

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten im Bereich der Kombinationsschwingungen (2,2 bis 2,4 μm)

VON GERHARD GEPPERT und MANFRED KUNZ

Mit 5 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Durch die Untersuchung von zwei bzw. drei zusammengehörigen Kombinationsschwingungsbanden ergeben sich Möglichkeiten zur quantitativen Bestimmung von CH_3 - und -tertiären CH -Gruppen, zur Ermittlung der Länge von Kohlenwasserstoffketten sowie des Gehalts an naphthenischen Verbindungen. Die Einführung relativer Größen und die Anwendung von Differenzregistrierung tragen wesentlich zur Verbesserung und Genauigkeitssteigerung der Methode bei.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Bei der spektroskopischen Untersuchung von Kohlenwasserstoffen fällt dem nahen Infrarot die Aufgabe zu, CH_3 -, CH_2 - und CH -Gruppen zu bestimmen¹⁾. Die rechnerische oder graphische Auftrennung der überlagerten CH_3 - und CH_2 -Banden erfordert viel Zeit, und als nachteilig erweist sich oft der große Substanzbedarf.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, erweiterte Aussagen zu erhalten und folgende noch offenstehende Fragen zu klären:

a) Bestimmung der Kettenlänge.

Mit den üblichen IR-Methoden ist gegenwärtig eine Unterscheidung von Kohlenwasserstoffketten mit mehr als 10 bis 14 C-Atomen kaum möglich²⁾.

b) Nachweis gesättigter Ringverbindungen.

Den Gehalt an naphthenischen Gruppen kann man indirekt aus dem IR-Spektrum ermitteln bei Kenntnis von CH_3 , $\text{CH}_{2\text{lang}}$, $\text{CH}_{2\text{kurz}}$ u. a.³⁾.

¹⁾ H. GÜNZLER, Z. analyt. Chem. **164**, 49 (1958).

²⁾ W. BRÜGEL, „Einführung in die Ultrarotspektroskopie“. Darmstadt (1957) S. 34.

³⁾ H. LUTHER u. H. OELERT, Angew. Chem. **69**, 262 (1957); Chem. Ing.-Techn. **32**, 619 (1960).

c) Bestimmung von Methylgruppen.

CH₃-Gruppen lassen sich zwar quantitativ aus den Valenzschwingungen und deren Oberschwingungen sowie auch aus den Deformationsschwingungen ermitteln⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾, über die Anordnung läßt sich ohne Vergleichsspektren wenig aussagen.

2. Empirische Betrachtung dreier benachbarter Kombinationsbanden

Dem Spektrum zwischen 2,0–2,5 μm werden die Durchlässigkeitswerte entnommen. Die stärkste Bande liegt bei 2,30 μm und habe eine Durchlässigkeit von A%, sie soll im folgenden als A-Bande bezeichnet werden. Die benachbarte, im allgemeinen zweitstärkste Bande bei 2,34 μm habe B% Durchlässigkeit (B-Bande). Eine weitere, auf der Flanke der A-Bande gelegene Bande bei 2,27 μm möge C% Durchlässigkeit haben (C-Bande).

Es wird die Maximalextinktion ausgerechnet, wobei als Untergrund die Stelle größter Durchlässigkeit (D%) im Bereich 2,0–2,3 μm verwendet wird.

$$E_A = \lg \frac{D}{A}, \quad E_B = \lg \frac{D}{B}, \quad E_C = \lg \frac{D}{C}, \quad \epsilon_A = \frac{1}{cd} \lg \frac{D}{A} \quad \text{usw.}$$

Die B-Bande ist charakteristisch für CH₂-Gruppen, die C-Bande ist charakteristisch für CH₃-Gruppen, während die A-Bande von beiden abhängig ist.

