



Claudio Schrenk (Autor)

## Darstellung und Reaktivität von Sn(I)-Halogeniden



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6238>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



## Teil A – Einleitung

### 1. Das Element Zinn

Zinn ist ein silbrig weißes, stark glänzendes Metall, welches seit dem Altertum bekannt ist.<sup>[1]</sup> Als Legierung mit Kupfer findet Zinn bereits seit ca. 3500 v. Chr. Verwendung, wie Funde von Waffen und Werkzeugen in Mesopotamien belegen. Solche als Bronzen bezeichnete Legierungen entwickelten sich zu einem der wichtigsten Werkstoffe des Altertums. Die Zeit von 2200 v. Chr. bis 800 v. Chr. wird aufgrund der weit verbreiteten Verwendung dieses Werkstoffes auch als Bronzezeit bezeichnet. Kupferfreies Zinn wurde ebenfalls seit 1800 v. Chr. in Japan und China gewonnen und verwendet.



*Abbildung 1:* Beispiele für Bronzewerkstoffe. Dargestellt sind links ein Keilerhauer (Badisches Landesmuseum Karlsruhe) und rechts ein Sistrum (Landesmuseum Mainz)

Trotz seiner vielseitigen Verwendung im Altertum sind nur wenige Relikte dieser Zeit aus reinem Zinn erhalten. Der Grund dafür ist die Unbeständigkeit des Metalls gegenüber tiefen Temperaturen und die Tatsache, dass beschädigte Objekte zur weiteren Verwendung des Metalls ein-



geschmolzen wurden. In Deutschland hat Zinn ebenfalls eine lange Geschichte. So lag das Zentrum der gewerblichen Zinngießerei im 12. Jahrhundert im mitteleuropäischen Raum. Dabei wurde vor allem in Klöstern das Zinn als multifunktionelles Metall verarbeitet und in den verschiedensten Bereichen eingesetzt, wovon Funde unterschiedlicher Zinnteller und Zinnkrüge zeugen. Die erste gewerbliche Zunft von Zinngießern wurde im Jahr 1285 in Nürnberg erwähnt.<sup>[2]</sup>

In der Natur kommt Zinn zumeist als Oxid oder Sulfid vor. Die wichtigsten Vertreter dieser Erze sind der Zinnstein (Kassiterit,  $\text{SnO}_2$ ) und der Zinnkies (Stannin,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ). Zur Darstellung von elementarem Rohzinn wird der Zinnstein in Flammöfen mit Koks geröstet.<sup>[1]</sup> Das so erhaltene Rohzinn kann durch Aufschmelzen und Seigern von seinen schwer schmelzbaren Verunreinigungen abgetrennt werden.



Schema 1: Darstellung von Zinn aus Zinnstein.

Aus der Schmelze kristallisiert Zinn in einer tetragonalen Kristallstruktur (weißes Zinn,  $\beta$ -Zinn,  $tI4$ ), welche sich unterhalb von  $13.2^\circ\text{C}$  in die halbmimetallische Modifikation  $\alpha$ -Zinn (graues Zinn) umwandelt. Die Festkörperstruktur des  $\alpha$ -Zinns entspricht dabei der des kubischen Diamanten ( $cF8$ ). Bei dieser Umwandlung steigt das Volumen der Elementarzelle um 27% ( $2 \cdot tI4$ :  $215 \text{ \AA}^3$ ,  $cF8$ :  $273 \text{ \AA}^3$ ). Die Umwandlung der beiden Modifikationen ineinander läuft allerdings sehr langsam ab. Erst durch Gegenwart geringer Mengen von grauem Zinn wird die Umwandlung autokatalytisch beschleunigt. Dieses Phänomen wird gemeinhin als Zinnpest bezeichnet.

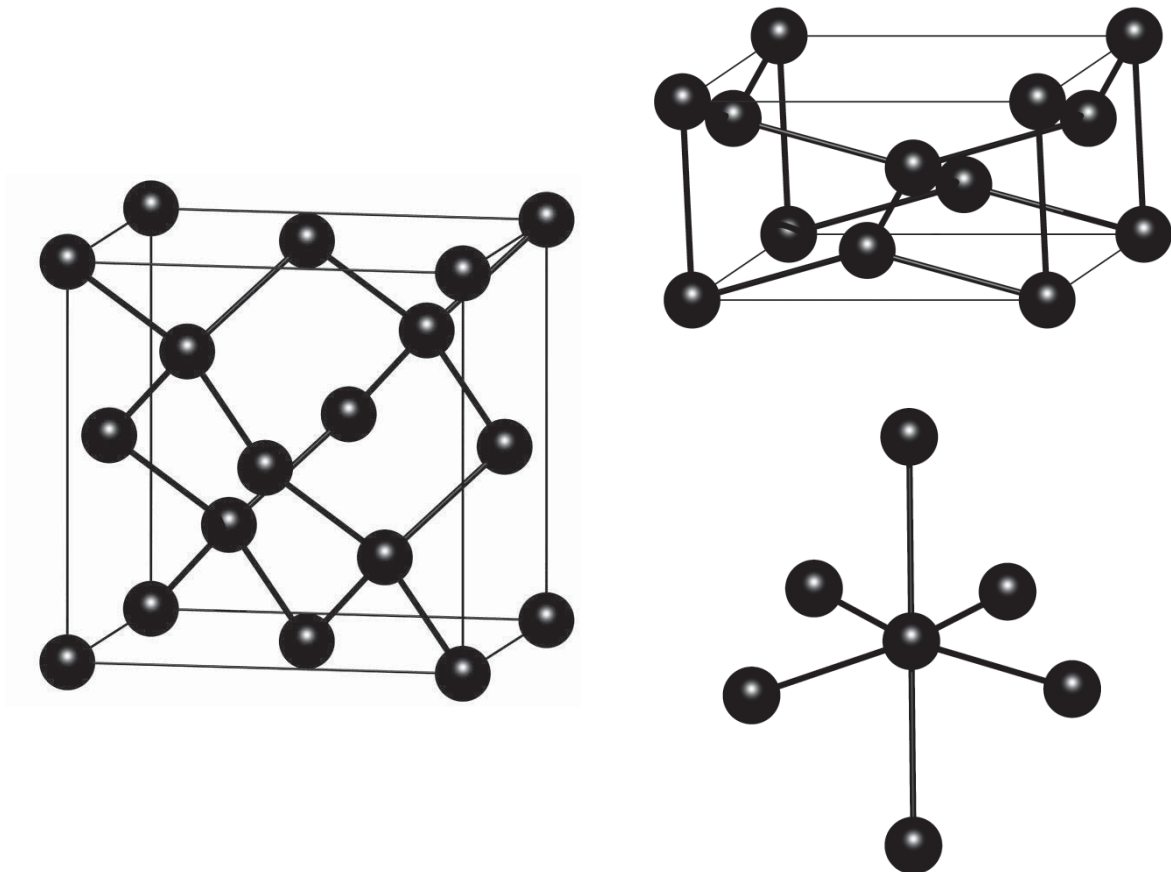


Abbildung 2: Elementarzelle des grauen Zinns (links) und des weißen Zinns (rechts oben). Rechts unten ist das Koordinationspolyeder der Zinnatome im weißen Zinn dargestellt.<sup>[3]</sup>

Da die Zinnpest mit einer Volumenzunahme verknüpft ist, hat die Umwandlung bei Werkstoffen aus Zinn zumeist dessen Beschädigung bzw. Zerstörung zu Folge. Zinn wurde früher in alten Kirchenorgeln als Orgelpfeifen verbaut. In den Kirchen, die zur damaligen Zeit noch nicht beheizt waren, herrschten oftmals Temperaturen von unter  $10^{\circ}\text{C}$ , was in der heutigen Zeit zur Folge hat, dass sehr viele Orgelpfeifen alter Kirchen, die von der Zinnpest befallen sind, restauriert werden müssen. Auch an antiken Zinntellern und Zinnkrügen, die Temperaturschwankungen ausgesetzt waren, kann die Zinnpest beobachtet werden, was nicht selten in der vollständigen Zerstörung des Zinngegenstandes endet.

