

# Das Ramanspektrum komplexer organischer Anionen in Salzpulvern.

Von  
R. und O. Theimer.

297. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

## I. Einleitung.

In den Jahren 1941 bis 1944 wurde von *Lecomte* und seinen Mitarbeitern<sup>1</sup> das U. R.-Absorptionsspektrum zahlreicher kristallisierter organischer Salze aufgenommen und damit ein wertvoller Beitrag zur Kenntnis von Struktur und Schwingungsspektrum der ionisierten Carboxylgruppe geliefert. Gewisse Einzelheiten bei der Zuordnung der Banden zu den Normalschwingungen und bei der Auswertung der Spektren für Strukturfragen erscheinen jedoch zum Teil experimentell nicht genügend fundiert, zum Teil unrichtig<sup>2</sup>, und machten eine nochmalige Bearbeitung desselben Stoffgebietes mit Hilfe des Ramaneffektes wünschenswert. Dies um so mehr, als *Lecomte* einen im Vergleich zu sonstigen Erfahrungen überraschend großen Einfluß der Kationen auf das U. R.-Spektrum von Salzen der gleichen Säure feststellte, womit er ein Thema berührte, das in den letzten Jahren im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz ausführlich bearbeitet wurde<sup>3</sup>. Auch dieser von *Lecomte* beobachtete Kationeneinfluß konnte leider nicht ohne

---

<sup>1</sup> *J. Lecomte*, Ann. Phys. 2, 17 (1942); Bull. Soc. chim. France, 5. Sér., 9, 548 (1943); 10, 180 (1943); 11, 180 (1944).

<sup>2</sup> Diese Behauptung ergibt sich teilweise aus einem Vergleich der Publikationen *Lecomtes* mit den in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnissen; hier wird nicht mehr näher auf diesen Punkt eingegangen. Eine ausführliche Kritik *Lecomtes* befindet sich in der Dissertation von *R. Theimer*, Graz, Techn. Hochschule 1948.

<sup>3</sup> *O. Theimer*, Mh. Chem., im Druck.

Kontrolle für eine weitere Verwendung, z. B. den Vergleich mit dem Kationeneinfluß auf anorganische komplexe Anionen, übernommen werden, da in seinen Arbeiten weder Angaben über die erzielte Meßgenauigkeit noch über Reinheit und chemische Identität (Hydrate) der von ihm untersuchten Salze gemacht werden. Eine ramanspektroskopische Überprüfung des Kationeneinflusses war daher für eine weitere Auswertung der Ergebnisse notwendig und stellt das Hauptthema dieser Arbeit dar.

Bei der Durchführung des eben skizzierten Programmes wurden auch die zu den untersuchten Salzen gehörigen freien Säuren in verschiedenem Aggregatzustand zum Teil erstmalig spektroskopiert und damit Anhaltspunkte über die Struktur dieser Säuren in Lösung und im Kristall gewonnen. Außerdem ergab sich die Gelegenheit, einen für den spektroskopischen Praktiker vielleicht ganz interessanten Vergleich zwischen der Leistungsfähigkeit der U. R.- und Raman-Spektroskopie zu ziehen. Über diese Punkte sowie über die in Abb. 1 angedeutete Zuordnung der Ramanlinien zu den Normalschwingungen kann hier aus Raumangel nur kurz oder gar nicht berichtet werden. Aus dem gleichen Grund unterblieb eine vollständige Angabe der im Rahmen dieser Untersuchung hergestellten Ramanspektren und anderer experimenteller Daten. Bezüglich näherer Einzelheiten muß auf die Dissertation von *R. Theimer*, Graz, Techn. Hochschule 1948 verwiesen werden.

## 2. Experimentelle Ergebnisse.

Es wurden im wesentlichen die in Tabelle 2 angegebenen, leicht zugänglichen, farblosen, kristallwasserfreien Salze von Essig-, trans-Croton-, Bernstein-, Fumar- und Maleinsäure sowie die zugehörigen freien Säuren als Kristallpulver aufgenommen. Alle Substanzen wurden mindestens 2mal mit den schon beschriebenen<sup>8</sup> Festkörperapparaturen aufgenommen. Der Meßfehler der gut sichtbaren Linien wurde durch wiederholte Messung auf höchstens  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  herabgedrückt. Die Spektren sind wie immer bei Kristallpulvern in den tiefen Frequenzgebieten unter  $800 \text{ cm}^{-1}$  unvollständig, zum Teil lichtschwach bzw. durch Untergrund entwertet. Dies sind Umstände, die wohl eine vollständige Spektrenanalyse verhinderten, aber bei der Aufdeckung und quantitativen Erfassung eines regelmäßigen Kationeneinflusses nicht störten.