Frequenzmäßig setzen sich die Kombinationsschwingungen wie folgt zusammen (Zahlenbeispiele von Paraffinen in CCl₄):

	ber.	gem.
(B) $\nu_s(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_2)$	4321	4285 cm ⁻¹
(A) $\nu_{as}(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_2)$	4394	4358 cm ⁻¹
(C) $\nu_{as}(\text{CH}_3) + \delta_{as}(\text{CH}_3)$	4412	4420 cm ⁻¹

Zahlenwerte der Grundschiwingungen siehe unter anderen bei⁷⁾.

Die Übereinstimmung zwischen ber. und gem. Frequenzen ist nicht befriedigend. Die Fehlergrenze der gemessenen Werte liegt bei ± 15 n⁻¹. Die Abweichungen [$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$] bis zu 40 cm⁻¹ sind nicht durch unzulängliche Wellenlängenmessung entstanden. Größe und Vorzeichen der

4) G. GAUTHIER, J. Physique Radium **14**, 19 (1953).

5) H. LUTHER u. G. CZERWONY, Z. physik. Chem. N. F. **6**, 286 (1956).

6) E. J. POKROWSKI, Mitt. Akad. Wiss. UdSSR **23**, 1189 (1959).

7) R. N. JONES, Spectrochim. Acta **9**, 235 (1957).

Frequenzabweichung deuten darauf hin, daß es sich um eine Anharmonizitäts-Erscheinung handelt.

Der Frequenzabstand zwischen der A- und B-Bande stimmt dagegen überein: ber. $73 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, gem. $73 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

Der konstante Frequenzabstand A—B ist ein Kriterium für die Zusammengehörigkeit der beiden Banden und kann als Hilfsmittel beim Aufsuchen der einen oder anderen Bande dienen.

Der Frequenzabstand A—B der meisten vorwiegend in CCl_4 gemessenen Kohlenwasserstoffverbindungen liegt bei 76 cm^{-1} .

Kürzere Abstände ($50\text{--}73 \text{ cm}^{-1}$) treten auf bei Verbindungen mit gehäuften Methylgruppierungen oder bei Ringverbindungen. Größere Abstände ($81\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$) treten auf bei kurzen Ketten (Äthyl, Propyl) mit funktionellen Gruppen und wurden auch bei methyolfreien Ketten beobachtet.

2.1 Betrachtung der Methylbande (C-Bande): Die C-Bande wurde nur deshalb untersucht, da sie die benachbarte A-Bande überlagert und stört. Es hat sich aber gezeigt, daß diese Methylbande analytisch verwendet werden kann, und zwar besonders bei Stoffen mit größerem Methylgehalt. Die Methylbande besteht häufig aus zwei Linien. Hier wird nur die vordere Bande mit kürzerer Wellenlänge verwendet.

Schon aus den Frequenzen kann man eine grobe Einteilung der CH_3 -Gruppen treffen. Normalerweise beträgt der Frequenzabstand zur A-Bande $56\text{--}73 \text{ cm}^{-1}$. Bei Isoalkanen, Methylestern und anderem ergeben sich größere Abstände. Bei Abständen unter 56 cm^{-1} handelt es sich nur um scheinbare Methylgruppen.

Bei der Intensitätsmessung der C-Bande wurde von den molaren Extinktionskoeffizienten ausgegangen, und daraus wurden die Extinktionswerte für ein Mol CH_3 -Gruppen errechnet. Die Ergebnisse sind zu folgenden kurzen Regeln nebst einigen Zahlenbeispielen in Tab. 1 zusammengestellt:

a) Die molare Maximaextinktion der CH_3 -Gruppe liegt im Bereich 0,45 bis 1,20 (l/Mol · cm).

Der Normalwert liegt bei 0,80 (n-Alkane).

b) Benachbarte CH_3 -Gruppen haben niedrigere Werte. Symmetrie der Methylverzweigungen erniedrigt weiter.

c) Homologe Reihen nähern sich mit zunehmender Gliederzahl dem Normalwert (z. B. erfolgt bei 2-Methyl-3-isopropyl-heptan bis -dodecan ein Anstieg von 0,571 bis 0,603).

d) Methylgruppen, die einem Sauerstoffatom benachbart sind, ergeben Extinktionswerte um 1,0 (Methylester, Essigsäure, Methanol, Äthanol).

