

Untersuchungen an Zinnverbindungen XV.

Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalysen von Äthylzintrichlorid, Diäthylzinnchlorid 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 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 Reihe¹ ergaben sich bei der Zuordnung der Frequenzen des trimeren Diäthylzinnsulfids und -selenids Schwierigkeiten, insbesondere im Bereich um 1200 cm^{-1} . Während in dem zum Vergleich herangezogenen Spektrum des Äthyljodids nur eine Bande bei 1210 cm^{-1} beobachtet wird, die SHEPPARD² einer CH_2 -Wagging-Schwingung zuordnet, treten in den IR-Spektren von Diäthylzinnsulfid und -selenid¹ sowie in denen anderer bereits untersuchter Äthylzinnverbindungen^{3–13} stets zwei Banden bei 1185 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} auf. Erstere erscheint außerdem stark im Raman-Spektrum.

Die Bande bei 1230 cm^{-1} wird von allen Autoren einer CH_2 -Wagging-Schwingung zugeordnet. Die Angaben über die Bande bei 1185 cm^{-1} sind jedoch sehr unterschiedlich: Sie wird ρCH_3 ^{3,12}, τCH_2 ⁶, ωCH_2 ^{1,5,9}, δCH_3 ⁴ bzw. δCH_2 ¹³ zugeordnet. Wir hatten uns für Diäthylzinnsulfid und -selenid¹ der Interpretation von TAIMSALU und WOOD⁹ angeschlossen, beide Banden CH_2 -Wagging-Schwingungen zugeordnet und die Aufspaltung auf Kopplung der Methylenschwingungen der beiden Äthylgruppen zurückgeführt.

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

Von Äthylzintrichlorid wurden bisher nur einzelne Banden aus den IR-Spektren publiziert (νSnC , νSnCl_3 , ρCH_2 , δSnCC , $\delta\text{Gerüst}$)^{6,14,15}.

Die IR-Spektren des festen, flüssigen und des in CCl_4 gelösten Diäthylzinnchlorids sowie die des festen und flüssigen Triäthylzinnchlorids sind in Arbeiten von WOLKOW, WYSCHINSKI und RUDNEWSKI¹⁰ und WYSCHINSKI¹¹ im Bereich 400 bis 1600 cm^{-1} ohne genaue Angabe von Wellenzahlen und Zuordnungen abgebildet. Ebenfalls ohne Interpretation der Banden teilt SAVIDAN¹⁶ 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 Diäthylzinnchlorid und Triäthylzinnchlorid geben LOHMANN⁶, CLARK u.a.^{14,15} und BUTCHER u.a.¹⁷ an. Die Lösungsmittelabhängigkeit der SnCl -Valenzschwingung von Triäthylzinnchlorid untersuchen

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

² N. SHEPPARD, J. Chem. Phys. **17**, 79 [1949].

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

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

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

⁶ D. H. LOHMANN, J. Organometal. Chem. **4**, 382 [1965].

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

⁸ N. N. WYSCHINSKI u. N. K. RUDNEWSKI, Opt. i Spektroskopiya **10**, 797 [1961].

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

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

¹¹ N. N. WYSCHINSKI u. N. K. RUDNEWSKI, Spektroskopiya, Methody i Primenenie, Akad. Nauk SSSR, Sibirsk. Otd. **1964**, 115.

¹² H. KRIEGSMANN u. K. ULBRICHT, Z. Anorg. Allg. Chem. **328**, 90 [1964].

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

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

¹⁵ R. J. H. CLARK, A. G. DAVIES u. R. J. PUDDPHATT, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 1828.

¹⁶ 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 digitalized 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.

TAIMSALU und WOOD¹⁸. Diese Autoren geben in einer weiteren Arbeit⁹ 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 WILSON¹⁹ auf einem Digitalrechner ODRA 1013. In der G -Matrix berücksichtigten wir Kombinationen von Koordinaten mit mindestens einem gemeinsamen Atom. Die Kraftkonstantenmatrix F wurde nach dem Verfahren von WOLKENSCHTEIN, JELJASCHEWITSCH und STEPANOW²⁰ 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, unwesentlich verändert, aus der Arbeit von RUDAKOWA und PENTIN²¹ 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 LANGEMEYER²². Die Kraftkonstantenmatrix wurde mit Hilfe der Ableitungen der Frequenzen nach den Kraftkonstanten korrigiert, wie von MAJANZ²³ 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 Diäthylzinnchlorid nehmen wir die Symmetrie C_{2v} , für

Triäthylzinnchlorid die Symmetrie C_{3v} an, obgleich WYSCHINSKI und RUDNEWski¹¹ 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 Diäthylzinnchlorid 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

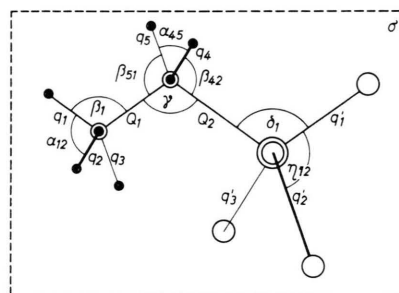


Abb. 1. Symmetrieelemente und innere Koordinaten für $C_2H_5SnCl_3$.

