



HAL
open science

Synthese von Zinn(I)bromid. Ein neues binäres Halogenid für die Synthesechemie

Andreas Schnepf, Claudio Schrenk, Ralf Köppe, Inga Schellenberg, Rainer Pöttgen

► **To cite this version:**

Andreas Schnepf, Claudio Schrenk, Ralf Köppe, Inga Schellenberg, Rainer Pöttgen. Synthese von Zinn(I)bromid. Ein neues binäres Halogenid für die Synthesechemie. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, 635 (11), pp.1541. 10.1002/zaac.200900228 . hal-00507131

HAL Id: hal-00507131

<https://hal.science/hal-00507131>

Submitted on 30 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

**Synthese von Zinn(I)bromid.
Ein neues binäres Halogenid für die Synthesechemie**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900228.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	02-Jun-2009
Complete List of Authors:	Schnepf, Andreas; University, Inorganic Chemistry Schrenk, Claudio Köppe, Ralf Schellenberg, Inga Pöttgen, Rainer
Keywords:	subhalides, tin, thermodynamics, MP2-calculations



Synthese von Zinn(I)-bromid.**Ein neues binäres Halogenid für die Synthesechemie**

Claudio Schrenk^a, Ralf Köppe^a, Inga Schellenberg^b, Rainer Pöttgen^b und Andreas Schnepf^{a*}

^aKarlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

^bMünster, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am: _____

Synthesis of tin(I)-bromide.**A novel binary halide for synthetic chemistry**

Keywords: MP2-Calculations, Tin, Subhalides, Thermodynamics

*PD Dr. A. Schnepf

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

Engesserstraße 15, Geb. 30.45

D-76128 Karlsruhe

Tel.: +49 (0)721 608-2951

Fax: +49 (0)721 608-4854

Email: schnepf@chemie.uni-karlsruhe.de

Abstract

Thermodynamic data for gaseous SnBr, derived from quantum chemical (MP2)-calculations show that this monohalide should be formed at 1370°C as a product of the reaction of elemental tin with HBr at $1 \cdot 10^{-2}$ mbar. Applying the co-condensation technique SnBr can be trapped at -196°C and prepared in synthetic scale. Herein first analysis of SnBr are presented, showing that SnBr is more reactive than the corresponding GeBr, already disproportionating quantitatively to elemental tin and SnBr₂ on heating to room temperature. ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopic measurements confirm the disproportionation by showing three single signals in the spectra which can be attributed to elemental tin, SnBr₂ and a trace amount of SnO₂.

Kurztext

Thermodynamische Daten für gasförmiges SnBr, welche mit Hilfe quantenchemischer MP2-Rechnungen erhalten wurden, zeigen, dass dieses Monohalogenid bei 1370°C durch Umsetzung von elementarem Zinn mit HBr bei einem Druck von 0.01 mbar darstellbar sein sollte. Unter Verwendung der Kokondensationstechnik kann SnBr im präparativen Maßstab dargestellt und bei -196°C abgefangen werden. Wir beschreiben hier erste Untersuchungen an diesem neuen Monohalogenid, die zeigen, dass SnBr deutlich reaktiver als GeBr ist. So disproportioniert SnBr beim Erwärmen auf Raumtemperatur quantitativ in elementares Zinn und SnBr₂. Der quantitative Ablauf der Disproportionierungsreaktion wurde auch durch ¹¹⁹Sn-Mößbauerspektroskopie nachgewiesen, wobei drei Signale erhalten werden, die elementarem Zinn, SnBr₂ und Spuren von SnO₂ zugeordnet werden können.

Einleitung

1
2
3
4
5
6 Metalloide Clusterverbindungen des Germaniums der allgemeinen Summenformel Ge_nR_m
7
8 ($n > m$) konnten innerhalb der letzten Jahre als neue Substanzklasse des Germaniums etabliert
9
10 werden.¹ Innerhalb dieser Clusterverbindungen findet man neben ligandgebundenen
11
12 Germaniumatomen auch solche, die nur an weitere Germaniumatome gebunden sind und
13
14 denen somit die Oxidationsstufe null zugeordnet werden kann. Da den ligandgebundenen
15
16 Germaniumatomen die Oxidationsstufe eins zugeordnet werden kann, liegt die mittlere
17
18 Oxidationsstufe aller Germaniumatome innerhalb einer metalloiden Clusterverbindung
19
20 zwischen null und eins, d.h. die metalloiden Clusterverbindungen können als molekulare
21
22 Modellverbindungen für den Grenzbereich zwischen Molekül und Festkörper verstanden
23
24 werden.²

25
26
27
28
29 Zur Darstellung metalloider Clusterverbindungen des Germaniums konnten wir innerhalb der
30
31 letzten Jahre einen erfolgreichen Zugang, ausgehend von Ge(I)-halogeniden wie GeBr oder
32
33 GeCl etablieren, wobei metalloide Clusterverbindungen mit bis zu 14 Germaniumatomen im
34
35 Clusterkern isoliert werden konnten.³ Die strukturelle Charakterisierung dieser metalloiden
36
37 Clusterverbindungen zeigt dabei, dass neuartige Struktur motive im Bereich zwischen
38
39 oxidierten molekularen Verbindungen und der Festkörperphase des elementaren Germaniums
40
41 realisiert werden können. So lässt sich beispielsweise die Anordnung der 10
42
43 Germaniumatome in $(\text{THF})_{18}\text{Na}_6\text{Ge}_{10}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_8$ **1** als Zentaurpolyeder beschreiben,⁴ ein aus
44
45 der Festkörperchemie bekanntes Strukturmotiv der Koordinationszahl 10. Im Falle von **1** ist
46
47 das Polyeder jedoch leer. Außerdem zeigt die Ausbildung eines leeren Polyeders aus 14
48
49 Germaniumatomen in $(\text{THF})_6\text{Li}_3\text{Ge}_{14}[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]_5$ **2**,⁵ dass hier auch größere polyedrische
50
51 Anordnungen möglich sind, die auf „Germafullerene“ hinweisen. Aufgrund dieser Erfolge im
52
53 Bereich des Germaniums stellt sich die Frage, ob sich das Synthesekonzept der Darstellung
54
55 metalloider Clusterverbindungen unter Ausnutzung der Disproportionierungsreaktion von
56
57 metastabilen Subhalogeniden⁶ auch auf andere Elemente der 14. Gruppe übertragen lässt.
58
59
60

Dabei ist eine Ausweitung auf das Element Zinn (Schema 1) besonders interessant, da hier aufgrund des deutlich metallischeren Charakters eine größere Strukturvielfalt zu erwarten ist.⁷

