

UNTERSUCHUNGEN AN ZINNVERBINDUNGEN XIII*. ZUM ELEKTRODENPROZESS BEI DER REDUKTION VON BUTYL- ZINNVERBINDUNGEN AN DER QUECKSILBERELEKTRODE

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 change of polarographic data under the influence of several parameters suggests the assumption of wave A as preliminary adsorption step of wave B in the case of trialkyltin compounds. The second reaction of wave C is kinetic and strongly irreversible. Hexabutyl-distannoxane shows the same behaviour as tributyltin chloride and almost identical polarograms.

The electrode mechanisms can be explained by the results of coulometric investigations. An electron transfer of $n=3$ for BuSnCl_3 , $n=2$ for Bu_2SnCl_2 and $n=1$ for Bu_3SnCl was established as the first step.

The products of the electrolysis of the tributyltin compound were identified by gas-liquid chromatography and mass spectrometry. The results are explained on the basis of a reduction mechanism, which is consistent with all polarographic data.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus der Änderung der polarographischen Messgrößen durch eine Reihe von Einflussgrößen deuten wir bei den Trialkylzinnverbindungen die Stufe A als Adsorptionsvorstufe der Hauptstufe B. Die bei der Stufe C ablaufende zweite Durchtrittsreaktion besitzt einen kinetischen Charakter und weist eine starke Irreversibilität auf. Das erstmalig untersuchte Hexabutyl-distannoxan zeigt das gleiche Verhalten wie Tributylzinnchlorid und auch nahezu identische polarographische Kurven.

Einblicke in die Elektrodenmechanismen ergeben sich durch coulometrische Untersuchungen, wobei für BuSnCl_3 eine Elektronenaufnahme von $n=3$, für Bu_2SnCl_2 von $n=2$ und für Bu_3SnCl von $n=1$ im ersten Schritt bestimmt wurde.

Die Identifizierung der Elektrolyseprodukte der Tributylzinnverbindung gelingt mit Hilfe der Gas-Chromatographie und der Elektronenanlagerungsmassenspektrometrie. Aus den erhaltenen Ergebnissen leiten wir einen Reduktionsmechanismus ab, mit dem sich auch alle polarographischen Befunde widerspruchsfrei interpretieren lassen.

* XII. Mitteilung siehe Ref. 14.

I. EINFÜHRUNG

Als Grundlage für die elektrochemische analytische Bestimmung der industriell sehr bedeutsamen zinnorganischen Verbindungen sind Kenntnisse über die Elektrodenprozesse erforderlich. Am Beispiel der Butyllderivate (Fig. 1) haben wir diese näher untersucht.