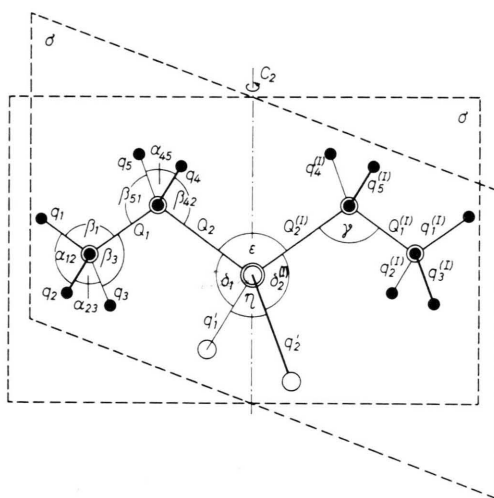


Abb. 2. Symmetrieelemente und innere Koordinaten für $(C_2H_5)_2SnCl_2$.

¹⁷ 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].

¹⁸ P. TAIMSALU u. J. L. WOOD, Spectrochim. Acta **20**, 1357 [1964].

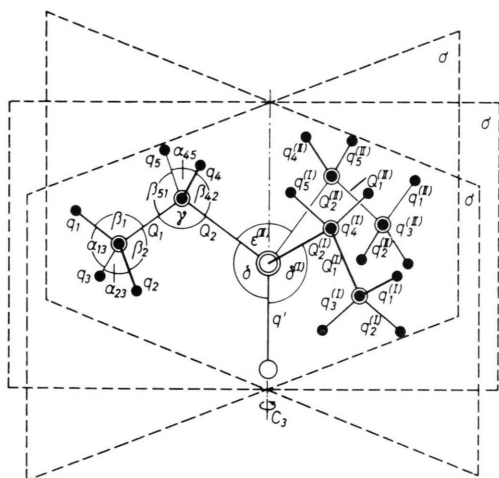
¹⁹ E. B. WILSON, J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw Hill Co., London 1955.

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

²¹ S. JE. RUDAKOWA u. JU. A. PENTIN, Opt. i Spektroskopiya **18**, 592 [1965].

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

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

Abb. 3. Symmetrieelemente und innere Koordinaten für $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$.

dieser Ebene. Zu der entsprechend als x - z -Ebene angenommenen Cl-Sn-Cl-Ebene sind die Schwingungen der Rassen A_1 und B_1 symmetrisch, die der Rassen A_2 und B_2 asymmetrisch. Bei den Rechnungen wurden für Äthylzintrichlorid in der Rasse A'' , für Diäthylzinndichlorid in den Rassen A_2 und B_1 und für Triäthylzinnechlorid in den Rassen A_2 und E jeweils zwei Torsionen nicht berücksichtigt.

	Rasse	Anzahl der Normal-schwingung.	Aktivität IR	Aktivität Raman
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$	A'	16	a	p*
(C_s)	A''	11 (-2)	a	dp
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$	A_1	14	a	p
(C_{2v})	A_2	9 (-2)	ia	dp
	B_1	10 (-2)	a	dp
	B_2	12	a	dp
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	A_1	13	a	p
(C_{3v})	A_2	8 (-2)	ia	v
	E	21 (-2)	a	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 SUTTON²⁴. Sämtliche Winkel wurden als Tetraederwinkel angenommen. Die den Rechnungen zugrundeliegenden Kraftkonstanten sind in Tab. 6 aufgeführt.

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

Tab. 2. Symmetriekoordinaten für $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$.

Ergebnisse und Diskussion

Die Tab. 7–9 enthalten die IR- und Raman-Spektren des flüssigen Äthylzintrichlorids und Triäthylzinnechlorids, des in Tetrachlorkohlenstoff bzw. in Benzol gelösten Diäthylzinndichlorids sowie die berechneten Wellenzahlen und deren Zuordnung zu den einzelnen Schwingungsformen. Zur Angabe der letzteren werden die Normalschwingungen (auf Grund der Matricelemente 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_s für Äthylzintrichlorid, C_{2v} für Diäthylzinndichlorid (gelöst) und C_{3v} für Triäthylzinnechlorid gerechtfertigt erscheint. Im Spektrum von Triäthylzinnechlorid wären für sämtliche anderen möglichen Strukturen, die durch Drehung der Äthylgruppen um die SnC-Bindung entstehen (Punktgruppen C_3 , C_s , C_1), wesentlich mehr infrarot- und Raman-aktive Schwingungen zu erwarten. Die Spektren sind jedoch so bandenarm, daß selbst die für die Symmetrie C_{3v} mögliche Anzahl bei weitem nicht

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

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

Tab. 3. Symmetriekoordinaten für (C₂H₅)₂SnCl₂.