Weißes Zinn kristallisiert in einer tetragonalen Elementarzelle. Die Koordinationszahl der Zinnatome erhöht sich dabei von 4 in der kubischen Diamantstruktur auf  $4 + 2$  in der  $\beta$ -Zinn-Struktur, wobei die beiden apikalen Zinnatome mit  $317.5\text{ pm}$  einen um  $16\text{ pm}$  größeren Abstand zum zentralen Zinnatom aufweisen als die äquatorialen Zinnatome mit  $301.6\text{ pm}$ .



Im Gegensatz zu den leichteren Homologen Silizium und Germanium ist bei Zinn nur eine Hochdruckmodifikation eindeutig nachgewiesen worden. Oberhalb von 45 GPa entsteht eine dem Wolfram-Typ analoge, kubisch innenzentrierte Phase (*cI2*).<sup>[4]</sup>

## 2. Halogenverbindungen des Zinns

### 2.1 Zinn(IV)-Halogenide

Sämtliche vierwertigen Halogenide des Zinns lassen sich durch direkte Umsetzung der Elemente darstellen.



Schema 2: Darstellung von  $\text{SnX}_4$  (X = F, Cl, Br, I)

$\text{SnF}_4$  bildet dabei, anders als die leichteren Homologen  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$  und  $\text{GeF}_4$  keine molekulare Festkörperstruktur aus, sondern liegt polymer als äquatorial verknüpfte  $\text{SnF}_6$ -Oktaeder vor.<sup>[1]</sup> Während  $\text{SnCl}_4$  bei Raumtemperatur flüssig ist, bilden  $\text{SnBr}_4$  und  $\text{SnI}_4$  kristalline Feststoffe.  $\text{SnBr}_4$  bildet eine hexagonale Packung von  $\text{SnBr}_4$ -Tetraedern aus,<sup>[5]</sup> in  $\text{SnI}_4$  bilden die Iodatome eine kubisch flächenzentrierte Anordnung, bei der die Zinnatome  $\frac{1}{8}$  aller Tetraederlücken besetzen.<sup>[6, 7]</sup>

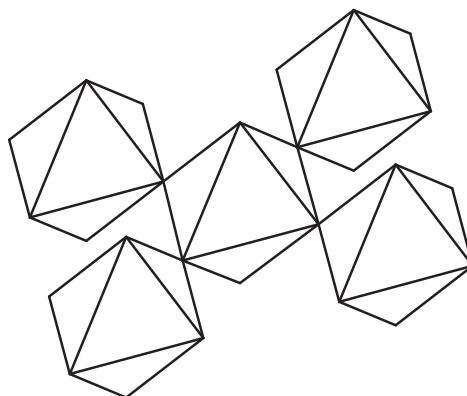


Abbildung 3: schematische Festkörperstruktur von  $\text{SnF}_4$



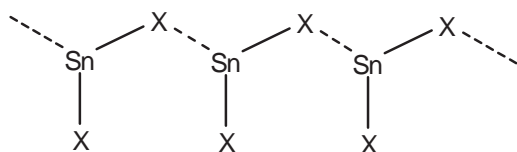
## 2.2. Zinn(II)-Halogenide

Zweiwertige Halogenide des Zinns lassen sich durch Reaktion des Metalls mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen darstellen.



Schema 3: Darstellung von  $\text{SnX}_2$  (X = F, Cl, Br, I)

Die Festkörperstrukturen von  $\text{SnX}_2$ -Verbindungen ähneln sich in ihrem Aufbau. Die Zinnatome sind trigonal-pyramidal von Halogenid-Ionen koordiniert. Es bilden sich somit eindimensionale Polymerstrukturen aus.



Schema 4 schematische Darstellung der eindimensionalen  $\text{SnX}_2$ -Ketten (X = F, Cl, Br)

Im  $\text{SnF}_2$  ordnen sich die eindimensionalen Ketten zu Tetrameren, wodurch gewellte Achtringe gebildet werden. Diese  $\text{Sn}_4\text{F}_8$ -Einheiten sind über weitere Sn-F-Wechselwirkungen dreidimensional verknüpft.<sup>[8]</sup> Das Zinndichlorid bildet ebenfalls Ketten gemäß Schema 4 aus. Die dreidimensionale Anordnung unterscheidet sich allerdings vom leichteren Homologen  $\text{SnF}_2$ . Die Ketten ordnen sich so an, dass jedes Zinnatom von neun  $\text{Cl}^-$ -Ionen umgeben ist. Die  $\text{Cl}^-$ -Ionen bilden dabei ein dreifach überdachtes trigonales Prisma aus, das Zinnkation befindet sich in den prismatischen Lücken;  $\text{SnCl}_2$  bildet somit eine  $\text{PbCl}_2$ -Struktur aus (siehe Abbildung 4).<sup>[9]</sup> Isostrukturell dazu kristallisiert auch  $\text{SnBr}_2$ .<sup>[10]</sup> Zinn(II)-Iodid bildet eine eigene dreidimensionale Anordnung aus. Die Kristallstruktur besteht sowohl aus kantenverknüpften  $\text{SnI}_6$ -Oktaedern als auch aus flächenverknüpften Doppelketten von überdachten trigonalen  $\text{SnI}_6$ -Prismen (siehe Abbildung 4).<sup>[11]</sup>

