

Untersuchungen an Zinnverbindungen. XVII

Infrarot-, RAMAN-, MÖSSBAUER- und massenspektroskopische Untersuchungen an Triorganozinnfluoriden

Von K. LICHT, H. GEISSLER, P. KOEHLER, K. HOTTMANN, H. SCHNORR und H. KRIEGSMANN

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Von $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnF}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnF}$ wurden IR-, im festen ($33\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) und im dampfförmigen Zustand RAMAN-, MÖSSBAUER- und Massen-Spektren gemessen. Die Frequenzen der Schwingungsspektren wurden weitgehend zugeordnet. Mit Hilfe dieser Methoden wurden die Eigenschaften der Triorganylzinnfluoride, die beträchtlich von denen der anderen Organylzinnhalogenide abweichen, untersucht. Die Unterschiede beruhen in allen Fällen auf starken intermolekularen Wechselwirkungen.

Abstract. The IR, in the solid state ($33\text{ to }4000\text{ cm}^{-1}$) and in gaseous state, the RAMAN, MÖSSBAUER and mass spectra of $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnF}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnF}$ were recorded. The frequencies of the vibrational spectra were almost completely assigned. By means of this methods the properties of the triorganyl tin fluorides, which differ considerably from the other organyl tin halides, were examined. The difference in their properties are due in all cases to strong intermolecular interactions.

1. Einleitung

Die Ergebnisse unserer schwingungsspektroskopischen Untersuchungen über zwischenmolekulare Wechselwirkungen in organischen Verbindungen der Elemente der IV-B-Gruppe wurden bisher für die Triorganosilicium- und Triorganogermaniumverbindungen in mehreren Arbeiten^{1–6}) dargelegt. Um Aussagen über das unterschiedliche Verhalten der Verbindungen dieser Elemente zu erhalten, war es notwendig, auch die analogen Verbindungen

¹) K. LICHT, Z. Chem. **7**, 242 (1967).

²) K. LICHT, Z. Chem. **7**, 321 (1967).

³) K. LICHT, Z. Chem. **7**, 443 (1967).

⁴) K. LICHT u. H. KRIEGSMANN, Z. Chem. **8**, 267 (1968).

⁵) K. LICHT, Z. Chem. **8**, 351 (1968).

⁶) K. LICHT u. P. KOEHLER, Z. anorg. allg. Chem. **383**, 174 (1971).

des Zinns, R_3SnF ($R = -CH_3, -C_2H_5, -nC_3H_7, -nC_4H_9, C_6H_5-$) zu untersuchen. Bisher sind in der Literatur nur von Trimethyl- und Triphenylzinnfluorid Infrarot- (ab 200 cm^{-1}) und RAMAN-Spektren bekannt⁷⁻¹⁷); von Triäthyl- und Tri-n-butylzinnfluorid wurden einzelne Banden mitgeteilt¹⁵⁾¹⁸⁾, während Tri-n-propylzinnfluorid bisher nicht schwingungsspektroskopisch untersucht wurde. Alle diese Verbindungen wurden jedoch nur im festen Zustand vermessen. Die Röntgenstrukturanalyse von Trimethylzinnfluorid¹¹⁾¹²⁾¹⁴⁾ sowie MÖSSBAUER-spektroskopische Untersuchungen¹⁹⁻²¹⁾ haben gezeigt, daß im festen Zustand $Sn-F \cdots Sn$ -Brücken vorliegen. Wie bekannt ist, läßt sich eine solche Assoziation u. a. schwingungsspektroskopisch durch einen Vergleich der Spektren der Verbindungen im festen, flüssigen oder gelösten Zustand mit denen im Gaszustand nachweisen. Die Spektren der Triorganozinnfluoride im gelösten oder gasförmigen Zustand sind aber in der Literatur nicht bekannt.

Aus all diesen Gründen haben wir die FIR- und IR-Spektren der festen Verbindungen vollständig, die der dampfförmigen Substanzen im SnF -Valenzschwingungsgebiet sowie die RAMAN- und MÖSSBAUER-Spektren der oben genannten Triorganozinnfluoride aufgenommen. Zur Untersuchung der im Dampfzustand vorliegenden Spezies wurden außerdem Massenspektren gemessen.

2. MÖSSBAUER-Spektren²²⁾

Da die in der Literatur mitgeteilten Meßwerte der MÖSSBAUER-Spektren der Organozinnfluoride¹⁹⁻³⁴⁾ beträchtliche Unterschiede aufweisen (obwohl

- 8) H. KRIEGSMANN u. S. PISCHTSCHAN, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 212 (1961).
- 9) R. C. POLLER, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 593 (1962).
- 10) H. KRIEGSMANN u. H. GEISLER, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 170 (1963).
- 11) H. C. CLARK, R. J. O. BRIEN u. J. TROTTER, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 85.
- 12) H. C. CLARK, R. J. O. BRIEN u. J. TROTTER, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2332.
- 13) P. M. TREICHEL u. R. A. GOODRICH, Inorg. Chem. [Washington] **4**, 1424 (1965).
- 14) K. YASUDA, Y. KAWASAKI, N. KASAI u. T. TANAKA, Bull. chem. Soc. Japan **38**, 1216 (1965).
- 15) D. H. BROWN, A. MOHAMMED u. D. W. A. SHARP, Spectrochim. Acta [London] **21**, 1013 (1965).
- 16) J. MENDELSON, A. MARCHAND u. J. VALADE, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **6**, 25 (1966).
- 17) R. C. POLLER, Spectrochim. Acta [London] **22**, 935 (1966).
- 18) D. H. LOHMANN, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **4**, 382 (1965).
- 19) R. H. HERBER, H. A. STÖCKLER u. W. T. REICHEL, J. chem. Physics **42**, 2447 (1965).
- 20) W. J. GOLDANSKI, W. JA. ROCHEW, W. B. KHRAPOV, D. N. KRAWZOW u. E. M. ROD-LINA, Doklady Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **191**, 134 (1970).
- 21) R. H. PLATT, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **24**, C23 (1970).
- 22) Teile der Dissertation H. SCHNORR, in Vorbereitung.
- 23-34) s. S. 273.

sie alle auf BaSnO_3 bezogen wurden), wurden die Spektren dieser Substanzen neu vermessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Streuung für die Isomerieverschiebung (IS), die Quadrupolaufspaltung (QS) und die Linienbreiten beträgt $\pm 0,04$ mm/s.

Die von GOLDANSKI²⁰⁾ in jüngster Zeit veröffentlichten Werte stimmen dagegen in der Isomerieverschiebung mit den unsrigen ausgezeichnet über-

Tabelle 1

Parameter der MÖSSBAUER-Spektren der Organozinnverbindungen R_3SnF (R = Methyl- (Me), Äthyl- (Et), Propyl- (Pr), Butyl- (Bu), Phenyl (Ph))

Substanz	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)		ϵ (%)	$e = \text{QS/IS}$
Me_3SnF	1,36	3,80	1,03	1,23	12,0	2,79
Et_3SnF	1,46	3,83	1,04	1,29	16,3	2,62
Pr_3SnF	1,47	3,84	1,02	1,17	12,0	2,62
Bu_3SnF	1,47	3,85	1,03	1,17	11,5	2,62
Ph_3SnF	1,32	3,62	1,06	1,16	14,0	2,74

Quelle: BaSnO_3 , Temperatur = Zimmertemperatur. Sämtliche Absorber bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

Γ = Linienbreiten der Dublettlinien

$\epsilon = \frac{N_{\infty} - N_0}{N_0} \cdot 100 = \text{Prozentualer Meßeffekt. } N = \text{Zählrate bei einer möglichst großen Geschwindigkeit bei der kein Meßeffekt vorhanden ist. } N = \text{Zählrate bei der Geschwindigkeit des maximalen Meßeffectes.}$

ein, während die Quadrupolaufspaltungen bei größeren Werten gefunden werden, aber in der gegenseitigen Abstufung den gleichen Trend zeigen.

