Z. anorg. allg. Chem. **398**, 145—156 (1973) J. A. Barth, Leipzig

RAMAN- und infrarotspektroskopische Untersuchungen an Alkylderivaten der Arsensäure. III[1])

Die Schwingungsspektren von Methan- und Äthanarsonsäure sowie von Natriumhydrogenmethanarsonat

Von A. SIMON† und H.-D. SCHUMANN

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Es werden die RAMAN-Spektren von $CH_3AsO_3H_2$, $C_2H_5AsO_3H_2$ und $CH_3AsO_3HNa \cdot 3/2\ H_2O$ (fest und in gesättigter bzw. konzentrierter wäßriger Lösung) sowie die IR-Spektren (400—4000 cm^{-1}) der festen, zum Teil deuterierten Säuren und des Hydrogenarsonates mitgeteilt und diskutiert. Diese Verbindungen weisen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Symmetrie C_s auf. Aus dem IR-Spektrum (zwei starke, breite OH-Valenzbanden um 2820 und 2350 cm^{-1}, die OH-Deformationsschwingung um 1220 cm^{-1}) muß auf die Ausbildung ziemlich starker Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen werden.

RAMAN and IR-spectroscopic Investigation of Alkyl Derivatives of Arsenic Acid. III. The Vibrational Spectra of Methane and Ethanearsonic Acid and Sodium Hydrogenmethanearsonate

Abstract. The RAMAN spectra of $CH_3AsO_3H_2$, $C_2H_5AsO_3H_2$, $CH_3AsO_3HNa \cdot 3/2\ H_2O$ (solid and in concentrated aqueous solution) and the IR spectra (400—4000 cm^{-1}) of these solid acids — partially deuterated — and of the hydrogenarsonate are discussed. The very probable symmetry of these compounds is C_s. As the IR spectra show (two strong broad OH valence bands at 2820 and 2350 cm^{-1}; OH deformation frequency at 1220 cm^{-1}), rather strong H-bonds exist in these acid substances.

1. Einleitung

Über die Alkylarsonsäuren und ihre sauren Salze liegen bisher verhältnismäßig wenige, zum Teil unvollständige und widersprüchliche schwingungsspektroskopische Untersuchungen vor[2–7]). Daher wurden die IR- und

[1]) A. SIMON† u. H.-D. SCHUMANN, Mitteilung II, Z. anorg. allg. Chem. **393**, 39 (1972).

[2]) G. PETIT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **218**, 414 (1944).

[3]) J. GUPTA u. M. GUHA, Indian J. Physics **22**, 64 (1948).

[4]) J. T. BRAUNHOLTZ, G. E. HALL, F. G. MANN u. N. SHEPPARD, J. chem. Soc. [London] **1959**, 868.

[5–7]) s. S. 146.

RAMAN-Spektren von Methan- und Äthanarsonsäuren sowie von Natriumhydrogenmethanarsonat aufgenommen. Über die Ergebnisse wird im Folgenden berichtet.

2. Die Spektren und ihre Diskussion

Für das Gerüst $CAsO(OH)_2$ und $CAsO_2(OH)^-$ ist, wenn man von den verschiedenen Stellungsmöglichkeiten der CH_3- bzw. C_2H_5- und den OH-Gruppen absieht, die Molekülsymmetrie C_s bzw. C_1 mit 4 Valenz- und 5 Deformationsschwingungen zu erwarten. Dazu kommen die inneren Schwingungen der CH_3- bzw. C_2H_5-Gruppe, beim sauren Salz drei innere Schwingungen der OH-Gruppe und bei den Säuren 6 innere Schwingungen der zwei OH-Gruppen. Die Ergebnisse der unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Spektren sind in Tab. 1 aufgeführt (Mittelwerte der IR-Banden von KBr- und Nujol-Spektren). Abb. 1—4 zeigen die IR-Spektren.

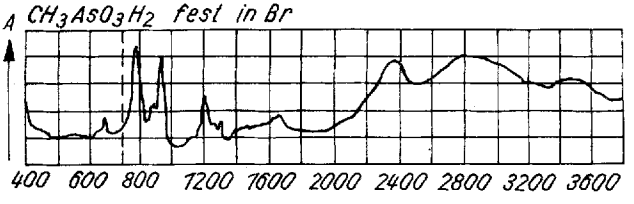


Abb. 1. IR-Spektrum von $CH_3AsO_3H_2$, fest in KBr

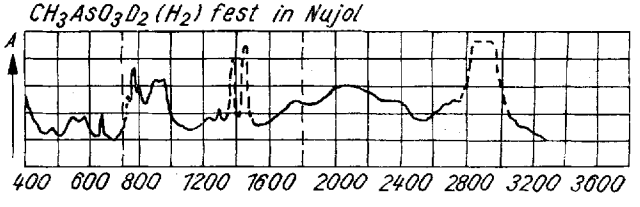


Abb. 2. IR-Spektrum von $CH_3AsO_3D_2(H_2)$, fest in Nujol

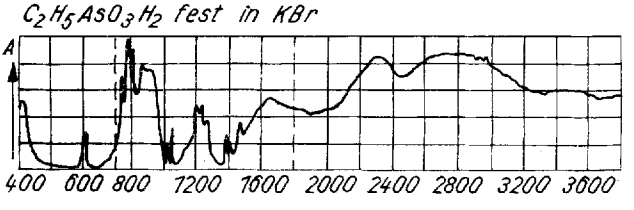


Abb. 3. IR-Spektrum von $C_2H_5AsO_3H_2$, fest in KBr

[5]) M. C. HENRY, Inorg. Chem. [Washington] **1**, 917 (1962).