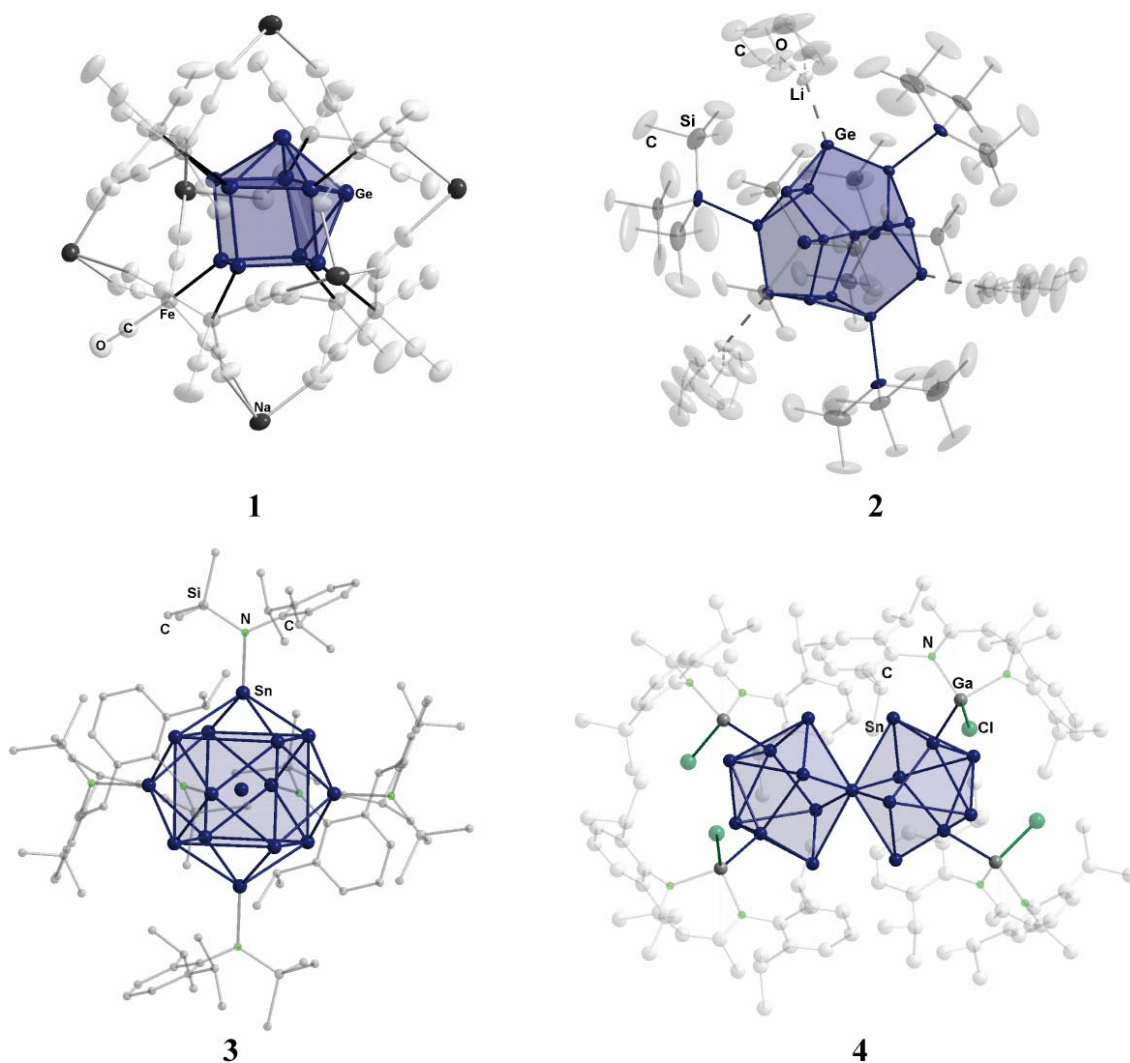


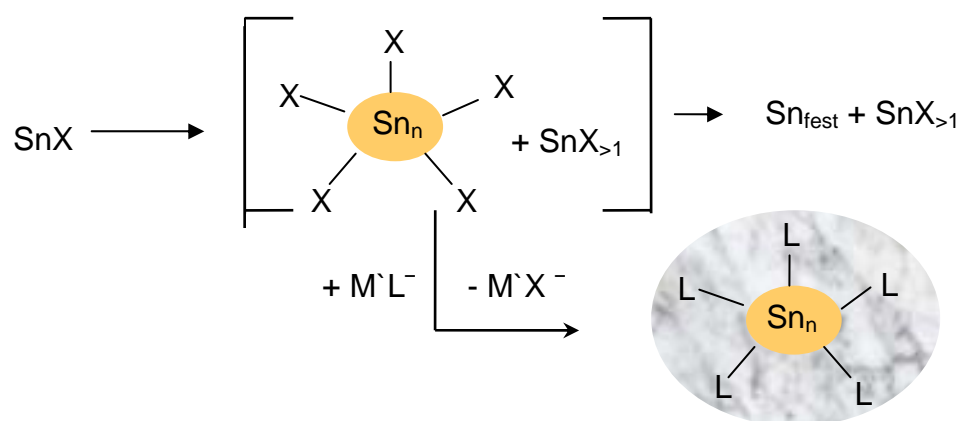
Abbildung 1: Molekülstruktur ausgesuchter metalloider Clusterverbindungen des Germaniums (oben) und Zinns (unten) ohne Wasserstoffatome: $(\text{THF})_{18}\text{Na}_6\text{Ge}_{10}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_8$ **1** (ohne THF Moleküle), $(\text{THF})_6\text{Li}_3\text{Ge}_{14}[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]_5$ **2**, $\text{Sn}_{15}\text{Dipp}_6$ **3** (Dipp = NArSiMe_3 ; Ar = 2,6-*i*Pr₂-C₆H₃) und $\text{Sn}_{17}[\text{GaCl}(\text{ddp})]_4$ **4** (ddp = $\text{HC}(\text{CMeNAr})_2$). Die Anordnung der Germanium bzw. Zinnatome im Clusterkern ist durch eine Polyederdarstellung hervorgehoben.

Einige Beispiele metalloider Clusterverbindungen des Zinns konnten innerhalb der letzten Jahre vor allem von den Arbeitsgruppen Power⁸ und Fischer⁹ über die Syntheseroute der

reduktiven Kupplung erhalten werden, wobei im Falle der metalloiden Clusterverbindung $\text{Sn}_{15}\text{Dipp}_6$ **3** der metallischere Charakter des Zinns zu erkennen ist;^{8c} so findet man in **3** ein zentrales Zinnatom, das nur an acht weitere Zinnatome gebunden ist und das die Koordinationszahl 8+6 der kubisch innenzenrierten Metalle besitzt (Wolfram-Typ).

Ergebnisse und Diskussion

Zur Entwicklung eines Synthesezugangs zu metalloiden Zinnclustern über eine Disproportionierungsreaktion (Schema 1) muss als erstes ein geeignetes Ausgangsmaterial (Subhalogenid) zur Verfügung stehen, das schon bei tiefen Temperaturen eine Disproportionierungsreaktion zeigt, damit die intermediär gebildeten Clusterverbindungen (Sn_nBr_m $n>m$) kinetisch stabilisiert werden können. Diese kinetische Stabilisierung lässt sich beispielsweise durch Substitution der Halogenatome durch einen sperrigen Liganden realisieren, wodurch der Zinnkern dann durch eine Ligandenhülle nach außen abgeschirmt ist (Schema 1).

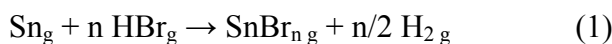


Schema 1: Schematische Darstellung des Synthesekonzeptes zur Darstellung eines metalloiden Zinnclusters über eine Disproportionierungsreaktion eines metastabilen subvalenten Zinnhalogenids.

