

Untersuchungen an Zinnverbindungen. II

Schwingungsspektren und chemisches Verhalten von Trimethylzinnhydroxyd und Hexamethyldistannoxan

Von

HEINRICH KRIEGSMANN, HORST HOFFMANN und SUSANNE PISCHTSCHAN

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die RAMAN- und IR-Spektren des festen und in H_2O bzw. CCl_4 gelösten $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ und des flüssigen $(\text{CH}_3)_3\text{SnOSn}(\text{CH}_3)_3$ werden mitgeteilt und die Frequenzen zugeordnet.

Zur Sicherung der SnO-Valenzschwingung wurden außerdem die Spektren des Cl_3SnOH und $\text{Cl}_3\text{SnOCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ gemessen. Die Spektren zeigen, daß das $[\text{CH}_3]_3\text{SnOH}$ nicht über Wasserstoffbrücken, sondern über Sn—O—Sn-Brücken assoziiert. Der so erreichte Zustand ist offensichtlich sehr stabil, so daß das $(\text{CH}_3)_3\text{SnOSn}(\text{CH}_3)_3$ bereits bei Einwirkung kleinster Mengen Wasser in $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ übergeht.

In den wäßrigen Lösungen des $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ treten neben undissoziierter Base $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ -Kationen auf.

Summary

The RAMAN- and IR-spectra of solid, fused, and dissolved $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ and liquid $(\text{CH}_3)_3\text{SnOSn}(\text{CH}_3)_3$ are reported and the frequencies are assigned. The spectra of Cl_3SnOH and $\text{Cl}_3\text{SnOCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ are measured to establish the assignment of the SnO-stretching frequency. $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ forms no H-bridges but associates building Sn-O-Sn-bridges. In aqueous solutions, $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ is partially dissociated.

Einleitung

Die in der ersten Mitteilung dieser Reihe beschriebenen Untersuchungen an den Tri-Methyl-Zinnhalogeniden¹⁾ hatten unter anderem folgendes ergeben:

Das Fluorid kristallisiert in einem Ionengitter, die anderen Halogenide dagegen bilden Molekülgitter. Relativ große Wellenzahlverschiebungen der Sn-Halogen-Valenzschwingungen beim Übergang fest/flüssig/gelöst in organischen Lösungsmitteln führten uns zu dem Schluß, daß die

¹⁾ H. KRIEGSMANN u. S. PISCHTSCHAN, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 212 (1961).

Trimethylzinnhalogenide, außer dem Fluorid, im festen Zustand und in der Schmelze Zinn-Halogen-Zinn-Brücken ausbilden. Diese Auffassung wird durch die Lage der Schmelzpunkte der Verbindungen gestützt. In wäßriger Lösung bilden alle Trimethylzinnhalogenide Trimethylzinnkationen und Halogenidanionen.

Es erschien nun von Interesse, das Trimethylzinnhydroxyd näher zu untersuchen um festzustellen, wie die entsprechenden Verhältnisse bei ihm liegen. Weiter haben wir das Kondensationsprodukt des Hydroxyds, das Hexamethyldistannoxan in unsere Untersuchungen einbezogen. Infrarot- und RAMAN-Spektren beider Verbindungen sind bis jetzt nicht bekannt.

Die Spektren und ihre Zuordnung

Abb. 1 zeigt das Infrarotspektrum des Trimethylzinnhydroxyds in Nujol aufgeschlämmt und in einer etwa 1proz. Lösung in CCl_4 . In Tab. 1 sind die Meßwerte zusammengestellt. Das RAMAN-Spektrum der

