

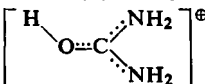
WERNER KUTZELNIGG und REINHARD MECKE

Spektroskopische Untersuchungen an organischen Ionen, IV¹⁾

Die Struktur und das Schwingungsspektrum des Harnstoff-Kations in normalen und anomalen Salzen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 2. Dezember 1960)

Für das Harnstoff-Kation, wie es in den Salzen vorliegt, die Harnstoff mit starken Säuren bildet, wird bewiesen, daß es die Struktur 

besitzt. Der Einfluß von Wasserstoff-Brückenbindungen zum Anion oder zum Kristallwasser auf das Spektrum, insbesondere auf die OH-Frequenzen wird eingehend diskutiert. Die vollständige Zuordnung der Normalschwingungen des Ions in verschiedenen Salzen wird angegeben. Bei einem Beispiel für ein „anomal“ Salz wird gezeigt, daß das Spektrum genau die Charakteristika für sog. „symmetrische Wasserstoffbrücken“ zeigt. Das Harnstoffoxalat stellt einen Übergangstyp zwischen echten Salzen und Molekülverbindungen dar.

Harnstoff ist in besonderem Maße zur Bildung von sog. Verbindungen höherer Ordnung oder „Molekülverbindungen“ befähigt²⁾. Unter diesem Begriff faßt man eine Reihe von chemisch und strukturell sehr verschiedenen Substanzklassen zusammen. Beschränken wir uns auf die Molekülverbindungen, die Harnstoff mit Säuren zu bilden vermag, so kann man folgende Typen aufzählen, die sich auf Grund des IR-Spektrums leicht unterscheiden lassen^{3,4)}.

1. Mit langkettigen Fettsäuren sowie langkettigen α,ω -Dicarbonsäuren (z. B. Sebacinsäure) bildet Harnstoff Einschlußverbindungen^{3,5)}.

2. Die Additionsverbindungen des Harnstoffs mit gewissen Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, sind im Gegensatz zu den Einschlußverbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt⁵⁾, ihre IR-Spektren entsprechen denen von „echten“ Molekülverbindungen^{6,3,4)}, in denen man eine Bindung der beiden Komponenten durch Wasserstoffbrücken- und Dipolkräfte annehmen muß.

3. Mit starken Säuren, insbesondere Mineralsäuren, bildet Harnstoff Salze, in denen das Kation $\text{CH}_5\text{N}_2\text{O}^{\oplus}$ vorliegt, das durch Anlagerung eines Protons an den Harnstoff entsteht. Das geläufigste dieser Salze ist das in Wasser schwerlösliche Harnstoff-nitrat⁷⁾.

1) III. Mittell.: W. KUTZELNIGG und R. MECKE, Spectrochim. Acta [London], im Druck.

2) P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, Enke-Verlag, Stuttgart 1927.

3) R. MECKE und W. KUTZELNIGG, Z. analyt. Chem. 170, 114 [1959].

4) B. SCHRADER, F. NERDEL und G. KRESSE, Z. analyt. Chem. 170, 43 [1959].

5) W. SCHLENK JR., Liebigs Ann. Chem. 565, 240 [1949].

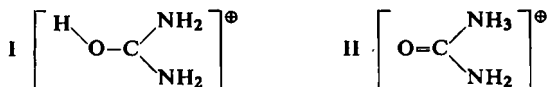
6) B. BARLOW und P. J. CORISH, J. chem. Soc. [London] 1959, 1706.

7) A. WIEDEMANN, J. prakt. Chem. [1] 43, 271 [1848].

4. Außer den unter 3. fallenden normalen Salzen gibt es auch noch sogenannte „anomale Salze“ — der Begriff stammt von A. WERNER⁸⁾ —, in denen auf 1 Äquivalent Säure 2 oder mehr Äquivalente Base kommen, beispielsweise das Hemi-hydrochlorid $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{HCl}$ ⁹⁾.

5. Mit Lewis-Säuren (Ansolvosäuren) wie BF_3 , SnCl_4 bildet Harnstoff sehr stabile Komplexe, in denen der Harnstoff Ligand ist. R. B. PENLAND, S. MIZUSHIMA et al.¹⁰⁾ schlossen aus den IR-Spektren von Harnstoff-Komplexen, daß in den meisten von ihnen Me—O-, in einigen aber Me—N-Koordination vorliegt.

Für das Harnstoff-Kation schlug A. WERNER¹¹⁾ auf Grund seiner Untersuchungen an Komplexen die „Oxonium-Struktur“ (I) vor, die auch von theoretischen Überlegungen gefordert wird¹²⁾ (vgl. dazu auch unsere Arbeit über das Thioharnstoff-Kation¹⁾).



Ein eindeutiger experimenteller Beweis für diesen Strukturvorschlag fehlte bis in die jüngste Zeit. M. DAVIES und L. HOPKINS¹³⁾ beschäftigten sich mit dem IR-Spektrum des Harnstoff-nitrats und schlossen aus ihren Beobachtungen, daß dem Harnstoff-Kation die Struktur mit protoniertem Stickstoff (II) zukäme. Die Zuordnung des Harnstoff-nitrat-Spektrums, die sie gaben, wurde von E. SPINNER¹⁴⁾ z. T. kritisiert, aber auch er kam zu dem Schluß, daß das Kation die Struktur II besäße.