Die Salze wurden mit wenigen Ausnahmen durch Neutralisation der freien, schmelzpunkt reinen Säuren mit dem entsprechenden Metallcarbonat, bzw. durch doppelte Umsetzung zwischen leicht und schwer löslichen Salzen hergestellt. Die anorganischen Ausgangssubstanzen waren Präparate reinst von Schering-Kahlbaum, Merck und de Haën. Als Verunreinigung kommen daher in den so gewonnenen Salzen nur freie Säuren, Metallcarbonate und saure Salze in Frage. Die freien Säuren wurden durch kräftiges Waschen der Niederschläge mit Alkohol und Äther verläßlich entfernt. Carbonate und saure Salze besitzen ganz charakteristische, starke Ramanlinien, die in den Salzspektren nie beobachtet werden konnten. Somit scheint die Reinheit und Identität der untersuchten Stoffe für unseren Zweck ausreichend garantiert.

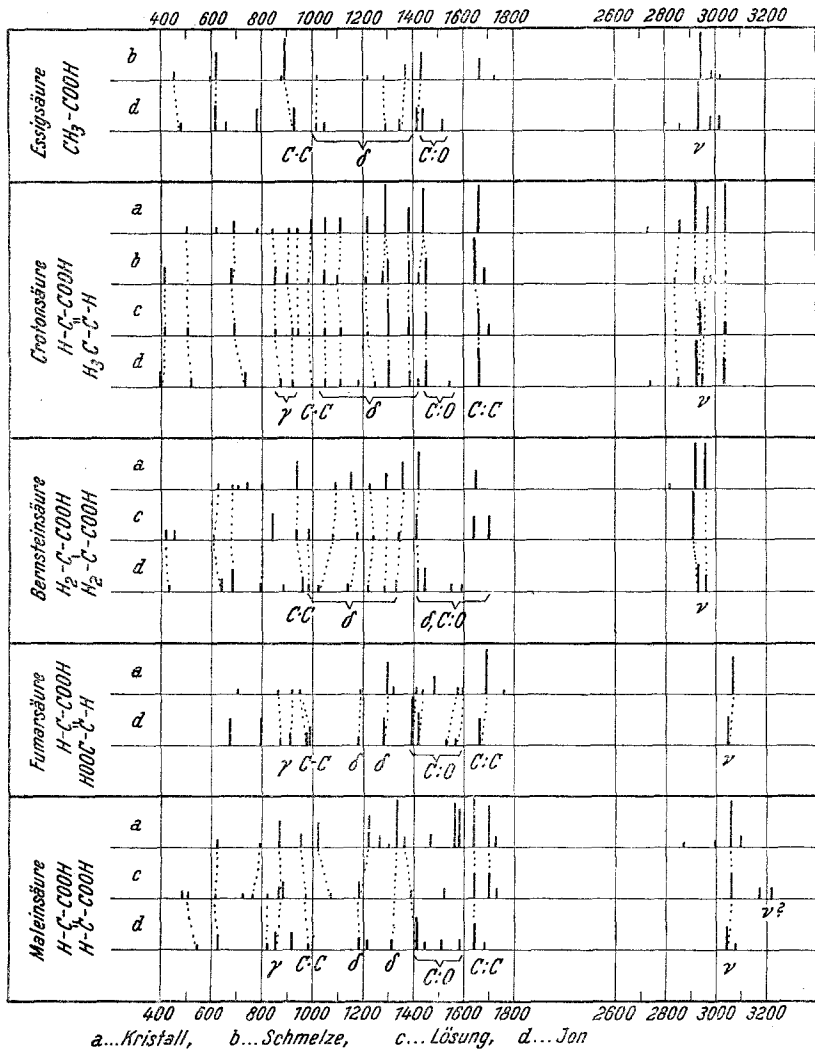


Abb. 1. Die Spektren der freien Säuren und die Durchschnittsspektren der zugehörigen Anionen.