[6]) C. F. MCBREARTY, Jr., K. IRGOLIC u. R. A. ZINGARO, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **12**, 377 (1968).

[7]) G. O. DOAK u. L. D. FREEDMAN, Organo-metallic compounds of arsenic, antimony, and bismuth, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1970.

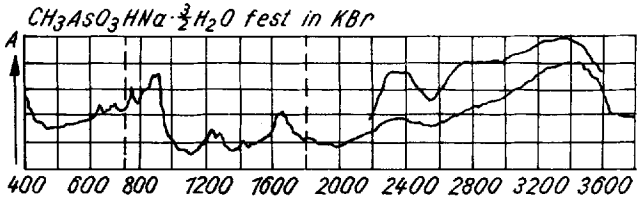


Abb. 4. IR-Spektrum von $CH_3AsO_3HNa \cdot 3/2\ H_2O$, fest in KBr

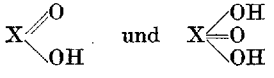
Die CH-Frequenzen

Die Deutung der CH-Frequenzen (vgl. Tab. 1) ergibt sich zwangslos aus den Salzen[8]), wobei die Schwingungen, insbesondere bei der Äthanarsonsäure, im allgemeinen etwas höher als in Arsonaten liegen; eine Tatsache, die früher auch an Alkanseleninsäuren[9]) beobachtet wurde.

Die OH-Frequenzen

Die Ultrarot-Festkörperspektren zeigen im Bereich der OH-Valenzfrequenzen zwei sehr starke und sehr breite Banden mit den Maxima bei 2800—2850 und 2315—2370 cm^{-1}. Die Verschiebung der ν OH nach derartig tiefen Werten deutet auf sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen, da Proportionalität zwischen Frequenzerniedrigung und Stärke der Wasserstoffbrückenkräfte und damit Verkleinerung des O—H—O-Abstandes festgestellt ist[10])[11]).

SHEPPARD u. a.[4]) registrierten im IR-Spektrum der Benzolarsonsäure OH-Valenzbanden bei 2680 und 2280 cm^{-1} [vgl. auch[12])]. Sie stellten fest, daß ganz allgemein die Gruppierungen



für eine derartige Lage der OH-Schwingungen verantwortlich sind, wobei das Zentralatom X (P, As, S, Se, mit Einschränkungen C) nur von geringem Einfluß ist. Als weitere Beispiele können u. a. KH_2AsO_4[4]) (2700 und 2300 cm^{-1}), Methanphosphonsäure[13]) (2700 und 2280 cm^{-1}) und die von uns früher bearbeiteten Alkanseleninsäuren[9]) (2800 bzw. 2950 und 2350 bzw. 2450 cm^{-1}, je nach Alkylrest) angegeben werden [vgl. auch DETONI und HADŽI[14])].

[8]) A. SIMON† u. H.-D. SCHUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **393**, 23 (1972).

[9]) R. PAETZOLD, H.-D. SCHUMANN u. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 88 (1960).

[10]) E. HARTERT u. O. GLEMSER, Naturwissenschaften **40**, 199 (1953).

[11]) O. GLEMSER u. E. HARTERT, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 111 (1956).

[12]) Kartei der Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie (Weinheim, Bergstraße) u. Butterworths (London); DMS-Karte 17843.

[13]) H. GERDING, J. W. MAARSEN u. D. H. ZIJP, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 361 (1958).

[14]) S. DETONI u. D. HADŽI, Spectrochim. Acta [London] **20**, 949 (1964).

