

Das relative Ionisierungsvermögen aprotischer Donorlösungsmittel

Von

V. Gutmann und U. Mayer

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 29. August 1969)

Auf Grund von Leitfähigkeitsuntersuchungen und PMR-Messungen an den Systemen $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ —Donor in Nitrobenzol sowie in unverdünnter Phase wird gezeigt, daß das Ionisierungsvermögen eines Donorlösungsmittels gegenüber kovalenten Verbindungen im wesentlichen von den Donoreigenschaften des Solvens bestimmt wird, wie es näherungsweise in der Donorzahl zum Ausdruck gebracht wird. Außer diesem „koordinativ“ bedingten Anteil des Ionisierungsvermögens eines Donorlösungsmittels ist noch ein „dielektrischer“ Anteil zu berücksichtigen. Der dielektrische Anteil ist von untergeordneter Bedeutung, wenn Lösungsmittel ähnlicher *DK* verglichen werden.

The Relative Ionizing Power of Aprotic Donor Solvents

Conductivity and PMR-studies of the systems $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ —donor in nitrobenzene as well as in the respective donor solvents *D* reveal that the ionizing power of a donor solvent with regard to ionization of covalent compounds is determined by its donor properties, as approximately expressed by the donor number. Apart from this “coordinating” contribution to the ionizing power of the donor the “dielectric” contribution becomes less apparent when solvents of similar dielectric constant are compared.

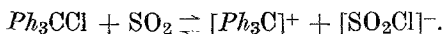
1. Einleitung

Der Begriff des „Ionisierungsvermögens“ eines Lösungsmittels ist nicht definiert und wird vielfach sogar mit dem Dissoziationsvermögen verwechselt. Die Ionisation einer kovalenten Verbindung kann durch

Reaktion derselben entweder mit Elektronenpaardonoren oder mit Elektronenpaarakzeptoren erfolgen¹⁻³. Ein Donorlösungsmittel koordiniert mit Elektronenpaarakzeptoren und schafft durch diese Koordination (Solvatation) die Voraussetzung zur heterolytischen Spaltung (Ionisation) einer kovalenten Bindung⁴, z. B.



Ein Akzeptorlösungsmittel koordiniert mit Elektronenpaardonoren und reagiert daher bevorzugt mit Anionen, welche hiedurch stabilisiert werden. So wird Triphenylchlormethan bevorzugt in Akzeptorlösungsmitteln ionisiert¹, z. B.



Wasser kann sowohl als Donor als auch als Akzeptor (unter Errichtung von Wasserstoffbrückenbindungen) fungieren und verdankt u. a. diesem Umstand sein vielseitiges Ionisierungsvermögen.

Sowohl Solvatation als auch Komplexbildung in Donorlösungsmitteln stehen im Zusammenhang mit den Donoreigenschaften des Lösungsmittels^{1, 5, 6}. Als angenähertes Maß der Donoreigenschaften wurde die sogenannte Donorzahl (*DZ*) definiert als der $-\Delta H$ -Wert der Reaktion von SbCl_5 mit dem Donorlösungsmittel *D* in 1,2-Dichloräthan^{1, 5, 6}:

$$DZ_{\text{SbCl}_5} \equiv -\Delta H_{D \cdot \text{SbCl}_5}.$$

Die koordinationschemischen Untersuchungen in einer Reihe von Donorlösungsmitteln legten die Vermutung nahe, daß ein quantitativer Zusammenhang zwischen Ionisierungsvermögen und Donoreigenschaften besteht, wie sich u. a. auch aus dem Verhalten von Arsen(III)- und Antimon(III)-halogeniden in verschiedenen Donorlösungsmitteln ergibt⁴.

Um zu quantitativen Aussagen über das Ionisierungsvermögen zu gelangen, haben wir die Leitfähigkeiten einer kovalenten Verbindung in einem schwach koordinierenden Medium genügend hoher Dielektrizitätskonstante bei Gegenwart verschiedener Donorlösungsmittel gemessen. Im Bereiche mäßiger Donorüberschüsse dürfen Dielektrizitätskonstante und Viskosität als annähernd konstant betrachtet werden. Ein Beispiel für den einfachsten Fall der heterolytischen Spaltung einer kovalenten Bindung

¹ V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Wien-New York: Springer-Verlag, 1968.

² V. Gutmann, *Chimia* [Aarau] **23**, 285 (1969).

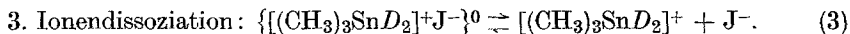
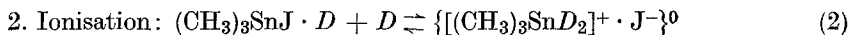
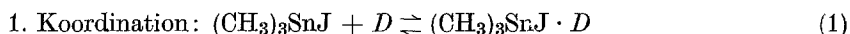
³ V. Gutmann, *Rec. Chem. Progr. im Druck*.

⁴ V. Gutmann und H. Czuba, *Mh. Chem.* **100**, 708 (1969).

⁵ V. Gutmann und E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **2**, 257 (1966).

⁶ V. Gutmann, *Coord. Chem. Revs.* **2**, 239 (1967).

ist die Ionisation von Trimethylzinnjodid, dessen Reaktionen in einem Donorlösungsmittel folgendermaßen wiedergegeben werden können:



Als geeignetes Medium erwies sich Nitrobenzol, u. zw. einerseits wegen seiner geringen Donorzahl [$DZ_{\text{SnCl}_5} = 4,4$; $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ ist ein Nichtleiter in Nitrobenzol] und andererseits wegen seiner relativ hohen Dielektrizitätskonstante, $\epsilon = 34,3$ bei 25° .

Durch die Leitfähigkeitsmessungen wird aber nur der Anteil der freien Ionen und nicht auch derjenige der assoziierten Ionen erfaßt. Letzterer wird dem der freien Ionen aber nur dann proportional sein, wenn die Assoziationskonstanten der assoziierten Ionenpaare annähernd gleich sind. Ferner hängen die Äquivalentleitfähigkeiten noch von den Beweglichkeiten l_0^+ , l_0^- der entstehenden Ionen ab⁷. Um Aufschluß zu erhalten, wie weit diese Voraussetzungen für die untersuchten Systeme zutreffen, wurden Leitfähigkeitsmessungen von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in den starken Donorlösungsmitteln Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPT*), Dimethylsulfoxid (*DMSO*), Dimethylformamid (*DMF*) und Pyridin (*Py*) ausgeführt und nach dem Verfahren von *Fuoss—Kraus*⁷ ausgewertet.