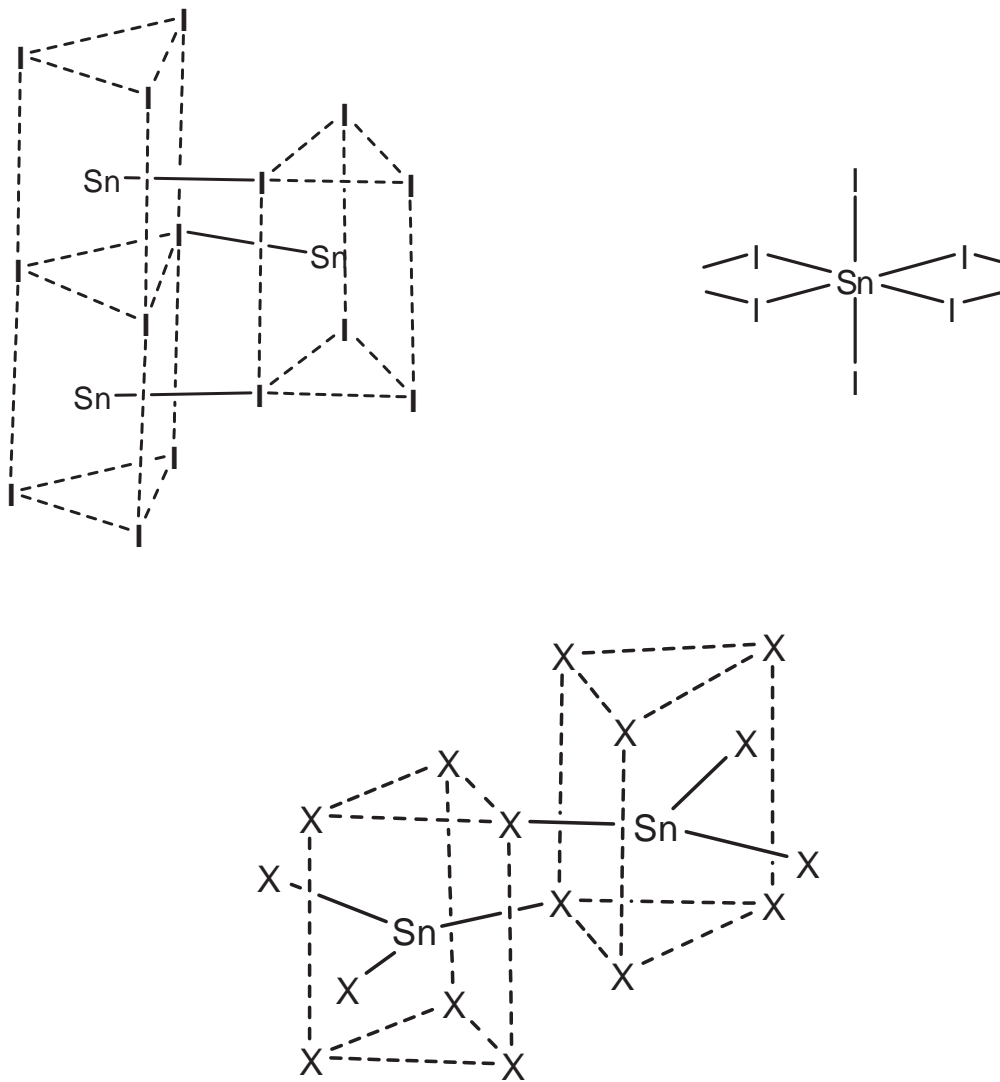


Abbildung 4: Oben: Darstellung der Strukturmotive im  $\text{SnI}_2$ . Unten: Darstellung des Koordinationspolyeders in  $\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )



### 3. Zielsetzung: Darstellung von Sn(I)-Halogeniden

Die Chemie einwertiger Halogenide des Zinns ist bislang noch nicht erforscht worden, was der intrinsisch hohen Reaktivität dieser Teilchen und der daraus resultierenden Neigung zur Disproportionierung in elementares Zinn und Zinn(II)- bzw. Zinn(IV)-Halogenide geschuldet ist. Spektroskopische Untersuchungen von Verbindungen der Zusammensetzung SnX (X = F, Cl, Br, I) wurden allerdings bereits vor über 30 Jahren durchgeführt.<sup>[12]</sup> Die drastischen Bedingungen zur Synthese dieser Verbindungen durch Kreuzen eines Zinn- und Halogen-Molekularstrahls ließen dabei bislang noch keine Rückschlüsse über die Chemie zu. Solche Teilchen sind nur bei geringem Druck in der Gasphase stabil und wurden dementsprechend *in situ* spektroskopisch untersucht. Diese einfachen binären Verbindungen, die aufgrund ihrer drastischen Stabilitätsbedingungen (hohe Temperatur, niedriger Druck) als „Weltraummoleküle“ bezeichnet werden können,<sup>[13]</sup> eröffnen unter Umständen neue Einblicke in die Aufbaureaktionen metallischer Phasen. Erst im Jahr 2008 gelang unter Verwendung der präparativen Kokondensationstechnik<sup>[14]</sup> (siehe Teil B) ein Zugang zu isolierbarem einwertigem Zinnbromid. Dabei zeigte sich eine hohe Tendenz zur Disproportionierung, weshalb der entstandene Feststoff nur bei -78°C gelagert werden konnte.<sup>[15]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Reaktivität dieser hochreaktiven subvalenten Spezies und deren Eignung zur Synthese metalloider Zinncluster untersucht, zudem wird das Konzept auf das leichtere Homologe Sn(I)Cl ausgedehnt.





## Teil B – Darstellung einwertiger Sn-Halogenide

### 1. Einleitung

Subvalente Metallhalogenide der 13. Gruppe sind bereits seit mehreren Jahren bekannt.<sup>[16]</sup> Schnöckel *et al.* gelang in den 1990er Jahren ein Zugang zu solchen metastabilen Verbindungen durch Ausnutzung einer präparativen Kokondensationstechnik. Dabei werden die auf ca. 1000°C erhitzten Metalle im Hochvakuum mit Halogenwasserstoffen zur Reaktion gebracht. Das dabei entstehende Gasphasenteilchen wird in einer Matrix aus einem organischen Lösemittel und einem geeigneten Donor ausgefroren. Durch langsames Erwärmen schmilzt die Matrix und es kann eine donorstabilisierte Lösung des Hochtemperaturteilchens isoliert werden. Je nach gewählten Reaktionsbedingungen können unterschiedliche subvalente Metallhalogenide isoliert werden.

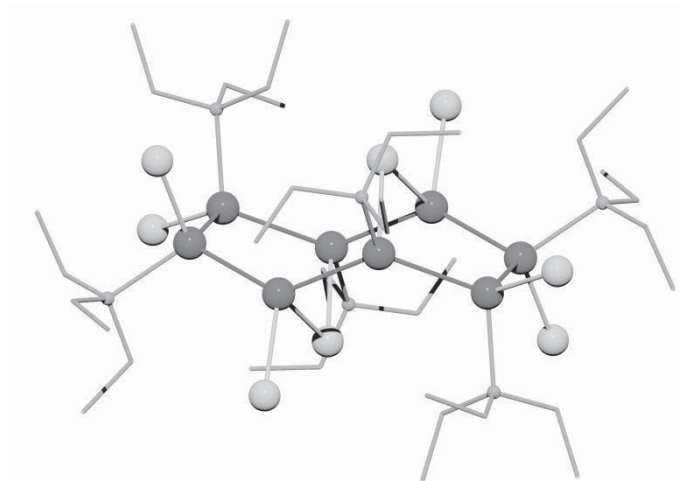
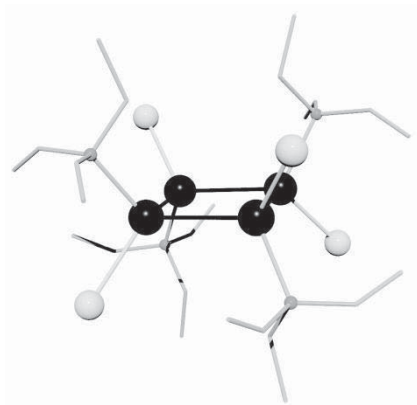