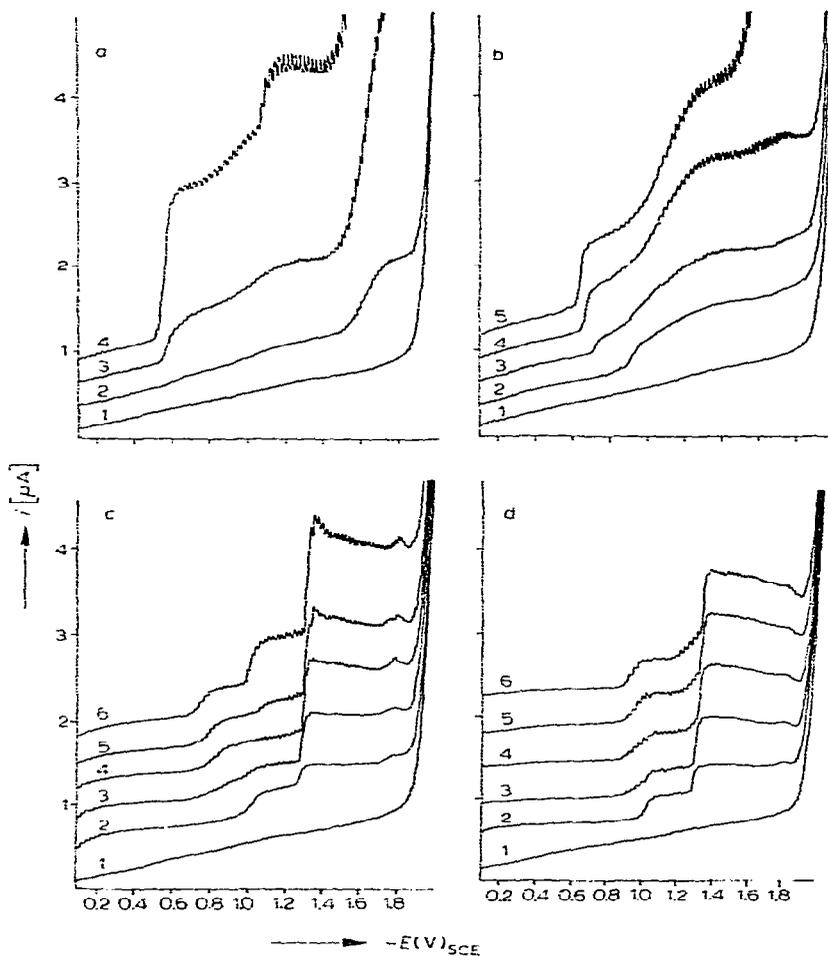


Fig. 1. Gleichstrompolarogramme der Butylzinnverbindungen in 0.5 M NaClO₄. Radiometer PO 4, Temp. = 25°, $t_m = 2.0$ sec, $c = [10^{-4} M]$. a) BuSnCl₃: 1-0; 2-0.53; 3-1.06; 4-2.40. b) Bu₂SnCl₂: 1-0; 2-0.53; 3-1.06; 4-2.40. c) Bu₃SnCl: 1-0; 2-0.53; 3-1.06; 4-1.60; 5-2.13. d) Bu₃SnOSnBu₃: 1-0; 2-0.28; 3-0.56; 4-0.84; 5-1.12; 6-1.40.

Im allgemeinen ist es möglich, die Zahl der ausgetauschten Elektronen n einer Elektrodenreaktion mit Hilfe der Ilkovič-Gleichung aus der Höhe des Diffusionsstromes bei Kenntnis der Konzentration und des Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Ausserdem kann man die Elektronenaufnahme reversibler Vorgänge aus dem Anstieg der polarographischen Kurve durch logarithmische Analyse¹ bestimmen.

Da es sich bei den polarographischen Kurven der Organozinnverbindungen nicht um reine Diffusionsströme reversibler Prozesse handelt, sind diese Verfahren zur Ermittlung der n -Werte in der Regel nicht anzuwenden. Mit Hilfe der potentiostatischen Coulometrie können wir die Elektronenaufnahmen dagegen direkt bestimmen.

Durch die Isolierung der Reduktionsprodukte nach der präparativen Elektrolyse lassen sich bei deren Identifizierung wesentliche Einblicke in den Elektrodenmechanismus gewinnen.

2. EXPERIMENTELLES

Die polarographischen Untersuchungen führten wir unter den in der vorstehenden Mitteilung angegebenen Bedingungen durch.

Die coulometrischen Bestimmungen wurden in einer speziell angefertigten 400 ml fassenden Zelle durchgeführt, die auch die polarographische Kontrolle der präparativen Reduktion gestattete⁴. Wir haben im Prinzip die Schaltung nach Schwabe und Berg⁵ übernommen. Als Registriergerät diente ein Radiometer-Polarograph vom Typ PO 4.

Bei den im Laboratorium für Gas-Chromatographie unseres Arbeitsbereiches durchgeführten Analysen fand der Gas-Chromatograph GCJ II der Akademie-Werkstätten für Forschungsbedarf der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin Verwendung. Die Säulenfüllung bestand aus 5% Carbowax 20,000 auf Sterchamol und die Säulentemperatur betrug 164.5° bei einem Trägergasstrom von 3.5 l H₂/h.

Die Aufnahme des Elektronenanlagerungsmassenspektrums erfolgte im Forschungsinstitut Manfred von Ardenne.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

3.1. Butylzinn-trichlorid

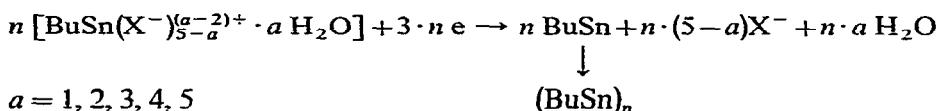
Butylzinn-trichlorid zeigt in einer Grundlösung von 0.5 M NaClO₄ drei polarographische Stufen, und zwar bei -0.67 V, -1.10 V und -1.65 V (Fig. 1a).