2. Experimenteller Teil

HMPT wurde über BaO am Rückfluß gekocht, fraktioniert destilliert und durch anschließende zweimalige fraktionierte Destillation im Vak. über Molekularsiebe (4 Å) gereinigt. Sdp._{0,5} mm: 64° , $\kappa = 6 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

DMF und *DMSO* wurden durch mehrmalige fraktionierte Vakuumdestillation über CaH_2 gereinigt. *DMF*: Sdp.₉: 41° , $\kappa \sim 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; *DMSO*: Sdp._{0,5}: 39° , $\kappa \leq 4 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Pyridin und Aceton wurden durch mehrmalige fraktionierte Destillation über Al_2O_3 gereinigt und in Molekularsiebsäulen entwässert. Pyridin: Sdp. $115,3^\circ$, $\kappa \leq 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Aceton: Sdp. $56,5^\circ$, $\kappa \ll 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Tributylphosphat (*TBP*): Reinigung durch zweimalige fraktionierte Destillation im Vak. mit anschließender Entwässerung in einer Molekularsiebsäule (4 Å). Sdp._{0,01}: 95° , $\kappa \ll 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Tetrahydrofuran (*THF*) wurde mit festem KOH vorbehandelt und nach dem Abdestillieren durch fraktionierte Destillation über Kalium gereinigt. Sdp.: 66° , $\kappa \sim 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

⁷ *H. S. Harned und B. B. Owen*, „Physical Chem. of Electrolytic Solutions“ Reinhold, New York 1958.

Acetonitril (*AN*) wurde nach Literaturangaben⁸ gereinigt. Sdp.: 81,5°, $\kappa \sim 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Diphenylphosphorochlorid wurde nach bewährter Methode gereinigt⁹.

Nitrobenzol (*NB*) wurde auf eine Säule mit Al_2O_3 aufgegeben, dann über P_2O_5 , abschließend über Al_2O_3 im Vak. fraktioniert und schließlich in einer Molekularsiebsäule (4 Å) vollends entwässert. Sdp.₉: 81°, $\kappa \ll 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die Wassergehalte lagen an der Erfassungsgrenze der *Karl-Fischer*-Methode.

Trimethylzinnjodid: $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ wurde mit SnJ_4 im Molverhältnis 3 : 1 etwa 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Reinigung durch fraktionierte Destillation im Vak. Sdp.₉: 54,0° bis 54,2°. Diese bisher nicht beschriebene Synthese für $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ gestattet die einfache Herstellung großer Mengen in ausgezeichneter Reinheit. Die Umsetzung verläuft nahezu quantitativ. Reinheitsprüfung durch Analyse und PMR.

SnJ_4 wurde nach Literaturangaben hergestellt¹⁰, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ in Analogie zu einer Vorschrift für $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ¹¹.

Tetrabutylammoniumjodid wurde aus Aceton umkristallisiert und im Vak. getrocknet. Alle Operationen wurden unter trockenem N_2 ausgeführt.

Leitfähigkeitsmessungen: Die Meßzelle bestand aus einem thermostatisierbaren zylindrischen Mantelgefäß, in das mittels einer Schlifff Verbindung eine Tauchelektrode eingesetzt wird. Das Durchmischen der Lösungen erfolgt mittels Magnetrührung. Für die Messungen in *HMP*T, *DMSO*, *DMF* und *Py* wurde eine etwas komplizierter aufgebaute Leitfähigkeitsapparatur mit doppelt angeordneten blanken Platinelektroden verwendet, wie sie im Prinzip bereits von *Gutmann* und *Baaz* beschrieben wurde¹². Sämtliche Messungen wurden mit einer Philips Meßbrücke Type PR 9501 bei 1000 Hz und bei $25 \pm 0,1^\circ$ ausgeführt.

Stammlösungen von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in Nitrobenzol ($c \sim 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) wurden im Titrationsgefäß vorgelegt und mit gleichkonzentrierten Lösungen von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in Nitrobenzol, welche zusätzlich den Donor enthielten, titriert. Auf diese Weise wurde ein Verdünnungseffekt auf die Leitfähigkeiten eliminiert. Hinreichende Stabilität der Lösungen und Reversibilität der Gleichgewichte (1) bis (3) ist gegeben.

Die Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen einschließlich des Ausgleiches der Meßpunkte (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) wurde mittels einer elektronischen Rechenanlage IBM (in Fortran) vorgenommen.

Kernresonanzmessungen: Zur Aufnahme der PMR-Spektren diente ein Gerät der A.E.I., Ltd., Type RS 2; Frequenz des HF-Feldes 60 MHz. Die Spektren wurden nach der Seitenbandtechnik ausgemessen, Reproduzier-

⁸ *J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, D. K. McGuire und G. R. Padmanabhan* Analyt. Chem. **34**, 1139 (1962).

⁹ *V. Gutmann und J. Imhof*, Mh. Chem. **101**, 1 (1970).

¹⁰ *G. Brauer*, „Handbuch der Präp. Anorgan. Chemie“, Bd. 1, 652, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

¹¹ *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 4, 881; Editor: *N. Rabjohn*, Wiley & Sons, 1963.

¹² *V. Gutmann und M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

barkeit zumeist 0,2 cp/s, Meßtemp. $25 \pm 1^\circ$. Die Meßlösungen wurden durch Einwägen der Komponenten unmittelbar in die Proberöhrchen hergestellt.

3. Wiedergabe und Auswertung der Ergebnisse

3.1. Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol

Abb. 1 und Abb. 2 zeigen die Änderungen der Äquivalentleitfähigkeiten der Lösungen von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in Nitrobenzol ($c \sim 7 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) bei

