

## Untersuchungen an Zinnverbindungen XV.

Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalysen von Äthylzinntrichlorid,  
Diäthylzinndichlorid und Triäthylzinnchlorid

H. KRIEGSMANN, CHR. PEUKER, R. HEESS und H. GEISSLER

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Bereich physikalische Methoden der analytischen Chemie, Berlin-Adlershof, DDR

(Z. Naturforsch. **24 a**, 778—786 [1969]; eingegangen am 12. Dezember 1968)

Die Infrarot-(400—4000  $\text{cm}^{-1}$ ) und Raman-Spektren der flüssigen bzw. gelösten Verbindungen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$  werden gemessen und Depolarisationsgrade der Raman-Linien bestimmt. Mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse unter Zugrundelegung eines modifizierten Valenzkraftfeldes ist eine weitgehende Zuordnung der Spektren möglich.

In einer der früheren Mitteilungen dieser Reihe<sup>1</sup> ergaben sich bei der Zuordnung der Frequenzen des trimeren Diäthylzinnsulfids und -selenids Schwierigkeiten, insbesondere im Bereich um 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Während in dem zum Vergleich herangezogenen Spektrum des Äthyljodids nur eine Bande bei 1210  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet wird, die SHEPPARD<sup>2</sup> einer  $\text{CH}_2$ -Wagging-Schwingung zuordnet, treten in den IR-Spektren von Diäthylzinnsulfid und -selenid<sup>1</sup> sowie in denen anderer bereits untersuchter Äthylzinnverbindungen<sup>3–13</sup> stets zwei Banden bei 1185  $\text{cm}^{-1}$  und 1230  $\text{cm}^{-1}$  auf. Erstere erscheint außerdem stark im Raman-Spektrum.

Die Bande bei 1230  $\text{cm}^{-1}$  wird von allen Autoren einer  $\text{CH}_2$ -Wagging-Schwingung zugeordnet. Die Angaben über die Bande bei 1185  $\text{cm}^{-1}$  sind jedoch sehr unterschiedlich: Sie wird  $\varrho\text{CH}_3$ <sup>3,12</sup>,  $\tau\text{CH}_2$ <sup>6</sup>,  $w\text{CH}_2$ <sup>1,5,9</sup>,  $\delta\text{CH}_3$ <sup>4</sup> bzw.  $\delta\text{CH}_2$ <sup>13</sup> zugeordnet. Wir hatten uns für Diäthylzinnsulfid und -selenid<sup>1</sup> der Interpretation von TAIMSALU und WOOD<sup>9</sup> angeschlossen, beide Banden  $\text{CH}_2$ -Wagging-Schwingungen zugeordnet und die Aufspaltung auf Kopplung der Methylenschwingungen der beiden Äthylgruppen zurückgeführt.

<sup>1</sup> H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN u. H. GEISSLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **359**, 58 [1968].

<sup>2</sup> N. SHEPPARD, J. Chem. Phys. **17**, 79 [1949].

<sup>3</sup> H. D. KAESZ u. F. G. A. STONE, Spectrochim. Acta **15**, 360 [1959].

<sup>4</sup> C. R. DILLARD u. J. R. LAWSON, J. Opt. Soc. Amer. **50**, 1271 [1960].

<sup>5</sup> P. TAIMSALU u. J. L. WOOD, Trans. Faraday Soc. **59**, 1754 [1963].

<sup>6</sup> D. H. LOHMAN, J. Organometal. Chem. **4**, 382 [1965].

<sup>7</sup> N. A. TSCHUMAJEWSKI, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **141**, 168 [1961].

<sup>8</sup> N. N. WYSCHINSKI u. N. K. RUDNEWSKI, Opt. i Spektroskopija **10**, 797 [1961].

<sup>9</sup> P. TAIMSALU u. J. L. WOOD, Spectrochim. Acta **20**, 1043 [1964].

Da uns jedoch diese Zuordnungen neuerdings nicht mehr sicher erscheinen, haben wir jetzt die IR- und Raman-Spektren von Äthylzinntrichlorid, Diäthylzinndichlorid und Triäthylzinnchlorid neu aufgenommen und Normalkoordinatenanalysen durchgeführt.

Von Äthylzinntrichlorid wurden bisher nur einzelne Banden aus den IR-Spektren publiziert ( $\nu\text{SnC}$ ,  $\nu\text{SnCl}_3$ ,  $\varrho\text{CH}_2$ ,  $\delta\text{SnCC}$ ,  $\delta\text{Gerüst}$ )<sup>6,14,15</sup>.

Die IR-Spektren des festen, flüssigen und des in  $\text{CCl}_4$  gelösten Diäthylzinndichlorids sowie die des festen und flüssigen Triäthylzinnchlorids sind in Arbeiten von WOLKOW, WYSCHINSKI und RUDNEWSKI<sup>10</sup> und WYSCHINSKI<sup>11</sup> im Bereich 400 bis 1600  $\text{cm}^{-1}$  ohne genaue Angabe von Wellenzahlen und Zuordnungen abgebildet. Ebenfalls ohne Interpretation der Banden teilt SAVIDAN<sup>16</sup> das Raman-Spektrum des festen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$  mit. Die SnC- und SnCl-Valenzschwingungen sowie einige Deformationsschwingungen im IR-Spektrum von Diäthylzinndichlorid und Triäthylzinnchlorid geben LOHMAN<sup>6</sup>, CLARK u.a.<sup>14,15</sup> und BUTCHER u.a.<sup>17</sup> an. Die Lösungsmittelabhängigkeit der SnCl-Valenzschwingung von Triäthylzinnchlorid untersuchen

<sup>10</sup> W. F. WOLKOW, N. N. WYSCHINSKI u. N. K. RUDNEWSKI, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. **26**, 1282 [1962].

<sup>11</sup> N. N. WYSCHINSKI u. N. K. RUDNEWSKI, Spektroskopija, Methody i Primenenie, Akad. Nauk SSSR, Sibirsk. Otd. **1964**, 115.

<sup>12</sup> H. KRIEGSMANN u. K. ULRICH, Z. Anorg. Allg. Chem. **328**, 90 [1964].

<sup>13</sup> H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN u. H. GEISSLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **341**, 24 [1965].

<sup>14</sup> R. J. H. CLARK u. C. S. WILLIAMS, Spectrochim. Acta **21**, 1861 [1965].

<sup>15</sup> R. J. H. CLARK, A. G. DAVIES u. R. J. PUDDEPHATT, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 1828.

<sup>16</sup> L. SAVIDAN, Bull. Soc. Chim. France **20**, 411 [1953].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

TAIMSLU und WOOD<sup>18</sup>. Diese Autoren geben in einer weiteren Arbeit<sup>9</sup> das IR-Spektrum dieser Verbindung und eine Zuordnung sämtlicher Banden an. Das Raman-Spektrum von Triäthylzinnchlorid wurde noch nicht publiziert.

### Berechnungsverfahren und Kraftfeld

Die Normalkoordinatenrechnungen erfolgten nach der *G-F*-Matrix-Methode von WILSON<sup>19</sup> auf einem Digitalrechner ODRA 1013. In der *G*-Matrix berücksichtigen wir Kombinationen von Koordinaten mit mindestens einem gemeinsamen Atom. Die Kraftkonstantenmatrix *F* wurde nach dem Verfahren von WOLKENSCHTEIN, JELJASCHEWITSCH und STEPANOW<sup>20</sup> aufgestellt. In dem Valenzkraftmodell sind neben den Diagonalgliedern Wechselwirkungen zwischen zwei Bindungen mit einem gemeinsamen Atom und — bei zwei gemeinsamen Atomen — Wechselwirkungen zwischen einer Bindung und einem Winkel oder zwischen zwei Winkeln als verschieden von Null angenommen worden.

Das Kraftfeld für die Äthylgruppe übernahmen wir, un wesentlich verändert, aus der Arbeit von RUDAKOWA und PENTIN<sup>21</sup> über Äthyltrichlorsilan, die übrigen Kraftkonstanten folgten aus den experimentellen Frequenzen.

Für die Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren der Säkulargleichung  $(F - G^{-1}\lambda)L = 0$  wählten wir das JACOBI folgende Verfahren von FALK und LANGEMEYER<sup>22</sup>. Die Kraftkonstantenmatrix wurde mit Hilfe der Ableitungen der Frequenzen nach den Kraftkonstanten korrigiert, wie von MAJANZ<sup>23</sup> angegeben.

### Molekülmodelle

Die Rechnungen führten wir für die in den Abb. 1—3 dargestellten Molekülmodelle durch. Danach gehört Äthylzinntrichlorid einer Punktgruppe der Symmetrie  $C_s$  an. Für flüssiges und gelöstes Diäthylzinn dichlorid nehmen wir die Symmetrie  $C_{2v}$ , für

<sup>17</sup> F. K. BUTCHER, W. GERRARD, E. F. MOONEY, R. G. REES, H. A. WILLIS, A. ANDERSON u. H. A. GEBBIE, J. Organometal. Chem. **1**, 431 [1964].

<sup>18</sup> P. TAIMSLU u. J. L. WOOD, Spectrochim. Acta **20**, 1357 [1964].