Bei Betrachtung der Tab. 1 fällt auf, daß sowohl die Isomerieverschiebungen als auch die Quadrupolaufspaltungen der Verbindungen mit aliphatischen Substituenten innerhalb der experimentellen Streuung praktisch die gleichen Werte besitzen; lediglich die Methyl-

²³⁾ M. CORDEY-HAYES, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 2306 (1964).

²⁴⁾ W. W. KHRAPOV, Kandidaten-Dissertation, Inst. f. chem. Physik, Akad. Wiss. UdSSR, Moskau 1965.

²⁵⁾ M. GORDEY-HAYES, Appl. MÖSSBAUER Effect in Chemistry and Solid State Physics, Techn. Rept. Ser. IAEA **50**, 156 (1966).

²⁶⁾ R. H. HERBER u. H. A. STÖCKLER, Appl. MÖSSBAUER Effect in Chemistry and Solid State Physics, Techn. Rept. Ser. IAEA **50**, 110 (1966).

²⁷⁾ M. GORDEY-HAYES, R. D. PEACOCK u. M. VUCELIC, J. inorg. nuclear Chem. **29**, 1177 (1967).

²⁸⁾ J. K. LEES u. P. A. FLYNN, J. chem. Physics **48**, 882 (1968).

²⁹⁾ R. V. PARISH u. R. H. PLATT, Chem. Comm. **1968**, 1118.

³⁰⁾ Chemical Applications of MÖSSBAUER Spectroscopy Ed. by V. J. GOLDANSKI and R. H. HERBER, Acad. Press New York and London 1968.

³¹⁾ R. V. PARISH u. R. H. PLATT, J. chem. Soc. [London], Sect. A **1969**, 2145.

³²⁾ B. GASSENHEIMER u. R. H. HERBER, Inorg. Chem. [Washington] **8**, 1120 (1969).

³³⁾ Y. GOSCINNY u. R. H. HERBER, unveröffentlicht, zit. in³²⁾.

³⁴⁾ P. J. SMITH, Organometallic Chemistry Reviews A **5**, 373 (1970).

verbindung weist eine etwas geringere Isomerieverschiebung auf. Die Werte der Phenylverbindung liegen tiefer, was allgemein bei Organozinnhalogeniden zu beobachten ist. Die um 0,1–0,2 mm/s breiteren Dubletlinien der Spalte 4 sind auf apparative Einflüsse zurückzuführen. Die gemessenen Linienbreiten von etwa 1,0 mm/s bedeuten eine Verbreiterung von 60% gegenüber der natürlichen Linienbreite und werden von der endlichen Dicke der Absorber hervorgerufen.

3. Infrarot- und RAMAN-Spektren

In den Tab. 2–6 sind die Infrarot- (33–4000 cm^{-1}) und RAMAN-Spektren der untersuchten Verbindungen im festen Zustand einschließlich der Zuordnungen angegeben.

Trimethylzinnfluorid (Tab. 2) wurde analog dem Trimethylzinnchlorid zugeordnet⁸⁾(33)³⁶⁾. Während TAIMSALU und WOOD³⁶⁾ im IR-Spektrum des Chlorides für die drei Schwingungen $\delta_s \text{SnC}_3$, $\delta_{as} \text{SnC}_3$ und $\delta \text{C}_3\text{SnX}$ nur eine Bande bei 145 cm^{-1} angeben, finden wir im Spektrum des Fluorides drei Banden bei 120, 145 und 156 cm^{-1} . Die im RAMAN-Spektrum bei 521 cm^{-1} stark auftretende symmetrische SnC_3 -Valenzschwingung beobachten wir im IR-Spektrum bei 519 cm^{-1} im Gegensatz zum Chlorid nur als Schulter.

Das Spektrum von Triäthylzinnfluorid (Tab. 3) wurde an Hand der von uns für Triäthylzinnchlorid, Diäthylzindichlorid und Äthylzinntrichlorid durchgeführten Normalkoordinatenanalyse³⁷⁾ zugeordnet.

Der Zuordnung der Spektren von Tri-*n*-propylzinnfluorid (Tab. 4) wurde eine von uns für *n*-Propylzinntrichlorid in *gauche*- und *trans*-Form vorgenommene Normalkoordinatenanalyse³⁸⁾ sowie eine Arbeit von TAIMSALU und WOOD³⁶⁾ zugrunde gelegt. Wie unsere Rechnungen für *n*-Propylzinntrichlorid zeigen, treten im Gebiet von 700–1200 cm^{-1} sehr starke Kopplungen zwischen den Schwingungen der Propylgruppe auf, die in Tab. 4 nicht aufgeführt sind. Diese werden in einer gesonderten Arbeit über *n*-Propylzinntrichlorid detailliert dargestellt³⁸⁾. Wie die Spektren in Tab. 4 zeigen, liegen im Tri-*n*-propylzinnfluorid die Propylgruppen sowohl in der *gauche*- als auch in der *trans*-Form vor.

Zur Zuordnung der Spektren des Tri-*n*-butylzinnfluorids (Tab. 5) benutzten wir unsere Ergebnisse der Untersuchung der *n*-Butylzinnchloride ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_x \text{SnCl}_{4-x}$ ($x = 1-4$)³⁹⁾. Entsprechend den Arbeiten von CUMMINS⁴⁰⁾(41) über Butylzinnverbindungen und in Analogie zu unseren Ergebnissen bei den Propylzinnverbindungen ordnen wir die Banden bei etwa 510 cm^{-1} den SnC -Valenzschwingungen des *gauche*-Isomeren, die bei etwa 600 cm^{-1} denen des *trans*-Isomeren zu.

Tab. 6 enthält die Spektren des Triphenylzinnfluorids. In der Literatur sind bei der Zuordnung der Spektren der Phenylzinnverbindungen insbesondere für die „Gerüst“schwingungen bzw. für die *x*-sensitiven Schwingungen sehr unterschiedliche Auffassungen darg-

³⁵⁾ W. F. EDGELL u. C. H. WARD, *J. molecular Spectroscopy* **8**, 343 (1962).

³⁶⁾ P. TAIMSALU u. J. L. WOOD, *Spectrochim. Acta* [London] **20**, 1043 (1964).

³⁷⁾ H. KRIEGSMANN, CHR. PEUKER, R. HEESS u. H. GEISSLER, *Z. Naturforsch.* **24a**, 778 (1969).

³⁸⁾ H. GEISSLER, CHR. PEUKER, R. HEESS u. H. KRIEGSMANN, in Vorbereitung.

³⁹⁾ H. GEISSLER u. H. KRIEGSMANN, *J. organometallic Chem.* [Amsterdam] **11**, 85 (1968).

⁴⁰⁾ R. A. CUMMINS, *Austral. J. Chem.* **16**, 985 (1963).

⁴¹⁾ R. A. CUMMINS, *Austral. J. Chem.* **18**, 985 (1965).

Tabelle 2
Schwingungsspektren $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}(\text{sol.})$

RAMAN	IR	Zuordnung
82 (2)		
146 (4)	120 sst, b } 145 st } 156 st }	$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{\text{as}} \text{SnC}_3 \\ \delta_{\text{s}} \text{SnC}_3 \\ \delta \text{C}_3\text{SnF} \\ \delta \text{F} \cdots \text{Sn} - \text{F?} \end{array} \right.$
196 (2)	193 sst } 276 Sch } 320 s }	
363 - 368 (0)?	349 sst, b } 366 s }	
521 (10)	519 Sch	$\nu_{\text{s}} \text{SnC}_3$
557 (4)	555 sst } 783 sst }	$\nu_{\text{as}} \text{SnC}_3$ ρCH_3
819 (0)	1190 m	
1211 (5)	1211 s	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1400 (0)	1406 s	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
2026 (4)	2023 m	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
2098 (1)	2996 m	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$

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

RAMAN-Intensitäten geschätzt von (0) bis (10) (stärkste Bande).