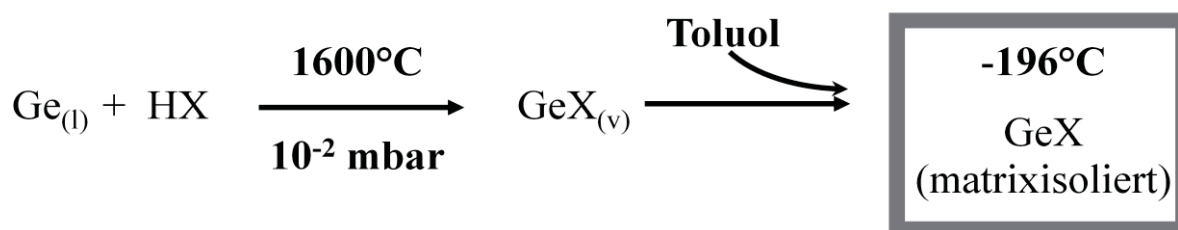
Abbildung 5: Beispiele für isolierte Subhalogenide der 13. Gruppe. Links:  $\text{Al}_4\text{Cl}_4(\text{NEt}_3)_4$ <sup>[17]</sup>, rechts:  $\text{Ga}_8\text{Br}_8(\text{NEt}_3)_6$ <sup>[18]</sup>

Die intrinsische Fähigkeit der subvalenten Teilchen zur Disproportionierung ist dabei das hervorstechendste Merkmal dieser Verbindungsklasse.



Schema 5: Disproportionierung einwertiger Halogenide der 13. Gruppe

Schnepf *et al.* gelang 2002 die Übertragung dieses Konzeptes auf die Monohalogenide der 14. Gruppe, zunächst für das Element Germanium. Durch eine Weiterentwicklung der von Schnöckel *et al.* konzipierten Kokondensationsapparatur wurden so erstmals die, im Vergleich zur 13. Gruppe noch reaktiveren einwertigen Halogenide des Germaniums dargestellt.<sup>[14]</sup>



Schema 6: Darstellung von matrixisoliertem GeX (X = Cl, Br)

Aufgrund ihrer hohen Neigung zur Disproportionierung zu den thermodynamisch stabilen Produkten, dem Element und dem normalvalenten Halogenid, eignen sich die Verbindungen der formalen Zusammensetzung MX (M = Al, Ga, Ge, Sn; X = Cl, Br, I) hervorragend als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Intermediaten hin auf dem Weg zur metallischen Phase (siehe Teil C und Teil D), deren Synthese und Charakterisierung neue Einblicke in den Aufbau von Elementstrukturen geben kann.



## 2. Die präparative Kokondensationstechnik

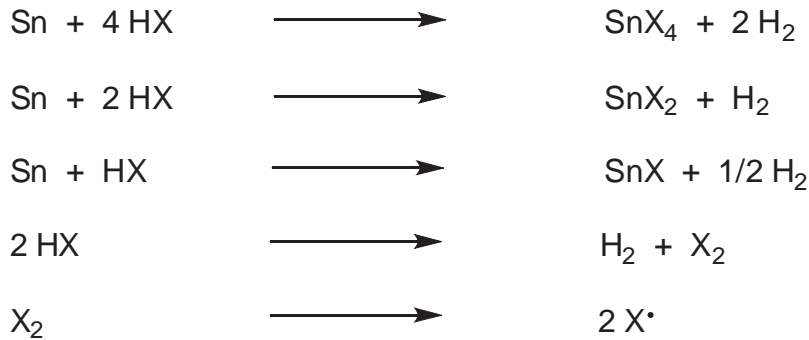
### 2.1. Thermodynamische Betrachtung am Beispiel SnBr

Über die Bedingungen zur Darstellung von einwertigem Zinnbromid ist bislang nichts bekannt. Da das vorrangige Ziel der Synthese die weitere Verwendung als Reaktand sein soll, ist eine Darstellung der Halogenide im Molekularstrahl, wie sie von Herm *et al.* durchgeführt wurde,<sup>[12]</sup> nicht praktikabel. Die Synthese erfolgt durch die Reaktion von elementarem Zinn mit HBr-Gas. Da je nach gewählten Reaktionsbedingungen ein mehr oder weniger großer Anteil an zweiwertigem Metallhalogenid entsteht, ist eine thermodynamische Abschätzung der Bedingungen bei Betrachtung aller möglichen auftretenden Nebenreaktionen notwendig. Die zur Berechnung der Partialdrücke der beteiligten Substanzen benötigten thermodynamischen Daten sind entweder tabelliert oder werden mit dem Programmpaket TURBOMOLE<sup>[19]</sup> durch quantenchemische RIMP2-Rechnungen<sup>[20]</sup> unter Verwendung von QZVPP-Basissätzen<sup>[21]</sup> berechnet.

Tabelle 1: Verwendete thermodynamische Daten zur Berechnung der Partialdrücke<sup>[22]</sup>

	$\Delta_f H^0_{298}$	$S^0_{298}$	$c_p^0 T = a + b 10^{-3} T + c 10^6 T^{-2} + d 10^{-6} T^2 / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$			
	[kJ/mol]	[J/(mol·K)]	a	b	c	d
H <sub>2</sub>	0	130.7	26.88	3.59	0.11	0
HBr	-36.4	198.7	27.53	4.59	-0.01	0
Sn (fl.)	13	80.2	21.69	6.15	1.29	0
SnBr <sub>2</sub>	-103.9	335.8	58.14	1.34	-0.30	0
SnBr <sub>4</sub>	-347.6	412.4	107.51	0.64	-0.39	0
SnBr	84.4	258.8	37.37	0.05	-0.08	-0.01
Br	111.9	175.0	19.87	1.49	0.04	0
Br <sub>2</sub>	30.9	245.4	37.36	0.46	-1.30	0

Unter Verwendung der so berechneten thermodynamischen Daten von SnBr und den experimentell bestimmten Werten von Sn, SnBr<sub>2</sub>, SnBr<sub>4</sub>, HBr, H<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> (siehe Tabelle 1) können die Partialdrücke der einzelnen Verbindungen im thermodynamischen Gleichgewicht nach den Verfahren von Binnewies<sup>[23]</sup> iterativ bestimmt werden, wobei folgende Reaktionen zugrundegelegt wurden:



Schema 7: Relevante Reaktionen im System Sn + HBr

Die temperaturabhängigen Partialdrücke sind in Abbildung 6 für einen Anfangsdruck von 0.01 mbar HBr aufgezeigt. Es ist zu erkennen, dass bei 1650 K der Partialdruck von SnBr den maximalen Anteil des Reaktionsdruckes ausmacht und SnBr folglich in großem Überschuss im Vergleich zu SnBr<sub>2</sub> vorliegt. Daher ist eine Darstellung von SnBr bei 1650 K am sinnvollsten. Diese Synthese gelingt analog zu den einwertigen Germaniumhalogeniden mit der präparativen Kokondensationstechnik, die in einer speziell dafür entwickelten Anlage durchgeführt wird.