Die coulometrische Reduktion von BuSnCl₃ in wässriger 0.1 M HClO₄ bei -0.7 V_{SCE}, also nach der ersten polarographischen Stufe, ergab einen sehr gut reproduzierbaren Wert von n gleich 3.00 ± 0.03^2 . Wir wählten zunächst das saure Medium, weil hier die Hydrolyse und Hydroxokomplexbildung zurückgedrängt ist. Der gefundene Wert von $n=3$ ist sehr überraschend, denn es wird aus dem vierwertigen Zinn kein zwei- oder nullwertiges Metall gebildet, sondern es resultiert, wenn auch im Übergangszustand, die Wertigkeitsstufe 1. Wir untersuchten deshalb die Elektronenaufnahme dieser Verbindung auch noch im neutralen Milieu. Obwohl z.B. in NaClO₄-Lösungen das Butylzinn-Kation bereits als Hydroxokomplex höher koordiniert vorliegt, fanden wir auch hier exakt den Wert $n=3.00$. Dieses Verhalten spricht für die Stabilität des Pseudoatoms BuSn und wurde kürzlich von Devaud und Mitarb.³ auch für die Äthylzinnverbindung beobachtet. Das Reduktionsprodukt scheidet sich in Form einer festen Haut von kaffeebrauner Farbe auf der Quecksilberkathode als polymeres Butylzinn ab.

Elektrolysen bei einem Potential von -1.2 V_{SCE}, also nach der zweiten Stufe des Gleichstrompolarogramms (Fig. 1a), ergaben ebenfalls einen n -Wert von 3.

Da die erste Stufe bei *ca.* -0.6 V von einem bestimmten Konzentrationswert an bei steigendem Butylzinngehalt nicht mehr wächst und ihre Höhe mit der Quecksilberausflussgeschwindigkeit linear zunimmt, halten wir diese in Verbindung mit der ermittelten Elektronenaufnahme für eine Adsorptionsvorstufe¹. Die oxidierte Form wird nicht oder sehr viel schwächer als die reduzierte Form adsorbiert. Beim folgenden Durchtrittsprozess bei *ca.* -1.1 V findet dann die Reduktion an der bedeckten Quecksilberoberfläche statt, wobei die Desorptionsenergie mit aufgebracht werden muss.

Für die Bruttogleichung schlagen wir folgende Formulierung vor:



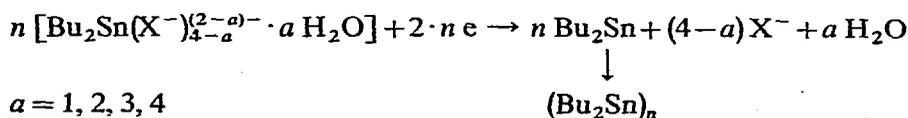
Bei der am stärksten ausgeprägten Gleichstromstufe bei -1.64 V_{SCB}, die im Wechselstrompolarogramm nicht auftritt⁴, vermuten wir eine katalytische Wasserstoffabscheidung, die im allgemeinen stark irreversibel ist. Devaud und Mitarb.³, die weitere Aussagen zur Hydrolyse und Polykondensation machten, ermittelten bei der coulometrischen Analyse von Äthylzintrichlorid bei einem Potential nach der dritten Stufe einen Wert für $n > 3$, was ebenfalls für eine katalytische Wasserstoffwelle spricht.

3.2. Dibutylzinn-dichlorid

Die Elektrolyse von Diäthylzinn-dichlorid wurde bereits von Riccoboni⁶ durchgeführt. Er fand einen zweielektronigen Prozess, den kürzlich mehrere Autoren unabhängig voneinander⁷⁻⁹ für diese Verbindung bestätigten.

Wir wählten zunächst für die coulometrische Analyse von Dibutylzinn-dichlorid wie bei der Monoverbindung eine Grundlösung von 0.1 M HClO₄, um vor allem eine Hydrolyse bis zum unlöslichen, polymeren Dibutylzinn-oxid zu vermeiden. In Übereinstimmung mit dem Diäthylderivat⁶⁻⁹ ermittelten wir einen Mittelwert von $n = 1.99 \pm 0.03$. Durch Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes sorgten wir für einen ständigen Inertgasschutz. Die Untersuchungen dieser Substanz wurden ebenfalls durch die Coulometrie in neutralen Medien in 0.5 M NaClO₄ ergänzt. Auch hierbei ergaben sich bei Elektrolysepotentialen nach der ersten (-0.8 V) und der zweiten Stufe (-1.4 V) (Fig. 1b) stets die gleichen Werte von $n = 2.01 \pm 0.03$. Während der coulometrischen Analyse schied sich das Reduktionsprodukt als hellgelbe Schicht auf der Quecksilberelektrode ab.