Tabelle 3
Schwingungsspektren von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}(\text{sol.})$

RAMAN	IR	Zuordnung
90 Sch	99 m } 144 (1) } 169 (1) }	$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{\text{s}} \text{SnC}_3 \\ \delta_{\text{as}} \text{SnC}_3 \\ \delta \text{C}_3\text{SnF} \\ \delta \text{F} \cdots \text{Sn} - \text{F?} \end{array} \right.$
253 (1)	200 s } 220 m }	
273 (1)	276 m } 348 st, b } 366 s }	
363 (0)	497 ss	$\nu_{\text{s}} \text{SnC}_3$
489 (10)	531 sst } 676 sst } 953 m }	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{\text{as}} \text{SnC}_3 \\ \rho \text{CH}_2 \\ \rho \text{CH}_3 \end{array} \right.$
528 (3)	967 m }	
968 (1)	1011 st } 1021 Sch }	
1014 (1)	1197 m } 1237 m }	$w \text{CH}_2$ τCH_2
1332 (1)		
1375 (1)	1379 st	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1421 (1)	1424 st	δCH_2
1450 (2)	1464 sst	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1538 (1)		
1598 (2)		
2733 (0)	2734 m	2×1379
2825 (1)	2827 m	2×1424
2867 (6)	2874 sst	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$

Tabelle 3 (Fortsetzung)

RAMAN	IR	Zuordnung
2914 (5)	2923 sst	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
2931 (4)	2951 sst } 2971 sst }	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2948 (4)		
2970 (0)		

Tabelle 4
Schwingungsspektren von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}(\text{sol.})$

RAMAN	IR	Zuordnung
144 (1)	131 s } 138 s }	$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{\text{s}} \text{SnC}_3 \\ \delta_{\text{as}} \text{SnC}_3 \\ \delta \text{C}_3\text{SnF} \\ \delta \text{F} \cdots \text{Sn} - \text{F?} \end{array} \right.$
170 (1)	145 s }	
217 Sch	184 ss } 193 ss }	
284 (4)	236 s	$\delta \text{Sn} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array}$
	308 s } 320 Sch } 340 st, b }	$\nu \text{SnF}_{\text{ass.}}$
361 (0)?	364 s }	
395 (1)	382 ss	$\delta \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array} (\text{g})$
511 (6)	498 Sch } 511 m }	$\nu_{\text{s}} + \nu_{\text{as}} \text{SnC}_3 (\text{g})$
	525 Sch }	
596 (7)	554 ss } 596 Sch }	$\nu_{\text{s}} + \nu_{\text{as}} \text{SnC}_3 (\text{t})$
	609 st }	
797 (1)	671 st	$\rho \text{CH}_2 (\text{C}) (\text{t})$
890 (1)	707 st	$\rho \text{CH}_2 (\text{C}) (\text{g})$
1029 (4)	796 s	$\rho \text{CH}_2 (\text{Sn})$
	890 ss } 996 st }	ρCH_3 $\rho \text{CH}_3 (\text{t})$ $\nu \text{C} - \text{C} (\text{C}) (\text{g})$
1073 (3)	1025 s	
1171 (10)	1067 sst	$\nu \text{C} - \text{C} (\text{C}) (\text{t})$
1192 (5)	1164 s	$\rho \text{CH}_3 (\text{g})$
1229 (0)	1185 s	$\nu \text{C} - \text{C} (\text{Sn})$
1286 (0)	1192 s	$w \text{CH}_2 (\text{Sn}) (\text{t})$
1306 (0)	1209 s	$w \text{CH}_2 (\text{Sn}) (\text{g})$
	1279 s	$\tau \text{CH}_2 (\text{C})$
1423 (1)	1301 ss } 1325 Sch }	$w \text{CH}_2 (\text{C})$ $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1456 (3)	1332 st } 1373 st }	
1494 (0)	1418 m } 1423 Sch }	δCH_2
1546 (1)	1457 sst } 1450 Sch }	
	2721 ss	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
2797 (1)	2780 ss	
2818 (0)	2814 s	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

RAMAN	IR	Zuordnung
	2861 Sch	
2867 (5)	2867 sst	$\nu_{\text{S}} \text{CH}_3$
2909 (6)	2911 sst	$\nu_{\text{S}} \text{CH}_2$
2930 (5)	2926 sst	$\nu_{\text{AS}} \text{CH}_3$
2958 (4)	2955 sst	$\nu_{\text{AS}} \text{CH}_2$

g = gauche, t = trans

Tabelle 5

Schwingungsspektren von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnF}(\text{sol.})$

RAMAN	IR	Zuordnung
83 (1)		
124 (1)	123 ss	$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{\text{S}} \text{SnC}_2 \\ \delta_{\text{AS}} \text{SnC}_2 \\ \delta \text{C}_2\text{SnF} \end{array} \right.$
	129 ss	
	136 ss	
145 (1)	146 s	
167 (1)	179 ss	$\delta \text{C}_4\text{H}_9\text{-Sn}$
	194 m	$\delta \text{F}\cdots\text{Sn-F?}$
245 (0)	238 s	
265 (0)	271 s	$\delta \text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}$
290 (0)	289 m	
	320 st	
348 (0)?	350 st	$\nu \text{SnF}_{\text{ass.}}$
389 (0)	364 m	
	407 st	
410 (0)	412 st	$\delta \text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}$
458 (0)	456 m	
	485 m	
512 (5)	513 m	$\nu_{\text{S}} + \nu_{\text{AS}} \text{SnC}_2(\text{g})$
	527 Sch	
	563 s	
596 (0)	598 Sch	$\delta_{\text{S}} : \nu_{\text{AS}} \text{SnC}_2(\text{t})$
609 (5)	615 st	
670 (0)	674 st	$\varrho \text{CH}_3(\text{t})$
	694 st	$\varrho \text{CH}_2(\text{g})$
	746 s	
	770 s	ϱCH_2
850 (2)	840 ss	
866 (0)	868 m	
	876 m	
891 (2)		ϱCH_3
970 (1)	962 m	
	1001 s	
	1022 s	$\nu \text{C-C}$
1054 (2)	1050 s	
1085 (2)	1078 st	
1159 (0)	1156 m	
1189 (2)	1182 m	
	1195 s	w CH_2
1262 (0)	1256 m	
1295 (1)	1292 m	r CH_2
1337 (1)	1341 m	
	1359 s	
1380 (0)	1377 st	$\delta_{\text{S}} \text{CH}_3$
1425 (1)	1419 m	δCH_2
1453 (3)	1465 sst	$\delta_{\text{AS}} \text{CH}_2$

Tabelle 5 (Fortsetzung)

RAMAN	IR	Zuordnung
	2728 ss	
2784 (1)		νCH
2815 (0)	2820 Sch	
2856 (4)	2856 sst	
2873 (4)	2873 sst	
2893 (5)		
2909 (6)		
2935 (5)	2923 sst	
2992 (4)	2958 sst	

Tabelle 6

Schwingungsspektren von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnF}(\text{sol.})$

RAMAN	IR	Zuordnung
77 (5)	120 ss	x-sensitiv
	144 s	
	175 ss	
183 (1)	198 st	x-sensitiv
211 (2)	216 m	
	227 Sch	$\delta \text{F}\cdots\text{Sn-F?}$
278 (2)	284 st	
	350 Sch	x-sens. (δ Ring)
307 (1)	377 st	
	456 st	$\nu \text{SnF}_{\text{ass.}}$
	485 ss	
619 (2)	618 ss	x-sensitiv
656 (5)	664 s	($\delta \text{CH o.pl.}$)
		$\delta \text{Ring i.pl.}$
701 (0)	698 sst	x-sens. (Ring breathing)
	725 sst	$\delta \text{Ring o.pl.}$
731 (0)	733 sst	$\delta \text{CH o.pl.}$
	760 Sch	
858 (1)		$\delta \text{CH o.pl.}$
921 (1)	918 s	
943 (0)		$\delta \text{CH o.pl.}$
	988 s	$\delta \text{CH o.pl.}$
1000 (10)	998 m	$\delta \text{Ring l.pl.}$
	1003 s	
1026 (2)	1023 m	$\delta \text{CH i.pl.}$
	1066 s	$\delta \text{CH i.pl.}$
1081 (1)	1082 st	x-sensitiv
1161 (2)	1160 ss	$\delta \text{CH l.pl.}$
1195 (1)	1192 ss	$\delta \text{CH i.pl.}$
1266 (0)	1264 s	$\delta \text{CH i.pl.}$
	1308 s	
1336 (1)	1337 ss	νCC
	1380 ss	
1399 (0)		
	1432 st	νCC
1484 (2)	1486 m	
1544 (0)		
1570 (4)		
1581 (5)		
1607 (0)		
1674 (1)		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