1
2
3 Zinn(II)-halogenide scheiden somit als Ausgangsmaterialien für diese Syntheseroute aus, da
4
5 z.B. SnBr_2 bis zum Siedepunkt von 619°C gegenüber der Disproportionierung stabil ist.¹⁰ Zur
6
7
8 Entwicklung eines Synthesezugangs zu metalloiden Zinnclustern über die Syntheseroute der
9
10 Disproportionierungsreaktion, ist es also nötig, einen Schritt weiter auf das Element, d.h. zu
11
12 den entsprechenden Monohalogeniden zu gehen, welche bisher nur in der Gasphase
13
14 spektroskopisch untersucht worden sind.¹¹

15
16
17 Um zu ermitteln, unter welchen Druck- und Temperaturbedingungen gasförmige
18
19 Monohalogenide des Zinns in präparativ nutzbaren Ausbeuten ($>50\%$) gebildet werden,
20
21 haben wir eine auf thermodynamischen Daten basierende Abschätzung für die Reaktion
22
23 $\text{SnBr}_{2(\text{g})} + \text{Sn}_{(\text{fl.})} \rightarrow 2\text{SnBr}_{(\text{g})}$ vorgenommen. Die Partialdrücke einzelner Gaskomponenten bei
24
25 solchen Hochtemperaturreaktionen können bestimmt werden, wenn die
26
27 Reaktionstemperaturen ausreichend hoch sind ($> 700^\circ\text{C}$), so dass kinetische Einflüsse unter
28
29 Knudsen-Bedingungen praktisch bedeutungslos werden. Anhand der Zusammenhänge
30
31 zwischen den thermodynamischen Werten (ΔH , ΔS und c_p) der an der Reaktion beteiligten
32
33 Reaktionspartner ist dann die Berechnung der Partialdrücke der einzelnen Gaskomponenten
34
35 möglich.

36
37 Die Geometrien der in Betracht kommenden Gasphasenmoleküle wurden mit
38
39 quantenchemischen RI-MP2 Rechnungen¹² unter Verwendung von def2-QZVPP
40
41 Basissätzen^{13,14,15,16} mit dem Programmpaket TURBOMOLE¹⁷ berechnet, wodurch sehr gute
42
43 energetische und spektroskopische Daten erhalten wurden. Die Schwingungsfrequenzen
44
45 wurden mit dem Modul NUMFORCE durch Diagonalisierung der numerisch berechneten
46
47 Hesse-Matrix erhalten. Die Entropiewerte und die Wärmekapazitäten wurden über die
48
49 Zusammenhänge aus der statistischen Thermodynamik ermittelt (Modul FREEH). Die
50
51 Standardbildungsenthalpie von SnBr_n ($n = 1,2,4$) wurde unter Berücksichtigung der
52
53 theoretisch berechneten Reaktionsenthalpie der Reaktionen (1) bzw. (2):
54
55
56
57
58
59
60



$$\Delta_R H_{298}^{0 \text{ calc.}} = \Delta_f H_{298}^{0 \text{ tot., calc.}}(\text{SnBr}_n) + n/2 \Delta_f H_{298}^{0 \text{ tot., calc.}}(\text{H}_2) - \Delta_f H_{298}^{0 \text{ tot., calc.}}(\text{Sn}) - n \Delta_f H_{298}^{0 \text{ tot., calc.}}(\text{HBr})$$



$$\Delta_R H_{298}^{0 \text{ calc.}} = \Delta_f H_{298}^{0 \text{ tot., calc.}}(\text{SnBr}_n) - \Delta_f H_{298}^{0 \text{ tot., calc.}}(\text{Sn}) - n/2 \Delta_f H_{298}^{0 \text{ tot., calc.}}(\text{Br}_2)$$

erhalten. Unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Werte von $\Delta_f H_{298}^0$ von Sn_g , HBr_g , $\text{H}_2 g$ und $\text{Br}_2 g$ lässt sich die Bildungsenthalpie von SnBr_n ($n = 1, 2, 4$) nach:

$$\Delta_f H_{298}^{0 \text{ calc.}}(\text{SnBr}_n) = \Delta_R H_{298}^{0 \text{ calc.}} - n/2 \Delta_f H_{298}^{0 \text{ exp.}}(\text{H}_2) + \Delta_f H_{298}^{0 \text{ exp.}}(\text{Sn}) + n \Delta_f H_{298}^{0 \text{ exp.}}(\text{HBr})$$

$$\text{bzw. } \Delta_f H_{298}^{0 \text{ calc.}}(\text{SnBr}_n) = \Delta_R H_{298}^{0 \text{ calc.}} + \Delta_f H_{298}^{0 \text{ exp.}}(\text{Sn}) + n/2 \Delta_f H_{298}^{0 \text{ exp.}}(\text{Br}_2)$$

erhalten (Tabelle 1).

Tabelle 1: Thermodynamische Daten der Reaktionen (1) und (2) mit $n = 1, 2$ und 4 .

n		$\Delta E_{\text{tot}}^{0\text{K}}$	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f H_{298}^{0 \text{ theor.}}(\text{SnBr}_n)$	$\Delta_f H_{298}^{0 \text{ exp.}}(\text{SnBr}_n)^{21}$
4	$\text{Sn} + 4 \text{HBr} = \text{SnBr}_4 + 2 \text{H}_2$	-531.1	-532.0	-376.1	-347.6
2	$\text{Sn} + 2 \text{HBr} = \text{SnBr}_2 + \text{H}_2$	-382.0	-384.5	-155.8	-103.9
1	$\text{Sn} + \text{HBr} = \text{SnBr} + 1/2 \text{H}_2$	-178.8	-180.7	84.4	78.5
4	$\text{Sn} + 2 \text{Br}_2 = \text{SnBr}_4$	-751.9	-747.6	-384.3	-347.6
2	$\text{Sn} + \text{Br}_2 = \text{SnBr}_2$	-492.4	-492.3	-159.9	-103.9
1	$\text{Sn} + 1/2 \text{Br}_2 = \text{SnBr}$	-234.0	-234.6	82.3	78.5

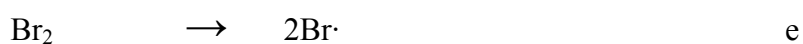
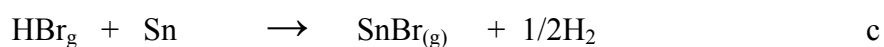
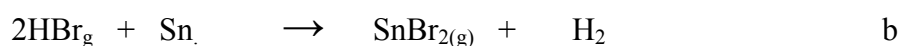
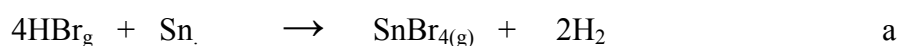
Der Vergleich der berechneten Enthalpiewerte von SnBr_2 und SnBr_4 mit den experimentell ermittelten zeigt eine Unsicherheit etwa ± 40 kJ/mol. Dies ist in zufriedenstellender Übereinstimmung mit anderen Berechnungen kleiner Moleküle.¹⁸ Die Übereinstimmung der berechneten Standardbildungsenthalpie von SnBr mit dem von *Gingrich* erhaltenen experimentellen Wert ist mit ± 6 kJ/mol noch deutlich besser.¹⁹ Die berechneten Entropiewerte entsprechen wegen der hohen Güte der theoretischen Schwingungsfrequenzen praktisch exakt den experimentell erhaltenen Werten. Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_f H_T^0$ und S_T^0 ist durch das Kirchhoffsche Gesetz gegeben²¹. Die Wärmekapazität $c_p^0 T$ wird durch das folgende Polynom ausgedrückt: $c_p^0 T = a + b 10^{-3} T + c 10^6 T^{-2} + d 10^{-6} T^2$. Die Koeffizienten für $c_p^0 T$

von SnBr wurden mit dem Mathematikprogramm MAPLE²⁰ erhalten, wobei vier theoretisch berechnete Werte für $c_{p,T}^0$ ($T = 298.15, 1032.1, 1766.05, 2500$ K; Modul FREEH), verwendet werden.

Tabelle 2: Verwendete thermochemische Daten zur Berechnung der Partialdrücke der gasförmigen Komponenten im Reaktionssystem flüssiges Zinn / HBr.