Lösungsmittel war CCl_4 .

Ein Nachteil bei der Methylbestimmung ist, daß die Methylbande auf der Schulter der A-Bande sitzt und von dieser vollkommen überdeckt werden kann, wenn das Verhältnis CH_3/CH_2 klein wird. Eine Steigerung des apparativen Auflösungsvermögens bringt hier wenig Besserung. Jedoch kann man die „innere Auflösung“, wie hier die saubere Heraustrennung einer Bande aus dem Kombinationsberg bezeichnet werden soll, verbessern, indem man statt der reinen Substanz deren Lösung in CCl_4 oder in CS_2 verwendet.

Ganz vereinfachend gesagt, steigt beim Übergang von CCl_4 zu CS_2 -Lösung die Extinktion der Methylbande um 20%, der A-Bande um 10% und der CH_2 -Bande (B) um 0%. Man kann also in CS_2 die Methylbande deutlicher hervortreten lassen, die Kombinationsschwingungen sind hier weniger miteinander gekoppelt.

2.2 Betrachtung der Methylenbande (B-Bande): Die Kombinationsbande bei $2,34 \mu\text{m}$ erscheint nur bei Anwesenheit von CH_2 -Gruppen. Bereits eine CH_2 -Gruppe genügt, um die Bande hervortreten zu lassen. Allerdings besagt die Anwesenheit einer oder mehrerer CH_2 -Gruppen noch nicht, daß die B-Bande auch tatsächlich aus dem Kombinationsschwingungsberg herausragt. So zeigt z. B. Decamethyldiamin nur andeutungsweise eine Bande, aber der hohe Untergrund weist darauf hin, daß Kohlenwasserstoff-Kombinationsschwingungen vorhanden sind. Es gibt nur wenige Ausnahmefälle dieser Art, die sich auch daran zu erkennen geben, daß diese Stoffe schwierig in Lösung zu bringen sind.

Intensitätsmessungen: Es wurden die CCl_4 -Lösungen mehrerer Serien von vorwiegend synthetisch hergestellten kohlenwasserstoff-

Tabelle 1

n-Pentan	0,80
n-Hexan	0,69
n-Heptan	0,73
n-Octan	0,79
n-Nonan	0,85
n-Decan	0,87
2,2,4-Trimethylpentan . . .	0,48
2,3-Dimethylbutan	0,52
2,5-Dimethylhexan	0,54
2,2-Dimethylhexan	0,58
2-Methylhexan	0,59
2-Methylpentan	0,60
3,4-Dimethylhexan	0,61
3-Methylhexan	0,61
2,3-Dimethylhexan	0,64
3-Äthylhexan	0,72
Isopropanol	0,50
Isobutanol	0,55
Isoamylalkohol	0,64
Isopropylbenzol	0,62
Isobuttersäure	0,77
Isovaleriansäure	0,68
Isocaprinsäure	0,78

haltigen Verbindungen untersucht. Die Konzentration der Lösung spielt keine besondere Rolle und lag bei 15 g (CH₂)/l. Wie bereits oben angegeben, wird aus den Spektren die Maximaextinktion errechnet,

$$\epsilon_B = \frac{1}{cd} \cdot E_B = \frac{1}{cd} \lg \frac{D}{B}$$

c = Konzentration in Mol/l; d = Schichtdicke in cm.

Für jede Serie (Fettalkohole, Paraffine usw.) wurden die molaren Extinktionskoeffizienten gegen steigende Kettenlänge (CH₂-Zahl) aufgetragen. Wie Abb. 1 zeigt,

ordnen sich die Substanzen gut zu einer Geraden an. Nur niedrigere Glieder weichen manchmal davon ab.