Sowohl DAVIES¹³⁾, als auch SPINNER¹⁴⁾ ließen sich dadurch irreführen, daß sie im Spektrum des Harnstoff-nitrats, bzw. Harnstoff-hydrochlorids keine νOH -Bande an der Stelle (etwa 3600 cm^{-1}) fanden, wo diese für eine freie OH-Gruppe normalerweise liegt, daß dagegen zwischen 3000 und 2000 cm^{-1} Banden zu beobachten sind, sehr ähnlich denen, die Hydrochloride aliphatischer Amine in diesem Bereich zeigen^{15,16)}. Diese Hydrochlorid-Banden sind aber, wie wir zeigen konnten^{17,18)}, nicht charakteristisch für die Alkylammoniumgruppierung RNH_3^{\oplus} als solche, sondern nur dann zu beobachten, wenn starke Wasserstoffbrücken zum Anion vorliegen. Im Falle von starken Wasserstoffbrücken können aber auch OH-Gruppen Anlaß zu komplexer Absorption zwischen 3000 und 2000 cm^{-1} geben, wie u. a. das Beispiel des Hydrogencarbonats zeigt¹⁹⁾.

8) Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 147 [1903].

9) E. DESSAIGNES, Jber. chem. Forsch. 1854, 677.

10) R. B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, C. CURRAN und J. V. QUAGLIANO, J. Amer. chem. Soc. 79, 1575 [1957].

11) Liebig's Ann. Chem. 322, 296 [1902].

12) W. KUTZELNIGG, Diplomarb. Univ. Freiburg i. Br. 1958.

13) Trans. Faraday Soc. 53, 1563 [1957].

14) Spectrochim. Acta [London] 15, 95 [1959].

15) B. CHENON und C. SANDORFY, Canad. J. Chem. 36, 1181 [1958].

16) N. NAKANISHI, T. GOTO und M. OHASHI, Bull. chem. Soc. Japan 30, 403 [1957].

17) W. KUTZELNIGG, Dissertat. Univ. Freiburg i. Br. 1960.

18) W. KUTZELNIGG und R. MECKE, Vortrag Bunsentagung Bonn 1960.

19) P. TARTE, in D. HADZI, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London 1959.

DAS IR-SPEKTRUM DES HARNSTOFF-KATIONS IN VERSCHIEDENEN SALZEN

Daß das Harnstoff-Kation die Struktur I mit protoniertem Sauerstoff besitzt, haben wir bereits früher^{12, 18, 20)} an Hand der IR-Spektren des Harnstoff-nitrats sowie einiger Salze des Harnstoffs mit komplexen Hexachlorosäuren bewiesen. Diese Struktur folgt einmal daraus, daß die Absorption im 3μ -Gebiet genau gleich ist wie bei anderen Verbindungen des Typs $X-C(NH_2)_2$, und zwar Harnstoff²¹⁾, Acetamidinium-Ion²²⁾ und Guanidinium-Ion²³⁾, daß aber keine Absorption zu finden ist, wie man sie bei der $R-NH_3^{\oplus}$ -Gruppe beobachten würde¹⁷⁾, ferner daraus, daß die Gerüstschwingungsfrequenzen (die eindeutig zugeordnet werden können, wenn man auch das Spektrum des deuterierten Harnstoff-Kations^{12, 20)} berücksichtigt) sehr ähnlich denen des Guanidinium-Ions^{22, 24)} und des Acetamidinium-Ions sind^{22, 25)} (vgl. auch unsere Diskussion beim Thioharnstoff-Kation¹⁾).

Die vollständige Zuordnung der Normalschwingungen des Harnstoff-Kations ist in der Tabelle, S. 1709, gegeben (vgl. dazu Abbild. 1 und 2). Durch Vergleich mit den Spektren des Guanidinium-Ions und des Acetamidinium-Ions ergibt sich die Zuordnung der Gerüstschwingungen und der Schwingungen der NH_2 -Gruppen zwanglos, so daß sie nicht weiter erläutert zu werden braucht.

Die Hexachloroanionen absorbieren zwischen 1 und 25μ überhaupt nicht^{17, 18, 22)}. Die Absorptionen der Anionen Nitrat und Perchlorat sind bekannt³⁰⁾. Ähnlich wie beim Thioharnstoff-nitrat¹⁾ ist auch beim Harnstoff-nitrat von den Schwingungen der Nitrat-Gruppe ω_c aufgespalten und ω_s , das eigentlich verboten ist, IR-aktiv. Das bedeutet, daß das Nitrat-Ion in diesen Salzen nicht die Symmetrie D_{3d} hat.

Die Banden, die wir bisher noch nicht zugeordnet haben, stammen offenbar von Schwingungen der OH-Gruppe. Diese bedürfen noch einer eingehenden Diskussion.

DIE SCHWINGUNGEN DER OH-GRUPPE IM HARNSTOFF-KATION

Wir haben^{12, 20)} im Harnstoff-nitrat die breite Bande bei 2500 cm^{-1} als νOH , die Bande bei 1450 cm^{-1} als δOH und die wiederum recht breite Bande bei 900 cm^{-1} als

20) W. KUTZELNIGG und R. MECKE, Rev. univ. Mines (9e) XV/456 [1959].

21) R. M. BADGER und R. D. WALDRON, J. chem. Physics 26, 255 [1957].

22) R. MECKE und W. KUTZELNIGG, Spectrochim. Acta [London] 16, 1216 [1960].

23) R. MECKE und W. KUTZELNIGG, Spectrochim. Acta [London] 16, 1225 [1960].