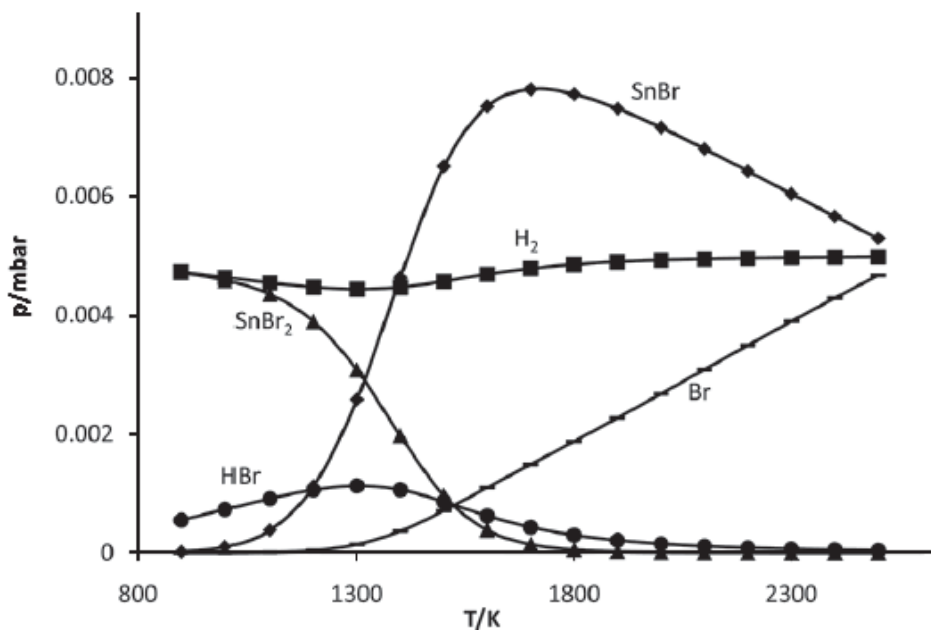
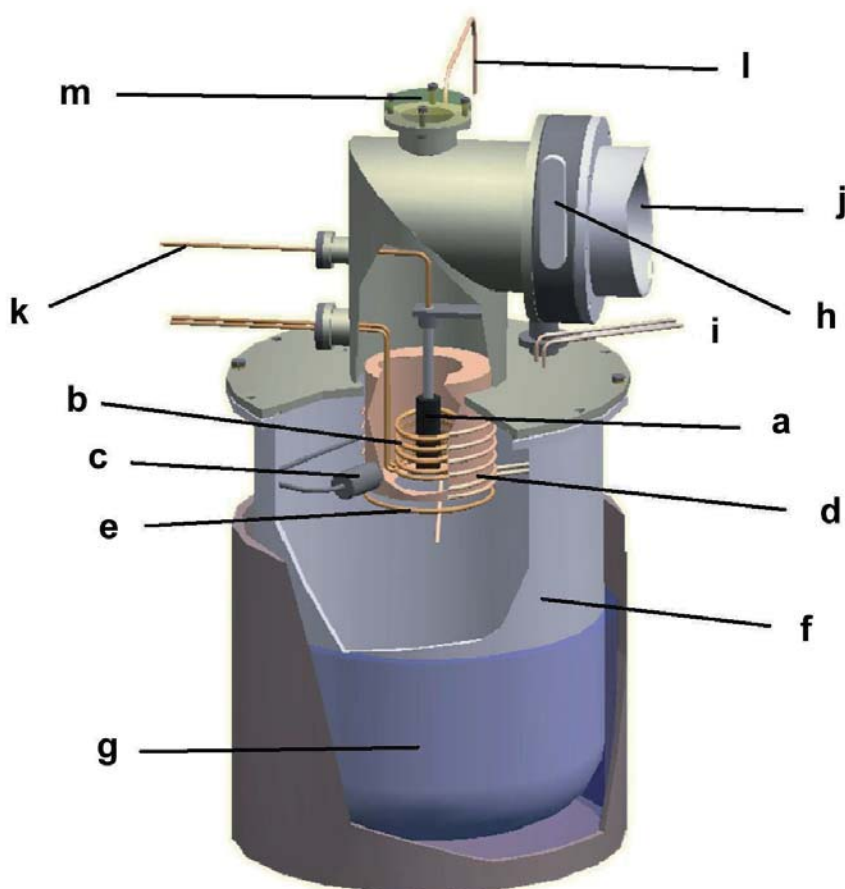


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der im System vorhandenen Spezies



## 2.2. Prinzip und Aufbau der Kokondensationsapparatur

Die präparative Kokondensationstechnik vereint die Hochtemperatursynthese verschiedener hochreaktiver Gasphasenmoleküle und die Isolierung solcher metastabiler Verbindungen bei tiefen Temperaturen. Die im Folgenden beschriebene Kokondensationsapparatur wird derzeit zur Synthese mehrerer niedervalenter Elementhalogenide verwendet, darunter auch Germanium-, und Siliziumhalogenide.



**Abbildung 7:** Schematischer Aufbau der Kokondensationsapparatur  
 a) mit Zinn befüllter Graphitreaktor, b) Induktionsspule, c) Optik mit Glasfaserkabel, d) Wasserkühlschild aus Kupfer, e) Lösemitteldiffusor, f) Edelstahlglocke, g) Edelstahldewar mit flüssigem Stickstoff, h) Hauptabsperrentil, i) Eingang/Ausgang für Kühlwasser, j) Zugang zur Diffusionspumpe, k) Zuleitung für HX-Gas, l) Edelstahlkanüle, m) Sichtfenster aus Plexiglas.

Das Zentrum der Kokondensationsapparatur besteht aus einem Graphitreaktor (a), der durch ein hochfrequentes Wechselfeld von 1000 kHz induktiv beheizt werden kann. Durch die Induktionsheizung, durch welche Temperaturen bis 2000°C möglich sind, wird der Reaktor auf ca. 1250°C erhitzt. Der Reaktor besteht dabei aus einem Graphitrohr, in welches dafür angefertigte Kammern aus Graphit eingeschoben werden, die mit elementarem Zinn gefüllt sind. Um eine



möglichst vollständige Reaktion zu erreichen, sind die Kammern mit Einkerbungen versehen, um so das Reaktionsgas möglichst in alle Kammern zu leiten. Die Reaktionskammern werden in dem nach unten offenen Graphitrohr durch eine zusätzlich aufgebohrte Kachel, die mit einer Graphitmine am Reaktorrohr befestigt wird, gestützt. Der gesamte Reaktor hängt dabei an einem unten aufgeweiteten Quarzrohr, welches an die Zuleitung des Halogenwasserstoffgases angeschlossen wird.