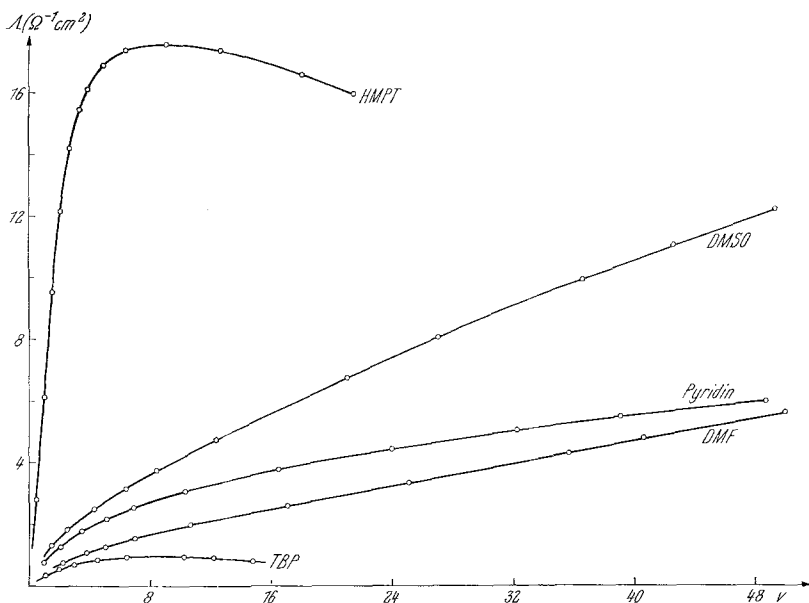


Abb. 1. Legende s. S. 2053

steigendem Zusatz verschiedener Donoren. Bei höheren Molverhältnissen Donor : $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ werden die Leitfähigkeiten in zunehmendem Ausmaß durch die spezifischen Eigenschaften der zugesetzten Donoren beeinflusst: das Maximum der Kurve für *HMPT* ist auf die hohe Viskosität dieses Donors, das Maximum der Kurve für *TBP* auf die hohe Viskosität und die geringe Dielektrizitätskonstante von *TBP* zurückzuführen.

Aus dem Vergleich der Äquivalentleitfähigkeiten bei konstantem Molverhältnis v ergibt sich folgende Reihung der Donoren: *HMPT* > *DMSO* > *Pyridin* > *DMF* > *TBP* > *Ph₂POCl* > *THF* > *AN* > *NB*. In *NB* liegt $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ unionisiert vor.

Eine quantitative Auswertung der in Nitrobenzol ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen ist nicht möglich, da die Gleichgewichtskonstanten der Adduktbildungsreaktion (1) nicht zugänglich sind.

3.2. Leitfähigkeitsmessungen in stark donierenden Lösungsmitteln

Hingegen ist die quantitative Auswertung des Leitfähigkeitsverhaltens von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in den Lösungsmitteln *HMPT*, *DMSO*, *DMF* und Pyridin

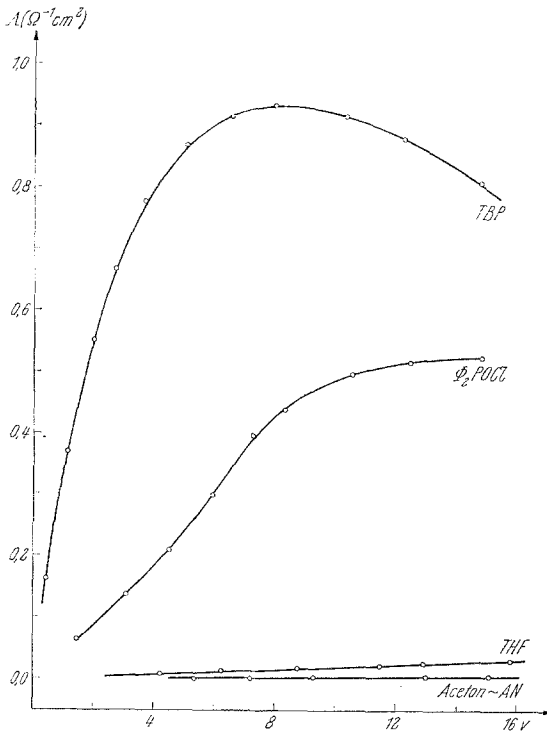


Abb. 2

Abb. 1 und 2. Titration von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in Nitrobenzol mit Donorlösungsmitteln.
 $v = c_{\text{Donor}}/c_{(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}}$

möglich. In diesen stark donierenden Lösungsmitteln liegt $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in dem für *Fuoss—Kraus*-Auswertungen erforderlichen Konzentrationsbereich vollständig ionisiert, und zwar als echter 1,1-Elektrolyt (Abb. 3 und Abb. 4) vor. Zu Vergleichszwecken wurde auch das Leitfähigkeitsverhalten von Tetrabutylammoniumjodid in Nitrobenzol untersucht (Abb. 5).

Für die in den Abbildungen auf Abszissen bzw. Ordinatenachsen aufgetragenen Größen gelten folgende Beziehungen⁷:

$$z = C \cdot \Lambda_0^{-3/2} \cdot \sqrt{\Lambda \cdot c}$$

$$F(z) = 1 - z [1 - z(1 - \dots)^{-1/2}]^{-1/2}$$

$$\log f_{\pm} = -A \cdot \sqrt{\alpha \cdot c}$$

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0 \cdot F(z)$$

$$K = c \cdot \alpha^2 \cdot f_{\pm}^2/(1 - \alpha)$$

$$C = 2,801 \cdot 10^6 \cdot \Lambda_0/2 \cdot (\epsilon \cdot T)^{3/2} \cdot (1 + \sqrt{1/2}) + 41,25/\eta \cdot (\epsilon \cdot T)^{1/2}$$

$$A = 1,8246 \cdot 10^6/(\epsilon \cdot T)^{3/2}$$

c ... analytische Konzentration des $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$

Λ ... zugehörige Äquivalentleitfähigkeit

f_{\pm} ... mittlerer Aktivitätskoeffizient nach *Debye—Hückel*

α ... Dissoziationsgrad der assoziierten Ionenpaare

K ... Dissoziationskonstante.

C ... *Onsagersche* Grenzneigung für einen 1:1-Elektrolyten

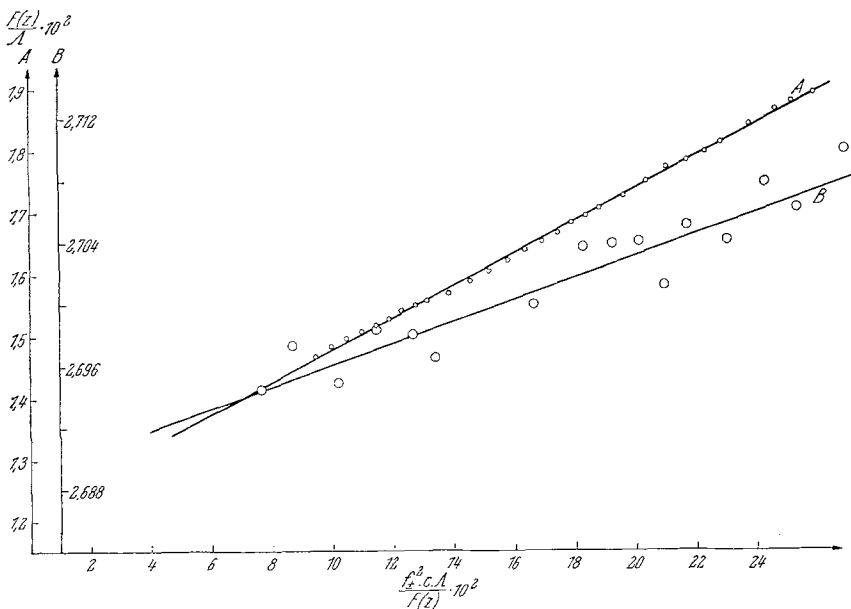


Abb. 3. *Fuoss—Kraus*-Gerade für $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in *DMF* (Kurve A) und *DMSO* (Kurve B)