Diese Darstellungsart wird in der Literatur öfters angetroffen, siehe z. B. für die n-Alkohole und n-Alkylbromide, gemessen an der 1,2 μ-Bande⁸). In Tab. 2 sind die Gleichungen der entstehenden Geraden aufgeführt. Für eine Verbindung der Serie mit n CH₂-Gliedern kann mit Hilfe der Gleichungen die molare Extinktion ε_B ausgerechnet werden.

In den Extinktionswerten sind noch kleinere Beträge der anwesenden Methylgruppen enthalten; denn die Methylgruppe (formal aufgefaßt als H(CH₂-)

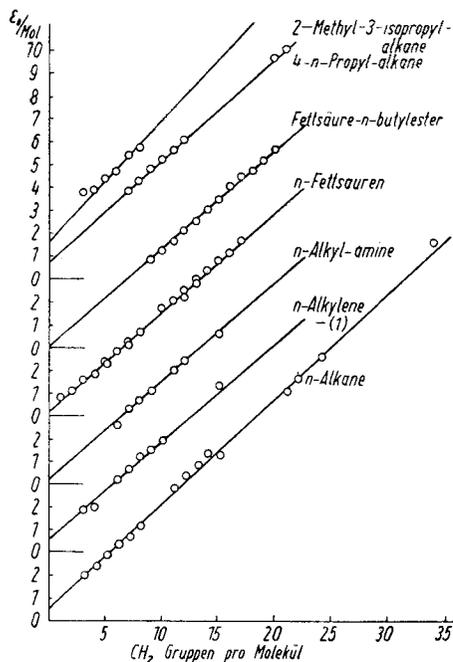


Abb. 1. Molare Extinktionskoeffizienten einiger homologer Reihen

Bande, der im Ordinatenabschnitt der Gleichung enthalten ist. In der letzten Spalte sind die Extinktionen für den Fall $n_{CH_2} = 10$ angegeben, wobei der Methylanteil in einer noch zu besprechenden Weise in Abzug gebracht worden ist.

Die korrigierten Werte einer zehngliedrigen Methylenkette in der letzten Spalte beweisen, daß die Extinktion einer CH₂-Gruppe jedweder Anordnung verhältnismäßig konstant bei $0,425 \pm 0,04$ l/Mol · cm liegt. Die noch bestehenden Unterschiede sind auf den Einfluß funktioneller Gruppen zurückzuführen.

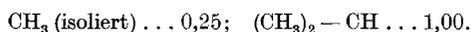
⁸) R. J. LEFEVRE, R. ROPER u. a., Australian Journal Chem. **12**, 743 (1959).

Tabelle 2
 $n = \text{CH}_2$ -Gliederzahl

Homologe Reihe	Gleichung	für $n = 10$ korr. Werte
n-Alkane	$0,455 n + 0,55$	4,60
n-Alkylcyclohexane	$0,390 n + 0,85$	4,50
4-n-Propylalkane	$0,444 n + 0,72$	4,41
2-Methyl-3-isopropylalkane	$0,525 n + 1,65$	4,65
n-Alkene-1	$0,432 n + 0,63$	4,70
n-Alkylbenzole	$0,450 n + 0,40$	4,65
9-n-Alkylanthracene	$0,400 n + 0,47$	4,22
n-Fettsäuren	$0,440 n + 0,10$	4,25
Fettsäure-n-Butylester	$0,440 n - 0,10$	3,80
n-Alkohole	$0,450 n - 0,30$	3,95
n-Alkylamine	$0,430 n + 0,20$	4,25
n-Alkylnitrile	$0,415 n + 0,10$	4,00

Die Abweichungen in der letzten Spalte (Tab. 2) gegen Paraffin als Bezugsstoff geben zahlenmäßig den Einfluß funktioneller Gruppen auf $-(\text{CH}_2)_{10}-$ an. Für die Alkoholgruppe erhält man beispielsweise einen Wert von $-0,65$, für die Vinylgruppe $+0,10$. Die Schwingungen einer normalparaffinischen CH_2 -Gruppe (molare Extinktion 0,46) werden, vereinfachend gesagt, durch eine benachbarte OH-Gruppe völlig unterdrückt oder durch eine benachbarte Vinylgruppe gesteigert; praktisch wird in einem Fall weniger, im anderen mehr CH_2 vorgetäuscht.