	$\Delta_f H_{298}^0$ [kJ mol ⁻¹]	S_{298}^0 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$c_{p,T}^0 = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^6 T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]				Lit.
			a	b	c	d	
H ₂	0	130.7	26.88	3.59	0.11	0	²¹
HBr	-36.4	198.7	27.53	4.59	-0.01	0	²¹
Sn _(l)	13	80.2	21.69	6.15	1.29	0	²¹
SnBr ₂	-103.9	335.8	58.14	1.34	-0.3	0	²¹
SnBr ₄	-347.6	412.4	107.51	0.64	-0.39	0	²¹
SnBr	84.4	258.8	37.37	0.05	-0.08	-0.01	diese Arbeit
Br	111.9	175	19.87	1.49	0.04	0	²¹
Br ₂	30.9	245.4	37.36	0.46	-1.3	0	²¹

Unter Verwendung der so erhaltenen thermodynamischen Daten von SnBr und der experimentell bestimmten Werte von Sn_{fl}, SnBr₂, SnBr₄, HBr, H₂ und Br₂ (Tabelle 2) wurden die Partialdrücke der einzelnen Verbindungen im thermodynamischen Gleichgewicht nach einem von *Binnewies* beschriebenen Verfahren iterativ bestimmt,²² wobei die Reaktionen von Zinn mit HBr unter Bildung von SnBr₄, SnBr₂ bzw. SnBr, der Zerfall von HBr zu H₂ und Br₂, sowie die thermische Dissoziation von Br₂ in Bromatome zugrunde gelegt wurden:



Außerdem wurden die Bestimmungsgleichungen $p_0(\text{HBr}) = p(\text{HBr}) + 2 p(\text{H}_2)$ und $p_0(\text{HBr}) = p(\text{HBr}) + 2 p(\text{Br}_2) + p(\text{SnBr}) + 2 p(\text{SnBr}_2) + 4 p(\text{SnBr}_4) + p(\text{Br})$ berücksichtigt, bei denen $p_0(\text{HBr})$ dem HBr Partialdruck vor Einstellung des Gleichgewichtes entspricht. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abbildung 2 für einen HBr Anfangsdruck von 10^{-2} mbar angegeben.²³

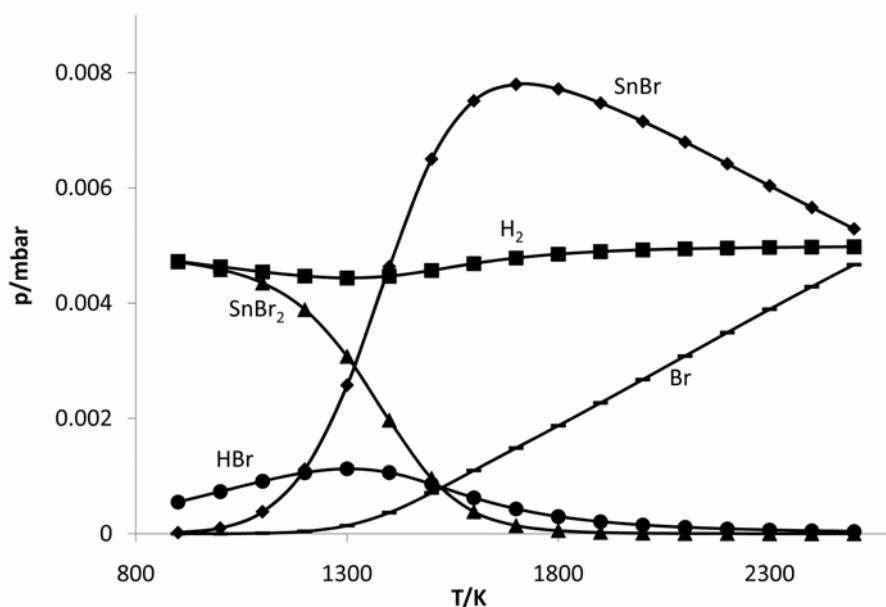


Abbildung 2: Temperaturverlauf der Partialdrucke gasförmiger Verbindungen im Reaktionssystem flüssiges Zinn / HBr ($p_0(\text{HBr}) = 0.01$ mbar). (Die Partialdrücke von SnBr_4 und Br_2 sind nicht aufgeführt, da ihre Werte für jede Temperatur kleiner als 10^{-6} mbar sind.)

Wie in Abbildung 2 zu erkennen ist, sollte der maximale Anteil an SnBr bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 1650 K erreicht werden. Bei dieser Temperatur erhält man einen 33fachen Überschuss an SnBr gegenüber SnBr_2 . Zur Darstellung der Monohalogenide des Zinns im präparativen Maßstab bietet sich die präparative Kokondensationstechnik an, welche wir in einer selbst gebauten Anlage durchführen.²⁴

Dabei wird elementares Zinn in einem Graphitreaktor vorgelegt, der induktiv bis 2000°C geheizt werden kann. Bei der Versuchsdurchführung wird über das heiße flüssige Zinn (ca. 1240°C), bei reduziertem Druck (ca. 0.01 mbar) HBr geleitet und die bei der Reaktion

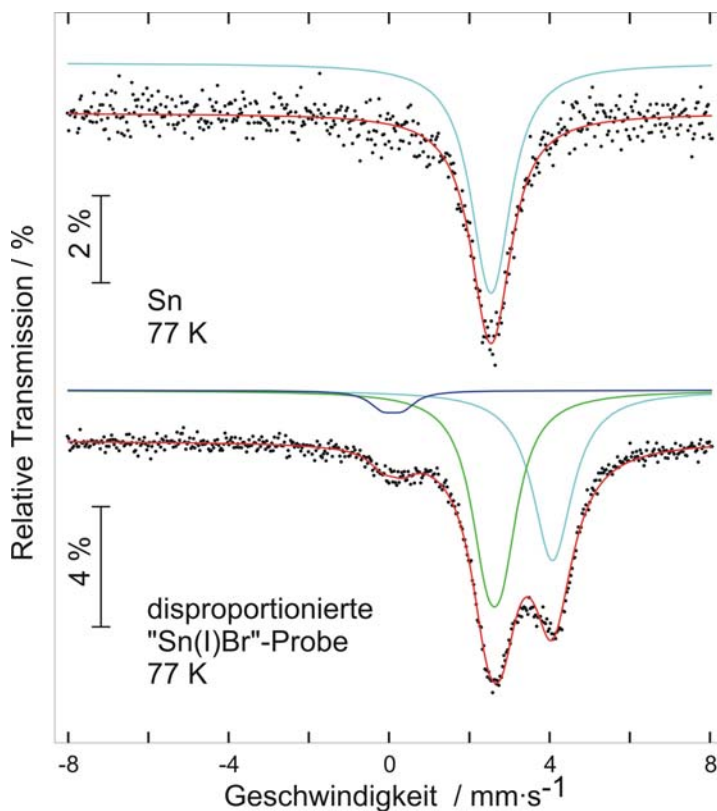
1
2
3 entstehenden gasförmigen Teilchen werden zusammen mit einem zudosierten Lösungsmittel
4
5 bei -196°C ausgefroren. Gleichzeitig wird der entstehende Wasserstoff kontinuierlich über
6
7 ein Hochvakuumpumpensystem abgepumpt, so dass der Druck in der Anlage während des
8
9 Versuchs im Bereich von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar gehalten wird. Nach beendeter Reaktion wird die
10
11 Stickstoffkühlung entfernt, und die Anlage wird mit gasförmigem Stickstoff geflutet. Beim
12
13 Erwärmen schmilzt die gebildete Matrix, und die entstehende Lösung kann über eine
14
15 Stahlkanüle mit Stickstoffüberdruck in eine gekühlte Vorlage überführt werden.
16
17