Die zu Beginn des Iterationsverfahrens eingesetzten Näherungswerte für Λ_0 wurden durch Extrapolation der Λ vs. \sqrt{c} -Kurven auf $c = 0$ erhalten (Abb. 6 bis Abb. 8). Die experimentell erhaltenen Λ vs. \sqrt{c} -Kurven verlaufen als Folge der Ionenassoziation steiler als die Grenzgeraden; nur beim *DMSO* sind die Neigungen der beiden Geraden praktisch identisch. In *DMSO* ist demnach der durch Ionisation des $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ gebildete Elektrolyt nur in geringem Umfang assoziiert — daher auch die relativ große Streuung der Meßpunkte in Abb. 3, Kurve B.

3.3. Anwendung der Bjerrumschen Theorie der Ionenassoziation

Nach der Bjerrumschen Theorie der Ionenassoziation⁷ läßt sich aus dem sogenannten „a“-Parameter (Bjerrumscher Parameter, sogenannter „mittlerer Ionendurchmesser“) eines echten Elektrolyten und der Di-

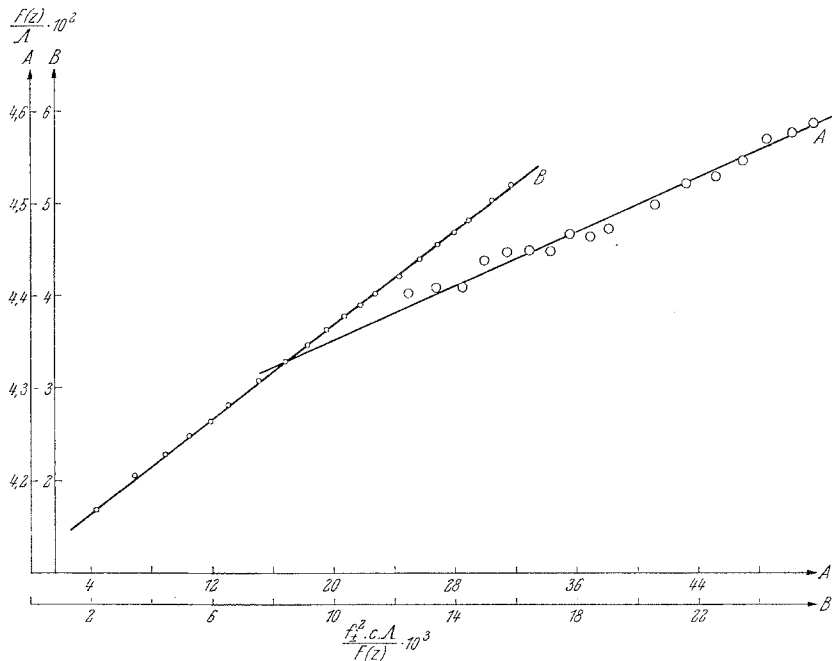


Abb. 4. Fuoss—Kraus-Gerade für $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in HMPT (Kurve A) und Pyridin (Kurve B)

elektrizitätskonstante des Lösungsmittels die Dissoziationskonstante der assoziierten Ionenpaare errechnen. Für einen 1,1-Elektrolyten gelten:

$$1/K = 4\pi \cdot N_L \cdot (e_0^2/\varepsilon \cdot k \cdot T)^3 \cdot Q_{(b)}/1000$$

$$Q_{(b)} = \int_2^b e^y \cdot y^{-4} \cdot dy, \quad b = e_0^2/\varepsilon \cdot k \cdot T \cdot a.$$

Die Integrale $Q_{(b)}$ sind tabelliert¹³. Nimmt man an, daß die „a“-Parameter von ionisiertem $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in Nitrobenzol und in den jeweiligen reinen Donorlösungsmitteln annähernd konstant sind, so lassen sich aus den Ergebnissen der Fuoss—Kraus-Messungen in den reinen Donorlösungsmitteln die Dissoziationskonstanten der in Nitrobenzol gebildeten Elektro-

¹³ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1018 (1933).

lyte abschätzen. Die Annahme annähernd konstanter „ α “-Parameter erscheint plausibel, da die Ionenbildung in beiden Fällen jeweils durch die Koordination desselben Donors an das $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]^+$ -Kation bewirkt wird.

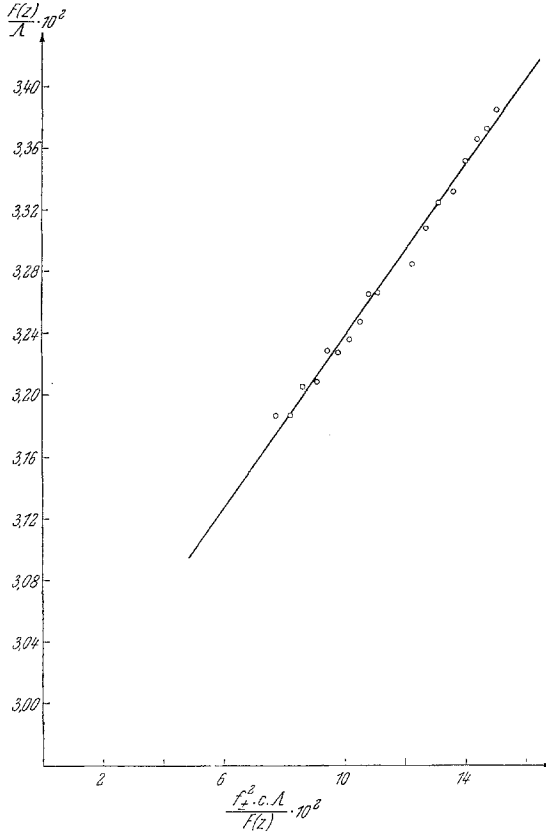


Abb. 5. Fuoss—Kraus-Gerade für Bu_4NJ in Nitrobenzol

Tabelle 1. „ α “-Parameter und Dissoziationskonstanten von $[(\text{CH}_3)_3\text{SnD}_x]^+\text{J}^-$ in den betreffenden reinen Donorlösungsmitteln und in Nitrobenzol bei 25°