Rasse A ₁
$S_1 = (q_1 + q_1^{(I)} + q_1^{(II)})/\sqrt{3}$
$S_2 = (q_4 + q_5 + q_4^{(I)} + q_5^{(I)} + q_4^{(II)} + q_5^{(II)})/\sqrt{6}$
$S_3 = (q_2 + q_3 + q_2^{(I)} + q_3^{(I)} + q_2^{(II)} + q_3^{(II)})/\sqrt{6}$
$S_4 = (\alpha_{23} + \alpha_{23}^{(I)} + \alpha_{23}^{(II)})/\sqrt{3}$
$S_5 = (\alpha_{45} + \alpha_{45}^{(I)} + \alpha_{45}^{(II)})/\sqrt{3}$
$S_6 = (\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{12}^{(I)} + \alpha_{13}^{(I)} + \alpha_{12}^{(II)} + \alpha_{13}^{(II)})/\sqrt{6}$
$S_7 = (\beta_{41} + \beta_{51} + \beta_{41}^{(I)} + \beta_{51}^{(I)} + \beta_{41}^{(II)} + \beta_{51}^{(II)})/\sqrt{6}$
$S_8 = (Q_1 + Q_1^{(I)} + Q_1^{(II)})/\sqrt{3}$
$S_9 = (\beta_1 + \beta_1^{(I)} + \beta_1^{(II)})/\sqrt{3}$
$S_{10} = (Q_2 + Q_2^{(I)} + Q_2^{(II)})/\sqrt{3}$
$S_{11} = q_1'$
$S_{12} = (\gamma + \gamma^{(I)} + \gamma^{(II)})/\sqrt{3}$
$S_{13} = (\varepsilon^{(I)} + \varepsilon^{(II)} + \varepsilon^{(I,II)})/\sqrt{3}$
Rasse A ₂
$S_{14} = (q_4 - q_5 + q_4^{(I)} - q_5^{(I)} + q_4^{(II)} - q_5^{(II)})/\sqrt{6}$
$S_{15} = (q_2 - q_3 + q_2^{(I)} - q_3^{(I)} + q_2^{(II)} - q_3^{(II)})/\sqrt{6}$
$S_{16} = (\alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{12}^{(I)} - \alpha_{13}^{(I)} + \alpha_{12}^{(II)} - \alpha_{13}^{(II)})/\sqrt{6}$
$S_{17} = (\beta_{41} - \beta_{51} + \beta_{41}^{(I)} - \beta_{51}^{(I)} + \beta_{41}^{(II)} - \beta_{51}^{(II)})/\sqrt{6}$
$S_{18} = (\beta_2 - \beta_3 + \beta_2^{(I)} - \beta_3^{(I)} + \beta_2^{(II)} - \beta_3^{(II)})/\sqrt{6}$
$S_{19} = (\beta_{42} - \beta_{52} + \beta_{42}^{(I)} - \beta_{52}^{(I)} + \beta_{42}^{(II)} - \beta_{52}^{(II)})/\sqrt{6}$
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 (C₂H₅)₃SnCl.

	r_{C-H}	$1,09 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$
	r_{C-C}	1,54
	r_{Sn-C}	2,18
$C_2H_5SnCl_3$:	r_{Sn-Cl}	2,32
$(C_2H_5)_2SnCl_2$:	r_{Sn-Cl}	2,34
$(C_2H_5)_3SnCl$:	r_{Sn-Cl}	2,37

Tab. 5. Bindungslängen.

1. Valenz- und Deformationskraftkonstanten
 $K_q(CH_3) = 5,04$; $K_q(CH_2) = 5,10$; $K_{q1} = 4,35$;
 $K_{q2} = 2,06$; $k_\alpha(CH_3) = 0,538$;
 $k_\alpha(CH_2) = 0,515$; $k_\beta(C-CH_3) = 0,679$;
 $k_\beta(C-CH_2) = 0,696$; $k_\beta(Sn-CH_2) = 0,462$;
 $k_\gamma = 0,889$; $K_q'(A) = 2,13$; $K_q'(B) = 2,05$;
 $K_q'(C) = 1,7$; $k_\delta = 0,53$; $k_\epsilon = 0,23$; $k_\eta = 0,47$.
2. Wechselwirkungen
- 2.1. Bindung-Bindung
 $h_\alpha(CH_3) = 0,043$; $h_\alpha(CH_2) = 0,037$; $H_\delta = 0,051$;
 $H_\epsilon = -0,047$; $H_\eta(A) = 0,088$;
 $H_\eta(B) = 0,058$.
- 2.2. Bindung-Winkel
- 2.2.1. C-H-Bindung-Winkel
 $a_\alpha(CH_3) = a_\alpha(CH_2) = a_\beta(C-CH_2) = a_\beta(CH_3)$
 $= 0,25$; $a_\beta(CH_2-Sn) = 0,35$.
- 2.2.2. Sn-Cl-Bindung-Winkel
 $a_\delta = a_\eta = 0,2$.
- 2.2.3. C-C-Bindung-Winkel
 $A_\beta(C-CH_3) = A_\beta(C-CH_2) = A_\gamma^1 = 0,3$.
- 2.2.4. C-Sn-Bindung-Winkel
 $A_\beta(Sn-CH_2) = A_\gamma^2 = 0,23$; $A_\delta = A_\epsilon = 0,25$.
- 2.3. Winkel-Winkel
- 2.3.1. Winkel-Winkel mit gemeinsamem Scheitelpunkt
 $l_{\alpha\alpha} = l_{\alpha\beta} = -0,026$; $l_{\beta\beta} = -0,018$;
 $l_{\beta\alpha_2\beta_5\beta_2} = -0,041$; $l_{\beta\gamma} = -0,019$;
 $l_{\delta\delta} = l_{\delta\eta} = l_{\delta\epsilon} = l_{\epsilon\epsilon} = -0,03$.
- 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°
 $n_{\beta\beta} = n_{\beta\gamma} = -0,015$.