18
19 Setzt man so Zinn mit HBr bei 1240°C um, und kondensiert die bei der Reaktion
20
21 entstehenden gasförmigen Teilchen mit Toluol, so erhält man als Produkt eine farblose
22
23 Lösung, in der ein schwarzer Feststoff suspendiert ist, der in dünnen Schichten violett
24
25 erscheint. Bei der Reaktion wurden bei 20 mmol eingesetztem HBr 17 mmol Zinn verbraucht,
26
27 was einem Verbrauchsverhältnis (Zinn zu Halogen) von 1:1.176 entspricht. Dies spricht für
28
29 eine annähernd quantitative Bildung von SnBr und steht im Rahmen der Fehlergrenzen im
30
31 Einklang mit den Ergebnissen der o.a. Abschätzung.²⁵ Dieses Ergebnis zeigt, dass SnBr durch
32
33 eine Kokondensationstechnik in präparativen Mengen zugänglich ist.
34
35

36
37 Zur weiteren Analyse wird die Lösung abfiltriert und der Rückstand am Ölpumpenvakuum
38
39 getrocknet, wobei er langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Man erhält dabei einen
40
41 dunkelgrauen Feststoff **5**, dessen Halogengehalt laut Titration eine formale Zusammensetzung
42
43 SnBr ergibt. Das Pulverdiffraktogramm des Rückstandes zeigte jedoch, dass im Feststoff **5**
44
45 sowohl elementares Zinn als auch SnBr₂ als kristalline Spezies enthalten sind. Weiterhin zeigt
46
47 auch das Mößbauerspektrum des Rückstandes (Abbildung 3) ein deutliches Signal für
48
49 elementares Zinn, wie am Vergleichsspektrum zu erkennen ist.
50
51

52
53 Das Signal mit einer Isomerieverschiebung von 4.07 mm/s, lässt sich anhand von
54
55 Literaturdaten (δ 3.92, I 1.40, ΔE_Q 0.0) eindeutig als SnBr₂ identifizieren.^{26,27} Außerdem ist
56
57 noch ein kleines Signal bei einer Isomerieverschiebung von 0.08 mm/s zu erkennen, was
58
59
60

1
2
3 eindeutig SnO₂ zugeordnet werden kann,²⁸ welches sehr wahrscheinlich beim Abschmelzen
4
5 aus Sn und SiO₂ entstanden ist.
6
7



37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Abbildung 3: Experimentelle und simulierte ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektren von **5** und elementarem Zinn bei 77 K.

Die Intensität der Signale von SnBr₂ und Sn liefert ein Verhältnis von 1:1.05, d.h. beide Spezies liegen im gleichen Mengenverhältnis vor, was eindeutig auf den quantitativen Ablauf einer Disproportionierungsreaktion ($2\text{SnBr} \rightarrow \text{Sn} + \text{SnBr}_2$) hindeutet.

Da der Rückstand bei -78 °C einen violetten Farbton besitzt, könnte bei dieser Temperatur noch ein Anteil an SnBr vorliegen, welches dann bei Erwärmen auf Raumtemperatur quantitativ in elementares Zinn und SnBr₂ disproportioniert. Somit ist SnBr deutlich reaktiver als GeBr, welches in fester Form erst ab 90°C in Ge und GeBr₄ disproportioniert.

Um zu klären, ob sich die höhere Reaktivität für Folgereaktionen nutzen lässt bzw. ob sie sich reduzieren lässt, um SnBr als Reagenz zugänglich zu machen, haben wir im Folgenden

1
2
3 weitere Kokondensationsreaktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Donormolekülen
4 durchgeführt: Bei einer Kokondensation von SnBr mit Aceton erhält man als Produkt eine
5
6 schwarze Suspension aus einer klaren Lösung und einem schwarzen Feststoff. Nach
7
8 Aufarbeitung der klaren Lösung erhält man bei -28°C farblose nadelförmige Kristalle von
9
10 SnBr₂·2OC₃H₆ **6**, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur schnell eintrüben. Die
11
12 Molekülstruktur von **6** ist in Abbildung 4 angegeben und man erkennt ein zentrales Zinnatom,
13
14 das an zwei Bromatome mit einem mittleren Sn-Br Abstand von 264.3 pm gebunden ist und
15
16 das weiterhin an zwei Acetonmoleküle mit einem Sn-O Abstand von 253.8 pm gebunden ist.
17
18 Im Festkörper bilden sich weiterhin Sn-Br Kontakte zu benachbarten SnBr₂ Molekülen (Sn-
19
20 Br: 363.4 pm) aus, so dass eine verzerrt oktaedrische Koordination der Zinnatome erhalten
21
22 wird. Das ¹¹⁹Sn-NMR Spektrum von aufgelösten Kristallen von **6** zeigt ein scharfes Signal bei
23
24 $\delta = -68$ ppm, was dem normalen Bereich zweiwertiger Zinnverbindungen entspricht.²⁹ Im
25
26 schwarzen Reaktionsrückstand lassen sich über eine Halogenidtitration nur geringe Mengen
27
28 Bromid bestimmen, was darauf hindeutet, dass es sich dabei um elementares Zinn handelt.
29
30 Dieser Befund zeigt, dass SnBr nicht mit Aceton reagiert, sondern dass die
31
32 Disproportionierungsreaktion bevorzugt abläuft. Dieser Befund steht im Gegensatz zur
33
34 Situation bei Monohalogeniden des Germaniums, die mit Aceton in einer Redoxreaktion
35
36 reagieren,³⁰ d.h. die Disproportionierungsreaktion ist im Falle der Sn(I)-halogenide deutlich
37
38 bevorzugt. Um die hohe Reaktivität der Sn(I)-halogenide zu senken, haben wir im Folgenden
39
40 Kokondensationsreaktionen mit Donormolekülen durchgeführt. Bei einer
41
42 Kokondensationsreaktion mit einer Mischung aus THF und Toluol im Verhältnis 1:4 erhält
43
44 man wiederum eine schwarze Suspension aus einer farblosen Lösung und einem schwarzen
45
46 Rückstand, in dem wiederum kein Halogenid nachweisbar ist. Aus der Lösung lässt sich nach
47
48 Aufarbeiten die Verbindung SnBr₂·2OC₄H₈ **7** in Form farbloser Nadeln erhalten. Im
49
50 Festkörper von **7** liegen wie im Falle von **6** SnBr₂ Moleküle vor (Sn-Br Abstand: 262.2 pm),
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

die an zwei THF Moleküle mit einem mittleren Sn-O Abstand von 250.0 pm gebunden sind (Abbildung 5).