Donor	K_D im betreffenden Donorlösungsmittel	„ α “ (cm)	K_{NB} in Nitrobenzol
HMPT	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$3,60 \cdot 10^{-8}$	$4,71 \cdot 10^{-2}$
DMSO	1,02	$5,52 \cdot 10^{-8}$	$9,84 \cdot 10^{-2}$
DMF	$5,61 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$3,18 \cdot 10^{-3}$
Pyridin	$5,43 \cdot 10^{-5}$	$3,62 \cdot 10^{-8}$	$4,76 \cdot 10^{-2}$
Bu_4NJ in Nitrobenzol			$3,14 \cdot 10^{-2}$

3.4. Interpretation der PMR-Spektren

Die PMR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in CCl_4 einerseits und in reinem *HMPT*, *DMSO*, *DMF* und Pyridin andererseits sind ihrem Aufbau nach identisch. Jedes Spektrum besteht aus einer intensiven Resonanzlinie für

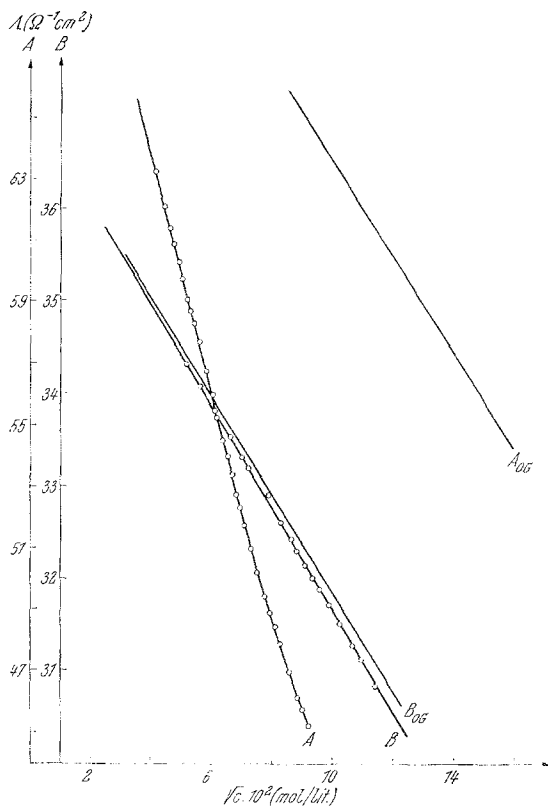


Abb. 6. Λ — \sqrt{c} -Kurven und *Onsagersche* Grenzgerade (Index *OG*) für $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in *DMF* (Kurve *A* und *A*_{OG}) und *DMSO* (Kurve *B* und *B*_{OG})

die Methylprotonen und zwei schwächeren Dubletts. Letztere kommen durch Spin—Spin-Kopplung der Sn-Kerne mit $I = \frac{1}{2}$ (^{119}Sn , ^{117}Sn) mit den Protonen zustande. Das zu erwartende Dublett für ^{115}Sn ($I = \frac{1}{2}$) ist wegen dessen geringer Isotopenhäufigkeit (0,35%) nicht mehr zu beobachten¹⁵.

¹⁴ W. F. Luder und C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2481 (1947).

¹⁵ E. Fluck, „Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie“, Springer-Verlag. 1963.

Der Unterschied der Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in den jeweiligen reinen Donorlösungsmitteln gegenüber dem Spektrum in CCl_4 besteht darin, daß die chemischen Verschiebungen δ bzw. die Kopplungskonstanten J in den reinen Lösungsmitteln stets größer sind als in CCl_4 . Analog aufgebaute Spektren erhält man auch für Lösungen von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in CCl_4 mit ver-

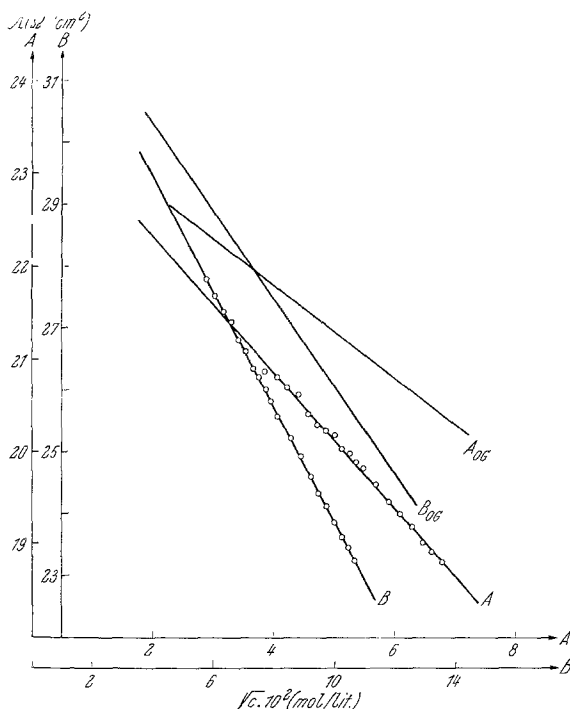


Abb. 7. $\Delta-\sqrt{c}$ -Kurven und *Onsagersche* Grenzgerade (Index OG) für $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in *HMPA* (Kurve *A* und *A*_{OG}) und *Bu*₄*NJ* in *NB* (Kurve *B* und *B*_{OG})

schiedenen Zusätzen an Donor. Dies bedeutet, daß zwischen den einzelnen in Lösung vorliegenden Species — freies $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$, Addukt, ionisiertes $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ — ein rascher chemischer Austausch stattfindet¹⁵. Es ist demnach mit Hilfe der Kernresonanzmessungen nicht möglich, die Konzentrationen der einzelnen im Gleichgewicht vorliegenden Species getrennt zu bestimmen.

Auf Grund des beobachteten raschen chemischen Austausches kann jedoch festgestellt werden, daß die Differenzen $\delta_b - \delta_f$ bzw. $J_b - J_f$ proportional sind der Summe der Konzentrationen von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ -Addukt und ionisierter Sn-Verbindung (Ionenassoziat + freie Ionen). δ_b und J_b bedeuten dabei die chemische Verschiebung bzw. Kopplungskonstante für

eine Lösung, die teilweise ionisiertes $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ enthält, δ_f und J_f die entsprechenden Größen für freies $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$.