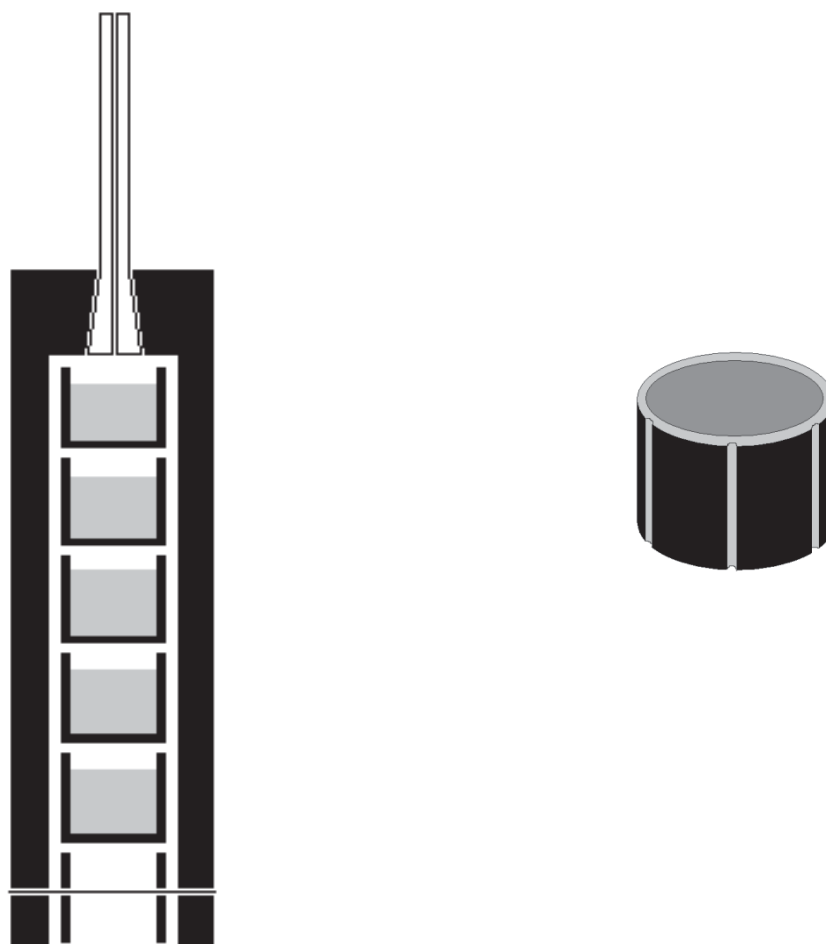


Abbildung 8: Links: Aufbau des mit Zinn gefüllten Reaktors, rechts: schematische Darstellung einer Reaktionskammer.

Aus den oben angeführten Berechnungen geht hervor, dass die Reaktion bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen durchgeführt werden muss, daher wird die gesamte Apparatur auf einen Druck von  $10^{-6}$  mbar evakuiert. Anschließend wird der Graphitreaktor induktiv auf eine Temperatur von ca.  $1250^{\circ}\text{C}$  geheizt, wobei das Zinn schmilzt. Die eigentliche Reaktion startet



mit konstanter Zugabe (ca.  $0,17 \text{ mmol min}^{-1}$ ) des entsprechenden Halogenwasserstoffgases in den mit Zinn gefüllten Graphitreaktor, wodurch ein Reaktionsdruck von ca.  $10^{-2}$  mbar erreicht wird. Das entstehende gasförmige Zinnmonohalogenid verlässt den Reaktor und wird gemeinsam mit einem kontinuierlich eingedampften Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Edelstahlwand (f) ausgefroren. Der bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende Wasserstoff wird kontinuierlich über das Hochvakuum pumpensystem (j) abgepumpt. Nach Abschluss der Reaktion, welche anhand der eingelassenen Menge an Halogenwasserstoffgas kontrolliert wird, wird die Stickstoffkühlung (g) entfernt und durch eine Trockeneiskühlung ersetzt. Durch das damit verbundene langsame Erwärmen schmilzt die Lösemittelmatrix und das Gemisch sammelt sich am Boden der Edelmetallglocke (f), wo es dann durch Stickstoffüberdruck über eine Stahlkanüle (l) in einen mit Trockeneis vorgekühlten Vorlagekolben überführt werden kann.



### 3. Lösungen von SnX (X = Cl, Br) in Toluol

Wie schon Untersuchungen von Schnöckel *et al.* zeigten,<sup>[17]</sup> benötigt man zur Stabilisierung und zur besseren Löslichkeit im Lösemittel Toluol eine geeignete Donorkomponente. Kürzlich durchgeführte Arbeiten zeigen, dass sich das System „SnX“ (X = Cl, Br) ähnlich verhält.<sup>[15]</sup> Eine Kokondensation ohne Donorkomponente, also mit reinem Toluol, führt dabei zu einem schwarzen, in dünnen Schichten violett schimmernden Feststoff, der bereits bei tiefen Temperaturen disproportioniert. Aus dem bei der Disproportionierung enthaltenen Rückstand konnten die zweiwertigen Oxidationsprodukte  $\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{Aceton}$  **1<sub>Aceton</sub>** und  $\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{THF}$  **1<sub>thf</sub>** durch Extraktion mit Aceton bzw. THF erhalten werden.<sup>[15]</sup>

Zur besseren Handhabbarkeit und zur besseren Kontrolle des chemischen Verhaltens bei nachfolgenden Umsetzungen wird die Synthese einer Lösung der subvalenten Halogenide angestrebt. Dabei ist die Donorkomponente von entscheidender Bedeutung. Während die einwertigen Halogenide der 13. Gruppe bereits mit vielen Donoren wie THF, Diethylether oder Triethylamin metastabile Lösungen bilden, ist bei den subvalenten Verbindungen der 14. Gruppe die Donorauswahl sehr eingeschränkt. So geht beispielsweise GeBr mit Aceton eine Redoxreaktion unter Bildung von  $\text{Br}_3\text{GeC}_6\text{H}_{11}\text{O}$  ein<sup>[24]</sup> und die Verwendung von Trialkylaminen als Donor führen bestenfalls zu öligen Suspensionen. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den Sn(I)-Halogeniden zu beobachten, wobei die Bildung einer öligen Phase durch die Verwendung von langkettigen Trialkylaminen beobachtet wird. Die Wahl eines Lösemittels mit erhöhter Dielektrizitätskonstante, eine Variation, die im Bereich der Molohalogenide des Germaniums zu isolierbaren Lösungen geführt hat, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg. So erhält man bei der Kokondensation von SnBr mit einer Mischung aus Dichlormethan und Tri-*n*-butylamin (Volumenverhältnis 4 : 1) zunächst eine dunkelrote Lösung, die sich jedoch bereits nach wenigen Stunden unter Bildung eines dunkelroten Feststoffes fast vollständig entfärbt.<sup>[15]</sup> Eine Kokondensation des subvalenten Halogenids mit 1,2-Difluorbenzol und Tri-*n*-butylamin führt zwar zu einer schwarzen homogenen Lösung, die sich allerdings aufgrund ihrer Neigung zur Disproportionierung bei ca.  $-30^\circ\text{C}$  und dem vergleichsweise hohen Schmelzpunkt von 1,2-Difluorbenzol ( $-34^\circ\text{C}$ ) als unpraktikabel erwiesen hat.