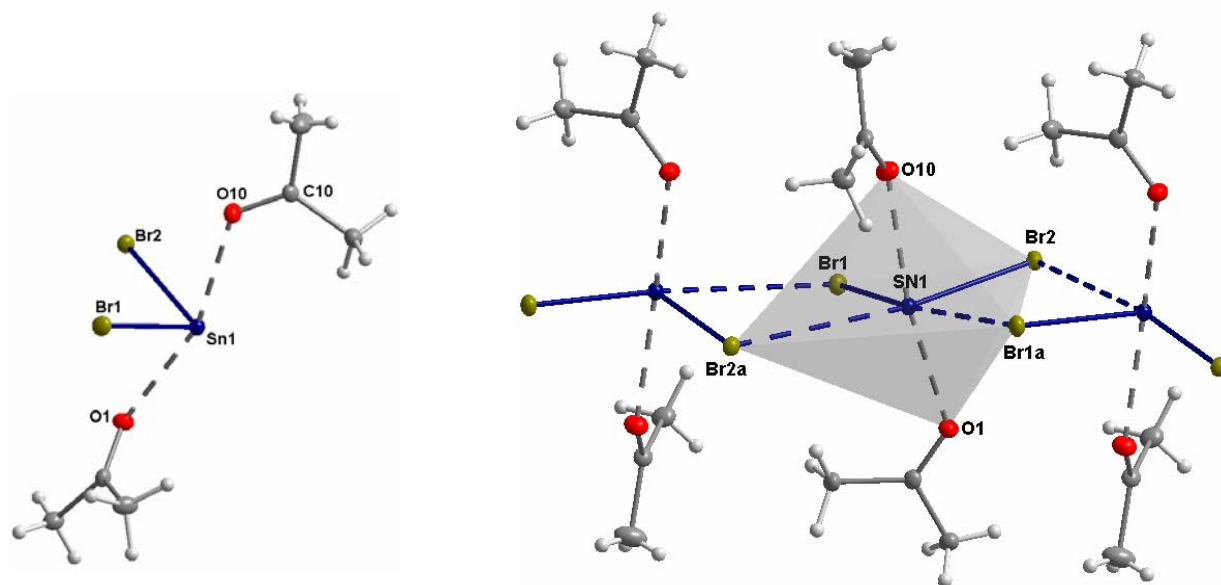


Abbildung 4: Links: Molekülstruktur von SnBr₂·2OC₃H₆ **6** (Schwingungsellipsoide 25% Wahrscheinlichkeit). Rechts: Erste Koordinationssphäre des Zinnatoms im Kristall; die verzerrt oktaedrische Koordination ist durch eine Polyederdarstellung hervorgehoben. Ausgesuchte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Sn1-Br1: 264.78(7), Sn1-Br2: 263.86(7), Sn1-O1: 255.4(4); Sn1-O10: 252.2(4), Sn1-Br1a: 369.3(1), Sn1-Br2a: 357.5(1), O10-C10: 121.5(7), Br1-Sn1-Br2: 94.08(2), O1-Sn1-O10: 161.35(13), Br1a-Sn1-Br2a: 99.49(2).

Außerdem werden zusätzlich noch zwei lange Sn-Br Kontakte mit einem mittleren Abstand von 393 pm zu benachbarten SnBr₂ Molekülen ausgebildet, so dass sich für das Zinnatom wiederum eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung ergibt. Sauerstoffhaltige Donormoleküle wie Aceton oder THF scheinen somit nicht geeignet zu sein, um Sn(I)-halogenide zu stabilisieren, so dass diese für weitere Untersuchungen verwendet werden können.

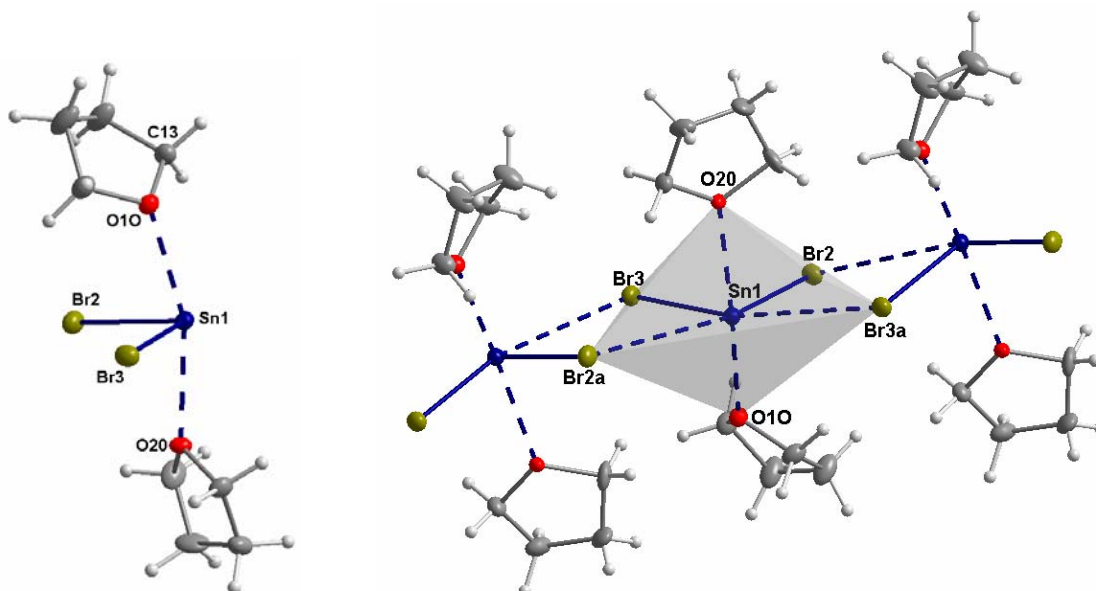


Abbildung 5: Links: Molekülstruktur von $\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ **7** (Schwingungsellipsoide 25% Wahrscheinlichkeit). Rechts: Erste Koordinationssphäre des Zinnatoms im Kristall; die verzerrt oktaedrische Koordination ist durch eine Polyederdarstellung hervorgehoben. Ausgesuchte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Sn1-Br2: 262.47(5), Sn1-Br3: 261.89(5), Sn1-O10: 249.6(3); Sn1-O20: 250(2), Sn1-Br2a: 403.6(1), Sn1-Br3a: 382.0(1), O10-C13: 146.0(5), Br2-Sn1-Br3: 96.097(18), O10-Sn1-O20: 161.0(4), Br2a-Sn1-Br3a: 107.87(2).

Aus diesem Grund haben wir im Folgenden stickstoffhaltige Donoren wie N^nBu_3 verwendet, die schon im Falle der Ge(I)-halogenide zu metastabilen Emulsionen geführt haben. Auch im Falle der Sn(I)-halogenide führt die Kokondensationsreaktion von Sn(I)Br mit einer Mischung aus Toluol und N^nBu_3 im Verhältnis 4:1 zur Bildung einer öligen Phase. Da die Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten der Lösung im Falle des Germaniums zu isolierbaren Lösungen geführt hat,⁴ haben wir im Folgenden eine Kokondensationsreaktion von Sn mit einer Mischung aus CH_2Cl_2 und N^nBu_3 im Verhältnis 4:1 durchgeführt, wobei nach beendeter Kokondensation und Erwärmen des Kokondensates auf -78°C eine dunkelbraune Lösung erhalten wurde.

Erwärmt man diese dunkelbraune Lösung auf Raumtemperatur, fällt ein schwarzer Feststoff aus (Abbildung 6) und es bleibt eine blassgelbe Lösung zurück, was auf das Ablaufen einer

1
2
3 Disproportionierungsreaktion hindeutet. Diese Annahme wird durch das Ergebnis einer
4
5 Röntgenfluoreszenzanalyse des Rückstandes gestützt, in dem ein Zinn/Halogen Verhältnis
6
7 (Halogen = Br und Cl) von 6,04:1 gefunden wird. Die im Rückstand gefundenen Mengen an
8
9 Chlorid deuten schon auf eine Folgereaktion mit dem Lösungsmittel hin. Unglücklicherweise
10
11 ist Sn(I)Br selbst bei -78°C in der Mischung aus CH_2Cl_2 und N^nBu_3 nicht stabil: So entfärbt
12
13 sich die Lösung innerhalb von zwei Wochen, und man erhält eine blassgelbe Lösung, aus der
14
15 beim Erwärmen auf Raumtemperatur auch kein schwarzer Feststoff mehr ausfällt. Nach
16
17 Entfernen des Lösungsmittels erhält man nun einen blassgelben Feststoff (Abbildung 6).
18
19
20
21



41
42
43
44
45
46
47
48
49
50

Abbildung 6: Links: Rückstand nach Erwärmen der SnBr Lösung in CH_2Cl_2 / N^nBu_3 direkt nach der Kokondensation. Rechts: Rückstand nach zwei Wochen Lagerung bei -78°C und Entfernen des Lösungsmittels.