24) C. L. ANGELL, N. SHEPPARD, A. YAMAGUCHI, T. MIYAZAWA und S. MIZUSHIMA, Trans. Faraday Soc. 53, 589 [1957].

25) Das einzige Harnstoffsalz, von dem unseres Wissens eine vollständige Kristallstruktur-analyse publiziert wurde, ist das Phosphat²⁶⁾. Die Atomabstände betragen: CO 1.29 Å, CN 1.33 Å, vgl. mit folgenden Werten im gewöhnlichen tetragonal kristallisierenden Harnstoff²⁷⁾: CO 1.26 Å, CN 1.34 Å. Die Verlängerung des CO- und die Verkürzung des CN-Abstandes bei der Salzbildung ist in Übereinstimmung mit unserer Argumentation²⁰⁾, daß die Delokalisation der π -Elektronen im Harnstoff-Kation weitergehend als im Harnstoff selbst ist (vgl. auch l. c.²⁸⁾). Der Abstand O(Harnstoff)-O(Phosphat) von 2.41 Å gehört zu den kürzesten, die man bei Wasserstoffbrücken bisher gemessen hat (vgl. l. c.²⁹⁾).

26) R. V. G. SUNDASA-RAO und Mitarbb., Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 435 [1957].

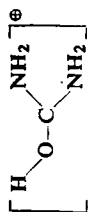
27) PH. VAUGHAN und J. DONOHUE, Acta crystallogr. [Copenhagen] 5, 530 [1952].

28) W. KUTZELNIGG, R. MECKE, B. SCHRADER, F. NERDEL und G. KRESSE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

29) R. BLINC, D. HADZI und A. NOVAK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 567 [1960].

30) F. A. MILLER und H. WILKINS, Analytic. Chem. 24, 1253 [1952].

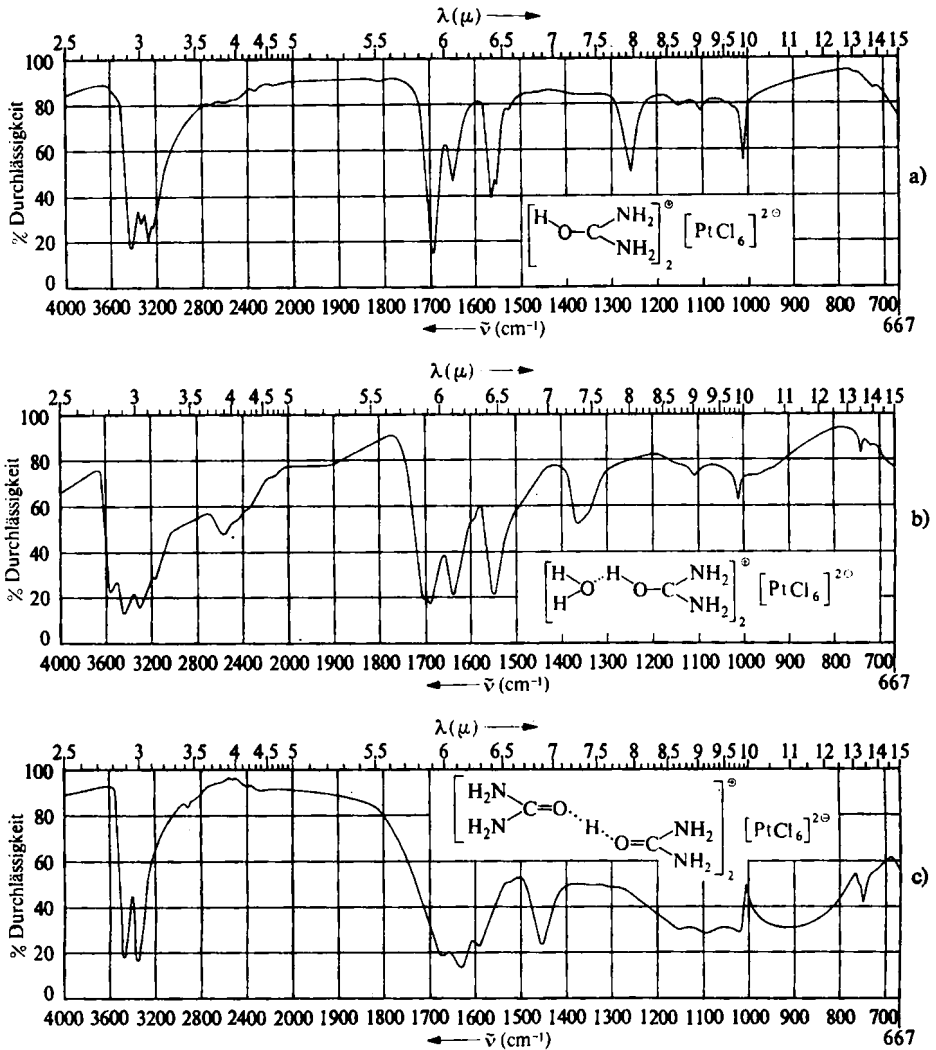
Die Eigenschwingungen des Harnstoff-Kations

(Zuordnung nach C_{2v}-Modell, das nur näherungsweise gilt, und getrennte Auführung der OH-Schwingungen)