Tabelle 1
Ergebnisse der spektroskopischen Messungen

$CH_3AsO_3H_2$			$C_6H_5AsO_3H_2$			$[CH_3AsO_3H]^-Na^+ \cdot 3/2\ H_2O$			Zuordnung
Ra			Ra			Ra			
ges. in H_2O (35%)	s	IR	in H_2O (45%)	s	IR	ges. in H_2O (52,3%)	s	IR	
			173(1)Hg?	168(4)			168(3)		Gitter
230(3)	221(1)		269(3b)	244(1d)		266(3b)	242(2)		
265(3)	283(1)			293(0d)			286(2)		
			331(1sb)						
364(1sbd)	352(1)					337(2)	342(2)		δ Gerüst
			367(0d)						
	406(1)			396(0b)	410 st	369(2)	360(0?)		
637(6)	637(6)	643 m	603(8)	604(6)	606 m	630(8)	628(5)	629 m	ν AsC
								669 m	behinderte Rotation des H_2O
				733(0)	740 m				ϱ CH_3
						725(2b)	741(1)	747 m	ν As−O
	763(4)	Schulter		764(3)	775 sst				
770(5b)	782(0)	786 sst	764(5b)	803(1)	796 schw				$\nu_s + \nu_{as}$ AsO
	844(4)			820(4)	856 st				
							808(4)	823 m	
						844(5b)±25	863(0)	883(st	$\nu_s + \nu_{as}$ AsO_2
							912(3)	914 sst	
		883 sschw							
909(4b)		900 schw	902(4b)	920(0)	912 st				ν As=O
	953(0)	945 st							
			974(2)	967(1)					
			1008(1)	1037(1)	1020 schw				$\varrho_s + \varrho_{as}$ CH_3
			1039(2)		1046 schw				ν C−C
	1224(1)	1216 m	1180(0)	1199(0)	1202 m		1228 (1)	1215 m	δ_π OH

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$CH_3AsO_3H_2$			$C_2H_5AsO_3H_2$			$[CH_3AsO_3H]^-Na^+ \cdot 3/2\ H_2O$			Zuordnung
Ra			Ra			Ra			
ges. in H_2O (35%)	s	IR	in H_2O (45%)	s	IR	ges. in H_2O (52,3%)	s	IR	
			1255(2)	1246(0)	1238 schw				$\omega + \tau\ CH_2$
					1268 schw				(und δ OH?)
		1268 schw							
1290(0)					1389 schw	1283(1)		1284 schw	$\delta_s\ CH_3$
		1306 m							
			1411(2)	1403(1)	1410 schw				$\delta_s\ CH_2$
1414(1)	1402(1)	1395 ssschw				1414(2)	1418(1)	1431 schw	$\delta_e\ CH_3$
			1464(3)	1468(1)	1465 schw				$\delta_s + \delta_{as}\ CH_3$
					1477 schw				
								1830	Oberton
					1650 mbr				H_2O;
					1720 schw, br				OH-Kombinationen;
		2370 st, sbr			2315 sst, br			2360 st, sbr	ν OH···O
		2845 sst, sbr			2800 sst, sbr			2820 sst, sbr	
2936(5)	2938(4)		2888(2)	2889(1)	2892 sschw	2934(5)	2925(4)		$\nu_s\ CH_3$
				2917(1)Hg?					
			2941(5)	2944(4)	2953 sschw				$\nu_s\ CH_3$
			2984(3)	2981(3)	2987 sschw				$\nu_s + \nu_{as}\ CH_3$
							3002(1)		
3024(3)	3030(1)					3016(4)			$\nu_e\ CH_3$
							3013(1)		

Als Ursache für die Aufspaltung der ν OH bietet sich zunächst die frühere Deutung von Blinc und Hadži[15]) an, wonach durch das Tunnellieren des Protons zwischen dem Doppelminimum in der Potentialenergiekurve der Energieunterschied zwischen den zwei beobachteten OH-Valenzfrequenzen ebenfalls mit Vergrößerung der Wasserstoffbrückenkräfte zunimmt. Blinc und Hadži[15]) gaben eine Beziehung für die Werte der Energieniveaus an und damit die Dublett-Trennung als Funktion der Wasserstoffbrückenlänge. Röntgenographische Werte sind zwar nicht für Alkanarsonsäuren bekannt, aber für Benzolarsonsäure[16])[17]). Aus der analogen Lage der OH-Valenzfrequenzen in Benzol- und Methan- bzw. Äthanarsonsäure unter Berücksichtigung der O···O-Abstände in Benzolarsonsäure erscheint zunächst die Deutung infolge des Tunneleffektes ziemlich wahrscheinlich.

Andererseits fanden wir in den IR-Spektren von Dialkylarsinsäuren[18]) drei sehr starke OH-Banden im Gebiet zwischen 1650 und 2800 cm^{-1}, so daß hier eindeutig die Erklärung des Proton-Tunnellierens ausscheidet [vgl. auch[14])]. Vielmehr kommt in diesem Falle nur das Auftreten von Kombinationstönen als Deutung in Frage. Sicherlich ist hier das letzte Wort noch nicht gesprochen, und es muß noch mehr Material gesammelt werden.

Im Hydrogenmethanarsonat liegen die Maxima der ν OH bei etwa 2360 und 2820 cm^{-1}, d.h. bei fast gleichen Wellenzahlen wie in der Methanarsonsäure ($\sim$2370 und $\sim$2840 cm^{-1}). Das deutet darauf, daß die O···O-Brückenlängen in den Wasserstoffbindungen beider Substanzen nahezu gleich sind.