Bei den hier angewendeten Darstellungsmethoden fallen die Salze meist als Hydrate an. Dies wurde durch einen qualitativen Wassernachweis festgestellt. Die Hydrate wurden erst aufgenommen (von diesen Hydratspektren wird hier allerdings kein Gebrauch gemacht) und dann entwässert. Letzteres erfolgte, sofern keine speziellen Literaturvorschriften vorhanden waren, durch dreitägiges Erhitzen auf  $60^\circ$  unter Unterdruck im schwachen, trockenen Luftstrom.

Die Spektren der Salze wurden nach zwei Richtungen ausgewertet. Einerseits wurden aus allen vorhandenen, von uns und anderen Autoren

aufgenommenen, zum gleichen Anion gehörigen Salzspektren möglichst verlässliche Anionenspektren durch Mittelung gewonnen und so gut wie möglich analysiert. Die Ergebnisse sind zusammen mit den an den freien Säuren gewonnenen in Abb. 1 in der üblichen Weise dargestellt<sup>4</sup>.

Die Spektren der kristallisierten Säuren, mit Ausnahme der Bernsteinsäure, werden hier zum erstenmal mitgeteilt. Sie sind daher nochmals zahlenmäßig in Tabelle 1 angegeben. Desgleichen die mittleren Anionenspektren, die durch ihre Vollständigkeit und Verlässlichkeit den bisher in der Literatur vorhandenen Salzspektren überlegen sind.

Tabelle 1. Die Spektren der kristallisierten freien Säuren und die Durchschnittsspektren der zugehörigen Anionen.

*Acetation:*

$\omega = 475 (1), 620 (5), 658 (2), 790 (1), 937 (4), 1016 (1), 1050 (1), 1296 (1), 1349 (2), 1418 (4), 1446 (4), 1522 (2), 2855 (1), 2932 (9), 2986 (2), 3017 (2).$

*Crotonsäure:*

$\omega = 501 (0), 619 (0), 686 (2), 783 (1), 843 (1), 904 (1), 939 (0), 1000 (2), 1048 (2), 1110 (2), 1222 (3), 1287 (8), 1384 (5), 1437 (8b), 1660 (10), 2525 \text{ bis } 2648 (\text{Bd. } 00), 2731 (1 \text{ bd}), 2859 (2 \text{ bd}), 2920 (10), 2968 (5 \text{ b}), 3039 (9), 3288 (0).$

*Crotonation:*

$\omega = 403 (3), 518 (1), 730 (2), 866 (1), 921 (1), 999 (1), 1048 (1), 1110 (1), 1186 (0), 1251 (1), 1298 (5), 1388 (3), 1422 (1), 1449 (5), 1544 (1), 1663 (6), 2855 (2), 2927 (8), 2952 (2), 3032 (5).$

*Bernsteinsäure:*

$\omega = 629 (0), 681 (0), 706 (00), 740 (00), 803 (00), 938 (5), 1093 (1), 1230 (1), 1295 (3), 1373 (5), 1421 (7), 1650 (3), 2578 (0), 2660 (0), 2823 (0), 2922 (10), 2962 (9).$

*Succination:*

$\omega = 430 (1), 642 (3), 678 (4), 798 (1), 880 (1), 962 (2), 985 (1), 1025 (1), 1138 (1), 1228 (1), 1283 (1), 1333 (2), 1414 (4), 1447 (4), 1548 (1), 1586 (1), 2928 (5), 2960 (3).$

*Fumarsäure:*

$\omega = 704 (0), 864 (0), 918 (0), 949 (0), 1191 (0), 1296 (6), 1318 (1), 1412 (0), 1435 (1), 1480 (2), 1577 (1), 1599 (1), 1690 (10), 1764 (0), 3068 (7), 3128 (0), 3280 (0).$

*Fumaration:*

$\omega = 235 (1), 307 (1), 675 (5), 798 (5), 867 (1), 910 (2), 970 (2), 981 (2), 1182 (1), 1281 (4), 1399 (4), 1419 (6), 1533 (1), 1573 (1), 1660 (5), 3052 (5).$

*Maleinsäure:*

$\omega = 477 (1), 505 (1), 610 (1), 714 (0), 760 (0), 816 (0), 865 (2), 878 (2), 973 (1), 1070 (1), 1178 (3), 1390 (2), 1521 (?), 1637 (5 \text{ b}), 1699 (5 \text{ b}), 1729 (2), 3063 (5 \text{ b}), 3175 (1), 3220 (1), 3277 (1), 3405 (2) — 3589 (0 \text{ Bd.}).$