<sup>19</sup> E. B. WILSON, J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw Hill Co., London 1955.

Triäthylzinnchlorid die Symmetrie  $C_{3v}$  an, obgleich WYSCHINSKI und RUDNEWSKI<sup>11</sup> auf die Möglichkeit des Vorliegens von Rotationsisomeren hinweisen. Wie sich zeigen wird, lassen sich mit diesen Modellen die Spektren befriedigend interpretieren.

Die Verteilung der zu erwartenden Normalschwingungen auf die einzelnen Rassen und die Aktivitäten sind in Tab. 1 angegeben. Beim Diäthylzinn dichlorid wird hierbei die  $y$ - $z$ -Ebene ( $z$  ist Drehachse  $C_2$ ) in die C-C-Sn-C-C-Ebene gelegt. Die Schwingungen der Rassen  $A_2$  und  $B_1$  sind asymmetrisch, die der Rassen  $A_1$  und  $B_2$  symmetrisch zu

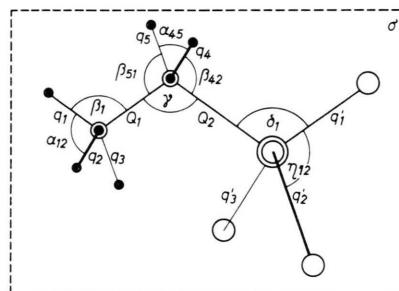


Abb. 1. Symmetrieelemente und innere Koordinaten für  $(C_2H_5)_3SnCl$ .

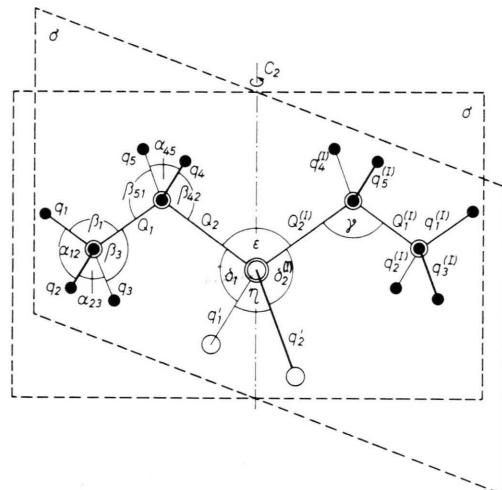


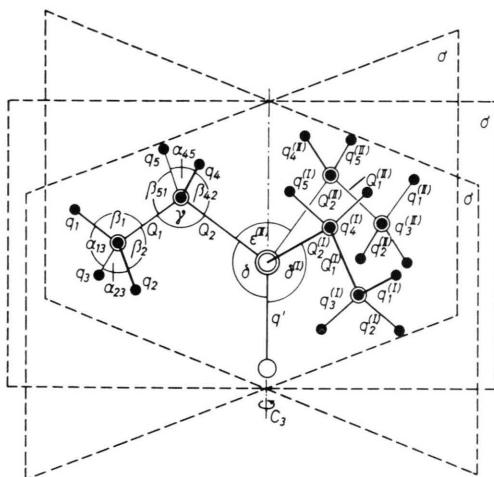
Abb. 2. Symmetrieelemente und innere Koordinaten für  $(C_2H_5)_2SnCl_2$ .

<sup>20</sup> M. W. WOLKENSCHTEIN, M. A. JELJASCHEWITSCH u. W. J. STEPANOW, Molekülschwingungen, Bd. 1, G.I.T.T.L., Moskau-Leningrad 1949.

<sup>21</sup> S. JE. RUDAKOWA u. Ju. A. PENTIN, Opt. i Spektroskopiya **18**, 592 [1965].

<sup>22</sup> S. FALK u. P. LANGEMEYER, Elektronische Datenverarbeitung **2**, 30 [1960].

<sup>23</sup> L. MAJANZ, Theorie der Molekülschwingungsspektren, I.A.N. SSSR, Moskau 1960, S. 496.

Abb. 3. Symmetrieelemente und innere Koordinaten für  $(C_2H_5)_3SnCl$ .

dieser Ebene. Zu der entsprechend als  $x$ - $z$ -Ebene angenommenen Cl-Sn-Cl-Ebene sind die Schwingungen der Rassen A<sub>1</sub> und B<sub>1</sub> symmetrisch, die der Rassen A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub> asymmetrisch. Bei den Rechnungen wurden für Äthylzinntrichlorid in der Rasse A'', für Diäthylzinn dichlorid in den Rassen A<sub>2</sub> und B<sub>1</sub> und für Triäthylzinnchlorid in den Rassen A<sub>2</sub> und E jeweils zwei Torsionen nicht berücksichtigt.

| Rasse                                    | Anzahl der Normal- schwingung. | Aktivität |       |
|--|--------------------------------|-----------|-------|
|  |                                | IR        | Raman |
| $C_2H_5SnCl_3$<br>(C <sub>s</sub> )      | A'                             | 16        | p*    |
|  | A''                            | 11 (-2)   | dp    |
| $(C_2H_5)_2SnCl_2$<br>(C <sub>2v</sub> ) | A <sub>1</sub>                 | 14        | p     |
|  | A <sub>2</sub>                 | 9 (-2)    | dp    |
|  | B <sub>1</sub>                 | 10 (-2)   | dp    |
|  | B <sub>2</sub>                 | 12        | dp    |
| $(C_2H_5)_3SnCl$<br>(C <sub>3v</sub> )   | A <sub>1</sub>                 | 13        | p     |
|  | A <sub>2</sub>                 | 8 (-2)    | v     |
|  | E                              | 21 (-2)   | p*    |

a aktiv, ia inaktiv, v verboten, p polarisiert, p\* teilpolarisiert, dp depolarisiert.

Tab. 1. Anzahl und Aktivität der Schwingungen.

Die Tab. 2-4 enthalten die verwendeten Symmetriekoordinaten. Die Bezeichnungen für die inneren Koordinaten können den Abb. 1-3 entnommen werden. Für die Bindungslängen benutzten wir die in Tab. 5 zusammengestellten Werte nach SUTTON<sup>24</sup>. Sämtliche Winkel wurden als Tetraederwinkel angenommen. Die den Rechnungen zugrundeliegenden Kraftkonstanten sind in Tab. 6 aufgeführt.

| Rasse A'                                     | Rasse A'  |
|--|---|
| $S_1 = q_1$                                  | $S_{15} = (\eta_{12} + \eta_{13})/\sqrt{2}$     |
| $S_2 = (q_4 + q_5)/\sqrt{2}$                 | $S_{16} = \eta_{23}$                            |
| $S_3 = (q_2 + q_3)/\sqrt{2}$                 |   |
| $S_4 = \alpha_{23}$                          |   |
| $S_5 = \alpha_{45}$                          |   |
| $S_6 = (\alpha_{12} + \alpha_{13})/\sqrt{2}$ | $S_{17} = (q_4 - q_5)/\sqrt{2}$                 |
| $S_7 = (\beta_{42} + \beta_{52})/\sqrt{2}$   | $S_{18} = (q_2 - q_3)/\sqrt{2}$                 |
| $S_8 = Q_1$                                  | $S_{19} = (\alpha_{12} - \alpha_{13})/\sqrt{2}$ |
| $S_9 = \beta_1$                              | $S_{20} = (\beta_{41} - \beta_{51})/\sqrt{2}$   |
| $S_{10} = Q_2$                               | $S_{21} = (\beta_2 - \beta_3)/\sqrt{2}$         |
| $S_{11} = q'_1$                              | $S_{22} = (\beta_{42} - \beta_{52})/\sqrt{2}$   |
| $S_{12} = (q'_2 + q'_3)/\sqrt{2}$            | $S_{23} = (q'_2 - q'_3)/\sqrt{2}$               |
| $S_{13} = \gamma$                            | $S_{24} = (\delta_2 - \delta_3)/\sqrt{2}$       |
| $S_{14} = \delta_1$                          | $S_{25} = (\eta_{12} - \eta_{13})/\sqrt{2}$     |

Tab. 2. Symmetriekoordinaten für  $C_2H_5SnCl_3$ .

## Ergebnisse und Diskussion

Die Tab. 7-9 enthalten die IR- und Raman-Spektren des flüssigen Äthylzinntrichlorids und Triäthylzinnchlorids, des in Tetrachlorkohlenstoff bzw. in Benzol gelösten Diäthylzinn dichlorids sowie die berechneten Wellenzahlen und deren Zuordnung zu den einzelnen Schwingungsformen. Zur Angabe der letzteren werden die Normalschwingungen (auf Grund der Matrixelemente  $L_{ik}$ ) in Symmetriekoordinaten beschrieben, wobei in den Spalten von  $L$  auf den größten Beitrag von  $S_i = 1$  normiert ist und Anteile  $< 0,4$  nicht berücksichtigt wurden.