RAMAN	IR	Zuordnung
	2993 s	} v CH
3010 (0)	3010 ss	
3027 (1)	3024 ss	
	3046 m	
3051 (5)	3055 m	
	3069	
	3079 m	
3139 (1)	3141 ss	
3159 (1)		

legt worden¹⁰⁾¹⁷⁾⁴²⁾⁴³⁾⁴⁴⁾. Diese Diskrepanzen sind u. a. durch die Arbeiten von DURIG et al.⁴⁴⁻⁴⁸⁾ und MACKAY⁴⁹⁾ über Phenylsilicium-, -germanium- und -zinnverbindungen weitgehend geklärt worden. Die in Tab. 6 für Triphenylzinnfluorid angegebene Zuordnung wurde entsprechend den Angaben von DURIG für Phenylzinntrichlorid⁴⁴⁾ sowie für Triphenylgermaniumfluorid und -chlorid⁴⁷⁾ vorgenommen. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit, in der die zwischenmolekulare Wechselwirkung untersucht werden soll, hauptsächlich das Sn-F-Valenzschwingungsgebiet von Bedeutung ist, haben wir auf eine detaillierte Zuordnung der Phenylschwingungen verzichtet.

Wie aus den Tab. 2—6 ersichtlich ist, tritt in allen IR-Spektren im Gebiet 340—380 cm^{-1} eine breite, intensive Bande auf, die in den RAMAN-Spektren nur äußerst schwach oder gar nicht erscheint. Diese starke Bande in den IR-Spektren von Triorganozinnfluoriden wurde erstmals von BROWN et al.¹⁵⁾ und LOHMANN¹⁸⁾ beobachtet und einer SnF-Valenzschwingungsbande zugeordnet. Die in unseren Spektren beobachteten Sn-F-Valenzschwingungsbanden zeigen bei entsprechend hoher Auflösung eine eindeutige Strukturierung.

Nach Zuordnung sämtlicher Banden des Trimethylzinnfluorids verbleibt eine Bande bei 193 cm^{-1} , die auch in den Spektren der anderen Fluoride im Gebiet um 200 cm^{-1} zu beobachten ist. Diese Bande könnte eine Deformationsschwingung einer $\text{F}\cdots\text{Sn}-\text{F}$ -Brücke darstellen.

Die Spektren dampfförmiger Triorganozinnfluoride sind, wie bereits erwähnt wurde, bisher in der Literatur nicht bekannt. Die Ursache dafür ist

⁴²⁾ V. S. GRIFFITHS u. G. A. W. DERWISH, *J. molecular Spectroscopy* **5**, 148 (1960).

⁴³⁾ M. C. HARVEY u. W. H. NEBERGALL, *Appl. Spectroscopy* **16**, 12 (1962).

⁴⁴⁾ J. R. DURIG, C. W. SINK u. S. F. BUSH, *J. chem. Physics* **45**, 66 (1966).

⁴⁵⁾ J. R. DURIG u. C. W. SINK, *Spectrochim. Acta [Oxford]* **24 A**, 575 (1968).

⁴⁶⁾ J. R. DURIG, C. W. SINK u. J. B. TURNER, *J. chem. Physics* **49**, 3422 (1968).

⁴⁷⁾ J. R. DURIG, C. W. SINK u. J. B. TURNER, *Spectrochim. Acta [Oxford]* **25A**, 629 (1969).

⁴⁸⁾ J. R. DURIG, C. W. SINK u. J. B. TURNER, *Spectrochim. Acta [Oxford]* **26A**, 557 (1970).

⁴⁹⁾ K. M. MACKAY, D. B. SOEWRBY u. W. C. YOUNG, *Spectrochim. Acta [Oxford]* **24A**, 611 (1968).

offensichtlich in den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu suchen. Da sich Triorganozinnfluoride in der Nähe des Schmelzpunktes zersetzen, erschien es aussichtslos, diese Verbindungen in einer entsprechend hohen Konzentration dampfförmig zu erhalten. Wir konnten jedoch feststellen⁵⁰⁾, daß sich Triorganozinnfluoride unterhalb des Zersetzungspunktes unzersetzt sublimieren lassen, wodurch die prinzipielle Möglichkeit der Aufnahme von Dampfspektren in einer geeigneten Heizkuvette gegeben sein sollte.

In Abb. 1 und 2 sind die so erhaltenen Spektren von Trimethylzinnfluorid und Triäthylzinnfluorid denen der festen Substanzen gegenübergestellt.

Daß es sich hierbei tatsächlich um die Spektren dampfförmiger Triorganozinnfluoride und nicht etwa um thermische Zersetzungsprodukte handelt, wird durch folgende Tatsachen bewiesen:

1. Bei der Sublimation ist das Spektrum des Sublimats identisch mit dem der Ausgangssubstanz.

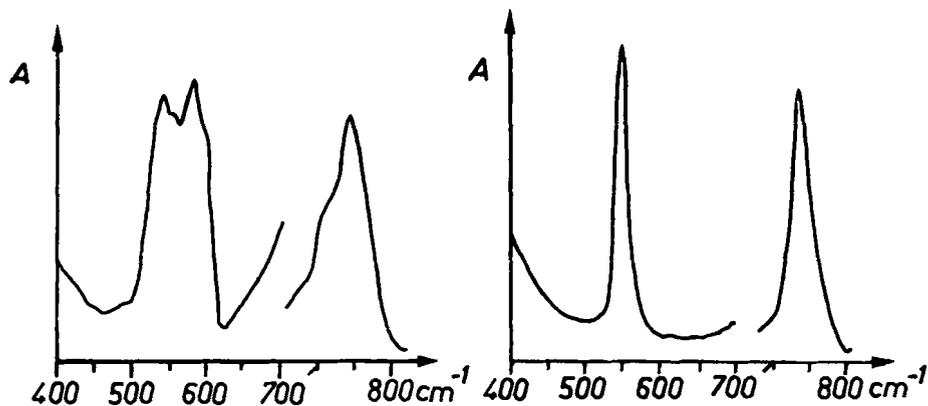


Abb. 1. IR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$, a fest, b dampfförmig

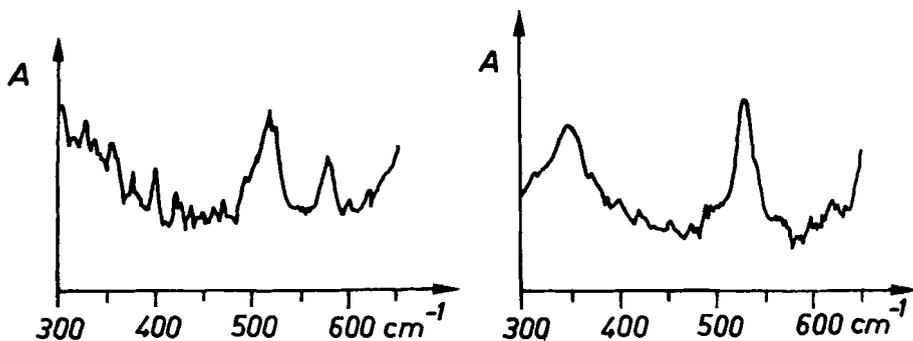


Abb. 2. IR-Spektren von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}$, a dampfförmig, b fest

⁵⁰⁾ K. LICHT, H. GEISSLER, P. KOEHLER u. K. MÖLLER, Z. Chem. 11, 272 (1971).

2. Beim Abkühlen der Hochtemperaturküvette kondensieren die Verbindungen wieder, so daß das Spektrum der dampfförmigen Verbindung verschwindet und nur das der leeren Küvette beobachtet wird, womit gasförmige thermische Zersetzungsprodukte oder Reaktionen mit dem Fenstermaterial ausgeschlossen sind.