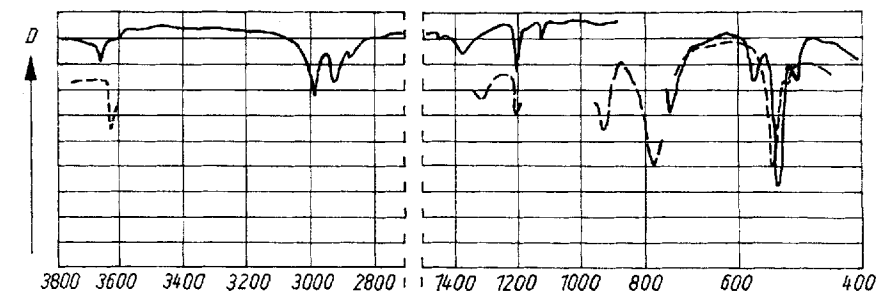


Abb. 1. IR-Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ — gelöst in CCl_4 etwa 1proz. KBr-Scheiben 1 mm Schichtdicke; — — — fest in Nujol kap. KBr-Scheiben

geschmolzenen Substanz ist offensichtlich unvollständig. Die Zuordnung der Frequenzen des Trimethylzinngerüsts ergibt sich eindeutig aus unseren Ergebnissen an den Trimethylzinnhalogeniden¹⁾. Als innere Schwingungen der OH-Gruppe sind eine OH-Valenzschwingung und eine OH-Deformationsschwingung zu erwarten; die Valenzschwingung tritt als scharfe Bande bzw. Linie oberhalb 3600 cm^{-1} auf. Als OH-Deformationsschwingung ordnen wir die im festen Körper bei 917 cm^{-1} auftretende mittelstarke Infrarotbande zu. Die in Lösung bei 576 cm^{-1} erscheinende mittelstarke Bande kann kaum anders als als SnO-Valenzschwingung gedeutet werden. Diese Schwingung ist im freien Hydroxymolekül etwas höher als die SnC-Valenzschwingungen zu erwarten, da auf Grund der größeren Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zinn und Sauerstoff gegenüber Zinn und Kohlenstoff die Kraftkonstante für die SnO-Bindung etwas höher liegen sollte als die für die SnC-Bindung.

Strenggenommen muß mit einer Koppelung der symmetrischen SnC_3 -Valenzschwingung und der SnO -Valenzschwingung, die beide der Rasse A_1 angehören, gerechnet werden. Infolge der großen Masse des zentralen Zinnatoms jedoch ist eine stärkere Kopplung nicht sehr wahrscheinlich und ein Vergleich der SnC -Valenzschwingung mit der in den Halogeniden zeigt, daß sie kaum verschoben ist. Im festen Produkt läßt sich die SnO -Valenzschwingung nicht so klar zuordnen. Die hohe Lage und die Schärfe der OH -Valenzschwingung zeigt, daß das Trimethylzinnhydroxyd nicht über Wasserstoffbrücken assoziiert, wie man das zunächst erwarten sollte. Es ist naheliegend anzunehmen, daß hier ähnlich wie bei den

Tabelle 1
Schwingungsspektrum des Trimethylzinnhydroxyds mit Zuordnung

IR fest im Nujol	ges. Lösung in CCl_4 ($\sim 1\text{proz}$)	RAMAN		Zuordnung
		fest	Schmelze	
		158 (2d)		δSnC_3
	507 m	510 (10)	511 (5)	$\nu_s \text{SnC}_3$
518 s Sch				$\nu \text{SnO} ?$
543 st	537 sst	539 (4)	540 (2d)	$\nu_{as} \text{SnC}_3$
	576 m			νSnO
	713 st			} $g (\text{CH}_3)_3\text{Sn}$
773 sst				
917 m				δOH
	1118 s			Komb.-Sch.
1192 m	1194 m	1184 (5)	1194 (3)	$\delta_s \text{CH}_3$
	1365 s			
2924 m^+	2920 m	2911 (5d)	2916 (2d)	$\nu_s \text{CH}_3$
2993 m^+	2988 st	2986 (2d)	2986 (2d)	$\nu_{as} \text{CH}_3$
3615 m	3660 m	3614 (3s)		νOH