51 **Zusammenfassung und Ausblick**

52
53
54
55
56
57
58
59
60

Nach einer thermodynamischen Abschätzung sollte gasförmiges Sn(I)Br in maximalen Ausbeuten bei einer Reaktionstemperatur von 1377°C und einem Reaktionsdruck von 0.01 mbar im Reaktionssystem flüssiges Zinn / HBr darstellbar sein. Die Synthese von SnBr im präparativen Maßstab erfolgt über die präparative Kokondensation, wobei der Verbrauch an Zinn und HBr während der Hochtemperaturreaktion auf die Bildung von reinem SnBr

1
2
3 hindeutet. Abgeschrecktes SnBr ist jedoch gegenüber GeBr deutlich reaktiver und
4
5 disproportioniert schon bis Raumtemperatur quantitativ in elementares Zinn und SnBr₂. Die
6
7 höhere Reaktivität zeigt sich auch gegenüber einer Mischung aus CH₂Cl₂ und NⁿBu₃, mit der
8
9 SnBr schon bei -78°C abreagiert, wohingegen eine GeBr Lösung im selben
10
11 Lösungsmittelgemisch über Monate bei -78°C lagerbar ist.³¹ Zukünftige Untersuchungen
12
13 konzentrieren sich vor allem auf eine bessere Stabilisierung von SnBr, d.h. auf die
14
15 Darstellung handhabbarer SnBr Lösungen. Außerdem sind wir momentan dabei zu
16
17 untersuchen, ob sich die bei der Kokondensation von SnBr mit einer Mischung aus Toluol
18
19 und NⁿBu₃ erhaltene Emulsion für Folgereaktionen zur Darstellung metalloider Zinncluster
20
21 eignet, da dieser Weg im Falle der Monohalogenide des Germaniums erfolgreich etabliert
22
23 wurde.
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33

34 Experimentelles

35
36 Die Versuchsdurchführung erfolgt in der in Literatur 24 beschriebenen Anlage, welche über
37
38 eine Öldiffusionspumpe (Balzers Diff 900) auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert wird.
39
40 In dem im Zentrum der Anlage befindlichen Graphitreaktor wird elementares Zinn vorgelegt.
41
42 Der Graphitreaktor wird anschließend induktiv über ein hochfrequentes Wechselfeld von
43
44 1000 kHz auf 1240°C erhitzt. Nachdem der Graphitreaktor eine halbe Stunde im Vakuum
45
46 ausgeheizt wurde, wird die Edelstahlglocke mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt.
47
48 Anschließend wird über das 1240°C heiße Zinn ein Volumenstrom an HBr geleitet, wobei die
49
50 Menge an HBr durch den Druckabfall in einem Vorratskolben über ein
51
52 Differenzdruckmanometer (MKS Instruments Inc.; Bereich 100 mbar) bestimmt wird. Der
53
54 Volumenstrom an HBr wird hierbei so gewählt (0.2 mmol/min), dass der Druck in der Anlage
55
56 während des Versuches ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar beträgt. Während des Einleitens des HBr
57
58 Volumenstroms wird gleichzeitig ein Lösungsmittel über den Lösungsmittleinlass zudosiert.
59
60

1
2
3 Nachdem im Laufe von 2 Stunden 20 mmol HBr verbraucht wurden, wobei gleichzeitig ca.
4
5 150 ml Lösungsmittel einkondensiert wurden, wird die Ofenheizung abgeschaltet, und die
6
7 Anlage wird nach dem Entfernen der Flüssigstickstoffkühlung mit Stickstoff 4.8 geflutet. Die
8
9 Anlage wird nach dem Entfernen der Flüssigstickstoffkühlung mit Stickstoff 4.8 geflutet. Die
10
11 Edelstahlglocke wird anschließend mit Trockeneis auf -78°C erwärmt. Nach dem Schmelzen
12
13 der Matrix wird das Lösungsmittel mit Stickstoffüberdruck in ein mit Trockeneis gekühltes
14
15 Schlenkgefäß überführt.
16
17
18
19
20
21

22 **Synthese von $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{OC}_3\text{H}_6$ 6**

23
24 Es werden innerhalb von 2 Stunden 20 mmol Bromwasserstoff bei 1240°C über metallisches
25
26 Zinn geleitet, wobei 2.29 g (19 mmol) Zinn verbraucht werden. Die bei der Reaktion
27
28 entstandenen gasförmigen Teilchen werden gemeinsam mit 200 mL Aceton kokondensiert.
29
30 Nach Erwärmen des Kokondensates auf -78°C wird eine schwarze Suspension aus einem
31
32 schwarzer Feststoff in einer farblosen Lösung erhalten. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur
33
34 wird die Lösung abfiltriert und nach Einengen des blassgelben Filtrates erhält man farblose
35
36 nadelförmige Kristalle von $\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{OC}_3\text{H}_6$ **6** (1.6 g; 4.1 mmol).
37
38
39
40
41
42

43 **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 2.03$ (s, 6H, CH_3). **$^{13}\text{C-NMR}$** : (100 MHz, Aceton- d_6): δ
44
45 = 30.58 CH_3 , 207.6 CO. **$^{119}\text{Sn-NMR}$** (150 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -67.53$.
46
47
48
49
50
51

52 **Synthese von $\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{OC}_4\text{H}_8$ 7**

53
54 Es werden innerhalb von 2 Stunden 20 mmol Bromwasserstoff bei 1240°C über metallisches
55
56 Zinn geleitet, wobei 2.05 g (17 mmol) Zinn verbraucht werden. Die gasförmigen Produkte
57
58 werden zusammen mit 200 mL eines Lösemittelgemisches aus Toluol und THF im Verhältnis
59
60 von 4:1 bei -196°C kokondensiert. Nach Erwärmen auf -78°C wird eine schwarze Suspension

1
2
3 aus einem schwarzer Feststoff in einer farblosen Lösung erhalten. Nach Erwärmen auf
4
5 Raumtemperatur wird die überstehende Lösung abfiltriert und das Lösemittel unter
6
7 vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende weiße Rückstand wird in THF gelöst, woraus
8
9 sich farblose Nadeln von $\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ **7** bilden (2.5 g, 5.9 mmol).
10
11

12
13
14
15 **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.75$ (d, $J = 6.7$ Hz, 8H, OCH_2); 3.61 (t, $J = 6.7$ Hz, 8H,
16 CH_2) . **$^{13}\text{C-NMR}$** : (100 MHz, THF- d_8): $\delta = 23.69$ (CH_2), 65.88 (OCH_2). **$^{119}\text{Sn-NMR}$**
17 (150THF- d_8): $\delta = -86.60$.
18
19
20
21
22
23
24

25 **Synthese einer SnBr-Lösung in CH_2Cl_2**

26
27 Es werden innerhalb von 2 Stunden 20 mmol Bromwasserstoff bei 1240°C über metallisches
28
29 Zinn geleitet, wobei 2.01 g (17 mmol) Zinn verbraucht werden. Die gasförmigen Produkte
30
31 werden bei -196°C mit insgesamt 200 mL eines Lösemittelgemisches aus Dichlormethan und
32
33 Tributylamin im Verhältnis von 4:1 kokondensiert. Nach Erwärmen auf -78°C erhält man
34
35 eine dunkelbraune Lösung. 20 mL dieser Lösung werden in ein Schlenkgefäß überführt und
36
37 auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei bildet sich ein schwarzer Niederschlag (Abbildung 6
38
39 links) und man erhält eine blassgelbe Lösung.
40
41
42