Es soll noch gezeigt werden, daß man die molaren Extinktionen der B-Bande auch bei anderen verzweigten Verbindungen abschätzen kann, und zwar rein rechnerisch aus der Strukturformel, wenn man die Extinktion additiv aus den folgenden Gruppenextinktionen (in $1/\text{Mol} \cdot \text{cm}$) bildet:



Diese halbempirischen Werte sind aus den Ordinatenabschnitten (Tab. 2) hergeleitet worden (0,25 ist der halbe Ordinatenabschnitt der Paraffine) und wurden auch zur Methylkorrektur in Tab. 2 verwendet. Zusätzlich gibt noch die tertiäre CH-Gruppe, welche von CH_2 -Gruppen umgeben ist, den Wert von 0,20. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ ergibt wie Isopropyl 1,00. Für die CH_2 -Gruppe wird vereinfachend der Wert 0,45 benutzt.

Für etwa 30 willkürlich herausgegriffene Verbindungen wurde die Extinktion so berechnet und den gemessenen Werten gegenübergestellt.

Trotz der starken Vereinfachungen besteht gute Übereinstimmung innerhalb $\pm 10\%$. Hierzu einige Beispiele:

3-Äthyl-hexadecan	gem.: 7,18
ber.: $14 \times 0,45 + 3 \times 0,25 + 0,20$	= 7,25
2,2,4-Trimethylpentan	gem.: 2,34
ber.: $1 \times 0,45 + 2 \times 1,00$	= 2,45
Di-n-hexyl-essigsäure	gem.: 4,94
ber.: $10 \times 0,45 + 2 \times 0,25$	= 5,00.

2.3 Betrachtung der A-Bande: Es lassen sich hier gleichermaßen Geradengleichungen für homologe Substanzserien aufstellen. Für n-Paraffine erhält man beim Auftragen der molaren Extinktion gegen die Kettenlänge folgende Geradengleichung

$$\epsilon_A = 0,475 n_{\text{CH}_2} + 1,30 \text{ [l/Mol} \cdot \text{cm]}.$$

Bei allen offenkettigen Verbindungen ist die A-Bande größer als die B-Bande. Dies ist auch schon bei den Grundschwingungen der Fall und wird erklärt durch die größere Dipoländerung der $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ gegenüber der $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$. Bei Cycloalkanen liegen die Verhältnisse umgekehrt. Hier ist die A-Bande kleiner, die molare Extinktion der CH_2 -Gruppe ist auch kleiner. Die Geradengleichung für n-Alkylcyclohexane lautet

$$\epsilon_A = 0,400 n_{\text{CH}_2} + 0,35 \text{ [l/Mol} \cdot \text{cm]}.$$

Die Methylgruppe verhält sich unterschiedlich: sie liefert einen größeren oder keinen Beitrag zur A-Bande, je nachdem ob CH_3 an Kohlenstoff oder nicht an Kohlenstoff gebunden ist.

3. Maßnahmen zur Genauigkeitssteigerung

3.1 Verhältnisbildung

In zunehmendem Maße wird bei der spektroskopischen Methylbestimmung von einer Verhältnisbildung der Bandenintensität Gebrauch gemacht, so z. B. bei der Methylbestimmung in Polyäthylen⁹⁾, bei Isoparaffinen an den Valenzschwingungen¹⁰⁾ und den Deformationsschwingungen³⁾. Im Vergleich zur Einzelbandenvermessung ist es wesentlich günstiger, relative Extinktionsgrößen zu bilden; man bezieht also die zusammengehörigen Schwingungsbanden A und B aufeinander. Im weiteren Text wird unter dem Wort Bandenverhältnis der Quotient der Extinktionen E_B/E_A verstanden.