3. Wie aus den im nächsten Abschnitt dargelegten Ergebnissen der massenspektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, liegen in der Gasphase im Massenspektrometer neben den Molekülonen hauptsächlich $R_3\text{SnF}^+$ -Ionen vor, die eindeutig, wie an Hand der Variation der Elektronenstoßenergie bewiesen wurde, durch Fragmentation der Molekülonen entstehen und nicht durch thermische Zersetzung.

Die in den Abbildungen unter 1b und 2a dargestellten Spektren sind also die Spektren dampfförmiger Trialkylzinnfluoride. Es ist ersichtlich, daß im Gebiet um 580 cm^{-1} eine neue starke Bande auftritt. Gleichzeitig verschwindet die bei etwa 350 cm^{-1} in den Spektren der festen Substanzen zu beobachtende Bande einer Sn—F-Valenzschwingung. Die Bande bei etwa 580 cm^{-1} ordnen wir der Sn—F-Valenzschwingung nichtassoziierter Triorganozinnfluoride zu. In Tab. 7 sind die SnF-Valenzschwingungen der untersuchten Triorganozinnfluoride im festen und dampfförmigen Zustand sowie die Frequenzdifferenzen, $\Delta\nu = \nu_{\text{dampff.}} - \nu_{\text{sol.}}$, zusammengestellt.

Tabelle 7
SnF-Valenzschwingungen von Triorganozinnfluoriden
im festen und dampfförmigen Zustand

	ν Sn—F cm ⁻¹		$\Delta\nu$ cm ⁻¹
	sol.	dampff.	
(CH ₃) ₃ SnF	349	588	239
(C ₂ H ₅) ₃ SnF	348	578	230
(n-C ₃ H ₇) ₃ SnF	340	574	234
(n-C ₄ H ₉) ₃ SnF	350	573	223
(C ₆ H ₅) ₃ SnF	377	555 ^a)?	178 ^a)?

^a) Die Bande bei 555 cm^{-1} ist unsicher, da sich Triphenylzinnfluorid offensichtlich bei dieser Temperatur bereits zu zersetzen beginnt.

Die SnF-Valenzschwingungen nichtassoziierter Triorganozinnfluoride liegen also somit in dem bereits früher von KRIEGSMANN und KESSLER⁵¹⁾ vorhergesagten Wellenzahlbereich. LOHMANN¹⁸⁾ findet für Diäthylzinnfluorid neben einer F...Sn—F-Brückenschwingung bei 345 cm^{-1} eine SnF-Valenzschwingung bei 557 cm^{-1} .

4. Massenspektren⁵²⁾

Die schon in Abschnitt 3 erwähnt, wurden zur Untersuchung der Triorganozinnfluoride im dampfförmigen Zustand die Massenspektren verwendet.

⁵¹⁾ H. KRIEGSMANN u. G. KESSLER, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 277 (1962).

⁵²⁾ Teile der Dissertation K. HOTTMANN, in Vorbereitung.

Der Dampfdruck der untersuchten Verbindungen ($(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnF}$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$) war ausreichend, um in der Ionenquelle bei Zimmertemperatur Massenspektren zu erhalten. Temperaturen des Verdampfers zwischen 10 und 100 °C gestatteten die Aufrechterhaltung eines optimalen Arbeitsdruckes in der Ionenquelle von 1 bis $3 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Die auf die Summe der Intensitäten (100%) aller Peaks normierten Spektren der vier Verbindungen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate⁵³⁾⁵⁴⁾ in vollständig monoisotopische Spektren umgerechnet. Die dabei zugrunde gelegten Isotopenverteilungen der verschiedenen Ionen $\text{C}_n\text{H}_m\text{Sn}(\text{F})$ wurden unter Benutzung der von BEYNON⁵⁵⁾ angegebenen Isotopenverteilungen für Sn und die verschiedenen C_nH_m -Kombinationen berechnet. Jede C_nH_m -Kombination konnte daher wie ein Element behandelt werden, wobei nur die auf den ersten Isotopenpeak $^{12}\text{C}_n^{1}\text{H}_m$ bezogenen relativen Häufigkeiten in Konzentrationen umnormiert werden mußten.

Genauere Intensitäten der vollständigen monoisotopischen Massenspektren der Triorganozinnfluoride werden an anderer Stelle angegeben und diskutiert⁵⁴⁾. Die prozentualen Konzentrationen der monomeren Molekelionen und verschiedener Produktionen sind in Abb. 3 in einer neuen Darstellungsweise graphisch wiedergegeben.

Auf der Abszisse sind nicht die Massen, sondern die Produkte nach einem bestimmten Ordnungsprinzip bezüglich ihrer Struktur dargestellt. Jeweils benachbarte Linien unterscheiden sich um ein H-Atom, benachbarte Gruppen um einen Alkylrest. Der Abstand der Gruppen ist willkürlich, aber in jedem Schema gleich, unabhängig von der Länge der Alkyle. Die Produkte jedes Spektrums sind ferner in zwei Typen unterteilt, wobei die das Heteroatom (F) enthaltenden Sn-Ionen von oben nach unten und die nur Kohlenwasserstoffanteile enthaltenden Sn-Ionen von unten nach oben aufgetragen sind, aber jeweils so, daß übereinander angeordnete Ionen die gleiche Kohlenwasserstoffkombination C_nH_m enthalten und sich demnach gerade um das F-Atom unterscheiden. Durch diese Darstellung befinden sich in allen Spektren Ionen analoger Strukturen (aber unterschiedlicher Alkylgröße) an der gleichen Stelle, wodurch ein bequemer Vergleich der Intensitäten analoger Ionen möglich ist. Die Symbole an den Pfeilen bezeichnen die bei den Reaktionen eliminierten Neutralspezies. Das allgemeine Zerfallsschema der Trialkylzinnfluoride ist in Abb. 3 in das Triäthylzinnfluoridspektrum eingezeichnet, während die für die Methylverbindung bzw. für die Verbindungen mit längeren Alkylgruppen charakteristischen Hauptreaktionen in den Spektrendarstellungen der Methyl- bzw. n-Propylverbindung angegeben sind. Während das von OCCOLOWITZ⁵⁶⁾ angegebene Massenspektrum des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}$ quantitativ von dem unsrigen abweicht, stimmen die von GIELEN et al.⁵⁷⁾ publizierten Spektren des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}$ und $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnF}$ mit den von uns aufgenommenen qualitativ und quantitativ gut überein. Das von diesen Autoren angegebene Massenspektrum des $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$ unterscheidet sich jedoch grundsätzlich von dem von uns erhaltenen. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, weist auch $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$ das gleiche Zerfallsschema der übrigen Trialkylzinnfluoride auf. Das von

⁵³⁾ J. I. BRAUMAN, *Analytic. Chem.* **38**, 607 (1966).

⁵⁴⁾ K. HOTTMANN, Dissertation Humboldt-Universität Berlin.

⁵⁵⁾ J. H. BEYNON, *Mass Spectrometry and its Applications to organic Chemistry Elsevier*, Amsterdam 1960.

⁵⁶⁾ J. L. OCCOLOWITZ, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, No. 5291–5297.

⁵⁷⁾ M. GIELEN u. G. MAYENCE, *J. organometallic Chem.* [Amsterdam] **12**, 363 (1968).