Wie die Tab. 7-9 ausweisen, stimmen die berechneten Wellenzahlen gut mit den experimentellen Werten überein. Die Spektren können befriedigend interpretiert werden, so daß die Zugrundelegung der Symmetrien C<sub>s</sub> für Äthylzinntrichlorid, C<sub>2v</sub> für Diäthylzinn dichlorid (gelöst) und C<sub>3v</sub> für Triäthylzinnchlorid gerechtfertigt erscheint. Im Spektrum von Triäthylzinnchlorid wären für sämtliche anderen möglichen Strukturen, die durch Drehung der Äthylgruppen um die SnC-Bindung entstehen (Punktgruppen C<sub>3</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>1</sub>), wesentlich mehr infrarot- und Raman-aktive Schwingungen zu erwarten. Die Spektren sind jedoch so bandenarm, daß selbst die für die Symmetrie C<sub>3v</sub> mögliche Anzahl bei weitem nicht

<sup>24</sup> L. E. SUTTON (Hrsg.), Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chemical Society, London 1958 u. London 1965.

| Rasse A <sub>1</sub>   |
|--|
| $S_1 = (q_1 + q_1^{(I)})/\sqrt{2}$   |
| $S_2 = (q_4 + q_5 + q_4^{(I)} + q_5^{(I)})/2$                                    |
| $S_3 = (q_2 + q_3 + q_2^{(I)} + q_3^{(I)})/2$                                    |
| $S_4 = (\alpha_{23} + \alpha_{23}^{(I)})/\sqrt{2}$                               |
| $S_5 = (\alpha_{45} + \alpha_{45}^{(I)})/\sqrt{2}$                               |
| $S_6 = (\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{12}^{(I)} + \alpha_{13}^{(I)})/2$    |
| $S_7 = (\beta_{41} + \beta_{51} + \beta_{41}^{(I)} + \beta_{51}^{(I)})/2$        |
| $S_8 = (Q_1 + Q_1^{(I)})/\sqrt{2}$   |
| $S_9 = (\beta_1 + \beta_1^{(I)})/\sqrt{2}$                                       |
| $S_{10} = (Q_2 + Q_2^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{11} = (q'_1 + q'_2)/\sqrt{2}$  |
| $S_{12} = (\gamma + \gamma^{(I)})/\sqrt{2}$                                      |
| $S_{13} = \eta$  |
| $S_{14} = \varepsilon$   |
| Rasse A <sub>2</sub>   |
| $S_{15} = (q_4 - q_5 + q_4^{(I)} - q_5^{(I)})/2$                                 |
| $S_{16} = (q_2 - q_3 + q_2^{(I)} - q_3^{(I)})/2$                                 |
| $S_{17} = (\alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{12}^{(I)} - \alpha_{13}^{(I)})/2$ |
| $S_{18} = (\beta_{41} - \beta_{51} + \beta_{41}^{(I)} - \beta_{51}^{(I)})/2$     |
| $S_{19} = (\beta_2 - \beta_3 + \beta_2^{(I)} - \beta_3^{(I)})/2$                 |
| $S_{20} = (\beta_{42} - \beta_{52} + \beta_{42}^{(I)} - \beta_{52}^{(I)})/2$     |
| $S_{21} = (\delta_1 - \delta_2 - \delta_1^{(I)} + \delta_2^{(I)})/2$             |
| Rasse B <sub>1</sub>   |
| $S_{22} = (q_4 - q_5 - q_4^{(I)} + q_5^{(I)})/2$                                 |
| $S_{23} = (q_2 - q_3 - q_2^{(I)} + q_3^{(I)})/2$                                 |
| $S_{24} = (\alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{12}^{(I)} + \alpha_{13}^{(I)})/2$ |
| $S_{25} = (\beta_{41} - \beta_{51} - \beta_{41}^{(I)} + \beta_{51}^{(I)})/2$     |
| $S_{26} = (\beta_2 - \beta_3 - \beta_2^{(I)} + \beta_3^{(I)})/2$                 |
| $S_{27} = (\beta_{42} - \beta_{52} - \beta_{42}^{(I)} + \beta_{52}^{(I)})/2$     |
| $S_{28} = (q'_1 - q'_2)/\sqrt{2}$  |
| $S_{29} = (\delta_1 - \delta_2 + \delta_1^{(I)} - \delta_2^{(I)})/2$             |
| Rasse B <sub>2</sub>   |
| $S_{30} = (q_1 - q_1^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{31} = (q_4 + q_5 - q_4^{(I)} - q_5^{(I)})/2$                                 |
| $S_{32} = (q_2 + q_3 - q_2^{(I)} - q_3^{(I)})/2$                                 |
| $S_{33} = (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{12}^{(I)} - \alpha_{13}^{(I)})/2$ |
| $S_{34} = (\alpha_{45} - \alpha_{45}^{(I)})/\sqrt{2}$                            |
| $S_{35} = (\alpha_{23} - \alpha_{23}^{(I)})/\sqrt{2}$                            |
| $S_{36} = (\delta_1 + \delta_2 - \delta_1^{(I)} - \delta_2^{(I)})/2$             |
| $S_{37} = (\beta_{41} + \beta_{51} - \beta_{41}^{(I)} - \beta_{51}^{(I)})/2$     |
| $S_{38} = (Q_1 - Q_1^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{39} = (\beta_2 + \beta_3 - \beta_2^{(I)} - \beta_3^{(I)})/2$                 |
| $S_{40} = (Q_2 - Q_2^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{41} = (\gamma - \gamma^{(I)})/\sqrt{2}$                                      |

Tab. 3. Symmetriekoordinaten für  $(C_2H_5)_2SnCl_2$ .

| Rasse A <sub>1</sub>  |
|---|
| $S_1 = (q_1 + q_1^{(I)} + q_1^{(II)})/\sqrt{3}$   |
| $S_2 = (q_4 + q_5 + q_4^{(I)} + q_5^{(I)} + q_4^{(II)} + q_5^{(II)})/\sqrt{6}$  |
| $S_3 = (q_2 + q_3 + q_2^{(I)} + q_3^{(I)} + q_2^{(II)} + q_3^{(II)})/\sqrt{6}$  |
| $S_4 = (\alpha_{23} + \alpha_{23}^{(I)} + \alpha_{23}^{(II)})/\sqrt{3}$   |
| $S_5 = (\alpha_{45} + \alpha_{45}^{(I)} + \alpha_{45}^{(II)})/\sqrt{3}$   |
| $S_6 = (\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{12}^{(I)} + \alpha_{13}^{(I)} + \alpha_{12}^{(II)} + \alpha_{13}^{(II)})/\sqrt{6}$  |
| $S_7 = (\beta_{41} + \beta_{51} + \beta_{41}^{(I)} + \beta_{51}^{(I)} + \beta_{41}^{(II)} + \beta_{51}^{(II)})/\sqrt{6}$  |
| $S_8 = (Q_1 + Q_1^{(I)} + Q_1^{(II)})/\sqrt{3}$   |
| $S_9 = (\beta_1 + \beta_1^{(I)} + \beta_1^{(II)})/\sqrt{3}$   |
| $S_{10} = (Q_2 + Q_2^{(I)} + Q_2^{(II)})/\sqrt{3}$  |
| $S_{11} = q'$   |
| $S_{12} = (\gamma + \gamma^{(I)} + \gamma^{(II)})/\sqrt{3}$   |
| $S_{13} = (\varepsilon^{(I)} + \varepsilon^{(II)} + \varepsilon^{(I,II)})/\sqrt{3}$   |
| Rasse A <sub>2</sub>  |
| $S_{14} = (q_4 - q_5 + q_4^{(I)} - q_5^{(I)} + q_4^{(II)} - q_5^{(II)})/\sqrt{6}$   |
| $S_{15} = (q_2 - q_3 + q_2^{(I)} - q_3^{(I)} + q_2^{(II)} - q_3^{(II)})/\sqrt{6}$   |
| $S_{16} = (\alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{12}^{(I)} - \alpha_{13}^{(I)} + \alpha_{12}^{(II)} - \alpha_{13}^{(II)})/\sqrt{6}$   |
| $S_{17} = (\beta_{41} - \beta_{51} + \beta_{41}^{(I)} - \beta_{51}^{(I)} + \beta_{41}^{(II)} - \beta_{51}^{(II)})/\sqrt{6}$   |
| $S_{18} = (\beta_2 - \beta_3 + \beta_2^{(I)} - \beta_3^{(I)} + \beta_2^{(II)} - \beta_3^{(II)})/\sqrt{6}$   |
| $S_{19} = (\beta_{42} - \beta_{52} + \beta_{42}^{(I)} - \beta_{52}^{(I)} + \beta_{42}^{(II)} - \beta_{52}^{(II)})/\sqrt{6}$   |
| Rasse E   |
| $S_{20} = (q_4 - q_5 - \frac{1}{2}q_4^{(I)} + \frac{1}{2}q_5^{(I)} - \frac{1}{2}q_4^{(II)} + \frac{1}{2}q_5^{(II)})/\sqrt{3}$   |
| $S_{21} = (q_1^{(II)} - q_1^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{22} = (q_2 - q_3 - \frac{1}{2}q_2^{(I)} + \frac{1}{2}q_3^{(I)} - \frac{1}{2}q_2^{(II)} + \frac{1}{2}q_3^{(II)})/\sqrt{3}$   |
| $S_{23} = (q_4^{(II)} + q_5^{(II)} - q_4^{(I)} - q_5^{(I)})/2$  |
| $S_{24} = (q_2^{(II)} + q_3^{(II)} - q_2^{(I)} - q_3^{(I)})/2$  |
| $S_{25} = (\alpha_{23}^{(II)} - \alpha_{23}^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{26} = (\alpha_{12} - \alpha_{13} - \frac{1}{2}\alpha_{12}^{(I)} + \frac{1}{2}\alpha_{13}^{(I)} - \frac{1}{2}\alpha_{12}^{(II)} + \frac{1}{2}\alpha_{13}^{(II)})/\sqrt{3}$ |
| $S_{27} = (\alpha_{45}^{(II)} - \alpha_{45}^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{28} = (\alpha_{12}^{(II)} + \alpha_{13}^{(II)} - \alpha_{12}^{(I)} - \alpha_{13}^{(I)})/2$  |
| $S_{29} = (\beta_{41} - \beta_{51} - \frac{1}{2}\beta_{41}^{(I)} + \frac{1}{2}\beta_{51}^{(I)} - \frac{1}{2}\beta_{41}^{(II)} + \frac{1}{2}\beta_{51}^{(II)})/\sqrt{3}$       |
| $S_{30} = (\beta_{41}^{(II)} + \beta_{51}^{(II)} - \beta_{41}^{(I)} - \beta_{51}^{(I)})/2$  |
| $S_{31} = (Q_1^{(II)} - Q_1^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{32} = (\beta_2^{(II)} + \beta_3^{(II)} - \beta_2^{(I)} - \beta_3^{(I)})/2$  |
| $S_{33} = (\beta_2 - \beta_3 - \frac{1}{2}\beta_2^{(I)} + \frac{1}{2}\beta_3^{(I)} - \frac{1}{2}\beta_2^{(II)} + \frac{1}{2}\beta_3^{(II)})/\sqrt{3}$                         |
| $S_{34} = (\beta_{42} - \beta_{52} - \frac{1}{2}\beta_{42}^{(I)} + \frac{1}{2}\beta_{52}^{(I)} - \frac{1}{2}\beta_{42}^{(II)} + \frac{1}{2}\beta_{52}^{(II)})/\sqrt{3}$       |
| $S_{35} = (Q_2^{(II)} - Q_2^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{36} = (\gamma^{(II)} - \gamma^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{37} = (\delta^{(II)} - \delta^{(I)})/\sqrt{2}$  |
| $S_{38} = (\varepsilon^{(II)} - \varepsilon^{(I)})/\sqrt{2}$  |

Tab. 4. Symmetriekoordinaten für  $(C_2H_5)_3SnCl$ .

|   |                           |                                 |
|---|---------------------------|---------------------------------|
|   | $r_{\text{C}-\text{H}}$   | $1,09 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ |
|   | $r_{\text{C}-\text{C}}$   | 1,54                            |
|   | $r_{\text{Sn}-\text{C}}$  | 2,18                            |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ :     | $r_{\text{Sn}-\text{Cl}}$ | 2,32                            |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ : | $r_{\text{Sn}-\text{Cl}}$ | 2,34                            |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ :   | $r_{\text{Sn}-\text{Cl}}$ | 2,37                            |

Tab. 5. Bindungslängen.

1. Valenz- und Deformationskraftkonstanten  
 $K_q(\text{CH}_3) = 5,04$ ;  $K_q(\text{CH}_2) = 5,10$ ;  $K_{Q1} = 4,35$ ;  
 $K_{Q2} = 2,06$ ;  $k_z(\text{CH}_3) = 0,538$ ;  
 $k_z(\text{CH}_2) = 0,515$ ;  $k_\beta(\text{C}-\text{CH}_3) = 0,679$ ;  
 $k_\beta(\text{C}-\text{CH}_2) = 0,696$ ;  $k_\beta(\text{Sn}-\text{CH}_2) = 0,462$ ;  
 $k_\gamma = 0,889$ ;  $K_q'(\text{A}) = 2,13$ ;  $K_q'(\text{B}) = 2,05$ ;  
 $K_q'(\text{C}) = 1,7$ ;  $k_\delta = 0,53$ ;  $k_\epsilon = 0,23$ ;  $k_\eta = 0,47$ .
  2. Wechselwirkungen
  - 2.1. Bindung-Bindung  
 $h_z(\text{CH}_3) = 0,043$ ;  $h_z(\text{CH}_2) = 0,037$ ;  $H_\delta = 0,051$ ;  
 $H_\epsilon = -0,047$ ;  $H_\eta(\text{A}) = 0,088$ ;  
 $H_\eta(\text{B}) = 0,058$ .
  - 2.2. Bindung-Winkel
  - 2.2.1. C—H-Bindung-Winkel  
 $a_z(\text{CH}_3) = a_z(\text{CH}_2) = a_\beta(\text{C}-\text{CH}_2) = a_\beta(\text{CH}_3)$   
 $= 0,25$ ;  $a_\beta(\text{CH}_2-\text{Sn}) = 0,35$ .
  - 2.2.2. Sn—Cl-Bindung-Winkel  
 $a_\delta = a_\eta = 0,2$ .
  - 2.2.3. C—C-Bindung-Winkel  
 $A_\beta(\text{C}-\text{CH}_3) = A_\beta(\text{C}-\text{CH}_2) = A_\gamma = 0,3$ .
  - 2.2.4. C—Sn-Bindung-Winkel  
 $A_\beta(\text{Sn}-\text{CH}_2) = A_\gamma = 0,23$ ;  $A_\delta = A_\epsilon = 0,25$ .
  - 2.3. Winkel-Winkel
  - 2.3.1. Winkel-Winkel mit gemeinsamem Scheitelpunkt  
 $l_{zz} = l_{z\beta} = -0,026$ ;  $l_{\beta\beta} = -0,018$ ;  
 $l_{\beta42\beta52} = -0,041$ ;  $l_{\beta\gamma} = -0,019$ ;  
 $l_{\delta\delta} = l_{\delta\eta} = l_{\delta\epsilon} = l_{\epsilon\epsilon} = -0,03$ .
  - 2.3.2. Winkel-Winkel mit gemeinsamem Schenkel und getrennten Scheitelpunkten
  - 2.3.2.1. Winkel koplanar  
 $m_{\beta\beta} = m_{\beta\gamma} = 0,091$ .
  - 2.3.2.2. Winkel in Ebenen unter  $60^\circ$   
 $n_{\beta\beta} = n_{\beta\gamma} = -0,015$ .
- Valenzkraftkonstanten und Wechselwirkungskonstanten  
Bindung-Bindung in  $[10^5 \text{ dyn/cm}]$ , Wechselwirkungskonstanten Bindung-Winkel in  $[10^{-3} \text{ dyn}]$ , Deformationskraftkonstanten und Wechselwirkungskonstanten Winkel-Winkel in  $[10^{-11} \text{ erg}]$ .

Tab. 6. Kraftkonstanten von Äthylzinntrichlorid (A), Diäthylzinndichlorid (B) und Triäthylzinnchlorid (C) (Bezeichnungen nach Ref.<sup>20</sup>, S. 328, vgl. Abb. 1, 2, 3).

erreicht wird und zahlreiche Schwingungen zufällig entarten.

Die Annahme der Symmetrie  $\text{C}_{2v}$  für Diäthylzinndichlorid trifft nur für die gelöste Verbindung zu. Außer den Spektren des gelösten Diäthylzinndichlorids haben wir auch das IR-Spektrum der flüssigen (bei  $90^\circ\text{C}$ ) und die IR- und Raman-Spektren der festen Substanz (bei  $30^\circ\text{C}$ ) aufgenommen. Das IR-Spektrum der flüssigen Verbindung ist praktisch identisch mit dem der gelösten. Die

Spektren des festen Diäthylzinndichlorids unterscheiden sich dagegen ganz erheblich von denen der gelösten und flüssigen Verbindung: So sinkt z. B. die  $\text{SnCl}_2$ -Valenzschwingung beim Übergang gelöst  $\rightarrow$  fest um  $35 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s \text{SnCl}_2$ : Lösung 343, sol.  $308 \text{ cm}^{-1}$ ). Das gleiche Verhalten hatten wir früher in den Spektren von Trimethylzinnchlorid gefunden<sup>25</sup> und es auf Assoziation über  $\text{SnCl} \cdots \text{Sn}$ -Brücken zurückgeführt. Außer dieser starken Verschiebung der  $\text{SnCl}_2$ -Valenzschwingung sind auch in den IR-Spektren, vor allem im Gebiet der  $\text{SnC}_2$ -Valenzschwingungen, erhebliche Unterschiede beim Übergang vom gelösten zum festen Zustand zu beobachten, die WYSCHINSKI und RUDNEWSKI<sup>11</sup> auf Rotationsisomerie zurückführen. Unserer Meinung nach folgt das Vorliegen von Rotationsisomeren beim Diäthylzinndichlorid nicht mit Sicherheit aus den Spektren. Es ist jedoch evident, daß diese Verbindung im festen Zustand eine andere Struktur als im flüssigen und gelösten Zustand besitzen muß. Deshalb darf das Festkörperspektrum weder unseren Berechnungen zugrunde gelegt noch mit ihnen verglichen werden.

### *CH-Valenzschwingungen*

Die größten Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Wellenzahlen ergeben sich im Bereich der CH-Valenzschwingungen. Im Spektrum von Äthylzinntrichlorid haben wir eine den berechneten Wellenzahlen 2945 und  $2948 \text{ cm}^{-1}$  entsprechende Bande nicht beobachtet. Jedoch ist die Bande mit dem Maximum bei  $2971 \text{ cm}^{-1}$  sehr breit und enthält wahrscheinlich die fehlende Bande. Im Spektrum des Diäthylzinndichlorids spaltet diese Bande in zwei starke Banden bei  $2975$  und  $2964 \text{ cm}^{-1}$  auf, die  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  bzw.  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$  entsprechen.

### *CH<sub>2</sub>-Wagging- und CH<sub>2</sub>-Twisting-Schwingungen*

Wie aus den Tab. 7—9 hervorgeht, werden sämtliche in der Literatur als sicher bekannten Zuordnungen (z. B. für die  $\text{SnCl}$ -Valenzschwingungen, die  $\text{SnC}$ -Valenzschwingungen,  $\delta\text{CH}_2$ ,  $\delta\text{CH}_3$ ,  $\varrho\text{CH}_2$ ,  $\delta\text{SnCC}$ ) durch unsere Rechnungen gut wieder gegeben. Da somit das gewählte Kraftfeld und die angenommenen Kopplungen bestätigt werden, ist auch für den Bereich um  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , in dem die auftretenden Banden bisher sehr unterschiedlich zu-

<sup>25</sup> H. KRIEGSMANN u. S. PISCHTSCHAN, Z. Anorg. Allg. Chem. **308**, 212 [1961].

| Infrarot<br>cm <sup>-1</sup> | Raman<br>cm <sup>-1</sup> | berechnet<br>cm <sup>-1</sup> | Zu-<br>ordnung                      | Rasse                 | Schwingungsform  | Beschreibung  | Erklärung   |                  |
|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|--|---|---|------------------|
|                              | 98 Sch                    | 100                           | $\nu_{16}$                          | A'                    | $S_{16} 1,0; S_{14} - 0,5; S_{15} - 0,5$                                       | $\left\{ \begin{array}{l} \text{gek. mit } \nu \text{ SnCl}_3 \\ \delta \text{ SnCl}_3 \end{array} \right.$ | i. pl.  |                  |
|                              | 118 (4) dp                | {110<br>117                   | $\nu_{15}$<br>$\nu_{25}$            | A'<br>A''             | $S_{15} 1,0; S_{14} - 0,8$<br>$S_{25} 1,0$                                     | $\delta \text{ SnCl}_3$<br>$\delta \text{ SnCl}_3$<br>$\delta \text{ SnCl}_3$                               | as bez. Sn<br>as bez. Sn<br>as  |                  |
|                              | 132 (4) dp                | {128<br>134                   | $\nu_{14}$<br>$\nu_{24}$            | A'<br>A''             | $S_{14} 1,0; S_{16} 1,4; S_{15} 0,7$<br>$S_{24} 1,0$                           | $\left\{ \begin{array}{l} \text{gek. mit } \nu \text{ SnCl}_3 \\ \delta \text{ SnCl}_3 \end{array} \right.$ | s<br>i. pl.   |                  |
|                              | 259 (4) p                 | 257                           | $\nu_{13}$                          | A'                    | $S_{13} 1,0; S_{14} - 0,5; S_7 - 0,4; S_{10} 0,4$                              | $\delta \text{ SnCC}$   | o. pl.  |                  |
|                              | 356 (10) p                | 344                           | $\nu_{12}$                          | A'                    | $S_{12} 1,0; S_{11} 0,9$   | $\nu \text{ SnCl}_3$  | s   |                  |
|                              | 370 Sch *                 | {363<br>365                   | $\nu_{23}$<br>$\nu_{11}$            | A'<br>A''             | $S_{23} 1,0$<br>$S_{11} 1,0; S_{12} - 0,8$                                     | $\nu \text{ SnCl}_3$<br>$\nu \text{ SnCl}_3$  | as  |                  |
| 520 m                        | 520 (5) p                 | 510                           | $\nu_{10}$                          | A'                    | $S_{10} 1,0; S_{13} - 0,8; S_9 0,4$  | $\nu \text{ SnC}$   | as bez. Sn  |                  |
| 690 sst                      |                           | 679                           | $\nu_{22}$                          | A''                   | $S_{22} 1,0; S_{20} 0,6; S_{21} 0,5$   | $\nu \text{ CH}_2$  |   |                  |
|                              | 964 st                    | 964 (1) dp                    | {952<br>964                         | $\nu_{21}$<br>$\nu_9$ | A''<br>A'  | $S_{21} 1,0; S_{22} - 0,9; S_{20} 0,4$<br>$S_9 1,0; S_7 - 0,9; S_4 - 0,4$                                   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{gek. mit } \tau \text{ CH}_2 \\ \nu \text{ CH}_3 \end{array} \right.$ | o. pl.<br>i. pl. |
| 1017 st                      | 1018 (0)                  | 1019                          | $\nu_8$                             | A'                    | $S_8 1,0; S_9 - 0,5; S_7 0,6$  | $\left\{ \begin{array}{l} \text{gek. mit } w \text{ CH}_2 \\ \nu \text{ CC} \end{array} \right.$            |   |                  |
| 1033 Sch                     |                           |                               | 2 $\times$ $\nu_{10}$               |                       |  |   |   |                  |
| 1186 sst                     | 1186 (4) p                | 1183                          | $\nu_7$                             | A'                    | $S_7 1,0; S_9 0,5; S_5 - 0,4$  | w CH <sub>2</sub>   |   |                  |
| 1217 Sch                     |                           |                               |                                     |                       |  |   |   |                  |
| 1232 Sch                     |                           | 1232                          | $\nu_{20}$                          | A''                   | $S_{20} 1,0; S_{21} - 0,6; S_{22} - 0,5$                                       | $\tau \text{ CH}_2$   |   |                  |
|                              | 1297 (0)                  |                               |                                     |                       |  |   |   |                  |
| 1386 m                       | 1387 (1)                  | 1387                          | $\nu_6$                             | A'                    | $S_6 1,0; S_4 0,7; S_9 - 0,7$  | $\delta \text{ CH}_3$   | s   |                  |
| 1420 m                       | 1420 (1)                  | 1408                          | $\nu_5$                             | A'                    | $S_5 1,0$  | $\delta \text{ CH}_2$   |   |                  |
| 1454 st                      | 1454 (1)                  | 1460                          | $\nu_{19}$                          | A''                   | $S_{19} 1,0$   | $\delta \text{ CH}_3$   | as  |                  |
| 1462 Sch                     |                           | 1460                          | $\nu_4$                             | A'                    | $S_4 1,0; S_6 - 0,7$   | $\delta \text{ CH}_3$   | as bez. C   |                  |
| 2750 ss                      |                           |                               | 2 $\times$ $\nu_6$                  |                       |  |   |   |                  |
| 2834 ss                      |                           |                               | 2 $\times$ $\nu_5$                  |                       |  |   |   |                  |
| 2879 m                       | 2877 (1) p                | 2871                          | $\nu_3$                             | A'                    | $S_3 1,0; S_1 0,7$   | $\nu \text{ CH}_3$  | s   |                  |
| 2903 s                       |                           |                               |                                     |                       |  |   |   |                  |
| 2937 m                       | 2935 (3) p                | 2921                          | $\nu_2$                             | A'                    | $S_2 1,0$  | $\nu \text{ CH}_2$  | s   |                  |
| 2971 st b                    | 2970 (2) dp               | {2945<br>2948<br>2962         | $\nu_{18}$<br>$\nu_1$<br>$\nu_{17}$ | A''<br>A'<br>A''      | $S_{18} 1,0; S_{17} - 0,5$<br>$S_1 1,0; S_3 - 0,7$<br>$S_{17} 1,0; S_{18} 0,5$ | $\nu \text{ CH}_3$<br>$\nu \text{ CH}_3$<br>$\nu \text{ CH}_2$  | as<br>as bez. C<br>as   |                  |

Intensität der IR-Banden: ss sehr schwach, s schwach, m mittel, st stark, sst sehr stark, Sch Schulter, b breit;

Raman-Intensitäten geschätzt von (0) bis (10) (stärkste Bande);

p polarisiert, dp depolarisiert, gek. gekoppelt, s symmetrisch, as asymmetrisch, i. pl. in plane, o. pl. out of plane, \* aus Messungen mit polarisierter Strahlung.

Tab. 7. Experimentelle und berechnete Wellenzahlen, Zuordnungen und Schwingungsformen für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SnCl<sub>3</sub>.

| Infrarot<br>cm <sup>-1</sup> | Raman<br>cm <sup>-1</sup> | berechnet<br>cm <sup>-1</sup>   | Zu-<br>ordnung | Rasse          | Schwingungsform                                      | Beschreibung                         | Erklärung        |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|--|--------------------------------------|------------------|
|                              |                           | 79                              | $\nu_{14}$     | A <sub>1</sub> | $S_{14} 1,0$   | $\delta$ SnC <sub>2</sub>            |                  |
|                              |                           | 110                             | $\nu_{13}$     | A <sub>1</sub> | $S_{13} 1,0$   | $\delta$ SnCl <sub>2</sub>           |                  |
|                              |                           | 113                             | $\nu_{36}$     | B <sub>2</sub> | $S_{36} 1,0$   | w SnCl <sub>2</sub>                  |                  |
|                              |                           | 129                             | $\nu_{29}$     | B <sub>1</sub> | $S_{29} 1,0$   | $\varrho$ SnCl <sub>2</sub>          |                  |
|                              |                           | 135                             | $\nu_{21}$     | A <sub>2</sub> | $S_{21} 1,0$   | $\tau$ SnCl <sub>2</sub>             |                  |
| 240 Sch }                    | { 254                     | 254                             | $\nu_{12}$     | A <sub>1</sub> | $S_{12} 1,0; S_{14} 0,5; S_{10} 0,4$                 | $\delta$ CCSn                        | i. ph.           |
| 255 (3) p }                  | { 258                     | 258                             | $\nu_{41}$     | B <sub>2</sub> | $S_{41} 1,0; S_{36} - 0,5; S_{40} 0,4$               | $\delta$ CCSn                        | o. ph.           |
| 343 (7) p                    | 342                       | $\nu_{11}$                      | A <sub>1</sub> | $S_{11} 1,0$   | $\nu$ SnCl <sub>2</sub>                              | s bez. Sn                            |                  |
|                              |                           | 358                             | $\nu_{28}$     | B <sub>1</sub> | $S_{28} 1,0$   | $\nu$ SnCl <sub>2</sub>              | as bez. Sn       |
| 500 m                        | 497 (10) p                | 496                             | $\nu_{10}$     | A <sub>1</sub> | $S_{10} 1,0; S_{12} - 0,8; S_9 0,4$                  | $\nu$ SnC <sub>2</sub>               | s bez. Sn        |
| 533 m                        | 530 (2) dp                | 520                             | $\nu_{40}$     | B <sub>2</sub> | $S_{40} 1,0; S_{41} - 0,7$                           | $\nu$ SnC <sub>2</sub>               | as bez. Sn       |
| 590 ss                       |                           |                                 |                |                |  |                                      |                  |
| 684 sst                      |                           | 678                             | $\nu_{20}$     | A <sub>2</sub> | $S_{20} 1,0; S_{18} 0,6; S_{19} 0,5$                 | $\varrho$ CH <sub>2</sub>            | i. ph.           |
|                              |                           | 680                             | $\nu_{27}$     | B <sub>1</sub> | $S_{27} 1,0; S_{25} 0,6; S_{26} 0,5$                 | $\varrho$ CH <sub>2</sub>            | o. ph.           |
|                              |                           | 954                             | $\nu_{19}$     | A <sub>2</sub> | $S_{19} 1,0; S_{20} - 0,9; S_{17} 0,4; S_{18} 0,4$   | { gek. mit $\varrho$ CH <sub>3</sub> | o. pl. i. ph.    |
| 964 m                        | { 954                     | 954                             | $\nu_{26}$     | B <sub>1</sub> | $S_{26} 1,0; S_{27} - 0,9; S_{25} 0,4; S_{24} 0,4$   | { gek. mit $\tau$ CH <sub>2</sub>    | i. ph.           |
|                              | { 963                     | 963                             | $\nu_{23}$     | B <sub>2</sub> | $S_{39} 1,0; S_{37} - 1,0; S_{33} 0,6; S_{35} - 0,4$ | { gek. mit $\varrho$ CH <sub>3</sub> | o. pl. o. ph.    |
|                              | { 964                     | 964                             | $\nu_9$        | A <sub>1</sub> | $S_9 1,0; S_7 0,7; S_4 - 0,4$                        | { gek. mit $\tau$ CH <sub>2</sub>    | o. ph.           |
| 1021 m                       | { 1012                    | 1012                            | $\nu_{38}$     | B <sub>2</sub> | $S_{38} 1,0; S_{39} 0,6; S_{41} - 0,6$               | { gek. mit $\varrho$ CH <sub>3</sub> | i. pl. o. ph.    |
|                              | { 1018                    | 1018                            | $\nu_8$        | A <sub>1</sub> | $S_8 1,0; S_9 - 0,8; S_{12} - 0,4$                   | { gek. mit w CH <sub>2</sub>         | o. ph.           |
| 1027 Sch                     |                           | 2 $\times$ $\nu_{40}$           |                |                |  | $\varrho$ CH <sub>3</sub>            | i. pl. i. ph.    |
| 1192 st                      | 1191 (5) p                | { 1187                          | $\nu_{37}$     | B <sub>2</sub> | $S_{37} 1,0; S_{34} 0,5; S_{39} 0,4$                 | w CH <sub>2</sub>                    | o. ph.           |
|                              |                           | { 1188                          | $\nu_7$        | A <sub>1</sub> | $S_7 1,0; S_9 - 0,6; S_5 0,5$                        | w CH <sub>2</sub>                    | i. ph.           |
| 1236 s                       |                           | 1232                            | $\nu_{18}$     | A <sub>2</sub> | $S_{18} 1,0; S_{19} - 0,6; S_{20} - 0,5$             | $\tau$ CH <sub>2</sub>               | i. ph.           |
| 1384 m                       |                           | { 1384                          | $\nu_{25}$     | B <sub>1</sub> | $S_{25} 1,0; S_{26} - 0,6; S_{27} - 0,5$             | $\tau$ CH <sub>2</sub>               | o. ph.           |
|                              | { 1384                    | 1384                            | $\nu_{35}$     | B <sub>2</sub> | $S_{35} 1,0; S_{39} - 1,0; S_{33} 0,7$               | $\delta$ CH <sub>3</sub>             | s bez. C o. ph.  |
|                              | { 1384                    | 1384                            | $\nu_6$        | A <sub>1</sub> | $S_6 1,0; S_4 0,7; S_9 - 0,7$                        | $\delta$ CH <sub>3</sub>             | s bez. C i. ph.  |
| 1420 s                       | 1416 (1)                  | { 1420                          | $\nu_{34}$     | B <sub>2</sub> | $S_{34} 1,0; S_{37} - 0,5$                           | $\delta$ CH <sub>2</sub>             | o. ph.           |
|                              |                           | { 1420                          | $\nu_5$        | A <sub>1</sub> | $S_5 1,0; S_7 - 0,5$                                 | $\delta$ CH <sub>2</sub>             | i. ph.           |
| 1458 st                      | 1456 (1)                  | { 1460                          | $\nu_{24}$     | B <sub>1</sub> | $S_{24} 1,0$   | $\delta$ CH <sub>3</sub>             | as bez. C o. ph. |
| 1470 Sch                     |                           | { 1460                          | $\nu_{17}$     | A <sub>2</sub> | $S_{17} 1,0$   | $\delta$ CH <sub>3</sub>             | as bez. C i. ph. |
|                              | { 1461                    | 1461                            | $\nu_{33}$     | B <sub>2</sub> | $S_{33} 1,0; S_{35} - 0,7$                           | $\delta$ CH <sub>3</sub>             | as bez. C o. ph. |
|                              | { 1461                    | 1461                            | $\nu_4$        | A <sub>1</sub> | $S_4 1,0; S_6 - 0,7$                                 | $\delta$ CH <sub>3</sub>             | as bez. C i. ph. |
| 2748 s                       |                           | 2 $\times$ $\nu_6$ , $\nu_{35}$ |                |                |  |                                      |                  |
| 2824 ss                      | 2823 (1)                  | 2 $\times$ $\nu_5$ , $\nu_{34}$ |                |                |  |                                      |                  |
| 2877 st                      | 2879 (2)                  | { 2876                          | $\nu_{32}$     | B <sub>2</sub> | $S_{32} 1,0; S_{30} 0,7$                             | $\nu$ CH <sub>3</sub>                | s bez. C o. ph.  |
|                              |                           | { 2876                          | $\nu_3$        | A <sub>1</sub> | $S_3 1,0; S_1 0,7$                                   | $\nu$ CH <sub>3</sub>                | s bez. C i. ph.  |
| 2907 Sch                     |                           |                                 |                |                |  |                                      |                  |
| 2925 Sch }                   | 2927 (5)                  | { 2917                          | $\nu_2$        | A <sub>1</sub> | $S_2 1,0$  | $\nu$ CH <sub>2</sub>                | s bez. C i. ph.  |
| 2934 st }                    |                           | { 2918                          | $\nu_{31}$     | B <sub>2</sub> | $S_{31} 1,0$   | $\nu$ CH <sub>2</sub>                | s bez. C o. ph.  |
|                              |                           | { 2945                          | $\nu_{23}$     | B <sub>1</sub> | $S_{23} 1,0; S_{22} - 0,5$                           | $\nu$ CH <sub>3</sub>                | as bez. C o. ph. |
| 2964 sst                     | 2962 (3)                  | { 2945                          | $\nu_{16}$     | A <sub>2</sub> | $S_{16} 1,0; S_{15} - 0,5$                           | $\nu$ CH <sub>3</sub>                | as bez. C i. ph. |
|                              |                           | { 2949                          | $\nu_{30}$     | B <sub>2</sub> | $S_{30} 1,0; S_{32} - 0,7$                           | $\nu$ CH <sub>3</sub>                | as bez. C o. ph. |
| 2975 st                      |                           | { 2949                          | $\nu_1$        | A <sub>1</sub> | $S_1 1,0; S_3 - 0,7$                                 | $\nu$ CH <sub>3</sub>                | as bez. C i. ph. |
|                              |                           | { 2965                          | $\nu_{15}$     | A <sub>2</sub> | $S_{15} 1,0; S_{16} 0,5$                             | $\nu$ CH <sub>2</sub>                | as bez. C i. ph. |
|                              |                           | { 2965                          | $\nu_{22}$     | B <sub>1</sub> | $S_{22} 1,0; S_{23} 0,5$                             | $\nu$ CH <sub>2</sub>                | as bez. C o. ph. |

i. ph. in phase, o. ph. out of phase.

Tab. 8. Experimentelle und berechnete Wellenzahlen, Zuordnungen und Schwingungsformen für  $(C_2H_5)_2SnCl_2$  in organischen Lösungsmitteln  
(IR: in  $CCl_4$ , Raman: 0—1500  $cm^{-1}$  in Benzol, 2700—3000  $cm^{-1}$  in  $CCl_4$ ).

| Infrarot<br>cm <sup>-1</sup> | Raman<br>cm <sup>-1</sup> | berechnet<br>cm <sup>-1</sup> | Zu-<br>ordnung | Rasse          | Schwingungsform                                      | Beschreibung               | Erklärung        |
|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|--|----------------------------|------------------|
| 110 m <sup>a</sup>           | 101 Sch                   | 82                            | $\nu_{13}$     | A <sub>1</sub> | $S_{13} 1,0$   | $\delta$ SnC <sub>3</sub>  | s bez. Sn        |
| 125 st <sup>a</sup>          |                           | 104                           | $\nu_{38}$     | E              | $S_{38} 1,0$   | $\delta$ SnC <sub>3</sub>  | as bez. Sn       |
| 129 st <sup>a</sup>          | 120 (2) dp                | 127                           | $\nu_{37}$     | E              | $S_{37} 1,0; S_{38} 0,9$                             | $\rho$ SnC <sub>3</sub>    |                  |
|                              | 256 (2) p                 | 250                           | $\nu_{12}$     | A <sub>1</sub> | $S_{12} 1,0; S_{10} 0,5$                             | $\delta$ CCSn              | i. ph.           |
| 275 m <sup>a</sup>           |                           | 255                           | $\nu_{36}$     | E              | $S_{36} 1,0; S_{37} - 0,5; S_{35} 0,4$               | $\delta$ CCSn              | o. ph.           |
|                              | 317 (2) p                 | 317                           | $\nu_{11}$     | A <sub>1</sub> | $S_{11} 1,0$   | $\nu$ SnCl                 |                  |
| 489 m                        | 490 (10) p                | 490                           | $\nu_{10}$     | A <sub>1</sub> | $S_{10} 1,0; S_{12} - 0,9; S_9 0,5$                  | $\nu$ SnC <sub>3</sub>     | s bez. Sn        |
| 521 st                       | 520 (6) dp                | 521                           | $\nu_{35}$     | E              | $S_{35} 1,0; S_{36} - 0,7$                           | $\nu$ SnC <sub>3</sub>     | as bez. Sn       |
|                              |                           | 673                           | $\nu_{19}$     | A <sub>2</sub> | $S_{19} 1,0; S_{17} 0,6; S_{18} 0,7$                 | $\rho$ CH <sub>2</sub>     | i. ph.           |
| 665 Sch                      |                           |                               |                |                |  |                            |                  |
| 676 sst                      | 665 (1)                   | 675                           | $\nu_{34}$     | E              | $S_{34} 1,0; S_{29} 0,6; S_{33} 0,4$                 | $\rho$ CH <sub>2</sub>     | o. ph.           |
|                              |                           | 954                           | $\nu_{18}$     | A <sub>2</sub> | $S_{18} 1,0; S_{19} - 0,9; S_{17} 0,4; S_{16} 0,7$   | $\rho$ CH <sub>3</sub>     | o. pl. i. ph.    |
| 954 Sch                      |                           | 954                           | $\nu_{33}$     | E              | $S_{33} 1,0; S_{34} - 0,9; S_{26} 0,4; S_{29} 0,4$   | $\tau$ CH <sub>2</sub>     | i. ph.           |
| 962 m                        | 966 (1) dp                | { 963                         | $\nu_{32}$     | E              | $S_{32} 1,0; S_{30} - 1,0; S_{25} 0,6; S_{28} - 0,4$ | { $\rho$ CH <sub>3</sub>   | o. pl. o. ph.    |
|                              |                           | { 964                         | $\nu_9$        | A <sub>1</sub> | $S_9 1,0; S_7 0,7; S_4 - 0,4$                        | { $\tau$ CH <sub>2</sub>   | o. ph.           |
| 1001 Sch                     |                           | 2 $\times$ $\nu_{35}$         |                |                |  | { $\rho$ CH <sub>3</sub>   | i. pl. o. ph.    |
| 1016 st                      | 1019 (1) dp               | { 1016                        | $\nu_{31}$     | E              | $S_{31} 1,0; S_{32} 0,6; S_{36} - 0,4$               | $\nu$ CC                   | o. ph.           |
|                              |                           | { 1020                        | $\nu_8$        | A <sub>1</sub> | $S_8 1,0; S_9 - 0,8; S_{12} - 0,4$                   | $\nu$ CC                   | i. ph.           |
| 1188 st                      | 1196 (6) p                | { 1187                        | $\nu_7$        | A <sub>1</sub> | $S_7 1,0; S_9 - 0,6; S_5 0,5$                        | w CH <sub>2</sub>          | i. ph.           |
|                              |                           | { 1188                        | $\nu_{30}$     | E              | $S_{30} 1,0; S_{27} 0,5; S_{32} 0,4$                 | w CH <sub>2</sub>          | o. ph.           |
| 1232 m                       |                           | 1231                          | $\nu_{17}$     | A <sub>2</sub> | $S_{17} 1,0; S_{18} - 0,6; S_{19} - 0,5$             | $\tau$ CH <sub>2</sub>     | i. ph.           |
| 1378 m                       | 1384 (1) p*               | { 1384                        | $\nu_6$        | A <sub>1</sub> | $S_6 1,0; S_4 0,7; S_9 - 0,7$                        | $\delta$ CH <sub>3</sub>   | o. ph.           |
|                              |                           | { 1384                        | $\nu_{28}$     | E              | $S_{28} 1,0; S_{32} - 1,0; S_{25} 0,7$               | $\delta$ CH <sub>3</sub>   | s bez. C i. ph.  |
| 1419 m                       | 1424 (2) dp               | { 1419                        | $\nu_5$        | A <sub>1</sub> | $S_5 1,0; S_7 - 0,5$                                 | { $\delta$ CH <sub>2</sub> | s bez. C o. ph.  |
|                              |                           | { 1420                        | $\nu_{27}$     | E              | $S_{27} 1,0; S_{30} - 0,5$                           | { $\delta$ CH <sub>2</sub> | i. ph.           |
|                              |                           | 1460                          | $\nu_{16}$     | A <sub>2</sub> | $S_{16} 1,0$   | $\delta$ CH <sub>3</sub>   | as bez. C i. ph. |
| 1458 st                      | 1461 (2) dp               | { 1460                        | $\nu_{26}$     | E              | $S_{26} 1,0$   | $\delta$ CH <sub>3</sub>   | as bez. C o. ph. |
|                              |                           | { 1461                        | $\nu_4$        | A <sub>1</sub> | $S_4 1,0; S_6 - 0,7$                                 | $\delta$ CH <sub>3</sub>   | as bez. C i. ph. |
|                              |                           | { 1461                        | $\nu_{25}$     | E              | $S_{25} 1,0; S_{28} - 0,7$                           | $\delta$ CH <sub>3</sub>   | as bez. C o. ph. |
| 2739 s                       | 2742 (1) p                | 2 $\times$ $\nu_6$            |                |                |  |                            |                  |
| 2822 m                       | 2820 (1) p                | 2 $\times$ $\nu_5$            |                |                |  |                            |                  |
| 2873 sst                     | 2873 (5) p                | { 2876                        | $\nu_3$        | A <sub>1</sub> | $S_3 1,0; S_1 0,7$                                   | $\nu$ CH <sub>3</sub>      | s bez. C i. ph.  |
|                              |                           | { 2876                        | $\nu_{24}$     | E              | $S_{24} 1,0; S_{21} 0,7$                             | $\nu$ CH <sub>3</sub>      | s bez. C o. ph.  |
| 2915 sst                     | 2917 (8) p                | { 2917                        | $\nu_2$        | A <sub>1</sub> | $S_2 1,0$  | $\nu$ CH <sub>2</sub>      | s bez. C i. ph.  |
|                              |                           | { 2918                        | $\nu_{23}$     | E              | $S_{23} 1,0$   | $\nu$ CH <sub>2</sub>      | s bez. C o. ph.  |
|                              |                           | 2945                          | $\nu_{15}$     | A <sub>2</sub> | $S_{15} 1,0; S_{14} - 0,5$                           | $\nu$ CH <sub>3</sub>      | as bez. C i. ph. |
| 2949 sst                     | 2948 (6) dp               | { 2945                        | $\nu_{22}$     | E              | $S_{22} 1,0; S_{20} - 0,5$                           | $\nu$ CH <sub>3</sub>      | as bez. C o. ph. |
|                              |                           | { 2949                        | $\nu_1$        | A <sub>1</sub> | $S_1 1,0; S_3 - 0,7$                                 | $\nu$ CH <sub>3</sub>      | as bez. C i. ph. |
|                              |                           | { 2949                        | $\nu_{21}$     | E              | $S_{21} 1,0; S_{24} - 0,7$                           | $\nu$ CH <sub>3</sub>      | as bez. C o. ph. |
|                              |                           | 2965                          | $\nu_{14}$     | A <sub>2</sub> | $S_{14} 1,0; S_{15} 0,5$                             | $\nu$ CH <sub>2</sub>      | as bez. C i. ph. |
| 2965 sst                     |                           | 2965                          | $\nu_{20}$     | E              | $S_{20} 1,0; S_{22} 0,5$                             | $\nu$ CH <sub>2</sub>      | as bez. C o. ph. |

<sup>a</sup> nach Ref. <sup>9</sup>, p\* teilpolarisiert.

Tab. 9. Experimentelle und berechnete Wellenzahlen, Zuordnungen und Schwingungsformen für (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnCl (fl).

geordnet wurden (siehe Einleitung), eine analoge Genauigkeit zu erwarten.

Demnach stellt die Bande bei ca.  $1230\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ : 1232,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ : 1236,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ : 1232  $\text{cm}^{-1}$ ) die  $\text{CH}_2$ -Twisting-Schwingung ( $\tau\text{CH}_2$ ) dar, während die starke IR-Bande bei ca.  $1185\text{ cm}^{-1}$  (1186, 1192, 1188  $\text{cm}^{-1}$ ), der eine polarisierte Raman-Linie entspricht (1186, 1191, 1196  $\text{cm}^{-1}$ ), der  $\text{CH}_2$ -Wagging-Schwingung ( $\text{wCH}_2$ ) zuzuordnen ist. Die von uns für Diäthylzinnssulfid und -selenid<sup>1</sup> angegebene Zuordnung beider Banden zu  $\text{CH}_2$ -Wagging-Schwingungen muß in der angegebenen Weise korrigiert werden. Allein schon die Tatsache, daß im Spektrum von Äthylzinntrichlorid (mit nur einer Äthylgruppe) beide Banden auftreten, schließt die frühere Interpretation aus. Auch die von LOHMANN<sup>6</sup> diskutierte Zuordnung der Bande bei ca.  $1185\text{ cm}^{-1}$  als  $\text{CH}_2$ -Twisting-Schwingung ist nicht anwendbar, da die gefundene Raman-Linie polarisiert ist.

#### *SnCl-Valenzschwingungen*

Im Bereich der SnCl-Valenzschwingungen beobachten wir im Spektrum von Diäthylzinntrichlorid nur  $\nu_s\text{SnCl}_2(\text{A}_1)$  als starke polarisierte Linie bei  $343\text{ cm}^{-1}$ . Die im Raman-Spektrum nur mit geringer Intensität zu erwartende asymmetrische  $\text{SnCl}_2$ -Valenzschwingung ( $\text{B}_1$ ) wird offensichtlich von  $\nu_s\text{SnCl}_2$  überdeckt. In dem von BUTCHER<sup>17</sup> untersuchten IR-Spektrum unterhalb  $400\text{ cm}^{-1}$  tritt  $\nu_{as}\text{SnCl}_2$  bei  $359\text{ cm}^{-1}$  auf. Für Äthylzinntrichlorid finden wir ebenfalls nur  $\nu_s\text{SnCl}_3$  als starke polarisierte Raman-Linie. Bei Verwendung polarisierter Strahlung läßt sich  $\nu_{as}\text{SnCl}_3$  als Schulter bei  $370\text{ cm}^{-1}$  nachweisen.

#### *Gebiet unterhalb $200\text{ cm}^{-1}$*

Im Gebiet unterhalb  $200\text{ cm}^{-1}$  treten im Raman-Spektrum von Äthylzinntrichlorid nur drei Banden auf, die auf die fünf berechneten Normalschwingungen verteilt werden müssen. Die angegebenen Zuordnungen (Tab. 7) scheinen uns die beste Annäherung an die gefundenen Wellenzahlen und Depolarisationsgrade darzustellen. Im gleichen Wellenzahlbereich beobachten wir für Triäthylzinn-

chlorid trotz sehr guter Qualität des Raman-Spektrums ab  $25\text{ cm}^{-1}$  nur zwei Linien bei 101 und  $120\text{ cm}^{-1}$ , die den drei Schwingungen  $\nu_{13}(\delta\text{SnC}_3, \text{A}_1)$ ,  $\nu_{38}(\delta\text{SnC}_3, \text{E})$  und  $\nu_{37}(\varrho\text{SnC}_3 = \delta\text{ClSnC}_3, \text{E})$  (berechnet bei 82, 104 bzw.  $127\text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet werden müssen. Im FIR-Spektrum finden TAIMSALU und WOOD<sup>9</sup> dagegen drei Banden bei 110, 125 und  $129\text{ cm}^{-1}$ . Aus diesem Grunde ordnen wir  $\nu_{37}$  und  $\nu_{38}$  gemeinsam der Raman-Linie bei  $120\text{ cm}^{-1}$  zu. Im Raman-Spektrum des gelösten Diäthylzinntrichlorids konnten wir unterhalb  $200\text{ cm}^{-1}$  infolge starken Streulichts keine Linien nachweisen, so daß in diesem Gebiet eine experimentelle Prüfung der berechneten Wellenzahlen nicht möglich war. BUTCHER<sup>17</sup> gibt  $\delta\text{SnCl}_2$  ( $\nu_{13}$ ) bei  $119\text{ cm}^{-1}$  an, was mit unserem bei  $110\text{ cm}^{-1}$  berechneten Wert in befriedigender Übereinstimmung steht.

### Experimentelles

Die Präparate stellten wir nach den Vorschriften von NEUMANN und BURKHARDT<sup>26</sup> dar. Äthylzinntrichlorid (Kp.:  $34^\circ\text{C}/0,8\text{ mm Hg}$ ) wurde durch Wasserextraktion und anschließende Destillation unter Stickstoff, Diäthylzinntrichlorid (Fp.:  $82^\circ\text{C}$ ) durch Sublimation und Triäthylzinnchlorid (Kp.:  $69^\circ\text{C}/2\text{ mm Hg}$ ) durch Destillation gereinigt.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ : Cl ber.: 41,9%, gef.: 41,8%,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SnCl}_2$ : Cl ber.: 28,6%, gef.: 28,6%,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{SnCl}$ : Cl ber.: 14,7%, gef.: 14,7%.

Die IR-Spektren haben wir mit einem UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena gemessen. Die Aufnahmen erfolgten in kapillarer und  $0,03\text{ mm}$  Schichtdicke (Polyäthylenabstandsring) zwischen NaCl-Fenstern bzw. zwischen KBr-Fenstern mit einer Polyäthylenaufschmelzung. Die Probenvorbereitung von Äthylzinntrichlorid erfolgte unter getrocknetem Stickstoff. Zur Aufnahme des Festkörperspektrums von Diäthylzinntrichlorid wurde die Substanz auf die Fenster aufgeschmolzen und auf  $30^\circ\text{C}$  abgekühlt, indem die Kuvette mit einem Temperiermantel umgeben wurde. Nach Aufheizen auf  $90^\circ\text{C}$  erfolgte die Aufnahme des Spektrums der flüssigen Substanz.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren stand uns das Raman-Spektrometer Cary Model 81 der Cary Instruments, Monrovia, USA, zur Verfügung. Die Substanzen wurden unter Stickstoff direkt in die Kuvetten destilliert. Die Polarisationsmessungen führten wir nach der Methode von EDSALL und WILSON<sup>27</sup> durch.

Die Meßgenauigkeit beträgt  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$  (IR) bzw.  $\pm 3\text{ cm}^{-1}$  (Raman).

Herrn Dipl.-Ing. H. v. Löwes danken wir für die Unterstützung bei der Durchführung der Rechnungen.

<sup>26</sup> W. P. NEUMANN u. G. BURKHARDT, Liebigs Ann. Chem. **663**, 11 [1963].

<sup>27</sup> J. T. EDSALL u. E. B. WILSON jr., J. Chem. Phys. **6**, 124 [1938].