In Abb. 2 sind die Bandenverhältnisse von Fettalkoholen aufgeführt. Wenn man als Abszisse den Logarithmus der Kettenlänge verwendet,

⁹⁾ M. ROHMER, Z. analyt. Chem. **170**, 147 (1959).

¹⁰⁾ J. P. JEGEROW, Z. analyt. Chem. [russ.] **11**, 483 (1956); **14**, 617 (1959).

erhält man eine angenäherte und leicht geknickte Gerade. Aus Gründen der Einfachheit wird jedoch auch der Logarithmus des Bandenverhältnisses gegen die Kettenlänge dargestellt. Abweichungen von der Kurve sind zum Teil auf nicht ganz sauber getrennte Proben zurückzuführen, wie eine gaschromatographische Untersuchung gezeigt hat.

Man kann mittels dieser Eichkurven unbekannte n-Alkohole spektroskopisch ermitteln. Ebenso kann man Paraffine, Fettsäuren, Fettsäureester und anderes unter Benutzung entsprechend ähnlicher Eichkurven bestimmen. Dabei hat man die große Erleichterung, daß die Untersuchung ohne Kenntnis von Molekulargewicht,

Einwaage und Schichtdicke durchgeführt werden kann; denn bei der Verhältnisbildung kürzen sich Lösungskonzentration und Schichtdicke heraus.

Die Konzentration hat nur geringen Einfluß; im Konzentrationsbereich 20 bis 200 g/l blieb das Bandenverhältnis konstant bis auf Schwankungen im Rahmen der Fehlergrenze (1%).

Temperatureinfluß auf das Bandenverhältnis ist innerhalb gewisser Grenzen nicht vorhanden. Beispielsweise wurden n-Decan, n-Decanol, n-Nonylsäure, n-Nonylamin bei $+20^\circ$ und $+50^\circ$ C aufgenommen, ohne daß ein nennenswerter Unterschied im Bandenverhältnis festgestellt wurde bis auf Schwankungen von $\pm 1\%$.

Einige Kohlenwasserstoffe sowie Decanol sind auch bei -60° C in CS_2 -Lösung gemessen worden. Das Spektrum hatte dasselbe Aussehen, und das Bandenverhältnis stimmte bei diesen orientierenden Versuchen mit den bei Raumtemperatur gemessenen überein mit einer Streuung der Werte von 5%.

Das Bandenverhältnis bringt auch deswegen stabilere und besser reproduzierbare Werte, weil kleine Küvettentürbungen oder Lösungsbestandteile, die eine Lichtstreuung hervorrufen und den Untergrund verschieben, unwirksam gemacht werden. Auch grobdisperse trübe Lösungen ergeben noch verwendbare Bandenverhältnisse. Das Banden-

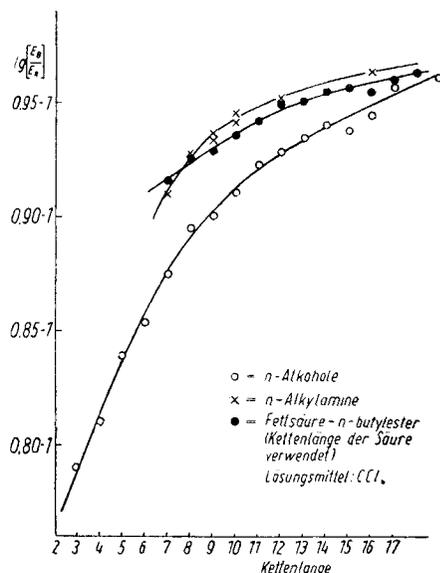


Abb. 2. Logarithmus des Bandenverhältnisses einiger homologer Reihen

verhältnis ist auch von apparativen Einflüssen unabhängig, wie ein Vergleich von Spektren verschiedener Herkunft lehrt (vgl. auch Abb. 5).