Ähnliche Verhältnisse scheinen in der selenigen Säure[19]) (2350 und 2950 cm^{-1}) und dem Hydrogenselenit[20]) (2430 und 2850 cm^{-1}) vorzuliegen, die beide, allerdings bei verschieden großer Aufspaltung des Dubletts — im Hydrogenselenit liegen sicher etwas kürzere H-Brücken vor als in der selenigen Säure —, einen gleichen Durchschnittswert für die ν OH ergeben (2640 bzw. 2650 cm^{-1}).

Nun sind bis jetzt leider keine Strukturuntersuchungen, weder an Methanarsonsäure noch an Hydrogenarsonaten noch an Hydrogenselenit, durchgeführt worden, die über die O···O-Abstände Auskunft geben könnten. Nach röntgenographischen Arbeiten an Benzoesäure[21]) und Kaliumhydrogendibenzoat[22]) besitzt das saure Salz eine kürzere Brückenlänge (2,51 Å) als die Säure (2,64 Å). Vielleicht kann man daraus schließen, daß

[15]) R. Blinc u. D. Hadži, Symposium on Hydrogen Bonding, Ljubljana 1957, Pergamon Press, Oxford 1959.

[16]) A. Shimada, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 309 (1959).

[17]) Ju. T. Strutschkov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser.) **1960**, 1962.

[18]) A. Simon† u. H.-D. Schumann, V. Mitt., Z. anorg. allg. Chem. (in Vorbereitung).

[19]) A. Simon u. R. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 246 (1959).

[20]) A. Simon u. R. Paetzold, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 209 (1960).

[21]) G. A. Sim, J. M. Robertson u. T. H. Goodwin, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 157 (1955).

[22]) J. M. Skinner, G. M. D. Stuart u. J. C. Speakman, J. chem. Soc. [London] **1954**, 180.

allgemein saure Salze mindestens gleich starke Wasserstoffbrücken ausbilden wie die zugrunde liegenden Säuren. Daß die OH-Banden im Hydrogenarsonat nicht derart intensiv erscheinen wie in der freien Säure, liegt an der Anzahl der Protonen, so daß im $CH_3AsO_3H^-$-Ion viel weniger H-Brücken vorliegen als im $CH_3AsO_3H_2$-Kristall. Es erscheint sehr unwahrscheinlich, daß die Wasserstoffatome des Kristallwassers am Aufbau derart kurzer Brükken teilnehmen, wie sie für solch tiefe OH-Valenzfrequenzen angenommen werden müssen (um 2,55 Å)[23]. Im übrigen bemerkt man im IR-Spektrum von $CH_3AsO_3Na_2 \cdot 6\,H_2O$[8]) bei 2800 cm^{-1} nichts anderes als den Anstieg der ν OH des Kristallwassers, also keine merkliche Bildung von Wasserstoffbrücken.

Im IR-Festkörperspektrum der Methanarsonsäure liegt bei 1217 cm^{-1} eine mittelstarke Bande, wahrscheinlich eine OH-Deformationsschwingung. Dies wurde sichergestellt durch das IR-Spektrum einer durch Austausch mit schwerem Wasser teildeuterierten Verbindung, in der das fast völlige Verschwinden der Bande bei 1217 cm^{-1} beobachtet wurde.

In entsprechenden Selenverbindungen [Hydrogenselenit und selenige Säure[20])[19]), Alkanseleninsäuren[9])] tritt diese OH-Deformationsschwingung im gleichen Bereich auf (δ_π OH). Die out-of-plane-Frequenzen (δ_σ OH) liegen auf jeden Fall tiefer als die in-plane-Banden, Eindeutig ließ sich jedoch deren Lage nicht klären, und die einzelnen Autoren ordnen sie verschieden zu. STUART und SUTHERLAND[24]) geben sie (in Alkoholen) bei 650 cm^{-1} an, CHAPMAN[25]) zwischen 900 und 1000 cm^{-1}. KOEHLER und DENNISON[26]) diskutieren diese Bande als ersten Oberton der δ OH-out-of-plane.

Somit erwarten wir wegen der starken Wasserstoffbrückenbindungen die δ_σ OH wahrscheinlich zwischen 800 und 1000 cm^{-1}. Je fester die Bindung OH···O ist, desto mehr Energie wird zur Deformation des Winkels benötigt (zur Deutung der zwei schwachen IR-Banden um 900 cm^{-1} siehe unter ν As=O).

Die Übereinstimmung der nach dem Deuterieren beobachteten OD-Banden mit den nach der Produktregel von TELLER und REDLICH ermittelten Werten ist leidlich:

ν_I OH ~2850 ~2100 (ber.: 2020); ν_{II} OH ~2360 ~1765 (1670);

δ_π OH 1220 ~905 (870).

Derartige Abweichungen sind auf eine Aufweitung des O···O-Abstandes beim Deuterieren zurückzuführen.