Zuordnung Rasse	Anion									
	PtCl ₆ ^{2⊖} wasserfrei	SnCl ₆ ^{2⊖}	PtCl ₆ ^{2⊖} m. 2H ₂ O	SbCl ₆ [⊖] m. H ₂ O	ClO ₄ [⊖]	NO ₃ [⊖]	NO ₃ [⊖] deutert (Kation-d ₃)	C ₂ O ₄ ^{2⊖}	C ₂ O ₄ ^{2⊖} deutert (Kation-d ₃)	
1 A ₁	3435 (10)	3430 (10)	3425 (10)	3482 (9)	3490 (8)	3415 (9)	2545 (7)	3442 (10)	2618 (9)	
2	3357 (9)	3345 (9)	3328 (9)	3365 (9)	3390 (8)	3365 (8)	2416 (6)	3360 (7)	2463 (7)	
3	1650 (8)	1650 (9)	1640 (9)	1642 (8)	1653 (6)	1678 (8)	1242 (6)	1644 (10)	1270 (7) ?	
4 ω	1553 (8)	1555 (9)	1550 (9)	1553 (8)	1558 (6)	1575 (8)	1548 (7)	1520 (7)	1524 (10)	
5 ρNH ₂	1105 (3)	1130 (3b)	1107 (1)	1120 (2b)	verd.	1177 (sh) ?	839 (2) ?	1160 (5b) ?	913 (4)	
6	1150 (2) ?									
7 ω	1010 (7)	1010 (8)	1013 (2)	1015 (4)	1015 (sh)	1019 (5)	1046 (3) ?	1023 (4)	996 (7)	
8 Δ	560 (5)	?	?	580 (sh) ?	?	535 (6)	530 (1) ?	550 (5)	510 (2b)	
9 γNH ₂	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia	ia	
10 B ₁	3402 (10)	3430 (10)	3425 (10)	3458 (9)	3490 (8)	3415 (9)	2545 (7)	3442 (10)	2618 (9)	
11	3338 (9)	3345 (9)	3328 (9)	3330 (9)	3390 (8)	3365 (8)	3364 (6)	3360 (7)	2392 (8)	
12 ω	1695 (10)	1701 (10)	1690 (10)	1692 (9)	1709 (8)	1710 (9)	1642 (6)	1706 (8) ?	1597 (7) ?	
13 8NH ₂	1565 (8)	1555 (9)	1550 (9)	1553 (8)	1558 (6)	1575 (8)	1174 (4)	1520 (7)	1160 (3b) ?	
14 ρNH ₂	1105 (3)	1130 (3b)	1107 (1)	1120 (2b)	1558 (6)	1177 (sh) ?	837 (2) ?	1160 (5b) ?	913 (4)	
15 Δ	1560 (5) ?	?	?	580 (sh) ?	?	573 (6)	600 (2b) ?	627 (5)	576 (6)	
16 B ₂	776 (1)	736 (2) ?	736 (2)	741 (2)	?	736 (4)	736 (3)	733 (6)	689 (6)	
17 γNH ₂	615 (7b)	670 (sh)	?	?	?	650 (5b)	500 (2b)	?	?	
18 γNH ₂	510 (10b)	510 (9b)	?	480 (8b)	?	590 (5b)	450 (4b)	?	?	
19 OH	3295 (9)	3295 (9)	2550 (4)	2560 (4b)	2430 (5b)	1950 (4b)	1950 (4b)	2400 (1b) ?	2000 (1b) ?	
20 δ	1258 (7)	1276 (5)	1350 (5)	1356 (5)	1306 (2)	1433 (8) ?	943 (3) ?	?	?	
21 γ	?	?	1000 (1b) ?	950 (4b) ?	?	1319 (10) ?	650 (3b)	?	?	
Kristall-										
wasser										
8										

Absorption der Anionen: PtCl₆^{2⊖}, SnCl₆^{2⊖}, SbCl₆[⊖] absorptionsfreiClO₄[⊖]: 1100 (10b)ω, 928 (2) Komb., 653 (5)ΔNO₃[⊖]: 1387 (10) 1361 (10)ω, 1019 (5)ω, 818 (4)Γ, 725 (4)Δ, ferner 1054 (4) ?C₂O₄^{2⊖}: 1710 (8)ω, 1270 (7)ω, 778 (5)Γ

γ OH zugeordnet. Alle drei verschieben sich bei der Deuterierung in der erwarteten Weise und rühren sicher nicht von NH_2 -Schwingungen her. Ähnliche OH-Frequenzen findet man im Hydrogencarbonat-Ion¹⁹⁾, das mit dem Harnstoff-Kation isoelektronisch ist (NaHCO_3 , 2540, 1405, 1002 cm^{-1}). Die außergewöhnliche Frequenzlage be-

