

UNTERSUCHUNGEN AN ZINNVERBINDUNGEN XIV*. RAMAN- UND ¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE SOWIE ELEKTRO- CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN VON WÄSSRIGEN LÖSUNGEN DES n-BUTYLZINNTRICHLORIDS

HEINZ GEISSLER, REINER RADEGLIA UND HEINRICH KRIEGSMANN

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

(Eingegangen den 30. August 1968)

SUMMARY

n-Butyltin trichloride in water gradually dissociates and hydrolyses forming hydrated ions bearing a single positive charge as well as neutral species as demonstrated by means of Raman and ¹H NMR spectroscopy and measurements of the concentrations of hydrogen- and chloride-ions. For highly diluted solutions, the reaction can be described as



The equilibrium concentrations of ions bearing a multiple positive charge probably are negligibly small. In solutions in concentrated hydrochloric acid $[\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_5]^{2-}$ anions predominate.

ZUSAMMENFASSUNG

An Hand der Raman- und ¹H-NMR-Spektren sowie durch Messungen der Wasserstoff- und Chloridkonzentrationen konnte nachgewiesen werden, dass n-Butylzintrichlorid in Wasser stufenweise dissoziiert und hydrolysiert und hydratisierte, einfach positiv geladene Ionen und neutrale Verbindungen gebildet werden. Der Gesamtvorgang in stark verdünnten Lösungen ist folgender:



Die Gleichgewichtskonzentrationen mehrfach positiv geladener Ionen sind wahrscheinlich vernachlässigbar klein. In der Lösung in konzentrierter Salzsäure liegen hauptsächlich $[\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_5]^{2-}$ -Anionen vor.

1. EINLEITUNG

n-Butylzintrichlorid löst sich unter Wärmeentwicklung quantitativ in Wasser. Die entstehenden Lösungen reagieren sauer.

In der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen an wässrigen Lösungen verschiedener Alkylzinnhalogenide bekannt (Überblick siehe²). In der Reihe der

* XIII. Mitt. siehe Ref. I.

Alkylzinntrichloride liegen Arbeiten über Methylzinntrichlorid³⁻⁶ und Äthylzinntrichlorid⁷ in Wasser, D₂O und verdünnter und konzentrierter Salzsäure vor. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind jedoch nicht einheitlich. An Hand der NMR-Spektren nehmen Van der Berghe und Van der Kelen^{3,5} in der wässrigen Lösung von Methylzinntrichlorid hydratisierte CH₃Sn³⁺- und CH₃SnCl²⁺-Ionen an. In einer späteren Arbeit⁶ führen die Autoren zusätzlich pH-Messungen durch, wonach Methylzinntrichlorid in Wasser dissoziiert und hydrolysiert und folgende Ionen bzw. Verbindungen entstehen sollen: [CH₃SnCl₂·aq]⁺ → CH₃SnCl₂OH·aq → [CH₃SnClOH·aq]⁺ → CH₃SnCl(OH)₂. Die von Kriegsmann und Pauly⁴ untersuchten Raman-Spektren der wässrigen Lösungen des Methylzinntrichlorids weisen aus, dass in den vorliegenden Verbindungen Zinn eine höhere Koordinationszahl als 4 besitzt und sich vermutlich anionische Komplexe bilden, z.B. [CH₃SnCl₃(OH)₂]²⁻ (in Wasser) und [CH₃SnCl₅]²⁻ (in konz. HCl).

Vom Äthylzinntrichlorid wurde bisher nur das NMR-Spektrum der Verbindung in Wasser untersucht⁷, das die Autoren mit der Annahme von C₂H₅Sn³⁺-Ionen interpretieren. Sie halten aber selbst das Vorliegen dreifach positiv geladener Äthylzinnkationen für unwahrscheinlich.

Die uns im Rahmen von analytischen Arbeiten an den Verbindungen (n-C₄H₉)_xSnCl_{4-x} (x=1-4) interessierenden Lösungen von n-Butylzinntrichlorid wurden bislang noch nicht untersucht. Wir haben deshalb die Raman- und NMR-Spektren dieser Verbindung in Wasser, konz. HCl und KCl-Lösung gemessen und mittels EMK-Messungen die Wasserstoff- und Chlorionenkonzentrationen bestimmt.