IR: s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter;
RAMAN: Intensitäten visuell geschätzt 0–10 d = diffus, b = breit, s = scharf; + = in KBr verpreßt

Halogeniden Zinn-Sauerstoff-Zinn-Brücken auftreten und dadurch eine Frequenzdepression der SnO -Schwingung eintritt. Da es unwahrscheinlich ist, daß die symmetrische SnC_3 -Valenzschwingung beim Übergang von der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff zum festen Zustand eine Frequenzerhöhung um 11 cm^{-1} erfährt, sprechen wir versuchsweise die schwache als Schulter bei 518 cm^{-1} auftretende Infrarotbande im festen Hydroxyd als SnO -Valenzschwingung des assoziierten Produkts an. Zumindestens sollte die SnO -Valenzschwingung in dieser Bande enthalten sein. Gestützt wird diese Ansicht dadurch, daß die symmetrische SnC_3 -Valenzschwingung im RAMAN-Spektrum der festen Sub-

stanz bei 510 cm^{-1} auftritt, also keine Anzeichen für eine stärkere Frequenzerhöhung beim vorhergenannten Übergang vorliegen.

Tabelle 2
Schwingungen des Gerüsts Cl_3SnO — in Cl_3SnOH und $\text{Cl}_3\text{SnOCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Cl_3SnOH		$\text{Cl}_3\text{SnOCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$		Zuordnung
IR verpreßt in AgCl	RAMAN fest	IR fest in Nujol	RAMAN fest	
	109 (2) 326 (3)		104 (2) 348 (4)	$\delta\text{ SnCl}_3$ $\nu\text{ SnCl}_3$ $\nu\text{ SnO}$
560 m 585 s Sch		536 st		

Um unsere Zuordnung der SnO -Valenzschwingung zu stützen, haben wir die Spektren des Cl_3SnOH und $\text{Cl}_3\text{SnOCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ aufgenommen, in denen keine SnC_3 -Valenzschwingungen auftreten und so keine Verwechslung mit der SnO -Valenzschwingung möglich ist. Im Methyläther tritt die SnO -Valenzschwingung als starke Infrarotbande bei 536 cm^{-1} auf, während im Hydroxyd eine mittelstarke Bande bei 560 cm^{-1} erscheint, die noch eine Schulter bei 585 cm^{-1} hat. Die Aufspaltung kann durch das Verpressen in AgCl zustande gekommen sein. Durch beide Spektren wird unsere Zuordnung gestützt (Tab. 2.)

In Abb. 2 ist das Infrarotspektrum des Hexamethyldistannoxans wiedergegeben. Tab. 3 bringt die dazugehörigen Meßwerte einschließlich

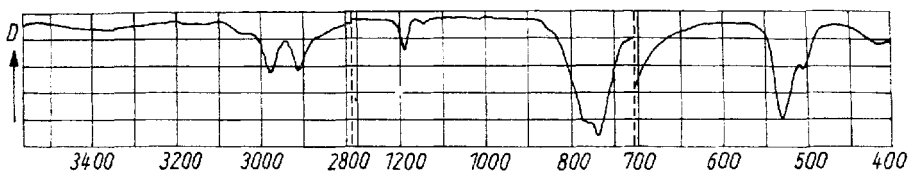


Abb. 2. IR-Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{SnOSn}(\text{CH}_3)_3$ flüssig in Substanz KBr-Scheiben, kapillare Schichtdicke

der RAMAN-Spektren. Auch hier sind die SnC_3 -Valenzschwingungen und die CH_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen des Trimethylzinngerüsts völlig zweifelsfrei zuzuordnen. Auch über die Deutung der CH_3 -Pendelschwingungen dürften kaum Zweifel bestehen. Die Analogie zum Spektrum des Hydroxyds ist bezüglich der Banden bei 712 cm^{-1} und 763 cm^{-1} doch zu groß. Außer den bereits genannten Schwingungen und den Deformationsschwingungen, die alle unterhalb 250 cm^{-1} auftreten und bei denen nicht näher diskutiert werden soll, ob es sich um SnC_3 - oder SnOSn -Deformationsschwingungen handelt, sind für die Stannoxan-Molekel eine symmetrische und eine antisymmetrische Valenzschwingung $-\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-$ zu erwarten [vgl. hierzu die Spektrendiskussion des Hexamethyldisiloxans²⁾].