Bei der Untersuchung von Stoffen mit nur unterschiedlicher Kettenlänge lohnt es sich, noch das Minimum zwischen A- und B-Bande, welches einen Durchlässigkeitswert von M% habe, einzubeziehen. Der Ausdruck

$$\frac{\lg D/B}{\lg D/A} = \frac{\lg M/B}{\lg M/A}$$

ist für Paraffine in Abb. 3 aufgeführt. Durch die nochmalige Verhältnisbildung wird die Geradensteigung mit zunehmender Kettenlänge besser. Allerdings ist das Bandenminimum empfindlicher auf Änderungen von Temperatur, Konzentration, Spaltbreite und Verunreinigungen.

3.2 Differenzregistrierung

Um die Ablesegenauigkeit der Durchlässigkeitswerte zu verbessern, muß man praktisch die Bandendifferenz der sich nur um ein wenig unterscheiden den Banden A und B vergrößern, ohne daß die durch elektro-

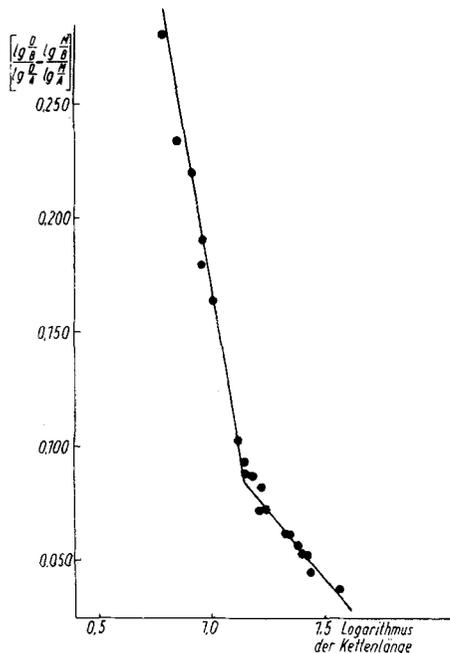


Abb. 3. Relative Extinktionsgröße als Funktion der Kettenlänge von n-Paraffinen C_6 bis C_{36} in CCl_4

nisches Rauschen hervorgerufene Schwankungsbreite mit vergrößert wird. Als elegantes Mittel bietet sich die sog. Differenzregistrierung an¹¹⁾. Große Teile der zu vermessenden Bande werden „kompensiert“ durch einen Vergleichsstoff bekannter anderer Kettenlänge. Die Frequenzen müssen natürlich genau übereinstimmen.

Will man beispielsweise die Unterschiede im Bandenverhältnis der n-Paraffine $C_{25}H_{52}$ und $C_{26}H_{54}$ messen, so wird man zunächst die einfachen Spektren der beiden Stoffe, die etwa in gleicher Konzentration vorliegen möchten, anfertigen. Die Küvettenschichtdicke sei 1 cm. Die Differenz $A-B = \Delta$ (in % Durchlässigkeit) in beiden Spektren wird sich kaum merklich unterscheiden. Die Differenzregistrierung wird nun so vorgenommen, daß sich beispielsweise 4 cm der C_{26} -Lösung im

¹¹⁾ H. A. WILLIS u. R. G. MILLER, Spectrochim. Acta **14**, 119 (1959).

Meßstrahl, aber 3 cm der C_{25} -Lösung im Vergleichsstrahl befinden. Die im resultierenden Differenzspektrum erhaltene Bandendifferenz sei $A_K - B_K = \Delta_K$. Man erhält die zwischen C_{26} und C_{25} bestehende Bandendifferenz viermal vergrößert. Die Auswertung ist leicht, wenn die Konzentrationen so eingerichtet werden, daß die A-Bande im einfachen Spektrum für beide Stoffe gleich hoch ist.

$$\lg(\Delta_K + A) = 4 \lg(\Delta_{26} + A) - 3 \lg(\Delta_{25} + A).$$

Voraussetzung ist allerdings, daß sich der automatisch gesteuerte Spalt nicht mehr als 0,1 mm öffnet. Wünschenswert wäre dafür ein Spektralgerät mit Energiekonstanthaltung nicht über Spalt, sondern über Verstärkung oder Strahlenblende. Erleichternd ist noch, daß die Halbwertsbreiten der Banden A und B annähernd gleichgesetzt werden können (sie liegt bei 40 cm^{-1} , die maximal noch zulässige spektrale Spaltbreite muß also kleiner als 10 cm^{-1} sein).