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 Äthylzintrichlorid (A), Diäthylzinnchlorid (B) und Triäthylzinnchlorid (C) (Bezeichnungen nach Ref. 20, S. 328, vgl. Abb. 1, 2, 3).

erreicht wird und zahlreiche Schwingungen zufällig entarten.

Die Annahme der Symmetrie C_{2v} für Diäthylzinnchlorid trifft nur für die gelöste Verbindung zu. Außer den Spektren des gelösten Diäthylzinnchlorids haben wir auch das IR-Spektrum der flüssigen (bei 90°C) und die IR- und Raman-Spektren der festen Substanz (bei 30°C) aufgenommen. Das IR-Spektrum der flüssigen Verbindung ist praktisch identisch mit dem der gelösten. Die

Spektren des festen Diäthylzinnchlorids unterscheiden sich dagegen ganz erheblich von denen der gelösten und flüssigen Verbindung: So sinkt z. B. die $SnCl_2$ -Valenzschwingung beim Übergang gelöst \rightarrow fest um 35 cm^{-1} ($\nu_s SnCl_2$: Lösung 343, sol. 308 cm^{-1}). Das gleiche Verhalten hatten wir früher in den Spektren von Trimethylzinnchlorid gefunden²⁵ und es auf Assoziation über $SnCl \cdots Sn$ -Brücken zurückgeführt. Außer dieser starken Verschiebung der $SnCl_2$ -Valenzschwingung sind auch in den IR-Spektren, vor allem im Gebiet der SnC_2 -Valenzschwingungen, erhebliche Unterschiede beim Übergang vom gelösten zum festen Zustand zu beobachten, die WYSCHINSKI und RUDNEWSKI¹¹ auf Rotationsisomerie zurückführen. Unserer Meinung nach folgt das Vorliegen von Rotationsisomeren beim Diäthylzinnchlorid 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 Äthylzintrichlorid haben wir eine den berechneten Wellenzahlen 2945 und 2948 cm^{-1} entsprechende Bande nicht beobachtet. Jedoch ist die Bande mit dem Maximum bei 2971 cm^{-1} sehr breit und enthält wahrscheinlich die fehlende Bande. Im Spektrum des Diäthylzinnchlorids spaltet diese Bande in zwei starke Banden bei 2975 und 2964 cm^{-1} auf, die $\nu_{as}CH_2$ bzw. $\nu_{as}CH_3$ entsprechen.

CH_2 -Wagging- und CH_2 -Twisting-Schwingungen

Wie aus den Tab. 7–9 hervorgeht, werden sämtliche in der Literatur als sicher bekannten Zuordnungen (z. B. für die $SnCl$ -Valenzschwingungen, die SnC -Valenzschwingungen, δCH_2 , δCH_3 , ρCH_2 , $\delta SnCC$) durch unsere Rechnungen gut wiedergegeben. Da somit das gewählte Kraftfeld und die angenommenen Kopplungen bestätigt werden, ist auch für den Bereich um 1200 cm^{-1} , in dem die auftretenden Banden bisher sehr unterschiedlich zu-