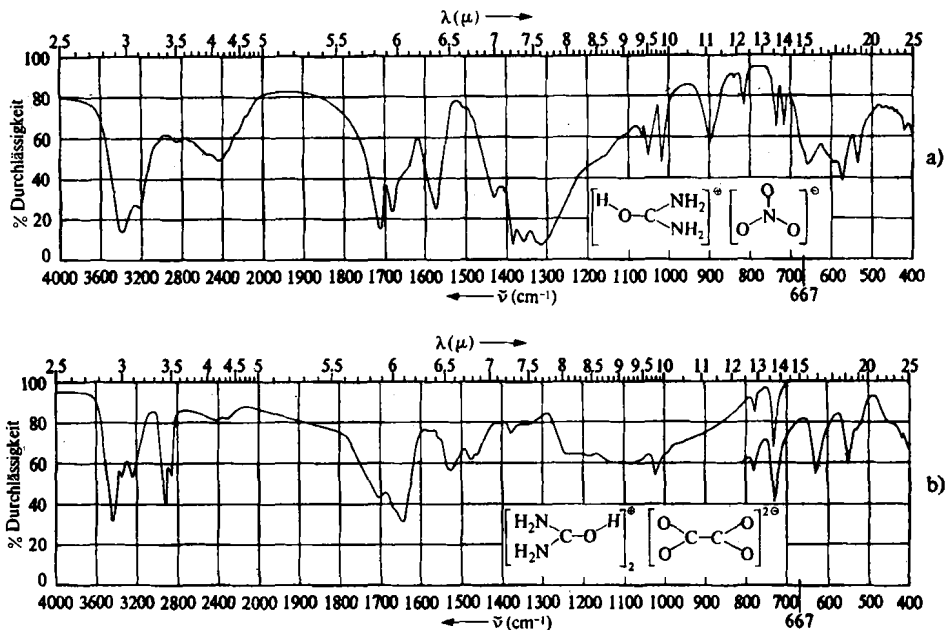


Abbild. 1. Das IR-Spektrum des Harnstoff-Kations und seine Beeinflussung durch Wasserstoffbrücken: a) Hexachloroplatinat, wasserfrei, b) dasselbe mit Kristallwasser, c) anomales Hexachloroplatinat (1–7.5 μ Pasten in Hostafionol; 7.5–15 μ Pasten in Nujol)

deutet sehr starke, d. h., kurze Wasserstoffbrücken. Der O–H \cdots O-Abstand im NaHCO_3 beträgt 2.55 \AA ³¹⁾, einen ähnlich kleinen Abstand muß man auch im Harnstoff-nitrat annehmen.

³¹⁾ W. H. ZACHARIASEN, J. chem. Physics 1, 634 [1933].

Wir versuchten²⁰⁾, das Spektrum des nicht durch Wasserstoffbrücken beeinflussten Harnstoff-Kations zu erhalten, und zwar mit Hilfe einer Lösungsaufnahme. Dieser Weg erscheint uns aber nicht mehr sinnvoll, denn erstens bleiben Wasserstoffbrücken zwischen Anionen und Kationen auch in Lösung bestehen^{32,33)}, und zweitens weiß man



Abbild. 2. Die IR-Spektren a) des Harnstoffnitrats (fest in KBr) und b) des Harnstoffoxalats (in Nujol)

nicht ohne weiteres, ob nicht eine Dissoziation in die einfachen Komponenten Harnstoff und Salpetersäure möglich ist. Die geeignete Methode, das Spektrum eines nicht durch Wasserstoffbrücken beeinflussten Kations zu erhalten, besteht vielmehr darin, daß man ein Salz mit einem komplexen Hexachloroanion verwendet¹⁷⁾.

Die Salze des Harnstoff-Kations mit komplexen Anionen enthalten allerdings (wenn sie in wäßriger Lösung dargestellt wurden) fast durchweg Kristallwasser. Die Bande des Harnstoff-hexachloroantimonats, $\text{CH}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{SbCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei 3600cm^{-1} rührt nicht, wie man vermuten könnte, von der OH-Gruppe des Harnstoff-Kations her, sondern vom Kristallwasser. Bei etwa der gleichen Frequenz (die Bande ist übrigens ein Dublett $3601/3537\text{cm}^{-1}$) absorbiert auch das Kristallwasser im KSbCl_6 und NH_4SbCl_6 ¹⁷⁾.

Vom Harnstoff-hexachloroplatinat konnten wir unter reproduzierbaren Bedingungen sowohl das wasserfreie als auch das kristallwasserhaltige Salz erhalten³⁴⁾. Die beiden

32) R. C. LORD und R. E. MERRIFIELD, *J. chem. Physics* 21, 166 [1953].

33) H. LUND, *Acta chem. scand.* 12, 298 [1958].

34) W. HEINTZ, *Liebigs Ann. Chem.* 198, 91 [1879].

Spektren sind in Abbild. 1 gegenübergestellt. Während die OH-Gruppe im Hydrat bei etwa den gleichen Frequenzen absorbiert wie im Harnstoff-nitrat, liegen die Absorptionsbanden der freien OH-Gruppe demgegenüber stark verschoben (Tab. S. 1709). Die Zuordnung von νOH bei 3195 cm^{-1} kann deshalb als sicher gelten, weil die Zuordnung der νNH_2 -Banden bei $3435/3402$ und $3357/3338\text{ cm}^{-1}$ eindeutig ist. Diese absorbieren nämlich in allen Salzen mit der Gruppierung $\text{X}-\text{C}(\text{NH}_2)_2$ praktisch bei der gleichen Frequenz^{13,22,23}).

In den hydratisierten Harnstoffsalzen liegen also $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken vom Harnstoff-Kation zum Sauerstoff des Kristallwassers vor, die in ihrer Stärke mit den $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken im Harnstoff-nitrat zu vergleichen sind, so daß man auch $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände der gleichen Größenordnung annehmen muß²⁵).

ANOMALE HARNSTOFFSALZE

Außer dem soeben erwähnten Hexachloroplatinat $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ist noch ein Salz $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$ bekannt³⁵), das zu den anomalen Salzen⁸) zu rechnen ist, da das Verhältnis Basenäquivalente zu Säurenäquivalenten hier nicht 1:1, sondern 2:1 ist. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt einige besondere Merkmale (Abbild. 1c).