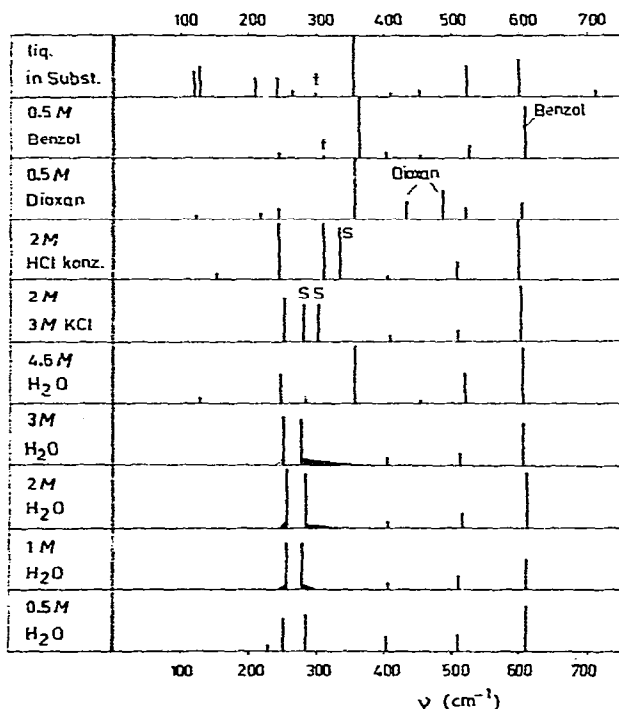


Fig. 1. Raman-Spektren von n-C₄H₉SnCl₃ in verschiedenen Lösungsmitteln (S, Schulter; f, f-Anregung).

2. RAMAN-SPEKTREN

In Fig. 1 sind die Raman-Spektren unterhalb 700 cm^{-1} von Butylzinntrichlorid in Wasser bei verschiedenen Konzentrationen, in konzentrierter Salzsäure und in 3 M KCl-Lösung den Spektren der reinen Substanz sowie deren Lösungen in Benzol und Dioxan gegenübergestellt. Von Lösungen geringerer Konzentrationen konnten keine brauchbaren Raman-Spektren erhalten werden.

Das Spektrum des Butylzinntrichlorids wurde von uns bereits in einer der vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe⁸ zugeordnet. Charakteristisch für Butylzinntrichlorid sind die SnCl_3 -Valenzschwingungen bei 355 cm^{-1} [$\nu_s + \nu_{as}(\text{SnCl}_3)$, ν_1 , ν_4] und die Schwingungen bei 117 und 128 cm^{-1} , die wir gemeinsam den drei Deformationsschwingungen ν_2 , ν_5 und ν_6 [$\delta_s(\text{SnCl}_3)$, $\delta_{as}(\text{SnCl}_3)$, $\delta(\text{CSnCl}_3)$] zugeordnet hatten. Wie Fig. 1 zeigt, unterscheiden sich die Spektren der wässrigen Lösungen erheblich von denen der reinen Substanz. Im Spektrum der 4,6-molaren Lösung sind $\nu(\text{SnCl}_3)$ noch stark bei 356 cm^{-1} und δ schwach bei 128 cm^{-1} vorhanden. Gleichzeitig treten bei 248 und 282 cm^{-1} zwei Linien mittlerer bzw. schwacher Intensität auf. Mit steigender Verdünnung nimmt die Intensität beider Linien zu (verglichen mit der SnC -Valenzschwingung, ν_3 , bei ca. 600 cm^{-1} , siehe Ref. 8), wobei sich deren Intensitätsverhältnis umkehrt. Gleichzeitig verschwindet $\nu(\text{SnCl}_3)$ vollständig. In den 3-, 2- und 1-molaren Lösungen ist sie nur noch als nicht mehr genau zu vermessende Schulter angedeutet. Diese unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit deutet darauf hin, dass die drei Raman-Linien bei ca. 355, 280 und 250 cm^{-1} drei verschiedenen Spezies angehören. Die Linie bei 355 cm^{-1} ist gegenüber der reinen Substanz unverschoben und entspricht somit $\nu(\text{SnCl}_3)$ von unverändertem $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$.