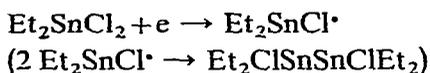
Da das Ergebnis der Bestimmung von n bei Potentialen sowohl nach der ersten als auch nach der zweiten Stufe gleich war, ist ähnlich wie beim Butylzinn-trichlorid das Vorliegen einer Adsorptionsvorstufe anzunehmen. Die Reduktion sollte dabei nach der Bruttogleichung



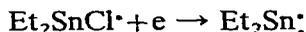
verlaufen. Die anderen Vorgänge wären dann ebenfalls analog.

Den von Dessy und Mitarb.¹⁰ vorgeschlagenen Reduktionsvorgang in Gly-

coldimethyläther für die erste Stufe



und für die zweite Stufe



konnten wir für die Butylverbindung in wässrigen und wässrig-alkoholischen Medien nicht bestätigen, da bereits nach der ersten Stufe ein n -Wert von 2.0 gemessen wurde.

Eine Prüfung des Elektrolyserückstandes auf eventuell entstandene flüchtige Reduktionsprodukte erfolgte mit Hilfe der Gas-Chromatographie. Nach der präparativen Reduktion von Bu_2SnCl_2 wurde der gesamte Zellinhalt mit Benzol extrahiert, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit wenig Benzol behandelt.

Bei der gas-chromatographischen Untersuchung konnten wir bei einer Säulentemperatur von 164.5° keine zinnorganische Verbindung nachweisen.

3.3. Tributylzinn-chlorid und hexabutyldistannoxan

Eine schematische Darstellung der Gleichstrompolarogramme dieser Substanzen zeigt Fig. 2. In Grundlösungen mit 30% Isopropanol treten bei Organozinn-

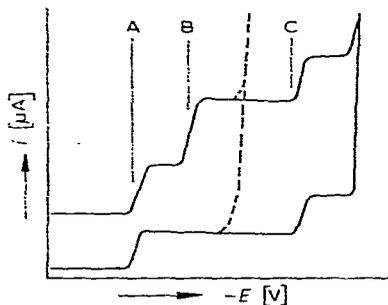


Fig. 2. Schematische Polarogramme der Tributylzinnverbindungen.

konzentrationen unter $10^{-4} M$ die Stufe A bei -0.8 und die Stufe C bei -1.5 V auf. Für höhere Konzentrationen erscheint dann noch die Stufe B bei -1.1 V. In sauren Lösungen ist wegen der Wasserstoffabscheidung die Stufe C nicht zu beobachten.

Zur Bestimmung der Elektronenaufnahme bei der elektrochemischen Reduktion von Tributylzinnverbindungen führten wir eine Reihe von coulometrischen Analysen bei den Potentialen -0.9 V, -1.20 V und -1.6 V durch.

Zur Erzielung sehr gut reproduzierbarer Ergebnisse ist bei diesen coulometrischen Untersuchungen ein sorgfältiger Ausschluss von Luftsauerstoff erforderlich. Ausserdem muss bei der Elektrolyse bei negativen Potentialen (-1.6 V) das Elektrodenpotential sehr genau konstant gehalten werden, da es sonst leicht zur Wasserstoffabscheidung und damit zu höheren n -Werten kommt⁴.

Wir untersuchten das bei negativeren Potentialen entstandene Gas IR-spektroskopisch. Möglicherweise entstandenes Butan konnten wir nicht nachweisen. Das gasförmige Elektrolyseprodukt bestand ausschliesslich aus Wasserstoff.

