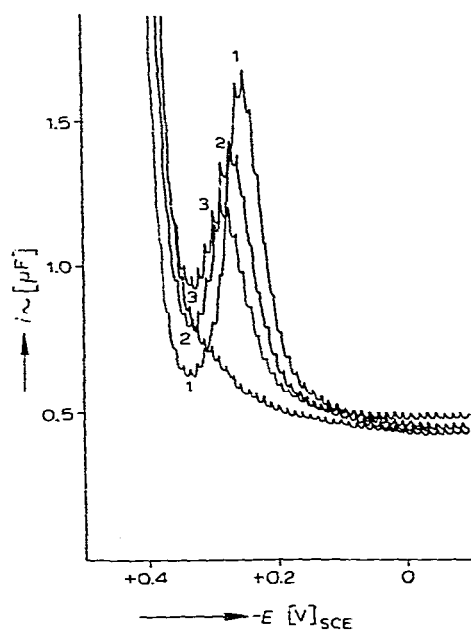


Fig. 1. Wechselstrompolarogramme der Butylzinnverbindungen in 0.5 M LiClO_4 . 1. BuSnCl_3 ; 2. Bu_2SnCl_2 ; 3. Bu_3SnCl . GWP 563, $U_{\omega} = 4 \text{ mV}$, $\text{Temp.} = 25^\circ$, $t_m = 2.0 \text{ sec}$, $c = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

entstehen Wellen, deren Höhen und Scheitelpotentiale mit denen der Fig. 1 übereinstimmen.

Im Diagramm des Logarithmus der Konzentration c der Organozinnverbindungen und des Scheitelpotentials E_s der Chloridwelle ergeben sich für Bu_3SnCl

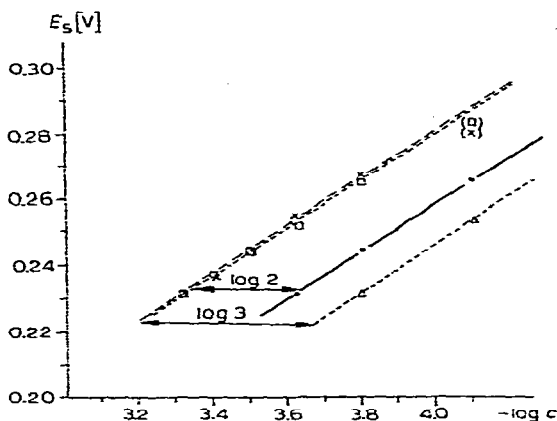


Fig. 2. Abhängigkeit der Scheitelpotentiale der Chloridwelle vom Logarithmus der Konzentration. □—□ LiCl, ×—× Bu₃SnCl, - - - Bu₂SnCl₂, Δ—Δ BuSnCl₃.

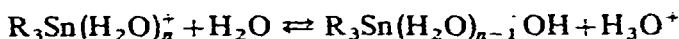
(identisch mit LiCl), Bu₂SnCl₂ und BuSnCl₃ parallele Geraden (Fig. 2). Aus dieser graphischen Darstellung resultieren für den Horizontalabstand der Kurven Werte von $0.30 = \lg 2$ und $0.48 = \lg 3$, entsprechend den Faktoren 2 und 3 für Chlor in den Formeln für die Butylzinn-chloride.

Falls eine Reaktion der undissoziierten zinnorganischen Moleküle mit dem Quecksilber bei den angegebenen Potentialen stattfände, müssten sich sowohl die Wellenhöhen als auch die Scheitelpotentiale ändern.

Nach diesen Untersuchungen ist anzunehmen, dass die Organozinn-halogenide in polarographisch üblichen Konzentrationsbereichen vollständig dissoziiert sind. Über die Komplexbildung und Hydrolyse der entstehenden Kationen lässt sich mit dieser Methode keine eindeutige Aussage machen.

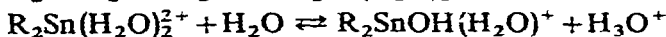
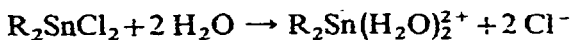
Infolge Hydrolyse der verschiedenen Butylzinn-Kationen reagieren wässrige Lösungen der Butylzinn-halogenide sauer.