Die beiden Banden bei 280 und 250 cm^{-1} sind bei Annahme einer Dissoziation in $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_2^+$ -, $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_2^{2+}$ - und $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}^{3+}$ -Ionen nicht zu interpretieren, wogegen auch die saure Reaktion der Lösungen spricht. Auch um die bei der Hydrolyse zu erwartenden SnO -Valenzschwingungen kann es sich nicht handeln, da diese zwischen 450 und 530 cm^{-1} zu erwarten sind und im Raman-Spektrum meist nicht beobachtet werden⁹⁻¹². Wie aus unseren Messungen der Chlorionenkonzentrationen hervorgeht (siehe Abschnitt 4.) liegen im Konzentrationsbereich der im Raman-Effekt untersuchten Lösungen teilweise Spezies mit SnCl_2 - bzw. SnCl -Gruppen vor, deren Valenzschwingungen für vierfach koordiniertes Zinn bei 346 bzw. 324 cm^{-1} zu erwarten sind⁸. Die einzigen dafür in Betracht kommenden Linien finden wir jedoch wesentlich tiefer bei 280 und 250 cm^{-1} . Aus Arbeiten von Brune und Zeil¹³ über Hydrate von SnCl_4 mit der Koordinationszahl 6, von Beattie *et al.*¹⁴⁻¹⁷ über Additionsverbindungen von Methylzinntrichlorid mit zwei Donatormolekülen (KZ = 6) und von Kriegsmann und Pauly⁴ über Methylzinntrichlorid in Wasser ist bekannt, dass durch Erhöhung der Koordinationszahl des Zinns über 4 die SnCl -Valenzschwingungsfrequenzen bis zu 100 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben werden. Die beiden Raman-Linien bei 280 und 250 cm^{-1} sind also Zinn-Chlor-Valenzschwingungen verschiedener Spezies zuzuordnen, in denen Zinn eine höhere Koordinationszahl als 4 besitzt. Ob diese 5 oder 6 ist, kann den Spektren nicht mit Sicherheit entnommen werden.

Das Spektrum von Butylzinntrichlorid in konz. HCl (Fig. 1) (152, 245, 312, $335\text{ (Sch)}\text{ cm}^{-1}$) ist nahezu identisch mit dem des SnCl_6^{2-} -Anions (158, 235, 320

cm^{-1})^{13,18} (die Schulter bei 355 cm^{-1} entspricht $\nu(\text{SnCl}_3)$ von $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$), so dass der Schluss nahe liegt, dass in der Lösung in konz. HCl komplexe Anionen vorliegen, in denen zusätzliche Chlorionen bis zur Koordinationszahl 6 angelagert sind: $[\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_5]^{2-}$.

Das Spektrum von Butylzinntrichlorid in 3 M KCl-Lösung lässt sich, wie Fig. 1 zeigt, als Überlagerung der Spektren der Verbindung in Wasser und in konz. HCl interpretieren.

3. ^1H -NMR-SPEKTREN

Da die Geschwindigkeit des Austausches der an die $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}$ -Gruppe gebundenen Liganden gross gegenüber der der Spin-einstellung ist, stellen die gemessenen Spektren einen Durchschnittswert der Spektren der einzelnen Spezies dar. Die Lage des mittleren Signals des Triplets der Methylgruppe bzw. der Methylengruppe, die unmittelbar dem Zinn benachbart ist, wurde als Mass für die chemischen Verschiebungen $\delta(\text{CH}_3)$ bzw. $\delta(\text{CH}_2\text{Sn})$ angesehen. In den Fällen, wo nur eine breite Linie auftrat, wurde deren Maximum verwendet. In Tabelle 1 sind die Differenzen der

TABELLE I

DIFFERENZEN DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN
 $\Delta = \delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2\text{Sn})$ VON $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

Lösungsmittel	Konz. (Mol/l)	Δ (ppm)
—	in Substanz	1.25
CCl_4	2	1.30
H_2O	3	0.91
H_2O	2	0.83
H_2O	1	0.79
H_2O	0.1	0.74
HCl, konz.	2	1.43
3 M KCl	2	0.93

chemischen Verschiebungen $\Delta = \delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2\text{Sn})$ zusammengestellt. Im Spektrum der reinen Substanz ist die Linienbreite so gross, dass Δ nicht genau vermessen werden konnte. Dieser Wert ist deshalb mit einem grösseren Fehler behaftet.

Die Differenz Δ kann einmal durch Änderungen der effektiven Elektronegativität (EN) des Sn-Orbitals in der SnC-Bindung und den damit verbundenen Änderungen der Elektronendichte am Ort der SnCH_2 -Protonen beeinflusst werden. Andererseits können Anisotropieeffekte auftreten, auf die weiter unten eingegangen wird.