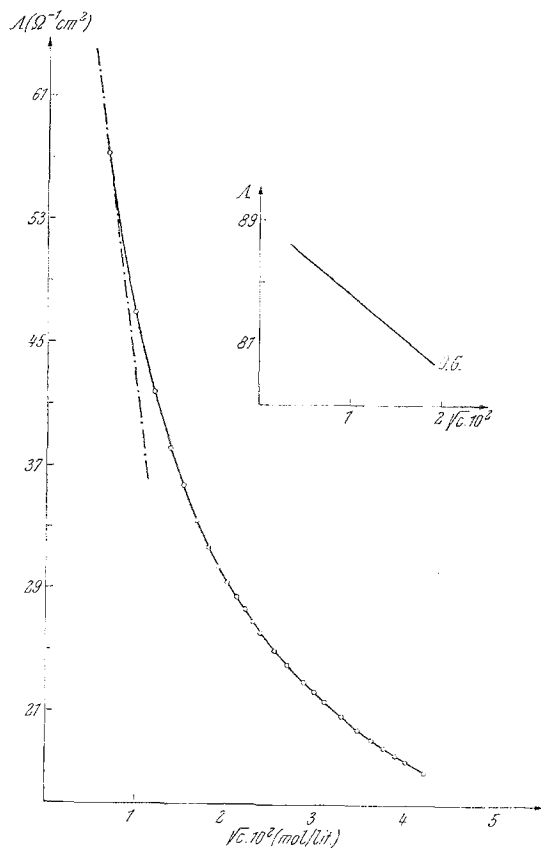


Abb. 8. $\Lambda - \sqrt{c}$ -Kurve und *Onsagersche* Grenzgerade (Index OG) für $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in Pyridin

Bei den Messungen mit *DMSO*, *DMF* und Pyridin wurde CCl_4 , mit *HMPT* dagegen Nitrobenzol als Lösungsmittel verwendet (*HMPT* reagiert mit CCl_4)¹⁶.

Zur Auswertung der Spektren wurden die Kopplungskonstanten (und zwar $J_{119\text{Sn}-\text{CH}_3}$) herangezogen.

In Abb. 9 ist für eine annähernd konstante Konzentration des $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ von ~ 1 mol/l die Größe $\Delta J = J_b - J_f/J_c - J_f$ gegen das Molverhältnis $v = c_{\text{Donor}}/c_{(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}}$ aufgetragen [J_c = Kopplungskonstante

¹⁶ T. F. Bolles und R. S. Drago, J. Amer. Soc. Chem. 88, 3921 (1966).

des $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ im jeweiligen reinen Donorlösungsmittel = Kopplungskonstante des (praktisch) vollständig ionisierten $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$, $c_{(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}} \sim 0,25 \text{ mol/l}$].

Tab. 2 enthält die zur Berechnung von ΔJ benötigten Kopplungskonstanten J_f bzw. J_c .

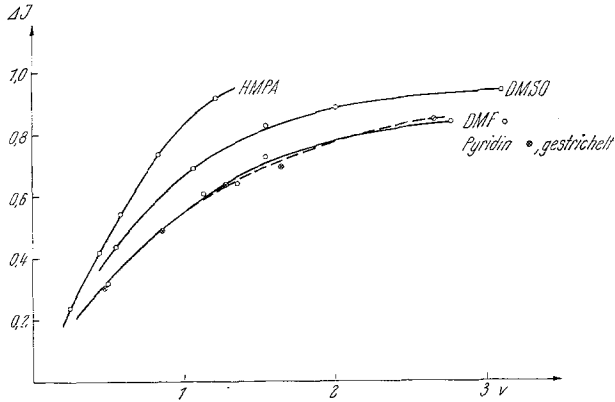


Abb. 9. PMR-Untersuchung der Ionisation von $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ durch Donoren in CCl_4 bzw. NB $\Delta J = J_b - J_f/J_c - J_f$; $\nu = c_{\text{Donor}}/c_{(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}}$

Tabelle 2. Kopplungskonstante J_f bzw. J_c

Lösungsmittel	<i>HMPT</i>	<i>DMSO</i>	<i>DMF</i>	Pyridin	Nitrobenzol	CCl_4
J_c bzw. J_f (in Hz)	72,0	69,0	68,5	66,5	59,0	57,1

Unter den Bedingungen der Kernresonanzmessungen ist eine merkliche Beeinflussung der Lage der Kurven in Abb. 9 durch die *DK* des Lösungsmittels zu erwarten. Um die Auswirkung dieses Effektes auf die Lage der *HMPT*-Kurve abzuschätzen, wurde die Wechselwirkung zwischen $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ und *DMSO* auch in Nitrobenzol untersucht. Es ergibt sich (erwartungsgemäß) eine Kurvenverschiebung nach höheren ΔJ -Werten; die Stellung des *HMPT* in den angegebenen Donorreihenungen wird durch das Ausmaß dieser Verschiebung jedoch nicht beeinflusst.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die Vergleichbarkeit der Äquivalentleitfähigkeiten (Abb. 1 und Abb. 2) setzt nicht nur voraus, daß die Dissoziationskonstanten der assoziierten Ionenpaare, sondern auch die Äquivalentleitfähigkeiten Λ_0 der Elektrolyte vom Typ $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \cdot D_x]^+ \text{J}^-$ ähnlich sind. Die direkte experimentelle

Bestimmung dieser Λ_0 -Werte ist nicht möglich. Nimmt man aber an, daß die Solvatation der Ionen in Nitrobenzol und in dem entsprechenden reinen Donorlösungsmittel ähnlich ist, dann können die Λ_0 -Werte für *NB* mit Hilfe der *Waldenschen* Regel⁷ aus den Werten für die reinen Donorlösungsmittel *D* abgeschätzt werden, gemäß:

$$\eta_D \cdot \Lambda_{0(D)} = \eta_{NB} \cdot \Lambda_{0(NB)}. \quad (4)$$

Tab. 3 enthält die in den reinen Donorlösungsmitteln gemessenen und die daraus nach Gl. (4) für die *NB*-Lösungen berechneten Λ_0 -Werte.