---

[23]) G. C. PIMENTAL u. A. L. MCCLELLAN, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman and Comp., San Francisco und London 1960.

[24]) A. V. STUART u. G. B. SUTHERLAND, J. chem. Physics **24**, 559 (1956).

[25]) D. CHAPMAN, H. chem. Soc. [London] **1956**, 225.

[26]) J. S. KOEHLER u. D. M. DENNISON, Physic. Rev. **57**, 1006 (1940).

Im RAMAN-Effekt werden wegen der großen Polarität der OH-Bindungen die ν OH-Frequenzen nicht beobachtet, lediglich die δ_π-OH, wenn auch mit geringer Intensität; eine Erscheinung, die wir bei Selenverbindungen[9]) bereits bemerkten.

Im Gegensatz zur Methanarsonsäure wird in $C_2H_5AsO_3H_2$ eine schwache bis mittelstark auftretende, ziemlich breite IR-Bande um 1690 cm^{-1} beobachtet, die für eine Valenzschwingung ziemlich tief liegt. In einer Zusammenstellung[4]) über IR-Messungen an analog gebauten sauren Verbindungen, z.B. an aromatischen Arsonsäuren, wird eine sehr schwache Bande um 1700 cm^{-1} mitgeteilt, die der δ OH zugeordnet wird. Auch BLINC und HADŽI[27])[28]) haben an Verbindungen mit relativ kurzen O···O-Brücken (Diacetyldioxim-Komplexen; Hydrogenphosphaten, -arsenaten und -perjodaten) Banden in diesem Bereich früher als OH-Deformationsschwingungen gedeutet. Nach unseren Untersuchungen an Dialkylarsinsäuren[18]) erscheint jedoch die Deutung als δ OH unwahrscheinlich, und wir ordnen sie einer OH-Kombinationsfrequenz zu [vgl. auch[14])].

Ein Vergleich der IR-Spektren von $C_2H_5AsO_3H_2$ und der mit schwerem Wasser behandelten Säure zeigt, daß zwei ziemlich schwache Banden (800 — auch im Ra-Festkörperspektrum als schwache Linie zu beobachten — und 855 cm^{-1}) beim Deuterieren verschwinden, also mit großer Wahrscheinlichkeit OH-Schwingungen zugeordnet werden müssen. Nach dem Austausch mit D_2O müßten diese Banden bei etwa 610 und 585 cm^{-1} bemerkt werden. Tatsächlich tritt die im IR-Spektrum von $C_2H_5AsO_3H_2$ bei 607 cm^{-1} liegende Bande (ν As—C) nach dem Deuterieren mit wesentlich breiterem Untergrund auf. Schwingungen der Äthylgruppe können es keinesfalls sein, denn in den Esterspektren sind zwischen 800 und 860 cm^{-1} keine Absorptionen zu bemerken. Denkbar wäre höchstens noch, daß es sich um Trabanten der AsO-Valenzschwingungen handelt, hervorgerufen durch komplexe Natur der Wasserstoffbrücken, die sich beim Deuterieren ändern müßte. Dagegen steht jedoch, daß der mittelstarken IR-Bande bei 860 cm^{-1} keine RAMAN-Linie entspricht. Wir deuten daher diese Banden mit Vorsicht als OH-out-of-plane-Deformationsfrequenzen (δ_σ OH).

Die Gerüstfrequenzen

Die AsC-Valenzfrequenz erscheint in gewohnter Intensität[1])[8]), gegenüber dem Arsonation um 10—20 cm^{-1} erhöht (ein wenig größere Bindungsfestigkeit).

An AsO-Valenzfrequenzen erwarten wir in den Arsonsäuren eine AsO-Doppelbindungsvalenzfrequenz und zwei (symm. und antisymm.) AsO-Einfachbindungsvalenzfrequenzen, die allerdings, von der Lage der Schwin-

[27]) R. BLINC u. D. HADŽI, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4536.

[28]) R. BLINC u. D. HADŽI, Molecular Physics **1**, 391 (1958).

gungen in den Estern ausgehend, durch starke Wasserstoffbindungskräfte einander angeglichen werden. Im Hydrogenarsonat sollten eine ν As—OH und ν_s und ν_{as} AsO_2 (Bindungsgrad 1,5) auftreten.

Die intensive Ultrarot-Festkörperbande bei 945 bzw. 915 cm^{-1} (in den Estern bei 1030 cm^{-1}), die im Falle der Methanarsonsäure von zwei schwachen Trabanten begleitet ist, muß der ν As=O zugeordnet werden. Die schwachen Begleiter sind entweder auf Gittereffekte im Zusammenhang mit den starken Wasserstoffbrücken zurückzuführen, oder es handelt sich um die δ_σ OH. Austausch mit D_2O bietet im Falle der Methanarsonsäure keine Klärung, da 1. an dieser Stelle, d. h. um 900 cm^{-1}, die δ OD auftritt (man bemerkt nicht das Verschwinden der Trabanten) und 2. die δ_σ OD, deren Frequenz man errechnen kann (900 · 0,71 = 640), gerade mit der ν AsC zusammenfällt. Jedoch verändert sich das Profil dieser schwachen IR-Bande durch das Deuterieren gar nicht. Im RAMAN-Festkörperspektrum besitzt die entsprechende Linie bei 953 cm^{-1} eine sehr geringe Intensität, genau wie im Ester.