²⁾ H. KRIEGSMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1088 (1957).

Nach unseren Erfahrungen am Hexamethyldisiloxan²⁾ und am Trimethylsilanol³⁾ sollte die symmetrische SnOSn-Valenzschwingung tiefer, die antisymmetrische höher liegen als die SnO-Valenzschwingung im Trimethylzinnhydroxyd. Unter diesem Gesichtspunkt erfolgte die Zuordnung der beiden Schwingungen bei 415 bzw. 737 cm⁻¹. Eine stärkere Kopplung der antisymmetrischen SnOSn-Valenzschwingung mit den CH₃-Pendelschwingungen erscheint auch hier wegen der großen Masse des Zinnatoms wenig wahrscheinlich.

Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse und des chemischen Verhaltens

Wie bereits ausgeführt, weisen die Spektren eindeutig aus, daß das Trimethylzinnhydroxyd nicht über Wasserstoffbrücken assoziiert, wie dies etwa das Trimethylsilanol tut. Offensichtlich strebt das Zinn im Hydroxydgitter eine 6er-Koordination an, was zur Ausbildung von Zinn-Sauerstoff-Zinn-Brücken führt. Eine solche Brückenbildung erklärt den relativ hohen Schmelzpunkt des Hydroxyds und auch die starke Verschiebung der SnO-Valenzschwingung nach tieferen Werten beim Übergang zum festen Zustand.

Das Distannoxan läßt sich aus dem Hydroxyd nur durch Kondensation über Natrium herstellen und ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich, d. h. es geht spontan wieder in das Hydroxyd über. Bei den entsprechenden Siliciumverbindungen ist es gerade umgekehrt. Hier kondensiert das über Wasserstoffbrücken assoziierte Trimethylsilanol relativ rasch zum Hexamethyldisiloxan. Die unterschiedlichen Assoziationsmechanismen sind also offensichtlich auch für das chemische Verhalten beider Substanzklassen verantwortlich. Bemerkenswert erscheint, daß die jeweils stabilere Verbindung auch die höheren SiC₃- bzw. SnC₃-Valenzfrequenzen aufweist, wie dies Tab. 4 zeigt.

Tabelle 3
Schwingungsspektrum des
(CH₃)₃SnOSn(CH₃)₃

IR in Substanz kapillar	RAMAN flüssig in Substanz	Zuordnung
	118 (7)	δSnC ₃
	148 (7)	
	182 (1)	δSnOSn
	235 (1)	
415 m	411 (2)	ν _s SnOSn
508 m	509 (10)	ν _s SnC ₃
532 st	531 (9)	ν _{as} SnC ₃
712 m Sch	707 (00)	ρ (CH ₃) ₃ Sn
737 sst		ν _{as} SnOSn
763 st Sch	770 (0)	ρ (CH ₃) ₃ Sn
1185 m	1194 (7)	δ _s CH ₃
1389 s		δ _{as} CH ₃
1422 m		
2912 m	2912 (8)	ν _s CH ₃
2982 m	2983 (7)	ν _{as} CH ₃

³⁾ H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 113 (1958).