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

Infrarot cm ⁻¹	Raman cm ⁻¹	berechnet cm ⁻¹	Zu- ordnung	Rasse	Schwingungsform	Beschreibung	Erklärung
	98 Sch	100	ν_{16}	A'	$S_{16} 1,0; S_{14} - 0,5; S_{15} - 0,5$	{ gek. mit ϱ SnCl ₃ δ SnCl ₃	i. pl. as bez. Sn
	118 (4) dp	{ 110 117	ν_{15} ν_{25}	A' A''	$S_{15} 1,0; S_{14} - 0,8$ $S_{25} 1,0$	δ SnCl ₃ δ SnCl ₃	as bez. Sn as
	132 (4) dp	{ 128 134	ν_{14} ν_{24}	A' A''	$S_{14} 1,0; S_{16} 1,4; S_{15} 0,7$ $S_{24} 1,0$	{ gek. mit ϱ SnCl ₃ δ SnCl ₃	s i. pl.
	259 (4) p	257	ν_{13}	A'	$S_{13} 1,0; S_{14} - 0,5; S_7 - 0,4; S_{10} 0,4$	δ SnCC	o. pl.
	356 (10) p	344	ν_{12}	A'	$S_{12} 1,0; S_{11} 0,9$	ν SnCl ₃	s
	370 Sch *	{ 363 365	ν_{23} ν_{11}	A'' A'	$S_{23} 1,0$ $S_{11} 1,0; S_{12} - 0,8$	ν SnCl ₃ ν SnCl ₃	as as bez. Sn
520 m	520 (5) p	510	ν_{10}	A'	$S_{10} 1,0; S_{13} - 0,8; S_9 0,4$	ν SnC	
690 sst		679	ν_{22}	A''	$S_{22} 1,0; S_{20} 0,6; S_{21} 0,5$	ϱ CH ₂	
		{ 952 964	ν_{21} ν_9	A'' A'	$S_{21} 1,0; S_{22} - 0,9; S_{20} 0,4$ $S_9 1,0; S_7 - 0,9; S_4 - 0,4$	{ gek. mit ϱ CH ₃ τ CH ₂	o. pl.
964 st	964 (1) dp	1019	ν_8	A'	$S_8 1,0; S_9 - 0,5; S_7 0,6$	{ gek. mit ϱ CH ₃ w CH ₂	i. pl.
1017 st	1018 (0)		$2 \times \nu_{10}$			ν CC	
1033 Sch							
1186 sst	1186 (4) p	1183	ν_7	A'	$S_7 1,0; S_9 0,5; S_5 - 0,4$	w CH ₂	
1217 Sch							
1232 Sch		1232	ν_{20}	A''	$S_{20} 1,0; S_{21} - 0,6; S_{22} - 0,5$	τ CH ₂	
	1297 (0)						
1386 m	1387 (1)	1387	ν_6	A'	$S_6 1,0; S_4 0,7; S_9 - 0,7$	δ CH ₃	s
1420 m	1420 (1)	1408	ν_5	A'	$S_5 1,0$	δ CH ₂	
1454 st	1454 (1)	1460	ν_{19}	A''	$S_{19} 1,0$	δ CH ₃	as
1462 Sch		1460	ν_4	A'	$S_4 1,0; S_6 - 0,7$	δ CH ₃	as bez. C
2750 ss			$2 \times \nu_6$				
2834 ss			$2 \times \nu_5$				
2879 m	2877 (1) p	2871	ν_3	A'	$S_3 1,0; S_1 0,7$	ν CH ₃	s
2903 s							
2937 m	2935 (3) p	2921	ν_2	A'	$S_2 1,0$	ν CH ₂	s
		{ 2945 2948	ν_{18} ν_1	A'' A'	$S_{18} 1,0; S_{17} - 0,5$ $S_1 1,0; S_3 - 0,7$	ν CH ₃ ν CH ₃	as as bez. C
2971 st b	2970 (2) dp	2962	ν_{17}	A''	$S_{17} 1,0; S_{18} 0,5$	ν CH ₂	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 C₂H₅SnCl₃.