Für Äthylverbindungen $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X}$ gilt nach Dailey und Shoolery¹⁹

$$\Delta = \delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2) = a + b \cdot EN$$

Bei der postulierten stufenweisen Dissoziation des Butylzinntrichlorids zu $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}^{3+}$ -Ionen nimmt mit wachsender positiver Ladung des entstehenden Ions die Elektronegativität des Zinns stark zu. Mit steigender Verdünnung wäre also eine starke Zunahme von Δ zu erwarten, was mit dem experimentellen Befund nicht in Übereinstimmung steht (Tabelle 1). Auch durch sukzessiven Ersatz von Chlor durch die OH-

Gruppe infolge Hydrolyse wird Zinn scheinbar elektronegativer, was wiederum ein Anwachsen von Δ zur Folge haben müsste. Dieser Effekt ist jedoch infolge der geringen Elektronegativitätsdifferenz ($EN_{OH} = 3.51$, $EN_{Cl} = 3.19$, berechnet nach Ref. 19) und der Abschirmung des induktiven Einflusses durch das Zinnatom klein.

Bei Umhybridisierung des Zinns von sp^3 über sp^3d zu sp^3d^2 infolge Erhöhung der Koordinationszahl durch zusätzliche dative σ -Bindungen verringert sich die effektive Elektronegativität des Zinnorbitals, und damit wird Δ kleiner. Die Änderung der Elektronendichte am Kohlenstoffatom durch $(p \rightarrow d)\pi$ -Doppelbindungsanteile in der SnCl- bzw. SnO-Bindung ist unwahrscheinlich, da zumindest bei unseren bisherigen Untersuchungen in keinem Falle $(p \rightarrow d)\pi$ -Doppelbindungsanteile nachgewiesen werden¹¹ konnten.

Wie die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentrationen (Abschnitt 4) zeigt, hydrolysiert Butylzintrichlorid in wässriger Lösung. Es wurde bereits ausgeführt, dass dann nach der Gleichung von Dailey und Shoolery Δ mit steigender Verdünnung zunehmen müsste. Das ist aber nur unter der Annahme zu erwarten, dass diamagnetische Anisotropieeffekte nicht auftreten. Wie jedoch aus der Literatur²⁰ bekannt ist, ist diese Voraussetzung für die SnCl-Bindung nicht gegeben. So erscheint z.B. im Diäthylzinndichlorid die CH_2 -Resonanz um 14.6 Hz (bei 60 MHz) bei tieferem Feld als die CH_3 -Resonanz ($\Delta > 0$), während sie im Dimethoxydiäthylzinn um 2.3 Hz höher liegt als die Methylresonanz ($\Delta < 0$)²⁰. Nach obiger Gleichung wäre dagegen für das Chlorid ein kleineres Δ als für die Methoxyverbindung zu erwarten. Da der Anisotropieeffekt der SnCl-Bindung wesentlich grösser ist als der der SnO-Bindung, wird im Butylzintrichlorid beim sukzessiven Ersatz von Chlor durch die OH-Gruppe die Stärke des induzierten Feldes laufend kleiner, $\delta(CH_2)$ immer grösser und, da $\delta(CH_3)$ praktisch konstant bleibt, die Differenz der chemischen Verschiebungen Δ kleiner. Bei Berücksichtigung des diamagnetischen Anisotropieeffektes kann also die Abnahme von Δ mit steigender Verdünnung auf den Austausch von -Cl gegen -OH zurückgeführt werden. Die Änderung der Koordinationszahl bzw. dative σ -Bindungen beeinflussen Δ in der gleichen Richtung. Das Vorliegen mehrfach positiv geladener Ionen ist unwahrscheinlich, da der zu erwartende Effekt auf die Differenz der chemischen Verschiebungen gross gegenüber dem Anisotropieeffekt sein sollte.

In den Spektren des Butylzintrichlorids in konzentrierter Salzsäure ist Δ grösser als für die reine Substanz. Offensichtlich wird hier der Effekt, der durch die Änderung der Koordinationszahl hervorgerufen wird, vom Anisotropieeffekt der SnCl-Bindungen überkompensiert. Das ist nur möglich, wenn die vorliegende Spezies mehr Chloratome enthält als Butylzintrichlorid selbst, was mit den Raman-spektroskopischen Ergebnissen in Übereinstimmung steht. Es liegen also hauptsächlich $[C_4H_9SnCl_5]^{2-}$ -Anionen vor.