43 Die restliche Lösung wird über zwei Wochen bei -78°C gelagert, wobei die dunkelbraune
44
45 Farbe immer mehr verblasst und man schlussendlich eine blassgelbe Lösung erhält.
46
47 Erwärmen der blassgelben Lösung auf Raumtemperatur führt zu keiner weiteren
48
49 Veränderung. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein
50
51 hellgelber Rückstand (Abbildung 6 rechts) erhalten wird.
52
53
54
55
56
57
58
59
60

^{119}Sn -Mößbauerspektroskopie

Zur Aufnahme der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren wurde eine $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ Quelle verwendet. Die Messungen erfolgten in einer linearen Transmissionsanordnung. Die Proben wurden mit α -Quarz als Füllmittel in dünnwandige Glascontainer eingeschmolzen mit einer Belegung von etwa $10 \text{ mg Sn}\cdot\text{cm}^{-2}$. Zur Reduzierung der SnK-Röntgenstrahlung der Quelle wurde eine Palladiumfolie (0.05 mm) verwendet. Die Quelle wurde bei Raumtemperatur gehalten. Die Anpassung der Spektren erfolgte mit dem Programm NORMOS-90.³²

Tabelle 3: Anpassungsparameter der ^{119}Sn -Mößbauerspektren von Sn und der disproportionierten “Sn(I)Br”-Probe bei 77 K. δ : Isomerieverschiebung; ΔE_Q : Quadrupolaufspaltung; Γ : experimentelle Linienbreite. Mit einem Stern markierte Parameter wurden während der Anpassung konstant gehalten.

T / K	δ / mms^{-1}	Γ / mms^{-1}	$\Delta E_Q / \text{mms}^{-1}$	Verhältnis
Sn				
77	2.54(1)	1.10(6)	0.26(5)	–
disproportionierte “Sn(I)Br”-Probe				
77	0.08*	0.78*	0.49*	5.0
	2.62(1)	1.03(3)	0.39(2)	52.6
	4.07(1)	1.20(2)	0.0*	42.4

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Details für die Strukturlösung von SnBr₂·2OC₃H₆ **6** und SnBr₂·2OC₄H₈ **7**

Summenformel	SnBr ₂ O ₂ C ₆ H ₁₂ 6	SnBr ₂ O ₂ C ₈ H ₁₆ 7
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Gitterparameter [Å bzw. °]	a = 9.1966(18); b = 9.3218(19); c = 13.358(3); β = 90.41(3)	a = 8.5419(16); b = 10.1825(6); c = 15.0514(11); β = 104.662(6)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1145.2(4)	1266.51(15)
Formeleinheiten Z	4	4
röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	2.289	2.217
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	9.170	8.299
F(000)	736	800
Kristallabmessungen [mm]	0.5 x 0.4 x 0.3	0.5 x 0.4 x 0.4
Diffraktometer	STOE IPDS	STOE IPDS
Messtemperatur [K]	150	190
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Winkelbereich der Datensammlung [°]	2.66 – 27.07	2.44 – 27.12
hkl-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 16	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	8764	13251
Zahl der unabhängigen Reflexe	2500	2774
beobachtete Reflexe mit F ² >2σ	2235	2592
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL und SHELXS	SHELXL und SHELXS
Zahl der verfeinerten Parameter	108	155
R – Werte [I > 2σ(I)]	0.0367	0.0338
R – Werte (alle Daten)	0.1056	0.0848
Restelektronendichte min./max. [eÅ ⁻³]	1.081 und -1.550	0.798 und -1.010
CCDC Hinterlegungsnummer ³³	726879	726880

Literatur und Fußnoten

- ¹ A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 680 – 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 664 – 666; A. Schnepf, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2758 – 2770.
- ² H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, *19*, 3131 – 3136.
- ³ A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1007 – 1018.
- ⁴ A. Schnepf, C. Schenk, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5499 – 5502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5373 – 5376.
- ⁵ C. Schenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2008**, 4643 – 4645.
- ⁶ A. Schnepf, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, **2004**, *179*, 695 – 698.
- ⁷ A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745 – 758.
- ⁸ a.) B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818 – 819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 796 – 797; b.) A. F. Richards, B. E. Eichler, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2602 – 2605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2546 – 2548; c.) M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Ruzicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4439 – 4443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333 – 4337; d.) E. Rivard, J. Steiner, J. C. Fettinger, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2007**, 4919 – 4921.
- ⁹ G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7344 – 7347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7234 – 7237.
- ¹⁰ Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, 1012.
- ¹¹ K. Balasubramanian, *J. Molecular Spectr.* **1988**, *132*, 280 – 283.
- ¹² M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1988**, *10*, 104 – 111.
- ¹³ F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331 – 340.
- ¹⁴ F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143 – 152.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
-
- ¹⁵ F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297 – 3305.
- ¹⁶ C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 59 – 66.
- ¹⁷ R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165 – 169.
- ¹⁸ H. Saal, E. Milke, C. Brünig, M. Binnewies, R. Köppe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4146 – 4151.
- ¹⁹ K.A. Gingerich, in E. Kaldis (ed.), *Current Topics in Materials Science*, **1980**, 6, 345 – 462.
- ²⁰ M. B. Monagan, K. O. Geddes, K. M. Heal, G. Labahn, S. M. Vorkoetter, J. McCarron, P. DeMarco, *Maple 10 Programming Guide*, Maplesoft, Waterloo ON, Canada, **2005**.
- ²¹ M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley, VCH, Weinheim, 2nd Ed., **2002**.
- ²² M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, Verlag Chemie, Weinheim **1996**.
- ²³ Der zur Berechnung angenommene Druck von 10^{-2} mbar entspricht dabei dem Arbeitsdruck innerhalb des Graphitreaktors während der präparativen Kokondensation.
- ²⁴ R. Köppe, A. Schnepf, *Z. Anorg. All. Chem.* **2002**, 628, 2914 – 2918.
- ²⁵ Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 1270°C führt zu einer Veränderung des Zinn:Halogen Verhältnisses zu Sn:Br = 1 : 0.95, was darauf hindeutet, dass ab dieser Temperatur der Dampfdruck des elementaren Zinns nicht mehr vernachlässigbar ist und man während der Reaktion neben SnBr auch elementares Zinn verdampft.
- ²⁶ E. Kuzmann, T. Kégl, L. Kollár, A. Vértes, V. Kumar Garg, *J. Radioanalytical Nucl. Chem.*, **1997**, 220, 103 – 104.
- ²⁷ N. N. Greenwood, A. Timnick, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 676 – 678.
- ²⁸ P. E. Lippens, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 4576 – 4586.
- ²⁹ P. J. Smith, L. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 11 – 16.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

³⁰ A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2120 – 2123.

³¹ A. Schnepf, Habilitationsschrift „Erzeugung gasförmiger Ge(I) Halogenide bei 1600°C und deren Einsatz in der Synthesechemie“ Karlsruhe **2006**.

³² R. A. Brand, *Normos Mössbauer fitting Program*, Universität Duisburg, **2002**.

³³ Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, The Director, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, U.K.; FAX +49-1223-336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk bzw. www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>) unter der Hinterlegungsnummer CCDC 726879 **6**, CCDC 726880 **7** angefordert werden.