*Maleation:*

$\omega = 258 (1), 339 (1), 535 (0), 619 (3), 813 (1), 855 (3), 910 (2), 983 (1), 1181 (2), 1213 (1), 1311 (2), 1407 (5), 1432 (2), 1512 (2), 1577 (2), 1637 (4), 1688 (1), 3040 (4), 3076 (1).$

<sup>4</sup> Bezüglich der Darstellung und der Bezeichnung der Linien siehe *K. W. F. Kohlrausch*, Ramanspektren, Hand- u. Jahrb. d. Chem. Physik IX/6.

Der zweite Gesichtspunkt, welcher der Auswertung der Experimente zugrunde gelegt wurde, ist der Kationeneinfluß. Er wirkt sich auf Intensität, Zahl und Frequenz aller Ramanlinien des Anionenspektrums mehr oder weniger deutlich aus und ist mit Ausnahme der an den (C:O)-Schwingungen beobachteten Frequenzverschiebungen anscheinend vollständig regellos. Diese Feststellung reicht aus, um den beobachteten Kationeneinfluß zu beschreiben, und könnte durch genauere Angabe aller zugehörigen Meßergebnisse nicht weiter präzisiert werden. Ich begnüge mich daher damit, in Tabelle 2 den Kationeneinfluß auf die Frequenz der (C·C)-, der symm. (C:O)- und der (C:C)-Valenzschwingungen mitzuteilen, da dieser wegen der größeren Intensität der zugehörigen Ramanlinien experimentell ganz einwandfrei festgestellt werden kann.

### 3. Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

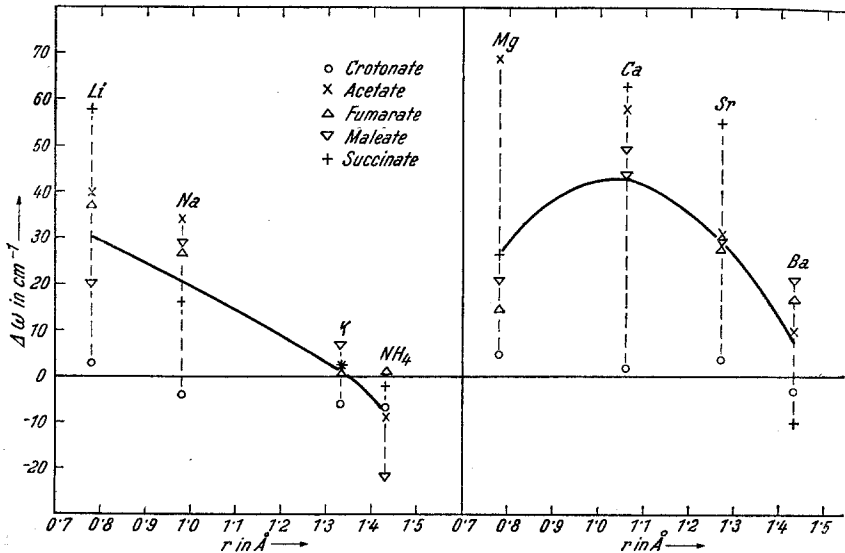
Zu den Strukturproblemen der in dieser Arbeit behandelten Stoffgruppe gehört u. a. die Frage nach einer cis-trans-Isomerie bei den Succinaten und nach der Struktur der freien Säuren in Lösung und im Kristall. Die Frage nach einer cis-trans-Isomerie ist im Falle gut streuender, flüssiger Substanzen, die es gestatten, ein vollständiges Spektrum und den Depolarisationsgrad der Ramanlinien zu ermitteln, ein Musterbeispiel unter den Problemen, für die die Molekülspektroskopie besonders zuständig ist<sup>4</sup>. Bei Kristallpulvern sind dagegen Polarisationsmessungen schwierig und unzuverlässig und wurden daher nicht durchgeführt. Auch die Vollständigkeit der Spektren ist in unserem Fall nur im Frequenzbereich über  $800\text{ cm}^{-1}$  gewährleistet. Die Zahl der Linien mit Frequenzen zwischen  $800\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  ist also im Falle der Succinate das einzige Kriterium, das über eine cis-trans-Isomerie Auskunft geben könnte. Mit dieser Linienzahl (s. Abb. 1 und Tabelle 1) am besten verträglich ist bei kristallisierten Succinaten eine reine cis-Form, bei gelösten die cis-Form oder vollständig freie Drehbarkeit (Diss. R. Theimer).