Das NMR-Spektrum der Lösung in 3 M KCl-Lösung lässt sich wieder als Summe der Spektren der wässrigen und der salzsauren Lösungen interpretieren.

4. ELEKTROCHEMISCHE MESSUNGEN

In den Tabellen 2 und 3 sind die elektrometrisch gemessenen pH-Werte, die scheinbaren Wasserstoff- $[\bar{c}(H^+)]$ und Chlorionenkonzentrationen $[\bar{c}(Cl^-)]$, die Anzahl der pro $C_4H_9SnCl_3$ -Molekül gebildeten Wasserstoff- (n) und Chlorionen (m)

TABELLE 2

pH-WERT, SCHEINBARE WASSERSTOFFIONENKONZENTRATIONEN $\bar{c}(\text{H}^+)$, ZAHL DER PRO MOLEKÜL $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ GEBILDETEN WASSERSTOFFIONEN $n = \bar{c}(\text{H}^+)/c(\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3)$ UND HYDROLYSENGRAD VON WÄSSRIGEN *n*-BUTYLZINNTRICHLORID-LÖSUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KONZENTRATION

$c(\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3)$ (Mol/l)	pH	$\bar{c}(\text{H}^+)$ (Mol/l)	n	Hydrolysen- grad (%)
3.00	-0.4	2.51	0.84	27.9
2.00	+0.03	0.93	0.47	15.5
1.00	+0.38	0.42	0.42	14.0
0.10	+0.98	0.10	1.00	33.2
0.01	+1.76	0.017	1.70	56.7
0.001	+2.64	0.0023	2.30	76.7
0.0001	+3.51	0.0003	3.00	100.0

TABELLE 3

SCHEINBARE CHLORIONENKONZENTRATIONEN $\bar{c}(\text{Cl}^-)$, ZAHL DER PRO MOLEKÜL $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ GEBILDETEN CHLORIONEN $m = \bar{c}(\text{Cl}^-)/c(\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3)$ UND DISSOZIATIONSGRAD VON WÄSSRIGEN *n*-BUTYLZINNTRICHLORID-LÖSUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KONZENTRATION

$c(\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3)$ (Mol/l)	$\bar{c}(\text{Cl}^-)$ (Mol/l)	m	Dissoziations- grad (%)
1	1.23	1.23	41
0.1	0.250	2.50	83
0.01	0.0298	2.98	99
0.001	0.00355	3.55	117

sowie die Hydrolysen- bzw. Dissoziationsgrade in Abhängigkeit von der $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ -Konzentration zusammengestellt.

Die Wasserstoff- und Chlorionenkonzentrationen bei hohen Ionenstärken sind unsicher, da die Auswertung unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten bzw. der Abhängigkeit der Diffusionspotentiale von der Zusammensetzung der Lösung erfolgte. Die Werte für die 3-, 2- und 1-molaren Lösungen in den Tabellen 2 und 3 sagen aber zumindest mit Sicherheit aus, dass bereits in den konzentriertesten Lösungen sowohl Wasserstoff- als auch Chlorionen vorhanden sind. Mit steigender Verdünnung werden n und m grösser, bis schliesslich in den verdünntesten Lösungen sowohl drei Wasserstoff- als auch drei Chlorionen pro Butylzinntrichloridmolekül nachgewiesen werden können (der relative Fehler für n und m beträgt $\pm 20\%$). Butylzinntrichlorid dissoziiert und hydrolysiert also in stark verdünnten Lösungen vollständig. Fig. 2 zeigt jedoch deutlich, dass bei $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ -Konzentrationen $\geq 10^{-3}$ Mol/l immer mehr Chlor- als Wasserstoffionen vorliegen. Im Rahmen des Messfehlers ist in diesem Konzentrationsbereich die Zahl der pro Butylzinntrichlorid-Molekül gebildeten Chlorionen stets um eins grösser als die der Wasserstoffionen. Daraus folgt, dass in den wässrigen Lösungen hauptsächlich einfach positiv geladene Ionen und neutrale Verbindungen vorliegen müssen.