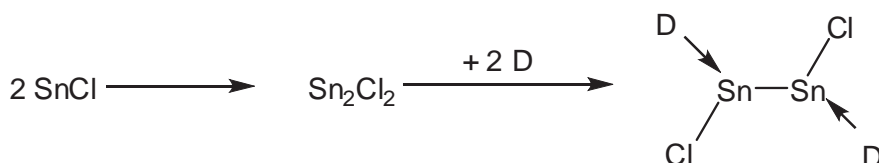
Da bei Aminen, ebenso wie bei zyklischen Stickstoffverbindungen wie 2-Methylpyrrolidin, Pyridin und 4-*tert*-Butylpyridin keine, oder, wie im letzten Fall eine nur für wenige Stunden stabile Lösung isoliert werden konnte, wurde eine Änderung des Donormoleküls weg von den im Sinne des HSAB-Prinzips (*hard and soft acids and bases*)<sup>[25]</sup> harten Aminen hin zu den weicheren Phosphanen durchgeführt. Das deutlich weichere Phosphoratom sollte dabei eine höhere Affinität zum weichen Zinn aufweisen und somit bessere Donoreigenschaften besitzen. Mit dem schwereren Homologen Tri-*n*-butylphosphan PBu<sub>3</sub> konnte so erstmals eine bei -78°C über mehrere Tage stabile dunkelrote Lösung isoliert werden, die sich für Folgeumsetzungen mit geeigneten Alkalimetall-Liganden eignet.

Während in der Gasphase die einwertigen Halogenide als Monomer, also als Radikalteilchen vorliegen, ist aufgrund der hohen Reaktivität solcher Moleküle ein Vorliegen als Monomer in Lösung unwahrscheinlich. Die Dimerisierung (siehe Schema 8) ist laut orientierenden quantenchemischen Rechnungen<sup>[26]</sup> mit -61.9 kJ/mol exotherm und somit deutlich begünstigt. Verbindungen des Typs RSnSnR mit einer formalen Sn-Sn-Dreifachbindung wurden kürzlich von Power *et al.* synthetisiert (R = 2,6-Dipp<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Dipp = 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sup>[27]</sup> und deren Chemie untersucht.<sup>[28]</sup>



Schema 8: Dimerisierung von SnCl.

Ob und wie das verwendete Donormolekül an das Halogenid gebunden ist, ist bislang nicht bekannt. Die Veränderung der Eigenschaften des Sn(I)-Halogenids (Emulsion ↔ Lösung) zeigt jedoch eindeutig, dass die Art des donierenden Atoms einen großen Einfluss auf die Stabilität des Subhalogenids hat. Zur Verifizierung der experimentellen Befunde wurden die Energien der Modellverbindungen Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2NBu<sub>3</sub> und Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2PBu<sub>3</sub> verglichen.



Schema 9: Erweiterung von Schema 8 um den Einfluss des Donormoleküls D. Berechnete Energien der Donorstabilisierung von Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: -182.5 kJ/mol (bei D = NBu<sub>3</sub>) und -294.4 kJ/mol (bei D = PBu<sub>3</sub>)



Die Bildung des Phosphankomplexes  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2(\text{PBU}_3)_2$  ist dabei um mehr als 100 kJ/mol begünstigt, was ein Grund für die höhere Stabilität sein kann. Die metastabile Lösung des einwertigen Halogenids mit der Donorkomponente  $\text{PBU}_3$  zeigt dabei ein auffälliges chemisches Verhalten. Erwärmt man die bei  $-78^\circ\text{C}$  dunkelrot gefärbte Lösung innerhalb weniger Minuten auf Raumtemperatur, so bildet sich ein feiner, dunkelgrauer Feststoff und die Lösung hellt sich auf. Nach wenigen Tagen ist die Lösung komplett farblos und es hat sich ein dunkelgrauer Feststoff abgesetzt, der als elementares Zinn identifiziert werden konnte.<sup>[29]</sup> Lagert man hingegen die Lösung für mehrere Tage bei  $-28^\circ\text{C}$ , bildet sich kein Feststoff, es tritt lediglich eine Farbänderung von rot zu rostbraun ein. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Disproportionsreaktion bei  $-28^\circ\text{C}$  nicht bis zum elementaren Zinn abläuft, sondern dass sich ein metastabiles Intermediat bildet. Dieses Intermediat ist deutlich stabiler als die primäre Lösung, so kann die gesättigte Lösung ohne beobachtbare Bildung von elementarem Zinn bei Raumtemperatur für mehrere Tage gelagert werden. Im Gegensatz zur primären Lösung bildet sich jetzt bei Lagerung bei  $-78^\circ\text{C}$  ein schwarzer, kristalliner Feststoff, der sich an der Kolbenwand absetzt. Die erhaltenen Kristalle konnten jedoch aufgrund ihrer geringen Größe mit den zur Verfügung stehenden Geräten nicht charakterisiert werden; es konnte lediglich eine Elementarzelle des Festkörpers bestimmt werden.

Tabelle 2: Elementarzelle der schwarzen Kristalle der  $\text{SnCl}$ -Lösung

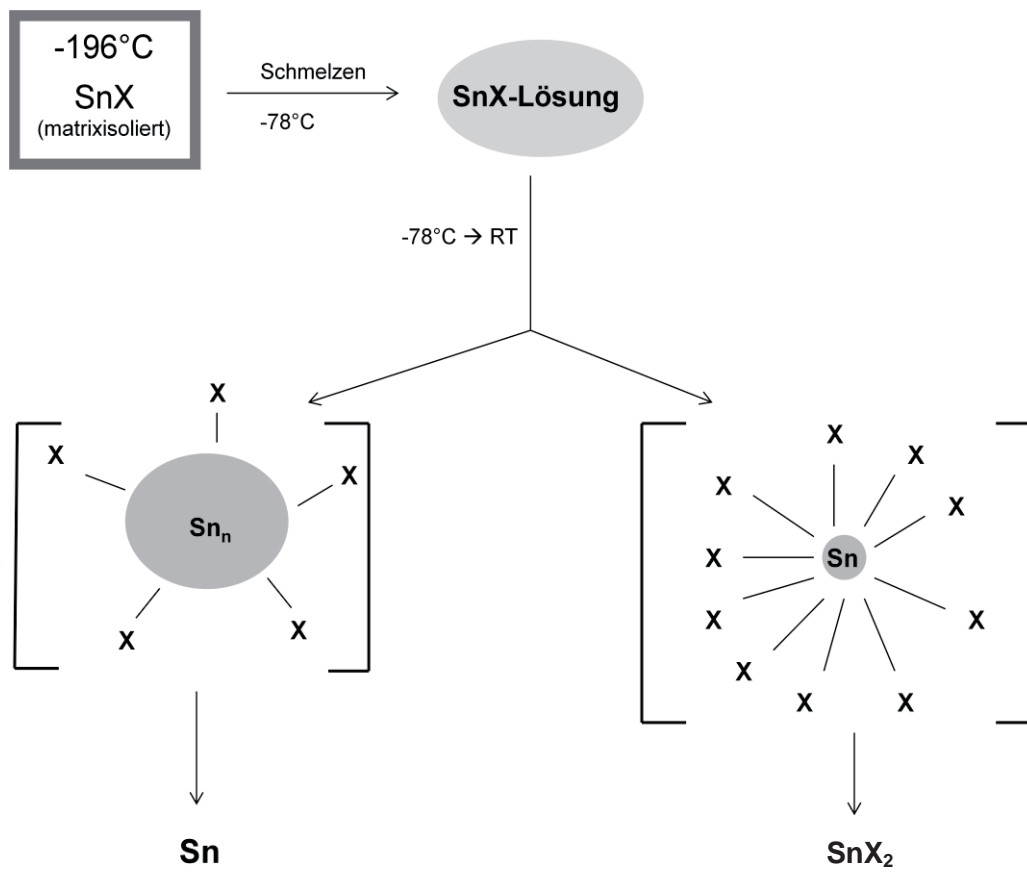
Kristallsystem	orthorhombisch
a	13.2504 Å
b	13.9142 Å
c	15.2470 Å
$\alpha$	$90^\circ$
$\beta$	$90^\circ$
$\gamma$	$90^\circ$
V	2811.06 Å <sup>3</sup>

Die Größe der Elementarzelle lässt dabei nur einen Schluss auf die Anzahl der Atome in der Elementarzelle zu, für eine genaue strukturelle Aufklärung sind größere Kristalle oder Messmethoden zur Strukturbestimmung kleiner Kristalle, z. B. mit Synchrotronstrahlung nötig.