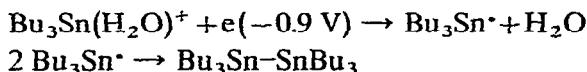
Elektrodenvorgang der Stufen A und B. Bei den coulometrischen Analysen erhielten wir in rein wässrigen und alkoholhaltigen Lösungen bei Potentialen nach der Stufe A (-0.85 V, gegen Ende der Reduktion -0.95 V) Werte von $n=0.99 \pm 0.02$. Praktisch das gleiche Ergebnis ergaben Elektrolysen bei -1.15 bzw. -1.20 V, also nach der Stufe B. Für Stannoxan betrug der gefundene Wert dementsprechend $n=2.00 \pm 0.01$. Bei den Stufen A und B findet also jeweils der gleiche Elektrodenvorgang statt, und zwar nimmt jedes Zinnatom dieser metallorganischen Verbindungen ein Elektron auf.

Durch die gas-chromatographische Prüfung des isolierten Reduktionsproduktes nach den Stufen A und B konnten wir ausschliesslich geringe Mengen vom eingesetzten Tributylzinn-chlorid nachweisen. Das eigentliche Reduktionsprodukt ist sehr schwer flüchtig und unter den gewählten Bedingungen gas-chromatographisch nicht erfassbar.

Die aus den gleich- und wechselstrompolarographischen Untersuchungen der Konzentrations-, Temperatur- und Tropfzeitabhängigkeit⁴ abgeleitete Vorstellung, dass es sich bei der Stufe A um eine Adsorptionsvorstufe der Hauptstufe B handelt, erhält durch die Ergebnisse der Coulometrie eine wesentliche Stütze.

Unsere Annahme der nahezu reversiblen Bildung (Oszillopolarographie) eines intermediären adsorbierten Trialkylzinn-Radikals und die anschliessende Dimerisierung hat nach der Isolierung und dem Nachweis dreibindigen Zinns bei Photolyse der Stannane¹³ eine weitere Stütze erhalten.

Wir formulieren deshalb den Elektrodenvorgang ohne Berücksichtigung einer höheren Koordination durch Komplexbildung:



Die Ergebnisse einer kürzlich von Devaud¹² für Triäthylzinn-halogenide veröffentlichten Arbeit stehen im wesentlichen mit unseren Resultaten bei den Butylzinnverbindungen in Übereinstimmung.

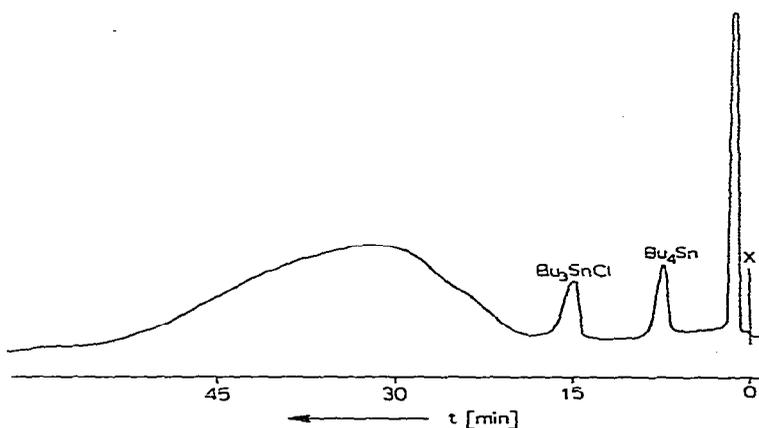


Fig. 3. Gas-Chromatogramm eines Elektrolyseproduktes von Tributylzinn-chlorid bei -1.5 V.

Elektrodenvorgang der Stufe C. Die coulometrischen Reduktionen bei einem Potential nach der Stufe C (in wässrigen Medien -1.3 V und -1.5 V, in alkoholhaltigen Medien -1.6 V) ergaben Werte für n von 1.20 ± 0.02 (0.5 M NaClO_4) und 1.25 ± 0.03 (mit 30% Isopropanol). Diese recht konstanten Werte schlossen Messfehler aus und standen im Widerspruch zu Costa¹¹, der Werte von $n=2.16 \pm 0.22$ angibt.

Beim Hexabutyldistannoxan erhielten wir $n=2.45 \pm 0.05$. Bei der Reduktion wäre natürlich der nächste theoretisch pro Zinnatom zu erwartende Wert $n=2$. Hierbei nehmen wir an, dass nach der Aufnahme des ersten Elektrons wieder das entsprechende Radikal entsteht und durch die Aufnahme eines zweiten Elektrons das Zinn zur zweiwertigen Form reduziert wird.