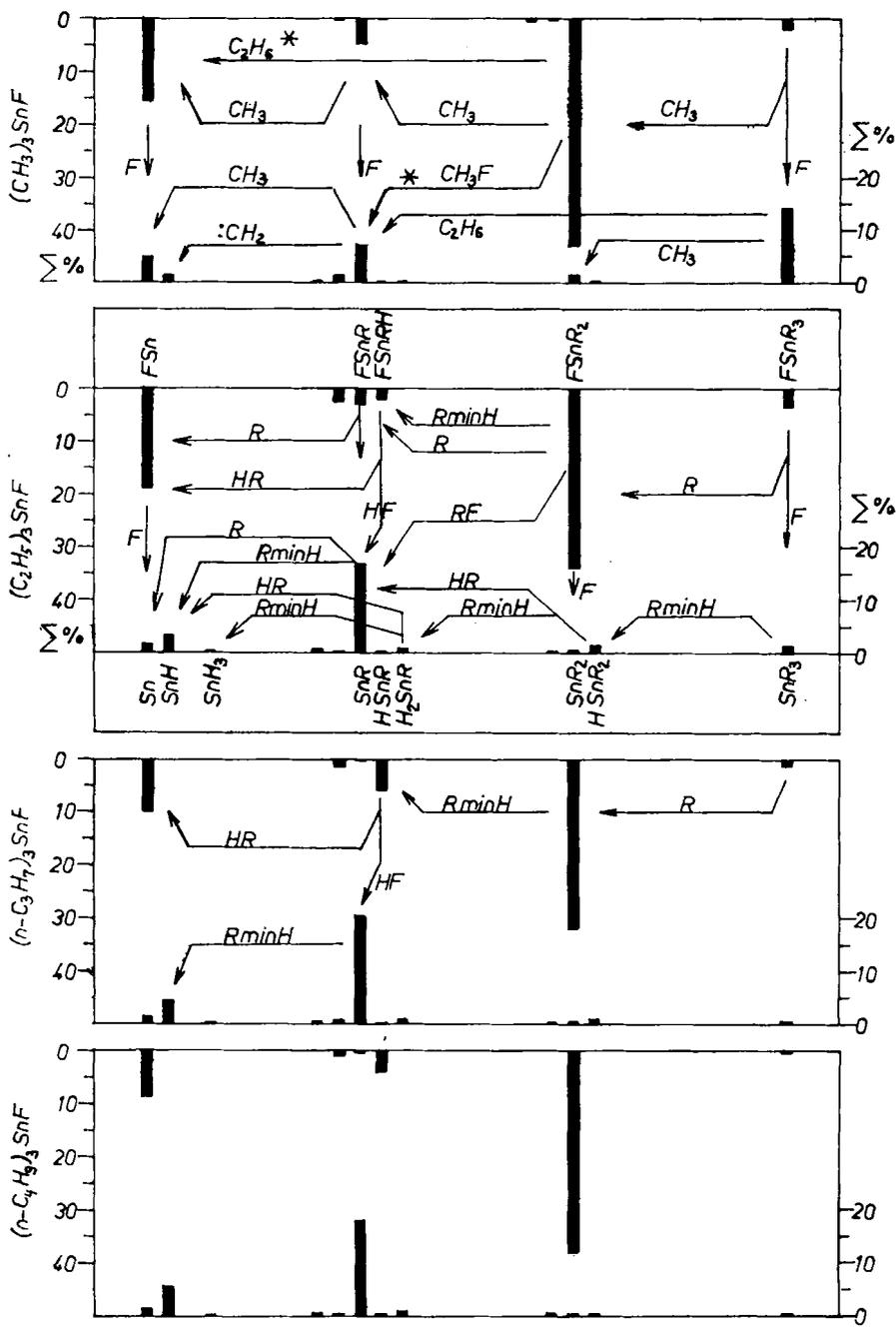


Abb. 3. Massenspektren und Zerfallsschemata von Trialkylzinnfluoriden

GIELEN et al.⁵⁷⁾ mitgeteilte Spektrum befindet sich, so weit die Intensitäten angegeben sind, in ausgezeichneter quantitativer Übereinstimmung mit dem von uns für $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ angegebenem Spektrum. In Abb. 4 sind unser monoisotopisches $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ -Spektrum und das von GIELEN et al.⁵⁷⁾ für $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$ angegebene Spektrum (schraffiert), normiert auf den intensivsten Peak ($\text{C}_2\text{H}_6\text{Sn}^\oplus$), nebeneinander dargestellt.

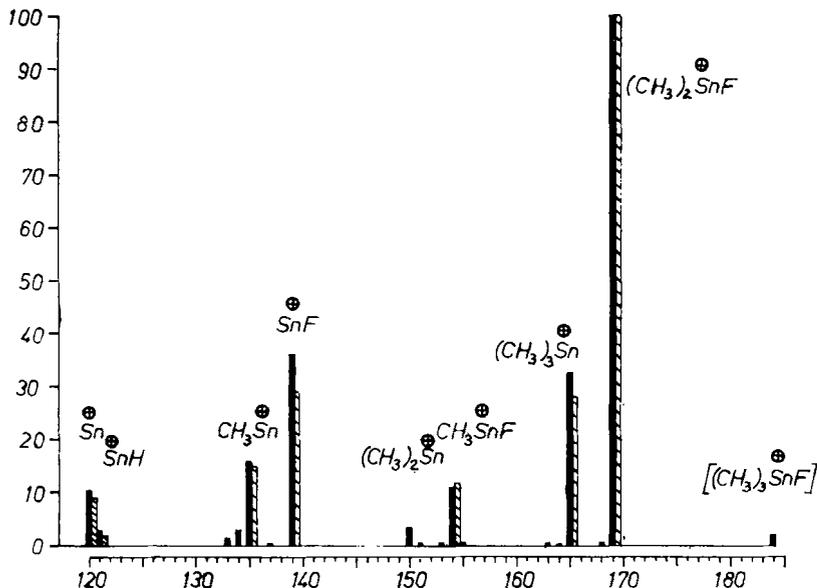


Abb. 4. Massenspektrum von Trimethylzinnfluorid

Es besteht kein qualitativer Unterschied der Elektronenstoßmassenspektren der Trialkylzinnfluoride zu den Spektren der analogen Chlorverbindungen u. a., so daß in der Dampfphase mit großer Wahrscheinlichkeit monomere Molekeln vorliegen, die nach der oben angegebenen Weise abgebaut werden. Zur Feststellung ob thermische Zersetzungsprodukte in der Dampfphase vorliegen, wurden das Massenspektrum des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}$ bei verschiedenen Temperaturen des Verdampfers (10—90 °C), und verschiedenen Ionenquellentemperaturen (130—250 °C) in Abhängigkeit von der Elektronenenergie untersucht. Bei Verringerung der Elektronenenergie verschwinden sehr bald alle Ionen außer dem monomeren Molekelion und dem Hauption $\text{R}_2\text{Sn}^\oplus\text{F}$ im Spektrum, wobei die relative Intensität des $\text{R}_2\text{Sn}^\oplus\text{F}$ -Ions immer mehr zugunsten des Molekelions abnimmt. In Abb. 5 ist das Verhältnis $\text{M}^\oplus/\text{R}_2\text{Sn}^\oplus\text{F}$ in Abhängigkeit von der Elektronenbeschleunigungsspannung bei Ionenquellentemperaturen von 130 und 250 °C bei 30 °C des Verdampfers aufgetragen.

Bei einer Ionenquellentemperatur von 250 °C war es nicht möglich, nur Molekelionen zu erhalten.

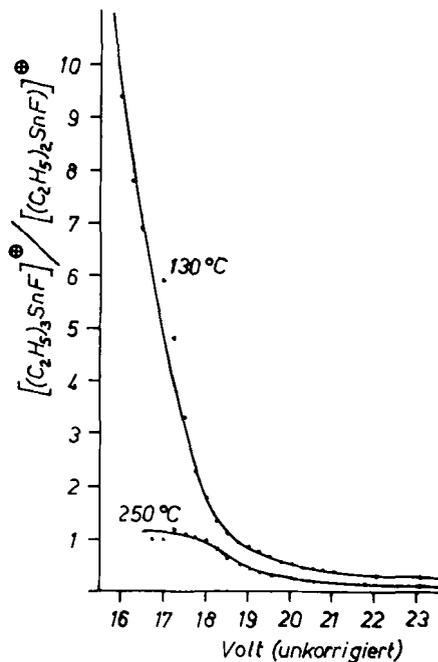


Abb. 5. Verhältnis von $M^{\oplus}/(M-R)^{\oplus}$ in Abhängigkeit von der Elektronenanregungsspannung und der Ionenquellentemperatur

Das beste an der Nachweisgrenze erreichte Verhältnis ist etwa 1 : 1. Die Temperatur des Verdampfers hatte keinen Einfluß auf das Verhältnis der Intensitäten der beiden Ionen bei einer bestimmten Ionenquellentemperatur und Elektronenenergie. Dagegen verbesserte es sich sehr mit abnehmender Ionenquellentemperatur. Bei 130 °C war es möglich über 90% Molekelionen zu erzeugen. Dies beweist, daß es für die Bruchstückionen im Spektrum im besonderen für die Ionen R_2SnF , keine energetisch günstigere Bildungsmöglichkeit gibt, als die über den Zerfall der monomeren Molekelionen, und demnach keine größeren Mengen thermisch gebildeter Radikale R_2SnF vorliegen können.