Zwangsläufig ergibt sich als Deutung für die sehr starke IR-Bande bei 785 cm^{-1} ($CH_3AsO_3H_2$), daß es sich hier um die symm. und antisymm. AsO_2-Schwingungen handeln muß. Die beiden Frequenzen liegen erwartungsgemäß dicht beieinander, so daß sie erst im RAMAN-Festkörperspektrum deutlich getrennt werden (763 und 782 cm^{-1}).

Selbst die intensivste AsO-Valenzfrequenz (844 cm^{-1}, sb) des Natriumhydrogenmethanarsonates, in gesättigter wäßriger Lösung (~50proz.) aufgenommen, fehlt in den RAMAN-Spektren der wäßrigen Lösungen der Säure völlig, so daß geschlossen werden kann, daß Dissoziation der Säure zu Hydrogenarsonation oder gar zu Arsonation unter der RAMAN-spektroskopischen Nachweisgrenze (in diesem Falle etwa 5%) liegt.

Offenbar herrschen in der Methanarsonsäure ziemlich starke Gitterkräfte, die die Erklärung dafür bieten, daß die ν As=O in der wäßrigen Lösung um etwa 35 cm^{-1} tiefer beobachtet wird als im Kristall. Zunächst sollte man nämlich einen Anstieg beim Übergang vom Festkörper zur wäßrigen Lösung erwarten, da hierbei die Wasserstoffbrückenkräfte geschwächt werden. GERDING, MAARSEN und ZIJP[13]) geben u. a. das IR-Festkörperspektrum und das Ra-Spektrum der wäßrigen Lösung von Methanphosphonsäure an, ohne auf eine nähere Zuordnung der PO-Valenzfrequenzen einzugehen. Im Festkörperspektrum ist tabellarisch eine mittlere bis starke Bande bei 1159 cm^{-1} angegeben, die wahrscheinlich der ν P=O entspricht. In wäßriger Lösung beobachten sie eine schwache RAMAN-Linie (0—1) bei 1094 cm^{-1}, so daß in der Methanphosphonsäure diese Frequenz ebenfalls absinkt.

Die symm. und antisymm. AsO-Einfachbindungsvalenzfrequenzen fallen in den Ra- und IR-Spektren der wäßrigen Lösungen der $CH_3AsO_3H_2$ in der starken und breiten Bande bei 770 cm^{-1} zusammen. Diese Erhöhung gegenüber dem entsprechenden Durchschnittswert in den Estern bei 665 cm^{-1} ist in erster Linie auf Erhöhung der Bindekraft in den As—O-Bindungen der Säure durch Wasserstoffbrücken bedingt, in zweiter Linie dadurch, daß

in den Estern der an der AsO-Gruppe befindliche Alkylrest mitschwingt und so für eine Depression der ν As—O sorgt. Auch in den Spektren der Methanphosphonsäure[13]) findet man ähnliches.

Das IR-Festkörperspektrum der zum Teil deuterierten Methanarsonsäure zeigt neben der starken ν AsO-Bande bei 786 cm^{-1} zwei sehr schwache Trabanten bei 732 und 808 cm^{-1}, die nicht als OD-Schwingungen erklärt werden können, da zwischen 1000 und 1150 cm^{-1} keine noch so geringe Absorption in den IR-Spektren der $CH_3AsO_3H_2$ festzustellen ist. Als Deutung für die schwachen Trabanten kommen nur AsO-Einfachbindungsvalenzschwingungen in Frage. Daß neben der theoretisch zu erwartenden zweiten ν As—O- — im IR-Nujolspektrum höchstens als Schulter zu bemerken — noch eine dritte registriert wird, liegt an der Kristallsymmetrie. Offenbar wirkt sich also der Deuteriumaustausch in geringem Maße auch auf das Gerüst aus

Bei sonstiger Übereinstimmung des RAMAN- mit dem Ultrarot-Festkörperspektrum nach der Theorie ist die ziemlich starke RAMAN-Linie bei 844 cm^{-1}, die im IR-Spektrum nicht auftritt, zunächst nicht zu deuten. Sie muß einer AsO-Valenzschwingung zugeordnet werden, und zwar wahrscheinlich einer Einfachbindungsfrequenz, die durch Gittereffekte nach höheren Werten verschoben ist. Es soll auf die Unterschiede in den IR- und Ra-Festkörperspektren der Borsäure hingewiesen werden nach Arbeiten von GOUBEAU und HUMMEL[29]) sowie von BETHELL und SHEPPARD[30]). In der Äthanarsonsäure liegen die entsprechenden Frequenzen bei 820 (Ra) und 856 (IR) cm^{-1}. Im Hydrogenmethanarsonat findet sich die ν As—O bei 725 bzw. 745 cm^{-1} [vgl. ν Se—O in $HSeO_3^-$ [20]) bei 615 cm^{-1}, ν_s und ν_{as} Se—O in H_2SeO_3[19]) bei 660 bzw. 685 cm^{-1}].