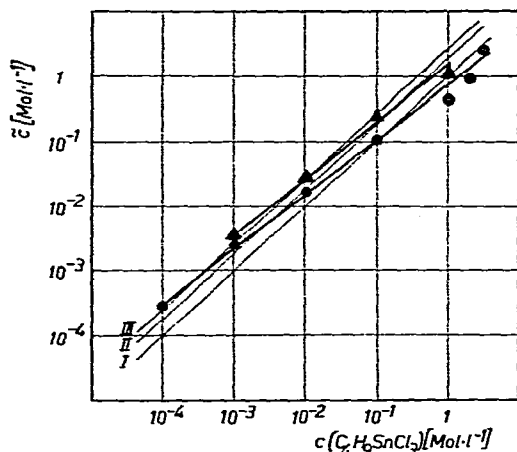


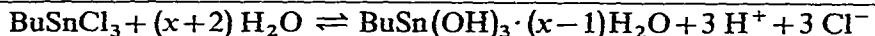
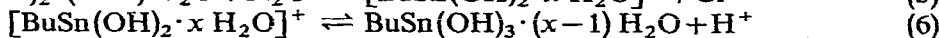
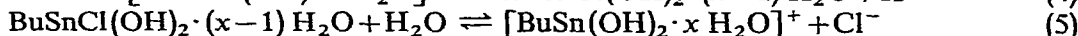
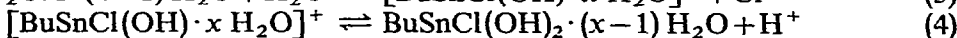
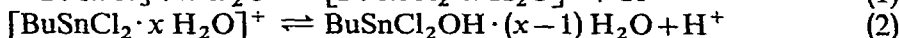
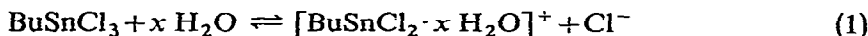
Fig. 2. Wasserstoff- (●) und Chlorionenkonzentrationen (▲) von wässrigen $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ -Lösungen. Die drei parallelen Geraden stellen die berechneten Cl^- - bzw. H^+ -Konzentrationen für vollständige Dissoziation bzw. Hydrolyse in einer (I), zwei (II) und drei (III) Stufen dar.

5. DISKUSSION

Die gemessenen Raman- und ^1H -NMR-Spektren sowie die Wasserstoff- und Chlorionenkonzentrationen gestatten folgende Aussagen über die in den wässrigen Lösungen von Butylzintrichlorid gebildeten Ionen und Verbindungen:

Wie das Raman-Spektrum der 4,6-molaren Lösung ausweist, liegt bei dieser Konzentration Butylzintrichlorid unverändert in Wasser gelöst vor. Das stimmt mit dem experimentellen Befund überein, dass man aus konzentrierten wässrigen Lösungen nach Abdestillieren des Wassers Butylzintrichlorid zurückerhält²¹. Alle anderen untersuchten Lösungen enthalten hydratisierte Spezies, in denen Zinn eine höhere Koordinationszahl als 4 besitzt. Allerdings konnte hydratisiertes $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ selbst nicht nachgewiesen werden. Deshalb wurde im folgenden Schema auf die Aufteilung des Schrittes (1) verzichtet.

Mit steigender Verdünnung dissoziiert und hydrolysiert die Verbindung stufenweise:



Die Gleichungen (1)–(4) stimmen mit den Ergebnissen von Van der Berghe und Van der Kelen⁶ an Methylzintrichlorid überein. Damit ist jedoch beim Butylzintrichlorid der Vorgang noch nicht beendet, sondern die Hydrolyse verläuft vollständig, wie die Wasserstoff- und Chlorionenkonzentrationen zeigen. Als Zwischenstufen sollten dabei nur einfach positiv geladene Ionen und neutrale Verbindungen auf-

treten. Die Gleichgewichtskonzentrationen der mehrfach positiv geladenen Ionen ($C_4H_9SnCl_2^+$, $C_4H_9SnOH^{2+}$, $C_4H_9Sn^{3+}$) sind vermutlich vernachlässigbar klein, wie aus den NMR-Spektren und elektrochemischen Messungen zu folgern ist.

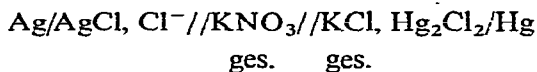
Das Endprodukt der Hydrolyse zersetzt sich unter Bildung eines weissen kristallinen Niederschlages, den wir bisher noch nicht näher untersucht haben.