Nach der Isolierung des Elektrolyseproduktes zeigte es sich, dass zur Identifizierung weitere physikalisch-chemische Analysenverfahren unbedingt erforderlich waren. Mit Hilfe der Gas-Chromatographie stellten wir einen zusätzlichen Peak fest (Fig. 3), den wir als Tetrabutylzinn identifizieren konnten. Die Entstehung von Tributylzinn-hydrid aus Hexabutyldistannan auf der Säule, etwa durch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs, war durch ein Testchromatogramm nicht nachzuweisen.

Zum Nachweis weiterer Komponenten untersuchten wir das Produkt der Reduktion von Tributylzinn-chlorid bei -1.5 V auch massenspektroskopisch.

Die Aufnahme des Elektronenanlagerungsmassenspektrums ist im Strichdiagramm angegeben (Fig. 4). Die natürliche Häufigkeit der stabilen 10 Zinn- und

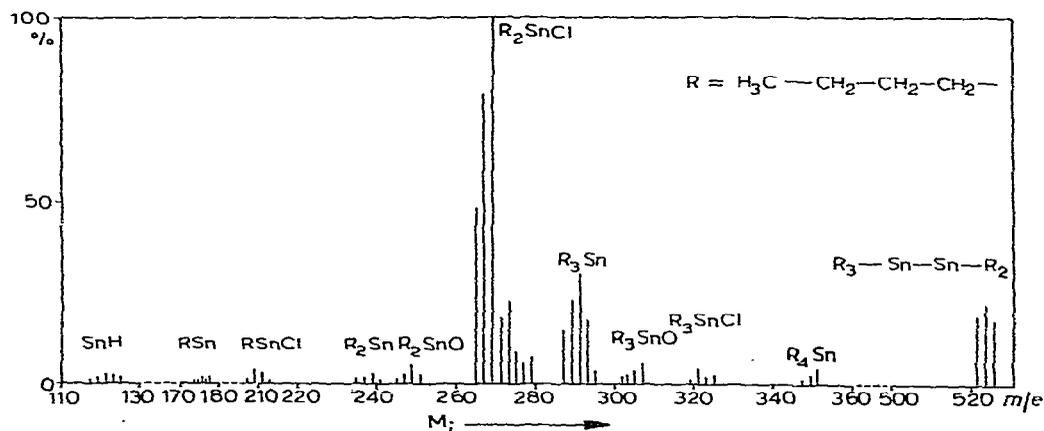
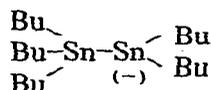


Fig. 4. Elektronenanlagerungsmassenspektrum eines Elektrolyseproduktes von Tributylzinn-chlorid bei -1.5 V.

2 Chlorisotope erleichterte dabei die Zuordnung der Bandengruppen.

Die wohl entscheidendste Aussage des Spektrums ergibt sich aus dem Vorhandensein einer starken Bandengruppe bei 521, 523 und 525 Masseneinheiten. Diese Massen entsprechen dem Anion:



das durch den besonders häufigen Fall der "Anlagerung mit Abspaltung" entsteht:



Damit ist der exakte massenspektroskopische Nachweis des Auftretens eines Hexaalkylzinnans bei der elektrochemischen Reduktion von Trialkylzinnverbindungen geführt. Ausserdem gestattet die Identifizierung dieses Stoffes im Reduktionsprodukt nach der Stufe C eine Aussage über den Mechanismus des Verlaufs der Elektrodenreaktion. Die von uns, wieder ohne Berücksichtigung weiterer Komplexbildung, vorgeschlagene Elektrodenreaktion (Fig. 5) schliesst jedoch nicht aus, dass der Ablauf im einzelnen noch komplizierter ist.

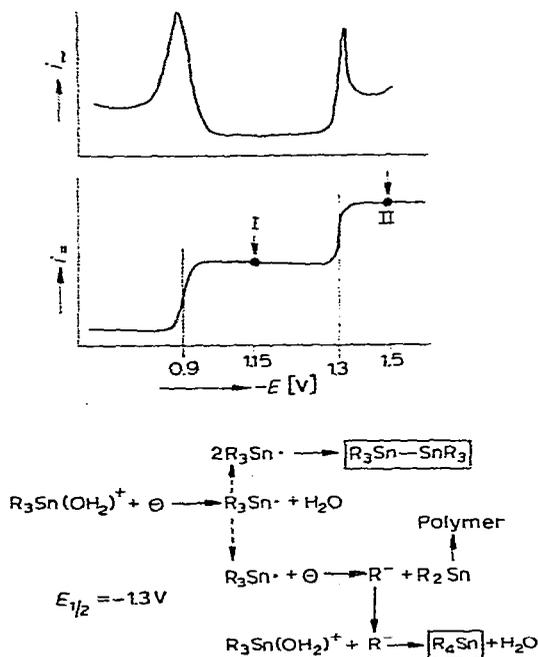


Fig. 5. Reduktionsmechanismus der Trialkylzinnverbindungen.