Tabelle 4

SiC₃- bzw. SnC₃-Valenzfrequenzen von (CH₃)₃MeOH bzw. (CH₃)₃MeOMe(CH₃)₃

Schwingung	(CH ₃) ₃ SnOH	[(CH ₃) ₃ Sn] ₂ O	(CH ₃) ₃ SiOH	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ O
$\nu_s\text{MeC}_3$	510	508	614	640
$\nu_{as}\text{MeC}_3$	543	532	687	688

Die wäßrigen Lösungen des Trimethylzinnhydroxyds

Trimethylzinnhydroxyd ist eine schwache Base ($K_B = 10^{-7}$)⁴). Die Spektren der Lösungen sollten unter Umständen Aufschluß über die Dissoziation geben. In Tab. 5 sind die RAMAN-Frequenzen einer Schmelze,

Tabelle 5

RAMAN-Frequenzen des Trimethylzinngerüsts des (CH₃)₃SnOH und (CH₃)₃SnCl in Schmelze und Lösungen

(CH ₃) ₃ SnOH		(CH ₃) ₃ SnCl		
Schmelze	ges. Lösung in 6 n NaOH	~22proz. in H ₂ O	Schmelze	~21proz. in H ₂ O
		147 ± 2 (2d)	145 ± 2 (5d)	152 ± 2 (2d)
511 ± 0,5 (5)	514 ± 0,5 (6)	519 ± 0,3 (10)	514 ± 0,3 (10)	521 ± 0,3 (10)
540 ± 2 (2d)	545 ± 0,5 (3)	549 ± 0,5 (6)	545 ± 0,5 (5)	557 ± 0,5 (5)
1194 ± 1 (3)	1196 ± 0,5 (3)	1204 ± 0,5 (6)	1198 ± 0,5 (5)	1212 ± 0,5 (5)
2916 ± 2 (2d)	2918 ± 2 (4d)	2923 ± 2 (7d)	2921 ± 1 (8d)	2925 ± 2 (6d)
2986 ± 2 (1d)	2994 ± 2 (2d)	3003 ± 2 (3d)	2998 ± 2 (4d)	3002 ± 2 (3d)

einer gesättigten Lösung in 6 normaler Natronlauge und einer 22proz. wäßrigen Lösung des Hydroxyds zusammengestellt und außerdem das Spektrum der Schmelze und einer etwa 21proz. wäßrigen Lösung des Trimethylzinnchlorids angegeben. In der wäßrigen Lösung des Chlorids liegen nach unseren früheren Feststellungen Trimethylzinnkationen vor¹). Die Meßwerte deuten darauf hin, daß in der wäßrigen Lösung des Hydroxyds neben undissoziierter Base bereits auch Trimethylzinnkationen auftreten. Offensichtlich werden die dicht benachbarten Linien der undissoziierten Base und des Kations nicht getrennt. Letztere machen sich aber durch eine Verschiebung der Linien Schwerpunkte nach höheren Wellenzahlen bei den wäßrigen Lösungen bemerkbar.

⁴) F. HEIN u. H. MEININGER, Z. anorg. allg. Chem. **145**, 95 (1925).

Experimentelles

Präparate

$(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ haben wir nach KRAUS und BULLARD⁵⁾ dargestellt. $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ wurde ohne vorherige Reinigung in 55proz. NaOH, befindlich in einer flachen Porzellanschale, eingetragen. Dabei schied sich das $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ als auf der Natronlauge schwimmender Kuchen ab. Die Schale wurde nun mit einem Uhrglas bedeckt und der Inhalt vorsichtig erwärmt. Ab etwa 80 °C begann das $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ zu sublimieren und sich am Uhrglas in langen Nadeln niederzuschlagen. Es wurde von Zeit zu Zeit abgeschabt.

Die Sublimation war mit geringer Zersetzung verbunden, das Sublimat löste sich nicht restlos im Wasser. Darum wurde das bei der Sublimation gewonnene Produkt bei Zimmertemperatur in möglichst wenig Wasser gelöst, vom Rückstand durch eine G5-Fritte abgesaugt und die resultierende klare Lösung bei 40 °C auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedunstet. Dabei kristallisierte das $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ in großen, rechtwinklig begrenzten Kristallen aus. Die Ausbeuten betragen 70–75%.