Dimere und höhere Molekelionen selbst treten nicht auf. Im Spektrum des $(C_2H_5)_3SnF$, welches eingehender untersucht wurde, finden sich im Massenbereich oberhalb des Molekelions neben sehr schwachen auf Verunreinigungen hindeutende Linien einer Ionengruppe, die der Masse nach dem Ion $[(C_2H_5)_3SnF]_2$ minus C_2H_5 entspricht und deren Isotopenstruktur zwei Sn-Atome erkennen läßt. Die Intensität beträgt nur 1/1000 von der des monomeren Molekelions, das seinerseits nur etwa 3% im Gesamtspektrum ausmacht. Aus dieser an sich unbedeutenden Konzentration darf nicht unmittelbar geschlossen werden, daß keine größeren Mengen dimerer Molekeln in der Dampfphase vorgelegen haben könnten. Bei einer sehr geringen Aktivierungsenergie für eine Spaltungsreaktion könnten die erwähnten Ionen weiter zerfallen sein. Sollten wirklich dimere Molekeln in den Dampfzustand übergehen,

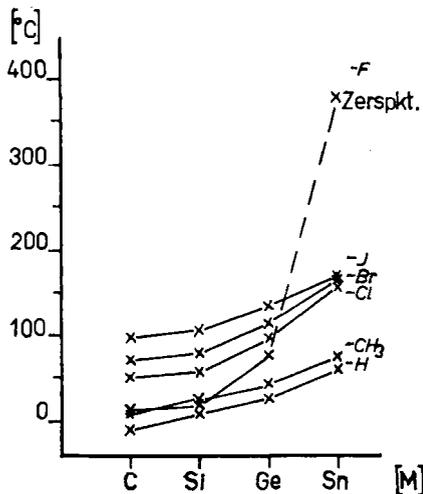
hätten sie wahrscheinlich eine ringförmige Struktur, $R_3Sn \begin{array}{c} \diagup F \\ \diagdown F \end{array} SnR_3$. Eine nachträgliche

Dissoziation in monomere Molekeln bei den oben erwähnten Temperaturen ist sehr unwahrscheinlich. Durch Ionisation und R-Eliminierung könnte das Ion $R_2Sn^{\ominus} \begin{array}{c} F \\ \diagdown \\ \diagup \\ F \end{array} SnR_3$ entstanden sein, welches wiederum in eine neutrale Molekel und das Basision im Monomerspektrum, $R_2Sn^{\oplus}F$, zerfallen könnte. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß die Aktivierungsenergie für diese Reaktion besonders gering ist. Vielmehr sollte ein solches Ion, wenn es entsteht, ähnlich stabil sein wie das Ion $R_2Sn^{\oplus}F$.

Damit geht aus den Untersuchungen hervor, daß bei den vorliegenden Bedingungen im wesentlichen monomere Molekeln im Dampfzustand vorliegen.

5. Diskussion

Die Triorganozinnfluoride nehmen in ihren Eigenschaften sowohl unter den Triorganozinnhalogeniden als auch unter den entsprechenden Triorganosilicium- und -germaniumverbindungen eine Sonderstellung ein. Sie sind in organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und zersetzen sich beim oder unterhalb des Schmelzpunktes, der gegenüber den Schmelz- bzw. Siedepunkten der oben genannten Verbindungen abnorm hoch liegt (s. Abb. 6 und 7).



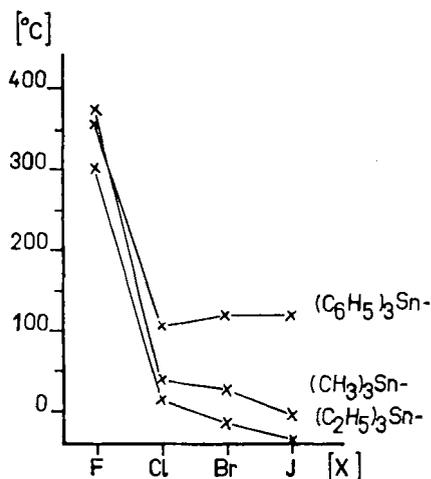
Y \ M	C	Si	Ge	Sn
H	-10,2°	8°	26°	59°
CH ₃	9,5°	26,6°	43,4°	76°
F	12,4°	19°	77°	375° Zerspkt.
Cl	51°	57,7°	97°	156°
Br	73,3°	79°	114°	164,3°
J	98°	106,5°	134°	170°

Abb. 6. Siedepunkte von $(CH_3)_3MY$ -Verbindungen in Abhängigkeit vom Substituenten Y (Y = H, CH₃, F, Cl, Br, J)

Dieses Verhalten wurde in der Literatur einmal auf Grund der IR- (ab 400 cm^{-1}) und RAMAN-Spektren auf einen ionischen Aufbau der Verbindungen zurückgeführt⁸⁾¹⁰⁾. Da im Erwartungsbereich für die SnF-Valenzschwingung zwischen $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ keine dieser Schwingung zuzuordnende Bande auftrat, die SnF-Valenzschwingung auch im RAMAN-Spektrum nicht

X \ R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
F	375°	302°	357 °C
Cl	39,5°	15,5°	~106 °C
Br	27,5°	-13,5°	121 °C
J	-4,0°	-34,5°	121 °C

Abb. 7. Schmelzpunkte von R₃SnX-Verbindungen in Abhängigkeit vom Substituenten X



beobachtet werden konnte und IR-Spektren unterhalb 400 cm⁻¹ damals nicht zugänglich waren, lag die Vorstellung eines ionischen Aufbaus sehr nahe.

Auf der anderen Seite wurden in der Zwischenzeit auf Grund der FIR¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁷⁾¹⁸⁾- und MÖSSBAUER-Spektren¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾ sowie der Röntgenstrukturanalyse für Trimethylzinnfluorid¹¹⁾¹²⁾¹⁴⁾ Kettenstrukturen mit einer höheren Koordinationszahl als 4 am Zinn nachgewiesen, die die Ursache für die abnormen physikalischen Eigenschaften sind.

Wie aus den von uns gemessenen IR-Spektren hervorgeht, ist bei allen untersuchten Triorganozinnfluoriden beim Übergang vom festen zum dampfförmigen Zustand eine Verschiebung der SnF-Valenzschwingung nach höheren Wellenzahlen bis zu 239 cm⁻¹ zu beobachten (s. Tab. 7). Daraus folgt eindeutig, daß im festen Zustand aller dieser Verbindungen starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen vorliegen. Die Assoziation erfolgt über Sn—F...Sn-Brücken, da die SnF-Valenzschwingungsbande bei 350 cm⁻¹ deutliche Strukturierung zeigt, die auf unterschiedliche Stärke der SnF-Bindungen zurückgeführt werden kann. Das stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse für Trimethylzinnfluorid überein, die unterschiedliche Sn—F-Abstände ergibt.

Bei der Bildung der Sn—F...Sn-Brücken wird die R₃Sn-Gruppierung sehr stark aufgeweitet. Sie kann aber nicht völlig planar sein, da die symmetrische SnC₃-Valenzschwingung, die bei planarer Anordnung im IR verboten ist, in unseren Spektren als schwache Bande bei 519 cm⁻¹ für Trimethylzinnfluorid bzw. 497 cm⁻¹ für Triäthylzinnfluorid gefunden wird. Im RAMAN-Spektrum tritt diese Schwingung sehr stark bei 521 bzw. 489 cm⁻¹ auf.