Bei den freien Säuren ermöglicht das Spektrum Aussagen über das Gleichgewicht zwischen ionisierten, monomeren und dimeren Molekülen in Lösung, die mit früheren spektroskopischen Erfahrungen und chemischen Vorstellungen im Einklang stehen und eine grobe Abschätzung des Assoziations- und Ionisationsgrades gestatten. Bei den kristallisierten Säuren ist eine merkliche Dissoziation in Ionen natürlich ausgeschlossen. Es besteht jedoch noch immer die Frage, ob sich die Moleküle im Kristall unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu größeren Gruppen zusammenlagern. Auf Grund der Ramanspektren ist eine derartige Zusammenlagerung bei Malein- und Fumarsäure recht wahrscheinlich. Die Zahl der Ramanlinien dieser Säuren im Frequenzgebiet zwischen  $1200$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  ist größer als man es bei isolierten, nur durch *van der Waalssche*

Kräfte aneinandergebundenen Molekülen erwarten dürfte. Mit dem spektroskopischen Befund ist die Annahme gut verträglich (Diss. *R. Theimer*), daß in Kristallen von Malein- und Fumarsäure die einzelnen

Tabelle 2. Die Frequenzen der (C·C)-

	Acetate		Succinate		Maleate	
	C·C	C:O	C·C	C:O	C:O	C:C
NH <sub>4</sub>	927 (5)	1404 (6)	944 (4)	1408 (6)	1378 (8)	1700 (3)
K	918 (4)	1415 (6)	946 (3)	1412 (2)	1407 (7)	1630 (7)
Na	927 (5)	1447 (4)	972 (0)	1426 (4)	1428 (4)	1642 (4)
Li	941 (3)	1452 (0)	991 (0)	1468 (4)	1420 (4)	1649 (5)
Ba	938 (4)	1423*(1)	968 (3)	1400*(3)	1421 (4)	1644 (2)
Sr	931 (3)	1444 (3)	—	1465 (1)	1429 (3)	1641 (3)
Ca	943 (3)	1471 (3)	977 (2)	1473 (2)	1449*(4)	1642 (5)
Mg	953 (3)	1482 (2)	983 (1)	1437 (1)	1421 (1)	1665 (1)
Zn	963 (3)	1469 (4)	974 (0)	1482 (1)	1424 (3)	1673 (1)
Cd	950 (5)	1424*(3)	956 (0)	1468 (2)	1401 (4)	1695 (3)
Pb	943 (6)	1411*(5)	975 (3)	1392*(6)	1412 (6)	1633 (7)
Lö	929 (4)	1413 (4)	957(st.)	1410(s.st.)	1400 (6)	1647 (6)

Abb. 2. Die Frequenzverschiebung  $\Delta\omega$  als Funktion des Kationenradius: Einflußkurve.

Moleküle durch Wasserstoffbrücken stark vernetzt sind, so daß lange gewinkelte Ketten  $\text{---C---O---H---O---C---}$  von verhältnismäßig geringer Symmetrie entstehen, die für die große Zahl der beobachteten Ramanlinien verantwortlich sind.

\* Bei den mit Stern bezeichneten Linien ist die Zuordnung sehr unsicher. Lö ... verdünnte Lösungen.

Die eben skizzierte unmittelbare Anwendung des spektroskopischen Materials auf Strukturprobleme stellt im Rahmen dieser Arbeit nur ein Nebenergebnis dar. Das Hauptgewicht liegt auf dem Kationeneinfluß.

(C:O)- und (C:C)-Schwingungen.