Die ν_s und ν_{as} AsO_2 (Bindungsgrad 3/2) sollten tiefer als die ν As=O in der Methanarsonsäure (Bindungsgrad 2, jedoch Ausgleich nach etwas niedrigeren Werten durch H-Brücken), aber höher als die ν_s und ν_e AsO_3 im Methanarsonation (Bindungsgrad 4/3) auftreten, und zwar näher zu den AsO-Valenzfrequenzen des Arsonates hin. Tatsächlich beobachtet man im RAMAN- Spektrum der gesättigten wäßrigen Lösung eine ziemlich intensive breite Bande mit dem Maximum bei etwa 844 cm^{-1} ($CH_3AsO_3^{2-}$ ~825 cm^{-1}, $CH_3AsO_3H_2$ 910 cm^{-1}). Diese Bande ist fast 50 cm^{-1} breit und weist einen unsymmetrischen Verlauf (nach höheren Wellenzahlen mehr geschwärzt) auf (bereits visuell zu bemerken, eindeutig durch Vermessen mit dem lichtelektrischen Photometer). Die Linie enthält also die ν_s und ν_{as} AsO_2. In den Festkörperspektren sind die Frequenzen, vor allem im Ra-Effekt, deutlich getrennt und aus oben erwähnten Gründen nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die IR-Bande bei 914 cm^{-1} (dicht benachbart von einer Frequenz bei 883 cm^{-1}) wird als intensivste Absorption des Spektrums derart

[29]) J. GOUBEAU u. D. HUMMEL, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **20**, 15 (1959).
[30]) D. E. BETHELL u. N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc. **51**, 9 (1955).

stark angeregt, daß man bei 1830 cm^{-1} noch den Oberton bemerkt. Bei 912(3) und 863(0) liegen die entsprechenden RAMAN-Linien.

Als Analogon zur $CH_3AsO_3H_2$ fällt auf, daß im RAMAN-Festkörperspektrum bei 808 cm^{-1} (in der Säure bei 844 cm^{-1}) eine ziemlich starke Linie bemerkt wird, allerdings — im Gegensatz zur Säure — begleitet von einer IR-Bande. Hier handelt es sich offensichtlich um eine AsO-Valenzfrequenz. Von einer näheren Zuordnung müssen wir jedoch absehen und verweisen auf die Diskussion vorn.

Die Deformationsfrequenzen des Gerüstes liegen unter 410 cm^{-1}, werden also, bis auf eine, nur im RAMAN-Effekt registriert, und zwar als breite, mitunter sogar diffuse Banden, die zum Teil wahrscheinlich mehr als eine Frequenz enthalten. Eine ins einzelne gehende Zuordnung muß entfallen.

Eine ziemlich intensive RAMAN-Linie bei 168 cm^{-1} in den Festkörperspektren müssen wir als Gitterschwingung deuten. Um eine Quecksilberlinie kann es sich nicht handeln, da sie wesentlich stärker hervortritt als die Hg-Linie bei 142 cm^{-1}.

3. Experimenteller Teil

3.1. Herstellung der Substanzen

3.1.1. Methanarsonsäure $CH_3AsO_3H_2$. Diese Verbindung stellten wir nach BANKS u. a.[31]) durch Alkylierung von Natriumarsenit mit Dimethylsulfat her. Quaderähnliche, monokline Kristalle (aus Wasser umkristallisiert).

As: 53,2 (ber. 53,55)%, Fp. 160 °C.

3.1.2. Äthanarsonsäure $C_2H_5AsO_3H_2$. Unsere Versuche, die Äthanarsonsäure analog durch Alkylieren mit Diäthylsulfat zu gewinnen, scheiterten. Selbst mit einem größeren Überschuß an $(C_2H_5)_2SO_4$ setzte sich nur wenig Arsenik um, während sehr viel Äthanol durch Verseifung entstand, die offensichtlich rascher als die Alkylierung vonstatten geht. Daher alkylierten wir mit Äthylbromid[31])[32]). Fast regelmäßige blättchenartige Achtecke (aus sehr wenig Wasser umkristallisiert) — Rohprodukt in Nadeln.

As: 48,4 (ber. 48,65)%, Fp. 100 °C.