.

#### 4. Disproportionierung der SnX-Lösungen

Die Fähigkeit der Sn(I)-Halogenide, Disproportionierungsreaktionen einzugehen, konnte bereits in vorigen Arbeiten gezeigt werden.<sup>[29]</sup> Über die genauen Reaktionsschritte der beiden Teilreaktionen Oxidation und Reduktion ist allerdings noch nichts bekannt. Der Mechanismus der Bildung von elementarem Zinn aus einer molekularen Zinnspezies, der bei Beschichtungsvorgängen auch in der Technik interessant ist, ist bislang nur rudimentär untersucht worden. Folglich sind bislang nur sehr wenige intermediäre Zinnspezies bekannt. Ein allgemeiner Reaktionsweg ist in Schema 10 zusammengefasst.



Schema 10: Disproportionierungsreaktion von Sn(I)-Halogeniden.

Die Isolierung oxidierter oder reduzierter Halogen-Zwischenprodukte gelingt in den meisten Fällen nicht. So sind weder vom leichteren Homologen Germanium noch vom Element Zinn Halogenide der Zusammensetzung  $\text{Sn}_n\text{X}_m$  ( $n < 2m$ ) bekannt. Bei den Monohalogeniden der



13. Gruppe konnten demgegenüber sowohl Oxidationsprodukte als auch Reduktionsprodukte isoliert werden, z. B. im Falle des Aluminium sowohl das Reduktionsprodukt  $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20}$ <sup>[30]</sup> als auch das Oxidationsprodukt  $\text{Al}_5\text{Br}_8^-$ <sup>[32]</sup>

Um die hohe Reaktivität der Sn(I)-Halogenide besser steuern zu können, werden zur Lösung bei tiefen Temperaturen geeignete Liganden zugegeben, welche die sterisch wenig anspruchsvollen Halogenide durch große, sterisch deutlich anspruchsvollere organische Liganden ersetzt. Durch die Verwendung unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und unterschiedlicher Liganden können verschiedene Zwischenprodukte isoliert werden. Ein analoges Konzept verfolgte bereits Schnöckel *et al.* bei den subvalenten Erdmetallhalogeniden  $\text{AlX}$  und  $\text{GaX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Über diese Route konnten eine Vielzahl von metallähnlichen Verbindungen dargestellt werden, die, je nach Anzahl der Metallatome, Ähnlichkeiten zu den vom Metall bekannten Elementmodifikationen besitzen. Beispielsweise sind vom Gallium, von welchem vier Normaldruck- und drei Hochdruckmodifikationen bekannt sind, für viele dieser Modifikationen metalloide Clusterverbindungen bekannt. (siehe Teil D)

Da über die genaue Zusammensetzung des subvalenten Zinnhalogenids in der Lösung bislang noch nichts bekannt ist, wird die Güte der Lösungen durch den Verbrauch an elementarem Zinn während der Reaktion bestimmt. Während im Idealfall die Stoffmenge an verwendetem Halogenwasserstoffgas der Stoffmenge des abreagierten Zinns entspricht und somit das Stoffmengenverhältnis  $\text{Sn} : \text{X}$  bei  $1 : 1$  liegt, werden je nach angelegten Temperaturen während der Reaktion vom Idealfall abweichende Stoffmengenverhältnisse beobachtet. Mehrere durchgeführte Kokondensationen zeigen, dass bei einer Temperatur von ca.  $1240^\circ\text{C}$  weniger Zinn verbraucht als Halogenid eingeleitet wird. Somit liegt in der Reaktionslösung ebenfalls eine zweiwertige Zinnspezies vor, deren Einfluss auf die Reaktivität unbekannt ist. Wie aus Abbildung 6 ersichtlich ist, nimmt bei steigender Temperatur die Konzentration an zweiwertigem Halogenid ab. Es konnten je nach angelegter Temperatur während der Kokondensation Lösungen mit den Stoffmengenverhältnissen von  $\text{Sn} : \text{X} = 1 : 1$  bis  $1 : 1.3$  isoliert werden. Dabei wurde die Fähigkeit dieser Lösungen, Disproportionierungsreaktionen einzugehen, eingehend untersucht. Die Ergebnisse werden in den Teilen C und D vorgestellt.



## 5. Fazit

Einwertige Halogenide des Zinns sind ebenso wie die einwertigen Halogenide der Metalle der 13. Gruppe als Hochtemperaturteilchen in der Gasphase stabil. Einen präparativen Zugang erhält man unter Ausnutzung der Kokondensationstechnik. Die Teilchen sollen dabei idealerweise zuerst in einer festen Lösemittelmatrix isoliert und anschließend durch eine beigemischte Donorkomponente stabilisiert werden. Dabei hat sich die Art des Donors als entscheidend für die Darstellung einer metastabilen Lösung einwertiger Zinnhalogenide erwiesen. Energetische Betrachtungen zeigen eine deutlich höhere Bindungsenergie des Hochtemperaturmoleküls durch Phosphane als Donoren im Vergleich zu Amininen, wodurch stark unterschiedliche Eigenschaften zu erwarten sind. Experimentell konnte dieser theoretische Befund durch Verwenden der Donoren  $\text{PBu}_3$  und  $\text{NBu}_3$  in Toluol verifiziert werden. Während die Donorkomponente  $\text{NBu}_3$  lediglich zu einer öligen Phase in Toluol führt, bildet sich bei der Verwendung von  $\text{PBu}_3$  eine bei  $-78^\circ\text{C}$  über einen längeren Zeitraum stabile Lösung der einwertigen Halogenide aus. Eine Charakterisierung dieser Halogenide ist angestrebt, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit noch nicht realisiert werden.

Eine zentrale Eigenschaft der einwertigen Halogenide ist ihr metastabiler Charakter, wodurch die Zersetzung in die thermodynamisch stabilen Produkte Zinn und  $\text{SnX}_2$  schon bei tiefen Temperaturen erfolgt. Durch die Isolierung dieser metastabilen Verbindungen in Lösung kann ein Syntheszugang zu metalloiden Clustern des Zinns ( $\text{Sn}_n\text{R}_m$ ,  $n > m$ ) eröffnet werden, was in den folgenden Kapiteln näher beschrieben wird.