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen



wurden in 44%igem Äthanol aus der Messung der H⁺-Ionenkonzentration von Pufferlösungen, die Trialkylzinnsalze und -hydroxide in bekannten Mengen enthielten, bestimmt³⁰.

Die Dialkylzinnverbindungen unterliegen ebenfalls der Hydrolyse. Es entstehen Aquokomplexe mit zwei Molekülen Wasser³¹.



Die Hydrolyse des Monobutylzinn-Kations verläuft bis zur Butylstannonsäure.

Die der vollständigen Hydrolyse in Wasser entsprechende H⁺-Ionenaktivität versuchten wir durch pH-Messung nachzuweisen. Dabei erhielten wir für die Butylzinnverbindungen im elektrochemisch interessierenden Konzentrationsbereich bzw. bis zum Auftreten von Niederschlägen oder Trübungen in einer 0.5 M NaClO₄-Lösung die in Tabelle 1 angegebenen Resultate.

TABELLE I

pH-WERTE DER BUTYLZINN-CHLORIDE

$c(10^{-4} M)$	$BuSnCl_3$		Bu_2SnCl_2	
	pH_{th}	pH_{gem}	pH_{th}	pH_{gem}
0.96	3.54	3.72	3.72	4.00
2.20	3.18	3.22	3.36	3.55
3.40	2.99	2.98	3.17	3.25

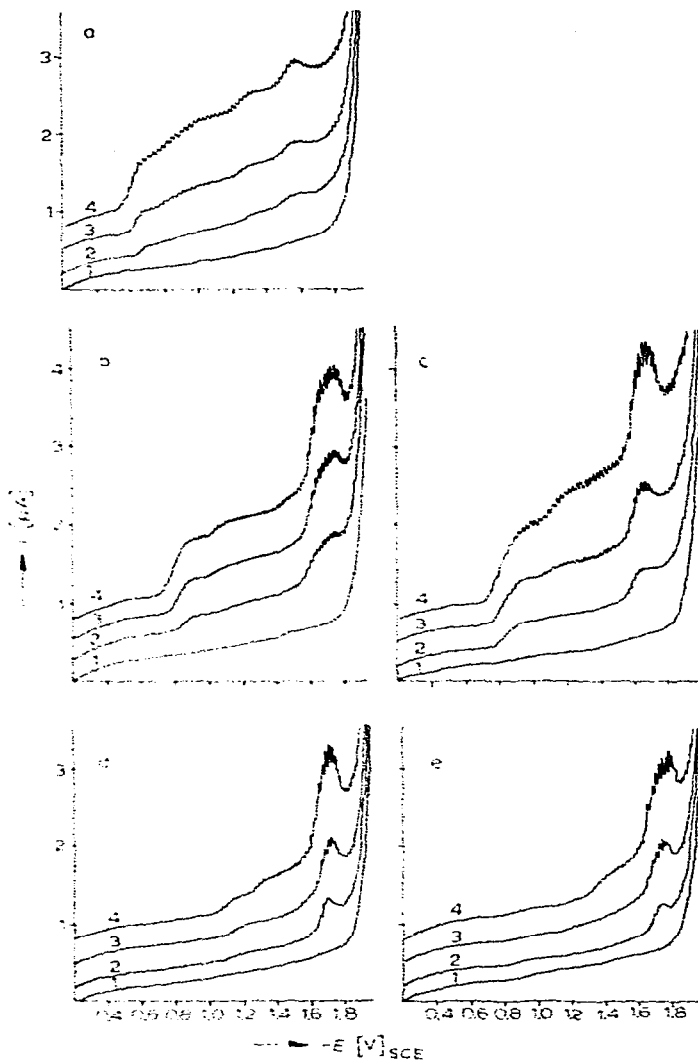


Fig. 3. Gleichstrompolarogramme der Butylzinnverbindungen in Methanol (0.5 M LiCl). Radiometer PO 4, Temp. = 25°, $t_m = 2.0$ sec, $c = [10^{-5} M]$. (a) $BuSnCl_3$: 1-0; 2-3.0; 3-6.0; 4-12.0; (b) Bu_2SnCl_2 : 1-0; 2-3.0; 3-6.0; 4-9.0; (c) $ClBu_2SnOSnBu_2Cl$: 1-0; 2-1.5; 3-3.0; 4-6.0; (d) Bu_3SnCl : 1-0; 2-3.0; 3-6.0; 4-12.0; (e) $Bu_3SnOSnBu_3$: 1-0; 2-1.5; 3-3.0; 4-6.0.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei $3.4 \cdot 10^{-4} M$ eine völlige Hydrolyse vorliegt (Tributylzinnchlorid ist hierbei schon nicht mehr vollständig löslich und die Hydrolyse verläuft langsam).