6. EXPERIMENTELLES

Butylzinntrichlorid stellten wir nach Neumann und Burkhardt²² aus äquimolaren Mengen Tetrabutylzinn und Zinntetrachlorid her. Die Reinigung erfolgte durch Lösen in Wasser (170 ml H_2O /Mol)²¹ und anschliessende Destillation. Da die Verbindung beim Stehen an der Luft schnell einen weissen Niederschlag bildet²³, wurden sämtliche nachfolgenden Operationen unter getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Gef. Cl, 37.8, K.p. $68^\circ/1$ mm $C_4H_9SnCl_3$. Ber. Cl, 37.7%.

Die Raman-Spektren wurden mit dem Raman-Spektrometer Cary Model 81 der Applied Physics Corporation aufgenommen, die 60-MHz-Protonenresonanzspektren mit dem hochauflösenden Kernresonanzspektrometer JNM-3H/60 der Firma JEOL, Tokio. Der mittlere Fehler der chemischen Verschiebungsdifferenzen beträgt 0.02 ppm.

Die pH-Werte wurden mit dem pH-Messer Typ 40313 des VEB Labortechnik Ilmenau mittels einer Glaselektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen. Zur Eichung verwendeten wir Pufferlösungen der pH-Werte 1–7 vom Forschungsinstitut Meinsberg. Die Chlorionenkonzentrationen bestimmten wir mit folgender Kette:



Als Silber-Chlorsilber-Elektrode verwendeten wir ein Silberblech (effektive Oberfläche 2 cm^2), das nach Ätzen mit Salpetersäure durch anodische Behandlung in Salzsäure mit Silberchlorid überzogen und anschliessend gewässert wurde. Die Messung der Kettenspannung erfolgte mit einem Digitalröhrenvoltmeter Typ VD-11 der Firma Yokogawa Electric Works, Japan. Als Standardlösungen verwendeten wir KCl-Lösungen, die aus einer Eichtiterlösung hergestellt wurden. Der mittlere relative Fehler der gemessenen Wasserstoff- und Chlorionenkonzentrationen beträgt $\pm 20\%$.

LITERATUR

- 1 H. MEHNER, H. JEHRING UND H. KRIEGSMANN, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 107.
- 2 R. S. TOBIAS, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 93.
- 3 G. P. VAN DER KELEN, *Nature*, 193 (1962) 1069.
- 4 H. KRIEGSMANN UND S. PAULY, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 330 (1964) 275.
- 5 E. V. VAN DER BERGHE UND G. P. VAN DER KELEN, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 68 (1964) 652.
- 6 E. V. VAN DER BERGHE UND G. P. VAN DER KELEN, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 74 (1965) 479.
- 7 L. VERDONCK UND G. P. VAN DER KELEN, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 69 (1965) 478.
- 8 H. GEISSLER UND H. KRIEGSMANN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 85.
- 9 H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN UND S. FISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 315 (1962) 283.
- 10 H. KRIEGSMANN UND H. HOFFMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 321 (1963) 224.
- 11 H. KRIEGSMANN UND H. GEISSLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 323 (1963) 170.

- 12 R. S. TOBIAS UND C. E. FREIDLINE, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 215.
- 13 H. A. BRUNE UND W. ZEIL, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, 32 (1962) 384.
- 14 I. R. BEATTIE UND G. P. MCQUILLAN, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1519.
- 15 I. R. BEATTIE, G. P. MCQUILLAN, L. RULE UND M. WEBSTER, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1514.
- 16 I. R. BEATTIE UND L. RULE, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3267.
- 17 I. R. BEATTIE UND L. RULE, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2995.
- 18 LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen, 1. Band. Atom- und Molekularphysik, 2. Teil. Molekeln*, Springer-Verlag, Berlin, 1951, S. 281.
- 19 B. P. DAILEY UND J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3977.
- 20 W. GERRARD, J. B. LEANE, E. F. MOONEY UND R. G. REES, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1964.
- 21 C. DÖRFELT, (Farbwerke Hoechst A.G.), *Ger. Pat.* 1152693, 1963.
- 22 W. P. NEUMANN UND G. BURKHARDT, *Ann. Chem.*, 663 (1963) 11.
- 23 J. G. A. LUITEN, *Rec. Trav. Chim.*, 85 (1966) 873.

J. Organometal. Chem., 15 (1968) 349–357