Fumarate		Crotonate	
C:O	C:C	C:O	C:C
1404 (6)	1656 (7)	1443 (5)	1661 (7)
1404 (6)	1645 (6)	1444 (2)	1663 (4)
1431 (3)	1648 (4)	1446 (3)	1668 (2)
1442 (6)	1662 (7)	1453 (4)	1661 (5)
1420 (4)	1661 (6)	1447 (4)	1667 (3)
1432 (4)	1675 (6)	1454 (5)	1671 (3)
1447 (3)	1663 (5)	1452 (2)	1669 (3)
1418 (0)	1625 (0)	1455 (3)	1668 (1)
1433 (6)	1659 (6)	1447 (6)	1669 (2)
1400 (5)	1636 (7)	1446 (7)	1663 (5)
1396 (5)	1660 (6)	1451 (7)	1658 (8)
1403 (6)	1657 (7)	1450 —	1661 (7)

Dieser ist nicht nur für den Spektroskopiker interessant, sondern seine Deutung gestattet auch für den Chemiker wichtige Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in Kristallen.

Der Kationeneinfluß ist, wie schon früher erwähnt, im großen und ganzen ziemlich regellos und läßt vorderhand nur bei der symm. (C:O)-Valenzschwingung ein ordnendes Prinzip er-

kennen. Bevor ich näher darauf eingehe, möchte ich noch erwähnen, daß auch ein deutlicher Einfluß des Kations auf die Frequenz der (C:C)-Schwingung experimentell festgestellt werden konnte, der deshalb bemerkenswert ist, weil die (C:C)-Schwingung eine charakteristische Frequenz von besonders guter Lagekonstanz besitzt, deren Änderung daher größeres Interesse erweckt als die anderer Schwingungen. Der Kationeneinfluß auf die (C:C)-Frequenz gehorcht, wenn überhaupt, einer anderen phänomenologischen Gesetzmäßigkeit als der auf die (C:O)-Schwingungen und konnte bisher noch nicht mit Modellvorstellungen erfaßt werden.

Die Frequenzverschiebungen der (C:O)-Linien zeigen eine ähnliche Abhängigkeit vom Kationenradius wie die Verschiebungen der zur totalsymmetrischen Schwingung anorganischer, komplexer Anionen gehörigen Linien<sup>3</sup>. Da die Beträge der Frequenzänderungen und ihr Zusammenhang mit dem Kationenradius bei den organischen Salzen, im Gegensatz zu den anorganischen, ziemlich stark auch von den Anionen abhängen, wird obige Feststellung erst dann deutlich sichtbar, wenn man den Kationeneinfluß über alle untersuchten Anionen mittelt.

Dazu trägt man wie bei den anorganischen Salzen die von der Frequenz verdünnter Lösungen aus gemessenen Frequenzverschiebungen als Ordinate und die Goldschmidtschen Kationenradien als Abszisse in ein Diagramm ein (Abb. 2), bildet für jedes Kation die Mittelwerte über alle Anionen und erhält dann durch Verbinden der entsprechenden Punkte die beiden Einflußkurven für die einwertigen und zweiwertigen Kationen.

Die Einflußkurve der einwertigen Ionen ist ungefähr eine gerade Linie, die der zweiwertigen Ionen ist dagegen stark nach unten gekrümmt und bestätigt die von *K. W. F. Kohlrausch* ausgesprochene Vermutung<sup>5</sup>, daß der Kationeneinfluß bei großer Ladung der Ionen mit abnehmendem Radius wieder zurückgehen kann.

Die 18er-Ionen lassen sich genau so wie bei den anorganischen Salzen nicht in die Einflußkurve einfügen. Die zu ihnen gehörigen Mittelwerte der Frequenzverschiebungen liegen unter der Kurve der zweiwertigen Kationen.

#### Zusammenfassung.

Es wurden je elf kristallwasserfreie Salze von Essig-, trans-Croton-, Bernstein-, Fumar- und Maleinsäure (s. Tabelle 2) sowie die zugehörigen freien Säuren als Kristallpulver aufgenommen. Das experimentelle Material wurde vor allem hinsichtlich des Kationeneinflusses auf das Anionenspektrum ausgewertet. Dieser Einfluß ist bei der symmetrischen (C:O)-Valenzschwingung ziemlich regelmäßig und ähnlich wie bei den anorganischen komplexen Anionen. Er besteht in einer Frequenzverschiebung  $\Delta\omega$ , die mit abnehmendem Kationenradius zunimmt, bis zu  $70 \text{ cm}^{-1}$  beträgt und durch die Einflußkurve dargestellt wird.

---

<sup>5</sup> *K. W. F. Kohlrausch*, Vortrag, gehalten beim Kongreß der Molekülspektroskopiker, Konstanz 1947.