1. Die νNH_2 -Banden sind außerordentlich scharf, man kann mit LiF-Prisma sogar jede in zwei Komponenten aufspalten (gemäß den vier Schwingungsformen von zwei NH_2 -Gruppen), was bei den anderen Salzen des Harnstoffs und auch des Acetamidiniums²²), jedenfalls so eindeutig, nicht gelingt, weil die Bandenbreite bei letzteren in der Größenordnung der Frequenzaufspaltung liegt.

2. Eine νOH -Bande ist nicht zu erkennen, weder dort, wo die normalen Salze sie für eine freie OH-Gruppe zeigen, noch dort, wo sie im Falle starker Wasserstoffbrücken zu erwarten ist.

3. Zwischen 1500 und 500 cm^{-1} erkennt man eine extrem breite und intensive Absorption mit einer Stelle stärkerer Durchlässigkeit bei etwa 1000 cm^{-1} , die auf den ersten Blick an einen Christiansen-Effekt erinnert. Um einen solchen kann es sich aber nicht handeln, da die Absorption vom Verteilungsgrad völlig unabhängig ist. Einen ähnlichen Effekt beobachteten N. ALBERT und R. M. BADGER³⁶) beim Acetamid-hydrochlorid, sie sprachen von Fenstern („windows“) der sonst breiten und intensiven Absorption bei gewissen Frequenzwerten. Die breite Absorption selbst ordneten sie als νOH zu. Der $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstand in diesem Salz beträgt 2.40 \AA ³⁷).

Auch J. C. EVANS und N. WRIGHT³⁸) beobachteten Stellen stärkerer Transparenz in einer breiten intensiven Untergrundabsorption im Falle des *m*-Toluidins; sie sprechen davon, daß diese Stellen so aussähen, als lägen Emissionsbanden vor („appearance of an emission band“). Bezüglich der Deutung dieses Effekts als Schwingungskopplung mit einer formalen Analogie zur Fermi-Resonanz sei auf die zitierte Arbeit³⁸) verwiesen. Wir wollen hier, ohne eine Deutung zu versuchen, die erwähnten Transparenzstellen der Einfachheit halber als „negative Banden“ bezeichnen.

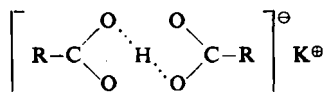
³⁵) R. H. PICKARD und J. KENYON, J. chem. Soc. [London] 91, 896 [1907].

³⁶) J. chem. Physics 29, 1193 [1958].

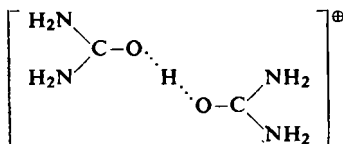
³⁷) W. TAKEI, Ph. D. thesis California Institute of Technology 1957.

³⁸) Spectrochim. Acta [London] 16, 352 [1960].

D. HADZI und A. NOVAK^{29,39,40} fanden in den IR-Spektren einiger saurer Salze, z. B. im Kalium-hydrogen-phenylacetat, $\text{KH}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2$, keine Absorptionsbande oberhalb von 2000 cm^{-1} , die man als νOH zuordnen könnte, dafür aber eine breite und intensive Absorption zwischen 1500 und 500 cm^{-1} . Nach der Kristallstrukturanalyse von J. C. SPEAKMAN⁴¹) liegt beim Kalium-hydrogen-phenylacetat sowie auch bei anderen sauren Salzen der Fall einer sog. „symmetrischen Wasserstoffbrücke“ vor: Das Proton befindet sich — zumindest statistisch — im Symmetriezentrum folgenden Strukturschemas (nach D. HADZI³⁹):



Diese „symmetrischen Wasserstoffbrücken“⁴²) waren in jüngster Zeit auch Gegenstand von Untersuchungen nach der Kernresonanz-Spektroskopie^{40,43}). Man kann heute nicht mehr zweifeln, daß sie sich grundsätzlich von gewöhnlichen (auch sehr kurzen) Wasserstoffbrücken unterscheiden^{20,44-46}) und kann mit einigem Recht annehmen, daß sie sich im Spektrum an den Eigenheiten zu erkennen geben, die wir auch beim anomalen Harnstoff-hexachloroplatinat fanden. Die Struktur des Kations in diesem Salz ist also zu formulieren:



Damit ist einerseits erklärt, warum sich das anomale Salz bildet. Die symmetrische Wasserstoffbrücke bedeutet offenbar einen zusätzlichen Energiegewinn. Andererseits versteht man die extreme Schärfe und hohe Frequenzlage der νNH_2 -Banden, denn das skizzierte Ion ist sterisch so sperrig, daß der Abstand der NH_2 -Gruppen zum nächsten PtCl_6 -Ion größer sein muß als in den normalen Salzen und die Beeinflussung der νNH_2 -Frequenzen durch das Feld der Anionen noch geringer ist (vgl. I. c.⁴⁷)).

Eine detaillierte Zuordnung des anomalen Harnstoff-Kations soll nicht gegeben werden. Sie scheitert hauptsächlich daran, daß die Absorptionsfrequenzen unterhalb von 1500 cm^{-1} gar nicht sicher zu identifizieren sind. Es scheint so, als lägen sie dort, wo man im Spektrum „negative Banden“ beobachtet. Auch ein Deutungsversuch der breiten Absorption bei symmetrischen H-Brücken erscheint noch verfrüht (vgl. I. c.²⁹)).