Außerdem beschritten wir noch einen zweiten Weg der Herstellung, indem wir Äthyldijodarsin (Darstellung vgl. Abschn. 3.1.4.) mit Wasserstoffperoxid oxydierten:

$$C_2H_5AsJ_2 + 2\ H_2O_2 \rightarrow C_2H_5AsO_3H_2 + J_2 + H_2O.$$

Zu einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Mischung von 268 g $C_2H_5AsJ_2$ und 400 ml Wasser, die heftig gerührt wurde, tropfte man langsam 186 g 30proz. Perhydrol — das ist ein Überschuß von 10%. Nach einiger Zeit wurde das ausgeschiedene Jod abgetrennt und die Lösung zur Trockene eingeengt, ehe mit Azeton extrahiert und aus dem gleichen Lösungsmittel sowie aus Wasser umkristallisiert wurde: 72 g Ausbeute, das sind 63% der Theorie. Fp. 100—101 °C.

3.1.3. Natriumhydrogenmethanarsonat $(CH_3AsO_3HNa \cdot 3/2\ H_2O)$. Die Existenz eines sauren Na-Salzes ist beschrieben[33]). Auch wir beobachteten, daß aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung von äquimolekularen Mengen Methanarsonsäure und Dinatrium-

[31]) C. K. BANKS, J. F. MORGAN, R. L. CLARK, E. B. HATLELID, F. H. KAHLER, H. W. PAXTON, E. J. CRAGOE, R. J. ANDRES, B. ELPERN, R. F. COLES, J. LAWHEAD u. C. S. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. **69**, 927 (1947).

[32]) A. J. QUICK u. R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **44**, 805 (1922).

[33]) A. ASTRUC u. E. BAUD, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **139**, 212 (1904).

methanarsonat nach mehreren Wochen im Eisschrank ein Salz auskristallisierte, das kein CO_3^{2-} enthielt (der pH-Wert beträgt 5, so daß kein CO_2 absorbiert wird). Wir trockneten das in ziemlich großen plattenartigen Kristallen angefallene Produkt auf einem Tonteller im Exsikkator über Silikagel. Diese Substanz zieht ziemlich leicht Wasser an.

		ber. Werte [%]	
		H_2O	As
	Für		
Analyse: 14,4% H_2O	$CH_3AsO_3HNa \cdot 3\ H_2O$[33])	25,02	34,68
39,5% As	$CH_3AsO_3HNa \cdot 2\ H_2O$	18,20	37,84
	$CH_3AsO_3HNa \cdot H_2O$	10,01	41,63
	$CH_3AsO_3HNa \cdot 3/2\ H_2O$	14,30	39,64

Die Wasserbestimmung einer noch feuchten Salzprobe (Adsorptionswasser) ergab 15,7% H_2O. Das Salz muß also weniger als 2 Molekeln Kristallwasser binden. Als Zusammensetzung ergibt sich $CH_3AsO_3HNa \cdot 3/2\ H_2O$.

3.1.4. Äthyldijodarsin $C_2H_5AsJ_2$. Äthyldijodarsin wurde nach McKenzie und Wood[34]) aus Natriumarsenit und Äthyljodid hergestellt; $Kp._{14}$ 127 °C.

3.2. Austausch mit schwerem Wasser

In Anlehnung an Braunholtz u. a.[4]) wurden die gut getrockneten Säuren in 99,95proz. D_2O gelöst (D_2O mit Hilfe einer Injektionsspritze in das evakuierte Kölbchen zu der Säure einspritzen). Nach einigen Tagen (Gleichgewichtseinstellung) wurde das Wasser unter milden Bedingungen (40 °C, Ölpumpe) abgetrieben. Die Prozedur wurde mindestens zweimal wiederholt, ehe in dem abgesaugten Wasser keine H_2O-Banden IR-spektroskopisch nachzuweisen waren. Zuletzt wurde der feste Rückstand noch einige Zeit an der Ölpumpe bei 60—70 °C gehalten, um eine möglichst vollständige Trocknung zu erreichen.

3.3. Analytische Untersuchungen

Siehe Mitt. I[8]).

3.4. Spektroskopische Aufnahme- und Auswertetechnik

Siehe Mitt. I[8]). Das IR-Spektrum der gesättigten wäßrigen Lösung von $CH_3AsO_3H_2$ wurde in kapillarer Schichtdicke zwischen zwei KRS 5-Scheiben aufgenommen (teilweise): 772 (sst) und 915 (sst) cm^{-1}. Nicht abgebildet sind ferner die IR-Spektren der beiden Säuren in Nujol (Wasserfreiheit; dadurch läßt sich bei ~1700 cm^{-1} die OH-Frequenz in $C_2H_5AsO_3H_2$ sichtbar machen); das Spektrum von $C_2H_5AsO_3H_2$ $(D)_2$ zeigt analogen Verlauf wie die Methanverbindungen.

Dresden, Technische Universität, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1972.

Anschr. d. Verf.: Dr. H.-D. Schumann
Forschungszentrum Chemieanlagen
DDR-801 Dresden, Ernst-Thälmann-Str. 25—29

[34]) A. McKenzie u. J. K. Wood, J. chem. Soc. [London] **117**, 406 (1920).