Tabelle 3. Grenzleitfähigkeiten von $[(\text{CH}_3)_3\text{SnD}_x]^+\text{J}^-$ in den betreffenden Donorlösungsmitteln und in Nitrobenzol

Lösungsmittel	<i>HMPT</i>	<i>DMSO</i>	Pyridin	<i>DMF</i>
$\Lambda_{0(D)}$ (25°) ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2$)	23,8	37,2	85,5	82,3
$\Lambda_{0(NB)}$ (25°) ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2$)	43,5	40,9	41,7	36,3

Die „Konstanz“ der $\Lambda_{0(NB)}$ -Werte ist befriedigend. Die Λ_0 -Werte stehen weiters in Einklang mit bekannten Literaturwerten für Elektrolyte mit vergleichbarem Leitfähigkeitsverhalten^{14, 17–23}. Der verhältnismäßig niedrige Wert von $\Lambda_{0(NB)} = 33,8$ für *Bu*₄*NJ* verglichen mit den $\Lambda_{0(NB)}$ -Werten der Elektrolyte vom Typ $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{D}_x]^+\text{J}^-$ ist auf den großen Ionenradius des $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Ions zurückzuführen. Vergleicht man die Leitfähigkeit einer $\sim 7 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung von *Bu*₄*NJ* in *NB* ($\Lambda = 12,8$) mit dem Maximalwert von Λ für $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in *NB* bei der Titration mit *HMPT* und berücksichtigt weiters die entsprechenden Λ_0 -Werte und Dissoziationskonstanten, so ergibt sich bis auf wenige Prozente Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Leitfähigkeiten. Die Dissoziationskonstanten der Elektrolyte vom Typ $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{D}_x]^+\text{J}^-$ sind mit Ausnahme von *D = DMF* vergleichbar und von derselben Größenordnung wie die in Nitrobenzol gemessenen Dissoziationskonstanten anderer Elektrolyte^{20, 21} mit vergleichbarem Leitfähigkeitsverhalten. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die, bei konstantem Molverhältnis *v* verglichenen Äquivalentleitfähigkeiten (Abb. 1 und

¹⁷ D. P. Ames und P. G. Sears, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 16 (1955).

¹⁸ P. G. Sears, E. D. Wilhoit und L. R. Dawson, J. Physic. Chem. **59**, 373 (1955).

¹⁹ D. S. Burgess und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 706 (1948).

²⁰ C. A. Witschonke und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2472 (1947).

²¹ E. G. Taylor und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1731 (1947).

²² P. G. Sears, G. K. Lester und L. R. Dawson, J. Physic. Chem. **60**, 1433 (1956).

²³ J. A. Dunnnett und R. P. H. Gasser, Trans. Faraday Soc. **61**, 922 (1965).

Abb. 2) — mit Ausnahme des *DMF* — ein direktes Maß für das relative Ionisierungsvermögen der Donorlösungsmittel darstellen. Es ergibt sich folgende Reihung der Lösungsmittel nach abnehmendem Ionisierungsvermögen: *HMPT* > *DMSO* > Pyridin (> *DMF*?) > *TBP* > *Ph₂POCl* > > *THF* > Aceton > *AN* > *NB*. Die Stellung des *DMF* ist zunächst unsicher.

Ein Vergleich der Meßergebnisse nach Abb. 1 und Abb. 9 zeigt, daß man sowohl auf Grund der Äquivalentleitfähigkeiten als auch der Größe ΔJ identische Donorreihungen erhält: *HMPT* > *DMSO* > *DMF* bzw. *HMPT* > *DMSO* > Pyridin. Da auch unter den Bedingungen der PMR-Untersuchungen Adduktbildung und Ionisation nebeneinander verlaufen, ergibt sich, daß Donorstärke und relatives Ionisierungsvermögen [beide Größen bezogen auf $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$] einander proportional sein dürften. Die „anomale“ Stellung des Pyridins in der Reihung der Donorlösungsmittel (Abb. 1 und Abb. 2) verglichen mit den gegenüber SbCl_5 gemessenen Donorstärken muß daher einer spezifischen Wechselwirkung zwischen $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ und dem Pyridin zugeschrieben werden. Ursache für diese Wechselwirkung ist möglicherweise eine sterische Hinderung der Solvatbildung durch Wechselwirkung der α -ständigen Wasserstoffatome mit den Methylgruppen der Zinnverbindung.

Nach Abb. 9 sollen weiters *DMF* und Pyridin annähernd gleiche Donorstärke und gleiches Ionisierungsvermögen (beide Größen bezogen auf $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$) besitzen, was im Vergleich mit Abb. 1 zum Schluß führt, daß im Falle des *DMF* eine anomal starke Ionenassoziation wirksam sein muß, wie sich aus den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen an $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ in reinem *DMF* ergibt.

Sowohl die Dissoziationskonstante K_{NB} als auch der „ α “-Parameter sind für *DMF* „anomal“ klein (Tab. 1). Der kleine (physikalisch nicht mehr sinnvoll interpretierbare) „ α “-Parameter zeigt an, daß die Assoziation der Ionen chemischer Natur ist. Durch die Koordination von *DMF* an das $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]^+$ -Kation dürfte die Acidität des Formyl-Protons soweit erhöht werden, daß eine Wasserstoffbrückenbindung zum Anion erfolgt. Die Ergebnisse einiger PMR-Untersuchungen scheinen diese Interpretation zu stützen^{24, 25}. Der, verglichen mit den Werten für *HMPT*, *DMSO* und Pyridin, etwas kleinere $\Lambda_{0(NB)}$ -Wert für *DMF* läßt sich gleichfalls auf die Fähigkeit der koordinierten *DMF*-Moleküle zur Wasserstoffbrückenassoziation zurückführen. In einer unendlich verdünnten Lösung können die koordinierten *DMF*-Moleküle nicht mehr mit den Jodidionen, sondern nur mit Lösungsmittelmolekülen assoziieren. Das koordinierte $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]^+$ Kation führt gewissermaßen eine „zweite“ Lösungsmittelschicht mit sich

²⁴ V. Gutmann, H. Schmid und W. Kerber, Unveröffentlicht.

²⁵ N. A. Matviyoff, Inorg. Chem. 5, 788 (1966).

und besitzt dadurch eine etwas geringere Beweglichkeit. Es ist fraglich, ob eine derartige „zweite“ Lösungsmittelschicht auch unter den in *NB* vorliegenden Versuchsbedingungen existiert, so daß der Wert $\Lambda_{0(NB)} = 36,3$ eher einen unteren Grenzwert darstellt.

Diese Interpretation steht nicht in Widerspruch zu der für Alkalihalogenide festgestellten praktisch vollständigen Dissoziation in *DMF*¹⁷. Hier besteht eine gewisse Analogie zu den Aciditätsverhältnissen wäßriger Lösungen von Alkaliionen einerseits und mehrwertigen Ionen wie Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} etc. andererseits²⁶. Während die Acidität der an Alkalimetallionen koordinierten Wassermoleküle wegen der praktisch rein elektrostatischen Wechselwirkung nahezu dieselbe ist wie die der unkoordinierten Lösungsmittelmoleküle, bedingt die Ausbildung kovalenter Bindungen bei der Koordination an die genannten mehrwertigen Ionen beträchtliche Aciditätssteigerungen².