³⁹) D. HADZI und A. NOVAK, Suppl. nuovo Cimento zu 10/2, 715 [1955].

⁴⁰) R. BLINC und D. HADZI, Spectrochim. Acta [London] 16, 853 [1960].

⁴¹) J. Amer. chem. Soc. 71, 3357 [1949].

⁴²) Von A. LÜTTRINGHAUS und G. v. SÄÄF, Liebigs Ann. Chem. 557, 35 ff. [1945], schon vor 15 Jahren so formuliert und (in Anionen) als „saure H-Brücken“ bezeichnet.

⁴³) S. FORSEN, J. chem. Physics 31, 852 [1959].

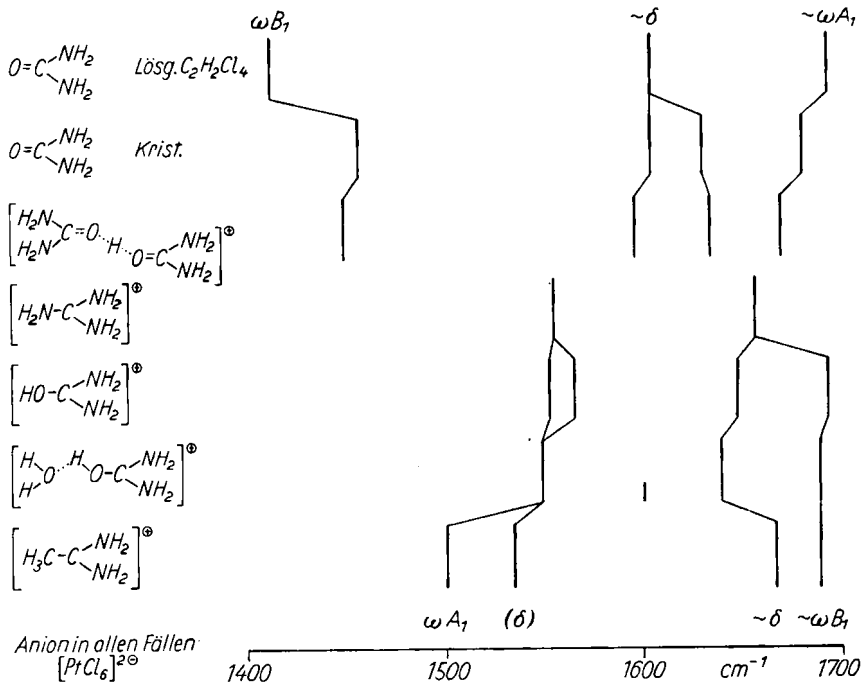
⁴⁴) H. M. E. CARDWELL, J. D. DUNITZ und L. E. ORGEL, J. chem. Soc. [London] 1953, 3740.

⁴⁵) S. W. PETERSON und H. A. LEVY, J. chem. Physics 20, 704 [1952].

⁴⁶) E. F. WESTRUM und K. S. PITZER, J. Amer. chem. Soc. 71, 1940 [1949].

⁴⁷) V. CAGLIOTTI und R. FURLANI, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. 24, 633 [1958].

Auf Abbild. 3 erkennt man, daß die Absorptionsfrequenzen im anomalen Salz näher bei denen des neutralen Harnstoffs als denen des Harnstoff-Kations liegen. Das läßt darauf schließen, daß die π -Elektronenstruktur im anomalen Salz gegenüber dem Harnstoff nur wenig verändert ist, m. a. W.: daß sich die positive Ladung haupt-



Abbild. 3. Die IR-Absorption einfacher und anomaler Harnstoffsalze sowie isoelektronischer Verbindungen zwischen 1400 und 1700 cm^{-1}

sächlich auf dem Proton zwischen den beiden Harnstoff-Molekülen befindet, und daß — im Gegensatz zum einfachen Harnstoff-Kation — im anomalen Kation keine echte OH-Kovalenz vorliegt (zur Diskussion der Spektren des Harnstoffs in Lösung und im Kristall vgl. I. c.²⁸).

DAS HARNSTOFF-OXALAT

Zu den dem Chemiker geläufigen schwerlöslichen Salzen des Harnstoffs gehört außer dem Nitrat das Oxalat. Das Spektrum (Abbild. 2) erinnert sehr an das Bild bei den anomalen Salzen (breite, intensive Absorption zwischen 1500 und 500 cm^{-1} mit einigen „negativen“ Banden). Der Schluß auf extrem kurze Wasserstoffbrücken liegt danach sehr nahe. Das steht ganz in Einklang mit den (leider unvollständigen) Daten der Kristallstrukturanalyse⁴⁸), wonach der $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand vom Harnstoff zum Oxalat 2.50 Å beträgt. Die beiden C—O-Abstände einer CO_2 -Gruppe des

⁴⁸) A. F. SCHUCH, L. L. MERRIT und J. V. STURDIVANT, Amer. cryst. assoz./Abstr. of meeting 1950, 21.

Oxalats sind deutlich verschieden (1.22 und 1.29 Å), was bedeutet, daß der Valenzausgleich nur unvollkommen ist. A. F. SCHUCH et al.⁴⁸⁾ schlossen daraus, daß kein echtes Salz vorliegt. Tatsächlich ist es angesichts des geringen O—H...O-Abstandes fast schon willkürlich, ob man das Proton dem Harnstoff zuschreibt, d. h., als Bestandteil des Harnstoff-Kations ansieht oder aber annimmt, daß neutraler Harnstoff und undissoziierte Oxalsäure durch Wasserstoffbrücken aneinander gebunden sind. Die Diskussion des Spektrums spricht allerdings eher für die erstgenannte Deutung (vgl. Tab. S. 1709), wenn auch die von den anderen Harnstoffsalzen bekannten Absorptionsfrequenzen nicht so leicht wiederzuerkennen sind.