$(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ schmilzt bei 118 °C unter Sublimation, löst sich gut in Wasser unter alkalischer Reaktion, ebenso leicht in Alkohol, schwer in CS_2 und CCl_4 . Eine wäßrige n/100 Lösung hatte einen pH-Wert von 8,3. Der Geruch ähnelt dem der Bromverbindung, ist jedoch viel weniger intensiv.

Der Zinngehalt wurde nach FARNSWORTH und PEKOLA⁶⁾ bestimmt. Sn berechnet 65,65%, gefunden 65,39% und 65,46%.

$(\text{CH}_3)_3\text{SnOSn}(\text{CH}_3)_3$ haben wir nach HARADA⁷⁾ wie folgt präpariert:

Trimethylzinnhydroxyd wurde über P_2O_5 im Exsikkator getrocknet. 30 g Hydroxyd lösten sich in 100 ml getrocknetem heißen Benzol. (Das verwendete Benzol stand bereits einige Tage über Natrium.) Dann wurden nach und nach 2,5 g Natrium (geringer Überschuß) zugegeben. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde abgekühlt. Dabei würde sich das eventuell noch unumgesetzte Trimethylzinnhydroxyd absetzen, denn seine Löslichkeit in kaltem Benzol ist nur gering. Dagegen besitzt das Distannoxan eine gute Löslichkeit in kaltem Benzol, wie überhaupt in allen organischen Lösungsmitteln. Es kristallisierte aber in den meisten Fällen nichts aus; die Umsetzung verlief vollständig. Am Boden setzte sich ein wenig einer zähflüssigen Masse ab, die im wesentlichen aus Natriumhydroxyd bestand. Die überstehende klare Lösung wurde in einen Destillationskolben überführt und das Benzol abdestilliert. Bei der Destillation im Vakuum erhält man dann eine farblose, schwere, lichtbrechende Flüssigkeit. Der Siedepunkt ist $K_p = 84$ °C bei 22 Torr. bzw. $K_p = 80$ °C bei 18 Torr. Es wurden etwa 25 g Distannoxan erhalten. Die Ausbeute beträgt 78% d. Th.

Die Substanz ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich, sie raucht an der Luft unter Rückbildung von Trimethylzinnhydroxyd. Meistens findet man schon während der Destillation in der Vorlage einen Bodensatz von Kriställchen des Ausgangsproduktes. Für die RAMAN- und IR-Untersuchungen benötigt man aber ein vollkommen sauberes Produkt. Die Geräte mußten also sorgfältig getrocknet werden. Es wurde über eine Siedekapillare nur mehrmalig über CaCl_2 und P_2O_5 getrocknete Luft eingezogen. Über eine Spinne wurde das Benzol in einen größeren Kolben abdestilliert, und die Substanz lief dann durch Drehung der Destillationsspinne direkt in ein RAMAN-Röhrchen und in ein Zweihalskölbchen, in dessen einem Hals ein Schliffhahn mit weiter Bohrung eingesetzt war.

Sn berechnet 69,09%, gefunden 68,90% und 68,80%.

⁵⁾ C. A. KRAUS u. R. H. BULLARD, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3605 (1929).

⁶⁾ M. FARNSWORTH u. J. PEKOLA, Analytic. Chem. **31**, 410 (1959).

⁷⁾ T. HARADA, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] **38**, 115 (1940).

Aufnahmetechnik

Die RAMAN-Spektren wurden in den früher beschriebenen Apparaturen [vgl.¹⁾] mit Hg e, teilweise mit Hg k angeregt.

Die IR-Spektren haben wir an einem UR 10 des VEB Carl Zeiss, Jena, gemessen.

Berlin-Adlershof, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Gerätebau, Arbeitsgruppe für Physikalische Methoden der Analytischen Chemie,

Dresden, Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1961.