Zunächst nehmen wir in Analogie zum Reduktionsvorgang mehrwertiger anorganischer Ionen die Aufnahme eines ersten Elektrons an. Da bei -1.5 V der theoretische Wert von $n=2$ nicht erreicht wird, ist als Konkurrenzreaktion die Dimerisierung des gebildeten Tributylzinn-Radikals zum bei diesem Potential polarographischen inaktiven Hexabutylzinn sehr wahrscheinlich. Durch das Massenspektrum konnten wir das Vorhandensein von $Bu_3SnSnBu_3$ im Reduktionsprodukt nach der Stufe C beweisen. Nimmt das Radikal noch ein zweites Elektron auf, so wird zweiwertiges Zinn gebildet. Das Anion Bu_3Sn^- kann sich dadurch stabilisieren, dass Dibutylzinn und Bu^- entsteht. Durch die nachgelagerte Reaktion des Bu^- mit den Bu_3Sn^+ -Ionen in der Lösung ist auch die Bildung des nachgewiesenen Tetrabutylzinn leicht erklärbar. Mit kürzeren Tropfzeiten nimmt die Höhe der polarographischen Stufe C stark zu. Bei höheren Organozinnkonzentrationen ist nach der Stufe C ein Absinken der Stromstärke mit zunehmendem Potential festzustellen⁴. Der kine-

tische Charakter der Stufe war auch besonders deutlich durch die Temperaturabhängigkeit in der Gleich- und Wechselstrompolarographie zum Ausdruck gekommen⁴. Durch die Annahme der Bildung einer Schicht polymerer Organozinn(II)-verbindungen auf der hängenden Tropfenelektrode finden die gleichen "Anodic-Stripping"-Polarogramme von Dibutylzinn-dichlorid und bei -1.5 V angereichertem Tributylzinn-chlorid eine plausible Erklärung⁴.

DANK

Herrn Dr. TÜMMLER vom Forschungsinstitut Manfred von Ardenne sei für die Aufnahme des Elektronenanlagerungsmassenspektrums gedankt. Herrn Dr. VOLKE vom Polarographischen Institut "J. Heyrovsky", Prag, danken wir für wertvolle Diskussionen zum polarographischen Verhalten und zum Elektrodenvorgang der Organozinnverbindungen.

LITERATUR

- 1 J. HEYROVSKY UND J. KUTA, *Grundlagen der Polarographie*. Akademie-Verlag, Berlin, 1965.
- 2 H. MEHNER UND H. JEHRING, *Vortrag Jahreshauptvers. Chem. Ges.*, Leipzig, 1965.
- 3 M. DEVAUD, P. SOUCHAY UND M. PERSON, *J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol.*, 64 (1967) 646.
- 4 H. MEHNER, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1967.
- 5 K. SCHWABE UND H. BERG, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 56 (1952) 952.
- 6 L. RICCOBONI UND P. POPOFF, *Att. Veneto Sci.*, Venezo, 107 II (1949) 123.
- 7 M. K. SAIKINA, *Wiss. Ber. Kasaner staatl. Univ.*, 116, Nr. 2 (1956) 129.
- 8 M. D. MORRIS, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 476.
- 9 M. DEVAUD, *J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol.*, 64 (1967) 791.
- 10 R. E. DESSY, W. KITCHING UND T. CHIVERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 453.
- 11 G. COSTA, *Gazz. Chim. Ital.*, 80 (1950) 42.
- 12 M. DEVAUD, *J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol.*, 63 (1966) 1335.
- 13 U. SCHMIDT, K. KABITZKE, K. MARKAU UND W. P. NEUMANN, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 3827.
- 14 H. MEHNER, H. JEHRING UND H. KRIEGSMANN, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 97.

J. Organometal. Chem., 15 (1968) 107-115