Auffallend ist der Einfluß der Deuterierung auf das IR-Spektrum. Im vollständig deuterierten Harnstoff-oxalat ist die breite und intensive Absorption, die in der undeuterierten Verbindung fast das gesamte Spektrum überdeckt, praktisch verschwunden, damit ebenso die „negativen“ Banden. Die entsprechende Absorption hat sich offenbar nach niedrigeren Frequenzen verlagert und ist schwächer geworden.

Das Harnstoff-oxalat stellt offenbar einen Übergangstyp zwischen den echten Salzen und den Molekülverbindungen des Harnstoffs dar. Jedenfalls aber ist auch hier (wie auch das Ergebnis der Röntgenanalyse⁴⁸⁾ zeigt) der Sauerstoff Träger der Basizität des Harnstoffs.

Wir danken Herrn F. FRIEDRICH vom hiesigen Pharmazeutischen Institut für die Ausführung der Mikroanalysen, den FARBWERKEN HOECHST für die Überlassung von schwerem Wasser und dem FONDS DER CHEMIE sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Harnstoff-nitrat wurde in bekannter Weise^{7,49)} durch Fällen einer konz. wäßrigen Lösung von Harnstoff mit konz. Salpetersäure dargestellt und aus Aceton umkristallisiert.

Harnstoff-oxalat erhielten wir in analoger Weise^{49,50)} durch Fällung aus wäßrigen Lösungen von Harnstoff und Oxalsäure.

Beide Salze wurden durch mehrmaliges Behandeln mit D₂O und Abdestillieren desselben *deuteriert*.

Das Hydrat des *Harnstoff-hexachloroplatinats* bildet sich nach W. HEINTZ³⁴⁾ aus äquivalenten Mengen möglichst konzentrierter Lösungen von Harnstoff und Hexachloroplatinsäure beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure. Zur Reinigung wurde es in absol. Äthanol aufgenommen und dieses nach Filtration über konz. Schwefelsäure abgedunstet. Das auf Ton abgepreßte Präparat wurde einige Stunden an der Luft stehengelassen. Das Hydrat ist im Gegensatz zu den Angaben von HEINTZ³⁴⁾ nicht hygroskopisch.

Bei mehrstündigem Aufbewahren im Vakuumtrockenschrank bei 80° verliert das Salz das Kristallwasser, nimmt es aber an der Luft rasch wieder an.

Das *anomale* Salz entsteht aus den der Formel (CH₄N₂O)₄ · H₂PtCl₆ entsprechenden Mengen Harnstoff und Hexachloroplatinsäure aus wäßriger Lösung nach Abdunsten des Lösungsmittels (vgl. auch l. c.³⁵⁾).

⁴⁹⁾ L. GAUBERT, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **145**, 378 [1907].

⁵⁰⁾ W. LOSCHMID, Jber. chem. Forsch. **1865**, 376.

Harnstoff-perchlorat, -hexachloroantimonat und -hexachlorostannat, alle drei sehr hygroskopisch, erhielten wir in großen Kristallen beim langsamen Abdunsten der Lösungen von Harnstoff in konz. Perchlorsäure bzw. Salzsäure unter Zusatz der äquivalenten Mengen SbCl_5 bzw. SnCl_4 . Im allgemeinen kristallisiert unter diesen Bedingungen das Hexachlorostannat wasserfrei und das Hexachloroantimonat mit 1 Mol. Kristallwasser, es scheint aber, daß ebenso ein Dihydrat des Hexachlorostannats sowie das wasserfreie Hexachloroantimonat entstehen können. Bei den Hexachlorosalzen ist es wichtig, sie in HCl-Atmosphäre aufzubewahren, weil sie sich sonst rasch zersetzen. Aus dem Hexachlorostannat bildet sich beim Aufbewahren an der Luft der (stabile) Komplex $(\text{CH}_5\text{N}_2\text{O})_2\text{SnCl}_4$ ¹²⁾.

Harnstoff-hexachloroantimonat, $\text{CH}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{SbCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (413.6)

Ber. C 2.90 H 1.69 N 6.77 Cl 51.40

Gef. C 3.17 H 1.84 N 6.90 Cl 50.40

Harnstoff-hexachlorostannat, $(\text{CH}_5\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{SnCl}_6$ (453.6)

Ber. C 5.29 H 1.88 N 12.34 Cl 46.80

Gef. C 5.83 H 2.39 N 12.36 Cl 45.76

Die *IR-Spektren* wurden mit dem Perkin-Elmer-21-IR-Spektrographen mit NaCl- und KBr-Prisma aufgenommen, ferner mit dem Leitz-IR-Spektrographen mit LiF-Prisma. Zur Aufnahme wurden die Salze als Pasten in Nujol sowie Hostafionöl bzw. Perchlorbutadien präpariert. KBr-Tabletten, in denen doppelte Umsetzung der beiden Salze möglich ist⁵¹⁾, wurden nur zum Vergleich herangezogen.

⁵¹⁾ W. KUTZELNIGG, G. NONNENMACHER und R. MECKE, Chem. Ber. 93, 1279 [1960].