Ein direkter Beweis für die Proportionalität zwischen Donorzahl und Ionisierungsvermögen ist nur möglich, wenn die Donorstärken der Donoren gegenüber $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ bekannt sind. Diese thermodynamischen Daten sind jedoch nicht zugänglich, doch liegen quantitative Untersuchungen über die Adduktbildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ mit verschiedenen Donoren vor¹⁶. Die thermodynamischen Daten dieser Reaktion sind experimentell zugänglich, da bei Umsetzung des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ mit Donoren infolge der hohen Bindungsstärke der Sn—Cl-Bindung keine Ionisation, sondern nur Adduktbildung eintritt¹⁶.

Es ist anzunehmen, daß für die beiden homologen Akzeptoren $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ die entsprechenden relativen Donorstärken $-\Delta H_{\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}}$ und $-\Delta H_{\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}}$ proportional sind.

Tabelle 4. ΔH -Werte für die Adduktbildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ mit verschiedenen Donoren *D*¹⁶

Donor	$-\Delta H$	Lösungsmittel
<i>HMPT</i>	10,1	Isooctan
<i>DMSO</i>	8,2	CCl_4
<i>DMA</i>	7,9	CCl_4
<i>Py</i>	6,5	CCl_4
Aceton	5,7	Isooctan
<i>AN</i>	4,8	CCl_4

Für die Adduktbildung lautet die Reihung mit abnehmender Donorstärke: *HMPT* > *DMSO* > *DMA* > *Py* > Aceton > *AN*. Diese Reihung stimmt mit der Reihung der Lösungsmittel nach ihrem Ionisierungs-

²⁶ L. G. Sillén und A. E. Martell, „Stability Constants of Metal-Ion Complexes“, Chem. Soc. [London] 1964.

vermögen überein und bestätigt somit die aus Leitfähigkeits- und PMR-Messungen gefolgerte Proportionalität zwischen Donorstärke und Ionisierungsvermögen. In der Abb. 10 ist der Zusammenhang zwischen $-\Delta H_{\text{SbCl}_5}(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} \cdot D$ und DZ_{SbCl_5} dargestellt. Mit Ausnahme des Pyridins ergibt sich eine lineare Abhängigkeit.

Demnach ist (ausgenommen Pyridin) das relative Ionisierungsvermögen der von uns untersuchten Donoren (Abb. 1 und Abb. 2) in Nitrobenzol proportional zu DZ_{SbCl_5} .

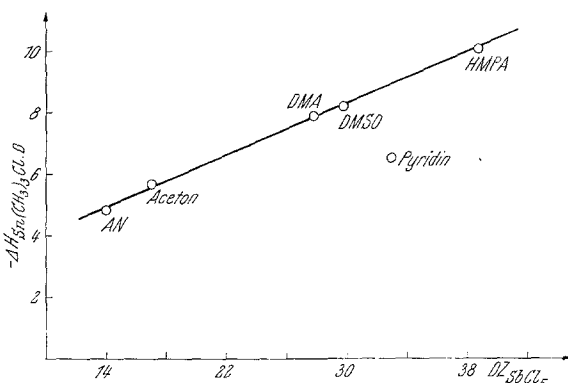
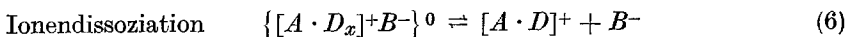
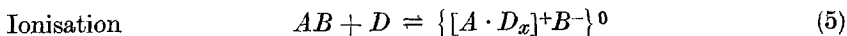


Abb. 10. Zusammenhang zwischen den Donorstärken einiger Donorlösungsmittel, gemessen gegenüber $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und SbCl_5

Die Gleichungen (5) und (6) drücken die Ionisation bzw. die Ionendissoziation einer kovalenten Verbindung AB in einem reinen aprotischen Donorlösungsmittel D aus:



Der Ablauf der Bruttoreaktion hängt nicht nur vom Primärvorgang der Ionenbildung (5) — Spaltung der Verbindung AB durch die Koordination von Donormolekülen D an das Kation A^+ — ab, sondern auch von der Lage des Gleichgewichtes (6) also von der elektrolytischen Dissoziation der Ionenpaare (Ionendissoziation). Letztere ist in erster Näherung eine Funktion der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Wegen der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Donorlösungsmittel ist es zweckmäßig, das relative Ionisierungsvermögen reiner aprotischer Donorlösungsmittel in einen „koordinativ“ bedingten Anteil und in einen „dielektrisch“ bedingten Anteil zu trennen. Unter „dielektrischem“ Anteil soll die Summe aller jener Effekte verstanden

werden, welche die Dissoziation eines quartären Ammoniumsalzes in dem betreffenden Donorlösungsmittel (unter Voraussetzung einer durch *Coulombsche* Kräfte bedingten Ionenassoziation) bewirken.

Während die Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol gestatten, den „koordinativ“ bedingten Anteil zu erfassen, ist eine Abschätzung des dielektrischen Anteils schwierig, solange die Gleichgewichtskonstanten der in Lösung vorliegenden Teilgleichgewichte nicht bekannt sind.

Allgemein läßt sich jedoch feststellen, daß der Einfluß des „dielektrischen“ Effektes auf das relative Ionisierungsvermögen verschiedener reiner Donorlösungsmittel verglichen mit deren „koordinativ“ bedingten Anteilen umso größer sein wird, je stärker die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel voneinander verschieden sind und je geringer das „koordinativ“ bedingte Ionisierungsvermögen der betreffenden Donoren ist.

So ist das relative Ionisierungsvermögen von Pyridin ($DEK = 12,3$) in reinem flüssigem Zustand geringer als das des reinen *DMF* ($DEK = 36,1$), obwohl auf Grund der Donorzahlen allein ein etwa gleich hohes oder sogar höheres Ionisierungsvermögen für Pyridin zu erwarten wäre. Ebenso dürfte das Ionisierungsvermögen von reinem *TBP* ($DEK = 6,8$) geringer sein als das des *DMF*, obwohl die Donorzahlen ähnlich sind.

Andererseits wird der Einfluß des „dielektrischen“ Effektes gering sein, wenn Lösungsmittel mit annähernd gleicher *DK* verglichen werden. Eine Reihe häufig verwendeter aprotischer Donorlösungsmittel wie Nitrobenzol, Nitromethan, *AN*, Äthylensulfit, *DMF*, *HMPPT* haben ähnliche Dielektrizitätskonstanten; in ihnen wird der koordinative Anteil für das Ionisierungsvermögen entscheidend sein.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, danken wir für die Förderung der Untersuchungen.

Für die kostenlose Bereitstellung von Lösungsmitteln danken wir den Chemischen Werken Hüls und der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG.