

Die Ionisation von Zinn(IV)jodid durch aprotische Donoren in Nitrobenzol*

Von

U. Mayer und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. April 1970)

SnJ_4 liegt in Nitrobenzol als Nichtleiter vor. Bei Zusatz aprotischer Donoren, wie *AN*, *THF*, *TBP*, *DMF*, *DMSO* und *HMPPT*, erfolgt Ionisation, deren Ausmaß bei vergleichbarer Zusammensetzung des Systems mit steigender Donizität des zugesetzten Donors zunimmt. Bei Molverhältnissen Donor: $\text{SnJ}_4 < 2$ wird Autokomplexbildung (Bildung von Hexajodostannat) beobachtet; bei höheren Molverhältnissen führt die Ionisation vorwiegend zu freien Jodidionen und $[\text{SnJ}_n D_m]^{(4-n)+}$

Ionization of SnI_4 by Aprotic Donors in Nitrobenzene

SnI_4 gives in nitrobenzene a non-conducting solution. Addition of aprotic donors such as *AN*, *THF*, *TBP*, *DMF*, *DMSO* and *HMPPT* promotes ionization, the extent of which at comparable composition of the solution is increased by increasing donicity of the donor added. At mole ratios donor: $\text{SnJ}_4 < 2$ autocomplex formation (formation of hexaiodostannate) is observed while at high mole ratios free iodide ions and $[\text{SnJ}_n D_m]^{(4-n)+}$ are predominating.

1. Einleitung

Die Ionisation von Trimethylzinnjodid durch Donoren in Nitrobenzol (*NB*) zu solvatisiertem Trimethylzinnkation und Jodidion entspricht dem einfachsten Schema der heterolytischen Spaltung einer kovalenten Verbindung¹. Vielfach verläuft die Ionisation eines kovalenten Substrates jedoch komplizierter, nämlich dann, wenn das Substrat mehrere ionisierbare Halogenatome enthält und (oder) zur Autokomplexbildung befähigt ist, wie dies beim Zinn(IV)jodid der Fall ist. Zinn(IV)-jodid liegt in *NB* als Nichtleiter vor. Die bei Zusatz von Donoren auftretende Farbänderung bietet zusätzlich die Möglichkeit, auch aus den

* Herrn Professor Dr. *Otto Hromatka* zum 65. Geburtstag gewidmet.

¹ *V. Gutmann* und *U. Mayer*, *Mh. Chem.* **100**, 2048 (1969).

Absorptionseigenschaften der Lösungen im sichtbaren Spektralbereich Aufschluß über die Ionisierungsgleichgewichte zu erhalten.

2. Experimenteller Teil

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgt wie früher beschrieben¹. SnJ_4 wurde nach Literaturangaben² hergestellt und durch Sublimation im Vak. gereinigt; Schmp. 144° . Tetrabutylammoniumjodid (Fluka puriss.) wurde aus Aceton umkristallisiert und im Vak. getrocknet.

Als Leitfähigkeitszelle diente ein thermostatisierbares zylindrisches Doppelmantelgefäß, in das mittels Schliffverbindung eine Tauchelektrode aus blankem Pt-Blech eingesetzt wird. Die Messungen erfolgten bei $25 \pm 0,1^\circ$ mit einer Philips Meßbrücke Type PR 9501 bei 1000 Hz. Für die spektrophotometrischen Untersuchungen stand ein Zeiss PMQ-II Photometer zur Verfügung.

Die bei Titration von SnJ_4 in *NB* mit *DMSO* und Pyridin erhaltenen Niederschläge wurden mit CCl_4 gewaschen und im Wasserstrahlvak. trockengesaugt. Dieselben Niederschläge erhält man bei Umsetzung stöchiometrischer Mengen SnJ_4 und Donor in CCl_4 .

$\text{SnJ}_4(\text{DMSO})_2$. Ber. Sn 15,16, J 64,80, N 8,20.
Gef. Sn 15,54, J 66,44, N 8,29.

SnJ_4py_2 . Ber. Sn 15,11, J 64,60, N 3,58.
Gef. Sn 14,96, J 64,84, N 3,64.

3. Ergebnisse

Die ursprünglich gelben Lösungen von SnJ_4 in *NB* gehen bei Zusatz eines Donors in mehr oder minder intensiv rot gefärbte Lösungen über. Bei der Titration von SnJ_4 mit *TBP*, *DMF*, *DMSO* und *HMPT* erfolgt der Farbumschlag schon bei Zusatz der ersten Tropfen Titrationslösung. Die Farbintensitäten der Lösungen erreichen Maximalwerte bei Molverhältnissen v , die annähernd mit der Lage der jeweiligen Leitfähigkeitsmaxima für *DMF* und *DMSO* bzw. der Inflektion in der *HMPT*-Kurve übereinstimmen. Mit *THF* erfolgt erst bei hohen Donorüberschüssen ($v \approx 40$) schwache Orangefärbung. Bei Zusatz von *AN* zu Lösungen von SnJ_4 in *NB* wird auch bis $v \approx 170$ keine Verfärbung der Lösung beobachtet. Die roten Lösungen zeigen ein Maximum bei 360 nm, ebenso wie die Spektren der Lösungen von SnJ_4 mit überschüss. Bu_4NJ . Dieses ist auf Grund der Molverhältniskurve bei 360 nm und der konduktometrischen Titration von Bu_4NJ mit SnJ_4 in *NB* dem Hexajodostannation zuzuschreiben.

Bei der konduktometrischen Titration von SnJ_4 mit *DMSO* in *NB* tritt bei etwa $v = 4$ ein orangeroter Niederschlag auf, der bei weiterem Donorzusatz wieder in Lösung geht. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung eines 1 : 2-Adduktes. Zusatz von Pyridin zu Lösungen von SnJ_4 in *NB* führt unmittelbar zur Bildung eines orangeroten Niederschlages, der auch bei weiterem Donorzusatz nicht mehr in Lösung geht und gleichfalls die Zusammensetzung eines 1 : 2-Adduktes hat.

² G. Brauer, „Handbuch der Präp. Anorgan. Chemie“, Bd. 1, S. 652, F. Enke, Stuttgart 1960.

4. Diskussion

Vergleicht man die molaren Leitfähigkeiten bei Molverhältnissen $v > 3$, so entspricht die Zunahme der Leitfähigkeiten der Reihung der Lösungsmittel nach zunehmenden Donizitäten: $AN < THF < TBP <$

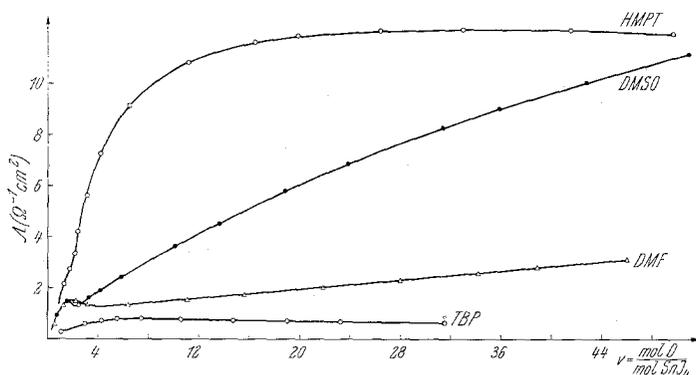


Abb. 1. Konduktometrische Titration von SnJ_4 mit Donoren in NB ;
 $c_{\text{SnJ}_4} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$

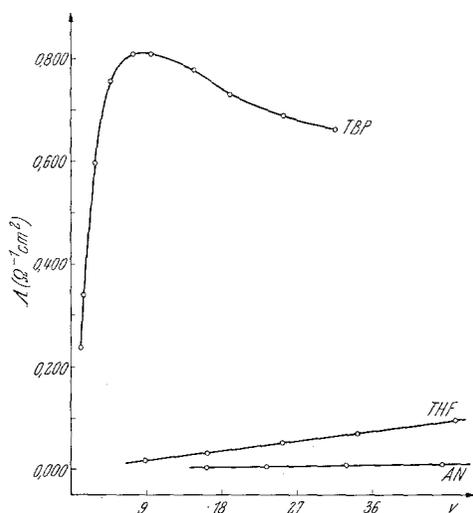


Abb. 2. Konduktometrische Titration von SnJ_4 mit Donoren in NB ;
 $c_{\text{SnJ}_4} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$

$\text{DMF} < \text{DMSO} < \text{HMPT}$. Bei Molverhältnissen $v < 3$ überschneiden sich z. T. die Leitfähigkeitskurven. Auffallend sind die Maxima in den Leitfähigkeitskurven für DMF bei $v \approx 1,9$ und für DMSO bei $v \approx 1,6$; die HMPT -Kurve läßt bei $v \approx 1,5$ eine Inflektion erkennen.

Das Leitfähigkeitsmaximum bei der Titration mit *TBP* ist auf die dabei erfolgende Abnahme der *DK* und die Zunahme der Viskosität des Systems zurückzuführen. Auch die sehr geringe Leitfähigkeitsabnahme bei sehr hohem *HMPT*-Gehalt ist durch die zunehmende Viskosität bedingt.

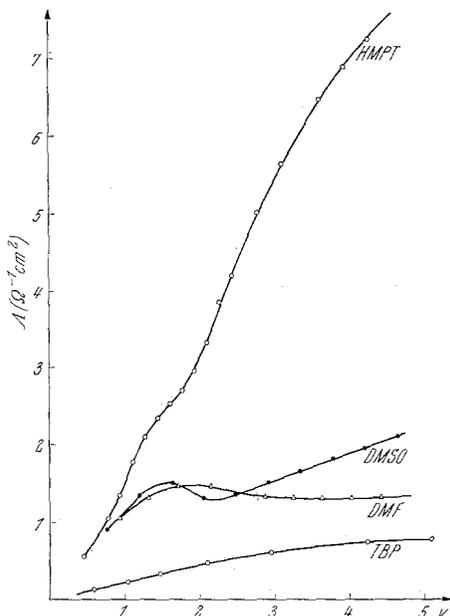
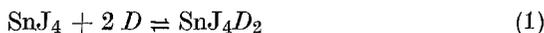
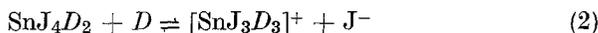


Abb. 3. Konduktometrische Titration von SnJ_4 mit Donoren in *NB*;
 $c_{\text{SnJ}_4} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$

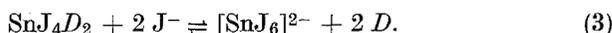
Die Inflektionen in den Titrationskurven lassen sich durch Bildung und Abbau des Hexajodostannates interpretieren. Die zunächst entstehenden Addukte



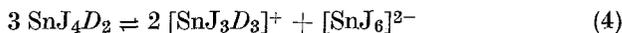
unterliegen einer Autokomplexbildung, da durch Ionisation entstehende Jodidionen



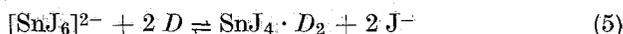
zur Bildung von Hexajodostannat zur Verfügung stehen:



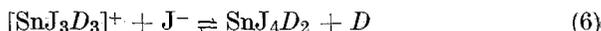
Das Ausmaß der Autokomplexbildung als Ergebnis der Reaktionen (2) und (3)



richtet sich nach der Natur und der Menge des zugesetzten Donors: bei gegebenem Molverhältnis v nimmt die Autokomplexbildung in der Reihe $TBP > DMF > DMSO > HMPT$ ab; je größer v , umso mehr tritt die Autokomplexbildung zugunsten der Ionisation (2) zurück, da durch zunehmendes Donorangebot die Ionisation (2) gegenüber der Bildung des Jodokomplexes (3) bevorzugt wird. Die durch Abbau von Hexajodostannat entstehenden Jodidionen



treten nun teilweise mit den Kationen zu neutralem Addukt zusammen,



wodurch die Leitfähigkeitszunahme etwas beeinträchtigt wird und in den Leitfähigkeitsdiagrammen die Maxima für DMF und $DMSO$ entstehen. Der später wieder erfolgende Anstieg der Leitfähigkeitskurve ist auf die bei Donorüberschuß dominierende Ionisierung (2) zurückzuführen.

Beim $HMPT$ überwiegt zufolge seiner hohen Donizität und damit seinem hohen Ionisierungsvermögen schon bei geringem $HMPT$ -Angebot ($v < 1,5$) die Ionisation (2) gegenüber der Autokomplexbildung (4), so daß Hexajodostannat in nur so geringer Menge vorliegt, daß sein Abbau bei weiterem $HMPT$ -Zusatz nur eine Inflektion im Leitfähigkeitsdiagramm bedingt. Der Abbau des Hexajodostannations zeigt sich bei der Titration von SnJ_4 mit $HMPT$, $DMSO$ und DMF auch darin, daß die Extinktion der $[\text{SnJ}_6]^{2-}$ -Bande, beginnend mit $v = 0$, zunächst ansteigt, ein Maximum erreicht und bei höherem Donorgehalt stetig abnimmt.

Da alle Reaktionen nicht quantitativ ablaufen, besteht zwischen der Lage der Leitfähigkeitsmaxima bzw. der beim $HMPT$ beobachteten Inflektion und der Stöchiometrie der Reaktionen kein unmittelbarer Zusammenhang. Der Abbau des Hexajodostannations erfolgt aber um so eher, je größer das Ionisierungsvermögen des Donors ist: daher nehmen die Molverhältnisse v , bei denen jeweils die maximale Farbintensität beobachtet wird, in der Reihenfolge $HMPT < DMSO < DMF$ zu. Bei der Titration von SnJ_4 mit TBP in NB konnte ein Maximum der Farbintensität wegen der starken Lichtabsorption der Lösungen nicht festgestellt werden. Aus den hohen Extinktionen der Meßlösungen ist zu schließen, daß durch TBP im Bereich der untersuchten Molverhältnisse v die Autokomplexbildung dominiert.

Bei der Titration von SnJ_4 mit THF tritt erst bei hohen Donorüberschüssen ($v \approx 40$) eine schwache Orangefärbung auf, die auf eine geringfügige Autokomplexbildung hindeutet. Das Ausmaß dieser Ionisation dürfte maximal einige Zehntelprozent des eingesetzten Substrates betragen. Bei Zusatz von AN zu Lösungen von SnJ_4 in NB ist auch bei hohen Donorüberschüssen keine Autokomplexbildung nachweisbar.

Aufschluß über den Grad des Abbaues des SnJ_4 unter Versuchsbedingungen entsprechend Abb. 1—3 gibt ein Vergleich der Äquivalentleitfähigkeiten der Systeme $\text{SnJ}_4\text{—HMPT}$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J—HMPT}$ ¹. Beim Trimethylzinnjodid¹ wird die maximale Äquivalentleitfähigkeit mit $\lambda \approx 17$ bei $v \approx 8$ bis 10, beim SnJ_4 mit $\lambda \approx 12,5$ bei $v \approx 30$ erreicht. Ein exakter Vergleich ist hinsichtlich des Ausmaßes der Ionisation nicht möglich, da das Assoziationsverhalten und die Ionenbeweglichkeiten im System $\text{SnJ}_4\text{—HMPT}$ nicht bekannt sind, doch kann gefolgert werden, daß bis zu Molverhältnissen $v \approx 30$ bis 40 ein wesentlich über die Stufe des $[\text{SnJ}_3\text{D}_3]^+$ hinausgehender Abbau des SnJ_4 nicht stattfindet. In verdünnten SnJ_4 -Lösungen in stark donierenden Lösungsmitteln geht der Abbau aber sicher weiter. Gaizer und Beck³ haben Leitfähigkeiten an SnJ_4 in *DMF* und *DMSO* im Bereich $1 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l gemessen. *DMSO* ionisiert stärker als *DMF*, im Einklang mit dem von uns bestimmten relativen Ionisierungsvermögen dieser Donoren¹. Aus dem Vergleich der beobachteten molekularen Leitfähigkeiten mit den Äquivalentleitfähigkeiten von 1,1-Elektrolyten in *DMF* und *DMSO* kann geschlossen werden, daß im Bereich hoher Verdünnung SnJ_4 bis zum Monojodostannat, vielleicht sogar bis zum lösungsmittelkoordinierten Sn^{4+} -Kation abgebaut wird³.

³ F. Gaizer und M. T. Beck, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 21 (1967).