Über die Koordination am Zinn lassen sich u. a. aus den MÖSSBAUER-Spektren¹⁹⁾²¹⁾ Aussagen erhalten. Einmal ist dazu nach HERBER¹⁹⁾ der Parameter $\rho = QS/IS$ geeignet. Durch den Vergleich einer Vielzahl von MÖSSBAUER-Spektren von Substanzen bekannter Struktur und unter Berücksichtigung der Bindungseigenschaften konnten die Autoren zeigen, daß Organozinnverbindungen mit einem ρ -Wert $> 2,1$ eine höhere Koordinationszahl als 4 am Zinn besitzen. Zum anderen hat in jüngster Zeit PLATT²¹⁾ den Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkung in Organozinnverbindungen auf die QS untersucht. An Hand der Analyse der QS von „ideal tetrakoordinierten“ Verbindungen und Punktladungsmodellberechnungen kam er zu dem Ergebnis, daß generell bei nicht assoziierten tetraedrischen Organozinnverbindungen die Quadrupolaufspaltung kleiner als 2,8 mm/s ist.

Die in Tab. 1 aufgeführten Werte für QS und ρ lassen somit eindeutig eine starke intermolekulare Assoziation in Form einer Pentakoordination am Zinnatom für alle von uns untersuchten Triorganozinnfluoride erkennen. Die Gleichwertigkeit der Parameter aller Substanzen läßt den Schluß zu, daß sämtliche Fluoride die gleiche Struktur haben. Diese Ergebnisse stimmen ebenfalls mit den Aussagen der Röntgenstrukturanalyse für Trimethylzinnfluorid¹¹⁾¹²⁾¹⁴⁾ sowie mit denen von GOLDANSKI überein²⁰⁾. Die im festen Zustand der Fluoride nachgewiesene Assoziation wird beim Übergang in den Dampfzustand weitgehend aufgehoben. Wie unsere massenspektroskopischen Ergebnisse zeigen, liegen im dampfförmigen Zustand die Triorganozinnfluoride im wesentlichen als Monomere vor, zumindest konnten Dimere oder höhere Assoziate nicht sicher nachgewiesen werden. Damit sind die Frequenzdifferenzen $\Delta\nu$ der SnF-Valenzschwingungen beim Übergang fest \rightarrow dampfförmig für die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung charakteristisch. Die Differenzen $\Delta\nu$ sind in Tab. 8 zusammen mit den Werten für die entsprechenden Silicium- und Germaniumverbindungen aufgeführt.

Wie aus Tab. 8 hervorgeht, nehmen diese Differenzen beim Übergang von den Triorganosilicium- über die Triorganogermanium- zu den Tri-

Tabelle 8
 $\Delta\nu = \nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{sol}}$ der M-F-Valenzschwingungen von
 R_3MF -Verbindungen (M = Si, Ge, Sn)

	Si	Ge	Sn
$(CH_3)_3MF$	44 ^{a)}	80	230
$(C_2H_5)_3MF$	42	62	230
$(n-C_3H_7)_3MF$	16	76	234
$(n-C_4H_9)_3MF$	8	63	223
$(C_6H_5)_3MF$	24		158 ^{b)}

a) Zufällige Entartung von ν SiF mit ρ SiC₃ im festen Zustand.

b) S. Tab. 7.

organozinnfluoriden sehr stark zu. Daraus folgt, daß die zwischenmolekularen Wechselwirkungen bei den Triorganozinnfluoriden wesentlich größer sein müssen als bei den analogen Silicium- und Germaniumverbindungen. In Zusammenhang mit der Tatsache, daß sich diese Verbindungen bei höherer Temperatur thermisch zersetzen, liegt der Schluß nahe, daß die Wechselwirkungsenergien in den festen Triorganozinnfluoriden in der Größenordnung der Bindungsenergie der Sn—C-Bindung liegen müßten.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Triorganozinnfluoride erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Triorganozinnchloride, die wir nach in der Literatur bekannten Verfahren herstellten⁵⁸⁾⁵⁹⁾⁶⁰⁾ mit wäßrig alkoholischer KF-Lösung⁶¹⁻⁶⁴⁾. Eine Reinigung der Fluoride erfolgte durch Erwärmen und Stehenlassen der Verbindungen in Äthylalkohol und anschließender Trocknung im Vakuum.

Trimethylfluorstannan, $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$, Fp. bzw. Zpkt.: $\sim 368^\circ\text{C}$.

Triäthylfluorstannan, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}$, Fp. bzw. Zpkt.: $\sim 294^\circ\text{C}$.

Tri-n-propylfluorstannan, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnF}$, Fp. bzw. Zpkt.: $\sim 264^\circ\text{C}$.

Tri-n-butylfluorstannan, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$, Fp. bzw. Zpkt.: $\sim 255^\circ\text{C}$.

Triphenylfluorstannan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnF}$, Fp. bzw. Zpkt.: $\sim 345^\circ\text{C}$.

Die Infrarotspektren im Gebiet von $33\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ wurden mit einem IR 11/12 der Firma Beckman Instruments Inc., Fullerton, USA, und im Gebiet von $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ mit einem UR 10 bzw. UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena, DDR, gemessen. Im festen Aggregatzustand wurden die Fluorstannane in KBr verpreßt und in Nujol suspensiert zwischen KBr-Scheiben spektroskopiert. Die Aufnahmen der Spektren im dampfförmigen Aggregatzustand erfolgten mit einer von uns entwickelten heizbaren Gasküvette.

Die RAMAN-Spektren wurden mit dem Spektrometer Cary 81 der Cary Instruments, Monrovia, USA, aufgenommen. Zur Aufnahme der Spektren wurden Küvetten aus Raso-therm- und Pyrexglas verwendet.

Die MÖSSBAUER-Spektren wurden mit dem Spektrometer FSM 64 des VEB Carl Zeiss Jena und der Akademiewerkstätten für Forschungsbedarf, Berlin-Adlershof, DDR, im diskontinuierlichen Betrieb aufgenommen. Als Strahlungsquelle verwendeten wir BaSnO_3 , bezogen von der New England Nuclear, Boston, USA. Die Temperatur der MÖSSBAUER-Quelle betrug in allen Fällen 298°K , die Adsorbtemperatur 78°K . Als ungefähre Schichtdicke ist in allen Fällen 20 mg Sn/cm anzunehmen.

⁵⁸⁾ F. OSSENBRINK, Diplomarbeit, Köln 1952. Siehe auch G. BRAUER „Handbuch der präparativen Chemie“ Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1954.

⁵⁹⁾ I. G. A. LUIJTEN u. G. I. M. VAN DER KERK, „Investigations in the field of organotin Chemistry“ Tin Research Institute, Greenford (Middlesex), April 1952.

⁶⁰⁾ P. PFEIFFER u. K. SCHNURMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 319 (1904).

⁶¹⁾ E. KRAUSE, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 1447 (1918).

⁶²⁾ E. KRAUSE u. R. BECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 173 (1920).

⁶³⁾ S. PISCHTSCHAN, Diplomarbeit TU Dresden 1960.

⁶⁴⁾ H. BALLCO u. H. SCHIFFNER, Z. analyt. Chem. **152**, 3 (1956).

Die Massenspektren wurden mit einem CH6 der Varian MAT GmbH, Bremen, BRD, gemessen. Die Aufnahmebedingungen für die Spektren waren: Ionenquellentemperatur: 250 °C; Ionenquellendruck: etwa $2 \cdot 10^{-6}$ Torr; Elektronenströmenstrom: 300 μ A; Elektronenenergie: 70 eV.

Berlin-Adlershof, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Zentralinstitut für physikalische Chemie, Bereich physikalische Methoden der analytischen Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1971.

Anschr. d. Verf.: Dr. K. LICHT, Dr. H. GEISLER, P. KOEHLER, K. HOTTMANN,
H. SCHNORR u. Prof. Dr. H. KRIEGSMANN
DDR-1199 Berlin, Rudower Chaussee 5