Infrarot cm ⁻¹	Raman cm ⁻¹	berechnet cm ⁻¹	Zu- ordnung	Rasse	Schwingungsform	Beschreibung	Erklärung
		79	ν_{14}	A ₁	S_{14} 1,0	δ SnCl ₂	
		110	ν_{13}	A ₁	S_{13} 1,0	δ SnCl ₂	
		113	ν_{36}	B ₂	S_{36} 1,0	w SnCl ₂	
		129	ν_{29}	B ₁	S_{29} 1,0	ρ SnCl ₂	
		135	ν_{21}	A ₂	S_{21} 1,0	τ SnCl ₂	
	240 Sch }	254	ν_{12}	A ₁	S_{12} 1,0; S_{14} 0,5; S_{10} 0,4	δ CCSn	i. ph.
	255 (3) p }	258	ν_{41}	B ₂	S_{41} 1,0; $S_{36} - 0,5$; S_{40} 0,4	δ CCSn	o. ph.
	343 (7) p }	342	ν_{11}	A ₁	S_{11} 1,0	ν SnCl ₂	s bez. Sn
		358	ν_{28}	B ₁	S_{28} 1,0	ν SnCl ₂	as bez. Sn
500 m	497 (10) p	496	ν_{10}	A ₁	S_{10} 1,0; $S_{12} - 0,8$; S_9 0,4	ν SnCl ₂	s bez. Sn
533 m	530 (2) dp	520	ν_{40}	B ₂	S_{40} 1,0; $S_{41} - 0,7$	ν SnCl ₂	as bez. Sn
590 ss							
		678	ν_{20}	A ₂	S_{20} 1,0; S_{18} 0,6; S_{19} 0,5	ρ CH ₂	i. ph.
684 sst		680	ν_{27}	B ₁	S_{27} 1,0; S_{25} 0,6; S_{26} 0,5	ρ CH ₂	o. ph.
		954	ν_{19}	A ₂	S_{19} 1,0; $S_{20} - 0,9$; S_{17} 0,4; S_{18} 0,4	ρ CH ₃	o. pl. i. ph.
						{ gek. mit τ CH ₂	i. ph.
		954	ν_{26}	B ₁	S_{26} 1,0; $S_{27} - 0,9$; S_{25} 0,4; S_{24} 0,4	{ gek. mit ρ CH ₃	o. pl. o. ph.
964 m		963	ν_{23}	B ₂	S_{39} 1,0; $S_{37} - 1,0$; S_{33} 0,6; $S_{35} - 0,4$	{ gek. mit τ CH ₂	o. ph.
						{ gek. mit ρ CH ₃	i. pl. o. ph.
		964	ν_9	A ₁	S_9 1,0; S_7 0,7; $S_4 - 0,4$	ρ CH ₃	o. ph.
1021 m		1012	ν_{38}	B ₂	S_{38} 1,0; S_{39} 0,6; $S_{41} - 0,6$	ρ CC	i. pl. i. ph.
1027 Sch		1018	ν_8	A ₁	S_8 1,0; $S_9 - 0,8$; $S_{12} - 0,4$	ν CC	o. ph.
			$2 \times \nu_{40}$			ν CC	i. ph.
1192 st	1191 (5) p	1187	ν_{37}	B ₂	S_{37} 1,0; S_{34} 0,5; S_{39} 0,4	w CH ₂	o. ph.
		1188	ν_7	A ₁	S_7 1,0; $S_9 - 0,6$; S_5 0,5	w CH ₂	i. ph.
1236 s		1232	ν_{18}	A ₂	S_{18} 1,0; $S_{19} - 0,6$; $S_{29} - 0,5$	τ CH ₂	i. ph.
		1232	ν_{25}	B ₁	S_{25} 1,0; $S_{26} - 0,6$; $S_{27} - 0,5$	τ CH ₂	o. ph.
1384 m		1384	ν_{35}	B ₂	S_{35} 1,0; $S_{39} - 1,0$; S_{33} 0,7	δ CH ₃	s bez. C o. ph.
		1384	ν_6	A ₁	S_6 1,0; S_4 0,7; $S_9 - 0,7$	δ CH ₃	s bez. C i. ph.
1420 s	1416 (1)	1420	ν_{34}	B ₂	S_{34} 1,0; $S_{37} - 0,5$	δ CH ₂	o. ph.
		1420	ν_5	A ₁	S_5 1,0; $S_7 - 0,5$	δ CH ₂	i. ph.
		1460	ν_{24}	B ₁	S_{24} 1,0	δ CH ₃	as bez. C o. ph.
1458 st	1456 (1)	1460	ν_{17}	A ₂	S_{17} 1,0	δ CH ₃	as bez. C i. ph.
1470 Sch		1461	ν_{33}	B ₂	S_{33} 1,0; $S_{35} - 0,7$	δ CH ₃	as bez. C o. ph.
		1461	ν_4	A ₁	S_4 1,0; $S_6 - 0,7$	δ CH ₃	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	ν_{32}	B ₂	S_{32} 1,0; S_{30} 0,7	ν CH ₃	s bez. C o. ph.
		2876	ν_3	A ₁	S_3 1,0; S_1 0,7	ν CH ₃	s bez. C i. ph.
2907 Sch							
2925 Sch }	2927 (5)	2917	ν_2	A ₁	S_2 1,0	ν CH ₂	s bez. C i. ph.
2934 st }		2918	ν_{31}	B ₂	S_{31} 1,0	ν CH ₂	s bez. C o. ph.
		2945	ν_{23}	B ₁	S_{23} 1,0; $S_{22} - 0,5$	ν CH ₃	as bez. C o. ph.
2964 sst	2962 (3)	2945	ν_{16}	A ₂	S_{16} 1,0; $S_{15} - 0,5$	ν CH ₃	as bez. C i. ph.
		2949	ν_{30}	B ₂	S_{30} 1,0; $S_{32} - 0,7$	ν CH ₃	as bez. C o. ph.
2975 st		2949	ν_1	A ₁	S_1 1,0; $S_3 - 0,7$	ν CH ₃	as bez. C i. ph.
		2965	ν_{15}	A ₂	S_{15} 1,0; S_{16} 0,5	ν CH ₂	as bez. C i. ph.
		2965	ν_{22}	B ₁	S_{22} 1,0; S_{23} 0,5	ν CH ₂	as bez. C o. ph.

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

Tab. 8. Experimentelle und berechnete Wellenzahlen, Zuordnungen und Schwingungsformen für (C₂H₅)₂SnCl₂ in organischen Lösungsmitteln (IR: in CCl₄, Raman: 0–1500 cm⁻¹ in Benzol, 2700–3000 cm⁻¹ in CCl₄).

Infrarot cm ⁻¹	Raman cm ⁻¹	berechnet cm ⁻¹	Zu- ordnung	Rasse	Schwingungsform	Beschreibung	Erklärung
110 m ^a	101 Sch	82	ν_{13}	A ₁	S_{13} 1,0	δ SnC ₃	s bez. Sn
125 st ^a		104	ν_{38}	E	S_{38} 1,0	δ SnC ₃	as bez. Sn
129 st ^a	120 (2) dp	127	ν_{37}	E	S_{37} 1,0; S_{38} 0,9	ρ SnC ₃	i. ph.
275 m ^a		250	ν_{12}	A ₁	S_{12} 1,0; S_{10} 0,5	δ CCSn	
275 m ^a	256 (2) p	255	ν_{36}	E	S_{36} 1,0; $S_{37} - 0,5$; S_{35} 0,4	δ CCSn	o. ph.
		317 (2) p	317	ν_{11}	A ₁	S_{11} 1,0	ν SnCl
489 m	490 (10) p	490	ν_{10}	A ₁	S_{10} 1,0; $S_{12} - 0,9$; S_9 0,5	ν SnC ₃	s bez. Sn
521 st	520 (6) dp	521	ν_{35}	E	S_{35} 1,0; $S_{36} - 0,7$	ν SnC ₃	as bez. Sn
		673	ν_{19}	A ₂	S_{19} 1,0; S_{17} 0,6; S_{18} 0,7	ρ CH ₂	i. ph.
665 Sch	665 (1)	675	ν_{34}	E	S_{34} 1,0; S_{29} 0,6; S_{33} 0,4	ρ CH ₂	o. ph.
676 sst		954	ν_{18}	A ₂	S_{18} 1,0; $S_{19} - 0,9$; S_{17} 0,4; S_{16} 0,7	ρ CH ₃	o. pl. i. ph.
954 Sch		954	ν_{33}	E	S_{33} 1,0; $S_{34} - 0,9$; S_{26} 0,4; S_{29} 0,4	τ CH ₂	i. ph.
						ρ CH ₃	o. pl. o. ph.
962 m	966 (1) dp	{ 963 964	ν_{32}	E	S_{32} 1,0; $S_{30} - 1,0$; S_{25} 0,6; $S_{28} - 0,4$	τ CH ₂	o. ph.
						ρ CH ₃	i. pl. o. ph.
1001 Sch			$2 \times \nu_{35}$	A ₁	S_9 1,0; S_7 0,7; $S_4 - 0,4$	w CH ₂	o. ph.
1016 st	1019 (1) dp	{ 1016 1020	ν_{31}	E	S_{31} 1,0; S_{32} 0,6; $S_{36} - 0,4$	ν CC	i. ph.
1188 st		{ 1187 1188	ν_8	A ₁	S_8 1,0; $S_9 - 0,8$; $S_{12} - 0,4$	ν CC	i. ph.
1188 st	1196 (6) p	{ 1187 1188	ν_7	A ₁	S_7 1,0; $S_9 - 0,6$; S_5 0,5	w CH ₂	i. ph.
			ν_{30}	E	S_{30} 1,0; S_{27} 0,5; S_{32} 0,4	w CH ₂	o. ph.
1232 m		{ 1231 1231	ν_{17}	A ₂	S_{17} 1,0; $S_{18} - 0,6$; $S_{19} - 0,5$	τ CH ₂	i. ph.
			ν_{29}	E	S_{29} 1,0; $S_{33} - 0,6$; $S_{34} - 0,5$	τ CH ₂	o. ph.
1378 m	1384 (1) p*	{ 1384 1384	ν_6	A ₁	S_6 1,0; S_4 0,7; $S_9 - 0,7$	δ CH ₃	s bez. C i. ph.
			ν_{28}	E	S_{28} 1,0; $S_{32} - 1,0$; S_{25} 0,7	δ CH ₃	s bez. C o. ph.
1419 m	1424 (2) dp	{ 1419 1420	ν_5	A ₁	S_5 1,0; $S_7 - 0,5$	ρ CH ₃	i. ph.
			ν_{27}	E	S_{27} 1,0; $S_{30} - 0,5$	δ CH ₂	o. ph.
1458 st	1461 (2) dp	{ 1460 1461	ν_{16}	A ₂	S_{16} 1,0	δ CH ₃	as bez. C i. ph.
			ν_{26}	E	S_{26} 1,0	δ CH ₃	as bez. C o. ph.
1458 st		{ 1461 1461	ν_4	A ₁	S_4 1,0; $S_6 - 0,7$	δ CH ₃	as bez. C i. ph.
			ν_{25}	E	S_{25} 1,0; $S_{28} - 0,7$	δ CH ₃	as bez. C o. ph.
2739 s	2742 (1) p	{ 2876 2876	$2 \times \nu_6$	A ₁	S_3 1,0; S_1 0,7	ν CH ₃	s bez. C i. ph.
2822 m	2820 (1) p		$2 \times \nu_5$	E	S_{24} 1,0; S_{21} 0,7	ν CH ₃	s bez. C o. ph.
2873 sst	2873 (5) p	{ 2876 2876	ν_3	A ₁	S_2 1,0	ν CH ₂	s bez. C i. ph.
2915 sst	2917 (8) p	{ 2917 2918	ν_2	A ₁	S_{23} 1,0	ν CH ₂	s bez. C o. ph.
			ν_{23}	E	S_{15} 1,0; $S_{14} - 0,5$	ν CH ₃	as bez. C i. ph.
2949 sst	2948 (6) dp	{ 2945 2949	ν_{15}	A ₂	S_{22} 1,0; $S_{20} - 0,5$	ν CH ₃	as bez. C o. ph.
			ν_{22}	E	S_1 1,0; $S_3 - 0,7$	ν CH ₃	as bez. C i. ph.
2965 sst		{ 2949 2965	ν_1	A ₁	S_{21} 1,0; $S_{24} - 0,7$	ν CH ₃	as bez. C o. ph.
			ν_{21}	E	S_{14} 1,0; S_{15} 0,5	ν CH ₂	as bez. C i. ph.
2965 sst		2965	ν_{14}	A ₂	S_{20} 1,0; S_{22} 0,5	ν CH ₂	as bez. C o. ph.

^a nach Ref. ⁹, p* teilpolarisiert.

Tab. 9. Experimentelle und berechnete Wellenzahlen, Zuordnungen und Schwingungsformen für (C₂H₅)₃SnCl (fl).

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

Demnach stellt die Bande bei ca. 1230 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 cm^{-1}) die CH_2 -Twisting-Schwingung (τCH_2) dar, während die starke IR-Bande bei ca. 1185 cm^{-1} (1186 , 1192 , 1188 cm^{-1}), der eine polarisierte Raman-Linie entspricht (1186 , 1191 , 1196 cm^{-1}), der CH_2 -Wagging-Schwingung ($w\text{CH}_2$) zuzuordnen ist. Die von uns für Diäthylzinnsulfid und -selenid¹ angegebene Zuordnung beider Banden zu CH_2 -Wagging-Schwingungen muß in der angegebenen Weise korrigiert werden. Allein schon die Tatsache, daß im Spektrum von Äthylzintrichlorid (mit nur einer Äthylgruppe) beide Banden auftreten, schließt die frühere Interpretation aus. Auch die von LOHMANN⁶ diskutierte Zuordnung der Bande bei ca. 1185 cm^{-1} als 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 Diäthylzinndichlorid nur $\nu_{\text{S}}\text{SnCl}_2(\text{A}_1)$ als starke polarisierte Linie bei 343 cm^{-1} . Die im Raman-Spektrum nur mit geringer Intensität zu erwartende asymmetrische SnCl_2 -Valenzschwingung (B_1) wird offensichtlich von $\nu_{\text{S}}\text{SnCl}_2$ überdeckt. In dem von BUTCHER¹⁷ untersuchten IR-Spektrum unterhalb 400 cm^{-1} tritt $\nu_{\text{AS}}\text{SnCl}_2$ bei 359 cm^{-1} auf. Für Äthylzintrichlorid finden wir ebenfalls nur $\nu_{\text{S}}\text{SnCl}_3$ als starke polarisierte Raman-Linie. Bei Verwendung polarisierter Strahlung läßt sich $\nu_{\text{AS}}\text{SnCl}_3$ als Schulter bei 370 cm^{-1} nachweisen.

Gebiet unterhalb 200 cm^{-1}

Im Gebiet unterhalb 200 cm^{-1} treten im Raman-Spektrum von Äthylzintrichlorid 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 cm^{-1} nur zwei Linien bei 101 und 120 cm^{-1} , die den drei Schwingungen $\nu_{13}(\delta\text{SnCl}_3, \text{A}_1)$, $\nu_{38}(\delta\text{SnCl}_3, \text{E})$ und $\nu_{37}(\rho\text{SnCl}_3 = \delta\text{ClSnCl}_3, \text{E})$ (berechnet bei 82 , 104 bzw. 127 cm^{-1}) zugeordnet werden müssen. Im FIR-Spektrum finden TAIMSALU und WOOD⁹ dagegen drei Banden bei 110 , 125 und 129 cm^{-1} . Aus diesem Grunde ordnen wir ν_{37} und ν_{38} gemeinsam der Raman-Linie bei 120 cm^{-1} zu. Im Raman-Spektrum des gelösten Diäthylzinndichlorids konnten wir unterhalb 200 cm^{-1} infolge starken Streulichts keine Linien nachweisen, so daß in diesem Gebiet eine experimentelle Prüfung der berechneten Wellenzahlen nicht möglich war. BUTCHER¹⁷ gibt δSnCl_2 (ν_{13}) bei 119 cm^{-1} an, was mit unserem bei 110 cm^{-1} berechneten Wert in befriedigender Übereinstimmung steht.

Experimentelles

Die Präparate stellten wir nach den Vorschriften von NEUMANN und BURKHARDT²⁶ dar. Äthylzintrichlorid (Kp.: $34^\circ\text{C}/0,8\text{ mm Hg}$) wurde durch Wasserextraktion und anschließende Destillation unter Stickstoff, Diäthylzinndichlorid (Fp.: 82°C) durch Sublimation und Triäthylzinndichlorid (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 Äthylzintrichlorid erfolgte unter getrocknetem Stickstoff. Zur Aufnahme des Festkörperspektrums von Diäthylzinndichlorid wurde die Substanz auf die Fenster aufgeschmolzen und auf 30°C abgekühlt, indem die Küvette mit einem Temperiermantel umgeben wurde. Nach Aufheizen auf 90°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 Küvetten destilliert. Die Polarisationsmessungen führten wir nach der Methode von EDSALL und WILSON²⁷ durch.

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

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

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

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