Für grössere Verdünnungen gilt diese Feststellung erst recht. Da es sich nicht um Puffergemische handelt und sehr niedrige Konzentrationen vorliegen, resultieren zunehmende Abweichungen vom theoretischen Wert in der Nähe des Neutralbereiches aus Messunsicherheiten.

3.2. Einfluss von Substitutionsgrad und Substituenten auf die elektrochemischen Eigenschaften der Organozinn-halogenide

Wie von uns bei der Untersuchung von Adsorptionseffekten berichtet wurde¹⁴, eignen sich auch Alkohole als Lösungsmittel für elektrochemische Untersuchungen der Butylzinnverbindungen. Mit $0.5 M$ LiCl als Grundelektrolyten liessen sich völlig störungsfreie und gut reproduzierbare Gleichstrompolarogramme erhalten (Fig. 3). Da sowohl Bu_2SnCl_2 und das entsprechende Stannoxan $ClBu_2SnOSnBu_2Cl$ als auch Bu_3SnCl und $Bu_3SnOSnBu_3$ jeweils übereinstimmende Polarogramme zeigen, verläuft die Solvolyse in methanolischen Lösungen höchstwahrscheinlich in ähnlicher Weise, wie im wässrigen Medium. Die Bildung der gleichen polarographisch aktiven solvatisierten Ionen aus den korrespondierenden Organozinnverbindungen war bereits durch die Untersuchungen in wässrigen Pufferlösungen anzunehmen¹⁵.

Die Wanderung der jeweils ersten Reduktionsstufen zu negativeren Potentialen mit zunehmender Butylsubstitution (Fig. 4) geht mit der Abnahme der Polarität vom

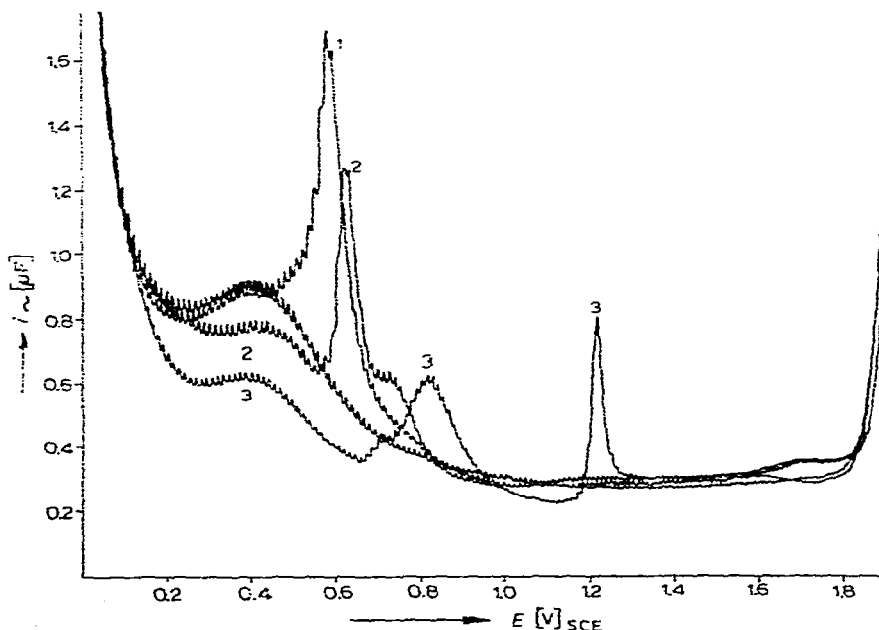


Fig. 4. Wechselstrompolarogramme von 1. Butylzinn-trichlorid; 2. Dibutylzinn-dichlorid und 3. Tributylzinn-chlorid in $0.5 M$ KCl; $c=1 \cdot 10^{-4} M$; $U_n=6 mV$; $Temp.=25^\circ$; $t_m=2.05 sec.$

Mono- zum Tributylzinnderivat parallel. Bei den zunächst entstehenden Kationen wird mit der Abnahme der positiven Ladung am Zinnatom von BuSn^{3+} über $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ zu Bu_3Sn^+ das Bestreben, Elektronen aufzunehmen, natürlich geringer. Die Reduktion wird in dieser Reihenfolge erschwert und die Halbstufen- bzw. Scheitelpotentiale werden deshalb unedler. Da Adsorptionserscheinungen eine Rolle spielen, sind Halbstufen- und Scheitelpotentiale nicht identisch, zeigen aber die gleiche Tendenz. Da diese stark polaren zinnorganischen Ionen Lewis-Säuren darstellen, treten sie in der Regel nur 5- oder 6-koordinativ auf, was bereits durch verschiedene spektroskopische Arbeiten nachgewiesen wurde (u.a.³²⁻³⁴).

Die Durchtrittsprozesse der Organozinnverbindungen bei der Reduktion in polaren Lösungsmitteln werden ausserdem noch von der Art und C-Zahl der organischen Substituenten beeinflusst. Wir beobachteten bei den drei Substitutionstypen eine Verschiebung des Reduktionspotentials mit zunehmender Kettenlänge nach positiveren Werten, wobei die relative Änderung mit wachsender C-Zahl selbstverständlich kleiner wird (Fig. 5). In Tabelle 2 sind die Scheitelpotentiale E_s [V_{SCE}]

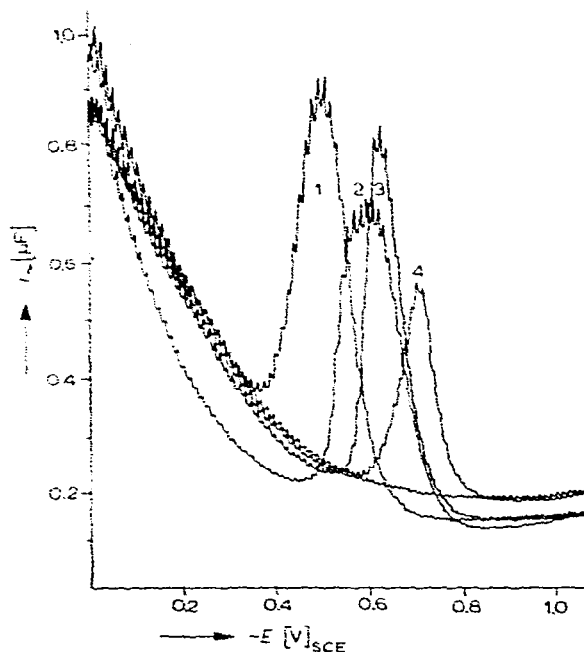


Fig. 5. Wechselstrompolarogramme von Diorganozinn-dichloriden in Methanol (0.5 M NaClO_4). 1. Ph_2SnCl_2 ; 2. $\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$; 3. Pr_2SnCl_2 ; 4. Me_2SnCl_2 . $U_w = 6$ mV; Temp. = 25° . $t_m = 2.05$ sec, $c = 1 \cdot 10^{-4}$ M.

in einer Grundlösung von 0.5 M LiClO_4 in Methanol bei Depolarisatorkonzentrationen von $1 \cdot 10^{-4}$ M angegeben.

Bei einem elektropositiveren Bindungspartner des Kohlenstoffes vergrößert sich mit der Zunahme der Polarisierbarkeit der Alkylgruppen der induktive Effekt. Es kommt zu einer zunehmenden Elektronenverschiebung und damit zur Verringerung der Gesamtpolarität der Moleküle. Die Elektronendichte am Zinn wird also mit wachsender Kettenlänge niedriger, die Reduktion wird erleichtert und die Reduktionspotentiale wandern zu positiveren Werten.

TABELLE 2

SCHEITELPOTENTIALE DER ORGANOZINN-CHLORIDE

	$R\text{SnCl}_3$	$R_2\text{SnCl}_2$	$R_3\text{SnCl}$
Me	-0.41; -0.56	-0.72	-1.08
Et	-0.50	-0.67	-0.98
Pr	-0.50	-0.65	-0.94
Bu	-0.50	-0.63	-0.92
Oct	(-0.43)	-0.61	
Ph	(-0.27)	-0.52	-0.61

Sterische Faktoren spielen bei dem grossen Zinnatom eine untergeordnete Rolle. Ihr Einfluss auf die Komplexbildung wirkt auf die Verschiebung der Scheitelpotentiale in der gleichen Richtung wie polare Effekte.

Auf die viel stärkere Elektronenverschiebung in Richtung auf den wesentlich elektronegativeren Phenylrest im Vergleich zu den Alkylgruppen weisen die Reduktionspotentiale in Tabelle 2 hin. Die Potentialdifferenz zwischen Me_3SnCl und Ph_3SnCl von 460 mV zeigt den besonders starken Einfluss der Phenylsubstituenten. Ein von den Alkylverbindungen stark abweichendes Verhalten der Phenylderivate wurde bereits bei schwingungsspektroskopischen Untersuchungen beobachtet^{3,5}.

Über die näheren Vorgänge bei den Durchtrittsprozessen und über die grenzflächenaktiven Eigenschaften dieser interessanten Verbindungsklasse wird noch berichtet.

LITERATUR

- 1 D. L. ALLESTON, A. G. DAVIES UND M. HANCOCK, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5744.
 - 2 R. K. INGRAM, S. D. ROSENBERG UND H. GILMAN, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 459.
 - 3 J. G. A. LUIJTEN UND G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 83 (1964) 295.
 - 4 H. GEISSLER UND H. KRIEGSMANN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 85.
 - 5 W. P. NEUMANN, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 225.
 - 6 K. KAWAKAMI UND R. OKAWARA, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 249.
 - 7 R. S. TOBIAS, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 93.
 - 8 R. B. ALLEN, Dissertation, Univ. of New Hampshire, 1959, Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mic 59-2655.
 - 9 G. COSTA, *Gazz. Chim. Ital.*, 80 (1950) 42.
 - 10 R. E. DESSY, W. KITCHING UND T. CHIVERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 453.
 - 11 M. DEVAUD, *J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol.*, 63 (1966) 1335; 64 (1967) 791.
 - 12 M. DEVAUD, P. SOUCHAY UND M. PERSON, *J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol.*, 64 (1967) 646.
 - 13 H. JEHRING UND H. MEHNER, *Z. Chem.*, 3 (1963) 34; 4 (1964) 273.
 - 14 H. JEHRING UND H. MEHNER, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 224 (1967) 136.
 - 15 H. MEHNER, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1967.
 - 16 H. MEHNER UND H. JEHRING, *Z. Chem.*, 3 (1963) 472.
 - 17 M. D. MORRIS, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 476.
 - 18 L. RICCOBONI, *Att. Veneto Sci.*, Venezia, 96 II (1937) 183.
 - 19 L. RICCOBONI UND P. POPOFF, *Att. Veneto Sci.*, Venezia, 107 II (1949) 123.
 - 20 M. K. SAIKINA, *Wiss. Ber. Kasaner staatl. Univ.*, 116, Nr. 2 (1956) 129.
 - 21 W. F. TOROPOVA UND M. K. SAIKINA, *Sammllg. Aufsätzen Allg. Chem.*, USSR, 1 (1953) 210.
 - 22 CH. DÖRFELT, *DAS* 1, 152, 693.
 - 23 J. LORBERTH UND H. NÖTH, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 969.
 - 24 J. R. HOLMES UND H. D. KAESZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3903.
 - 25 G. P. VAN DER KELEN, *Nature*, 193 (1962) 1069.
 - 26 M. M. McGRADY UND R. S. TOBIAS, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1157.
 - 27 R. H. PRINCE, *J. Chem. Soc.* (1959) 1783.
- J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 97-105

- 28 W. SKALWEIT UND H. JEHRING, *Chem. Tech. (Berlin)*, 16 (1964) 290.
- 29 B. BREYER UND H. H. BAUER, *Alternating Current Polarography and Tensammetry*, Interscience, New York, 1963.
- 30 M. J. JANSSEN UND J. G. A. LUUTEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 1008.
- 31 B. A. NEVETT UND R. S. TOBIAS, *Chem. Ind. (London)*, (1963) 40.
- 32 H. KRIEGSMANN UND S. FISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 212.
- 33 H. KRIEGSMANN UND S. PAULY, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 330 (1964) 275.
- 34 H. GEISSLER, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1967.
- 35 H. KRIEGSMANN UND K. ULBRICHT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 328 (1964) 90.

J. Organometal. Chem., 15 (1968) 97-105