4. Bestimmung der Kettenlänge aus dem Bandenverhältnis

In den Abb. 2 bis 5 sind einige der untersuchten homologen Reihen als Funktion der Kettenlänge dargestellt. Man sieht, wie in jedem Falle das Bandenverhältnis mit der Kettenlänge ansteigt.

Bemerkenswert ist, daß man auch ohne jede Vergleichskurve aus dem Spektrum augenblicklich ersehen kann, ob es sich um kurzketting verzweigte oder um langkettige Verbindungen handelt. Im letzteren Falle sind die Banden A und B fast gleich hoch, und das Minimum zwischen beiden ist tief ausgeprägt.

Bei den verzweigten Alkanen liegen die Verhältnisse nicht so übersichtlich, aber es besteht dieselbe Tendenz. Isoparaffine haben bezüglich ihres Bandenverhältnisses kleinere Werte als n-Paraffine gleicher CH_2 -Zahl; Verbindungen mit der Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-}$ an einer Methylenkette liegen allerdings höher. Symmetrische Gruppen erniedrigen das Bandenverhältnis in der Reihenfolge 2-Methyl-, 3-Äthyl-, 4-Propyl-, 5-Butylalkan.

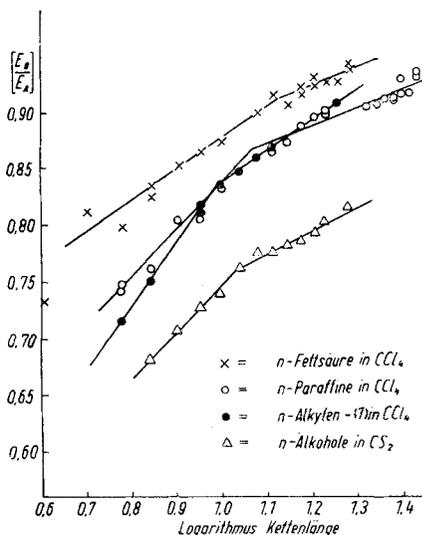


Abb. 4. Bandenverhältnis homologer Reihen

Methylfreie Verbindungen mit offenen CH_2 -Ketten waren auch von Interesse. Einige Dikarbonsäuren wurden im geschmolzenen Zustand aufgenommen und wie üblich vermessen. Als Untergrund diente diesmal

Tabelle 3

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$		$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	
n	$\lg \frac{M}{B} / \lg \frac{M}{A}$	n	$\lg \frac{D}{B} / \lg \frac{D}{A}$
3	0,18	2	(0,51)
4	0,10	6	0,735
7	0,56	10	0,820
12	0,61		
22	0,98		

nicht D, sondern das Minimum (M) zwischen der A- und B-Bande (Tab. 3). Die Frequenzlagen und -abstände sind dieselben wie bei den gelösten Paraffinen. Unter anderem wurden auch noch einige Alkan-diole in CCl_4 -Lösung aufgenommen (Tab. 3).

Einige carbonsaure Salze (Ag, Ba) wurden auch hergestellt und aufgenommen, wobei sich herausstellte, daß Salzbildung im Prinzip die Kettenlängenbestimmung nicht stört.

Deutung des Bandenverhältnisses: Das Bandenverhältnis der Verbindungen einer homologen Reihe ergibt bei geeigneter Darstellung gegen die Kettenlänge aufgetragen eine gute Gerade, obwohl die Kenntnis von Molgewicht, Lösungskonzentration und Schichtdicke nicht erforderlich ist. Dies könnte einfach

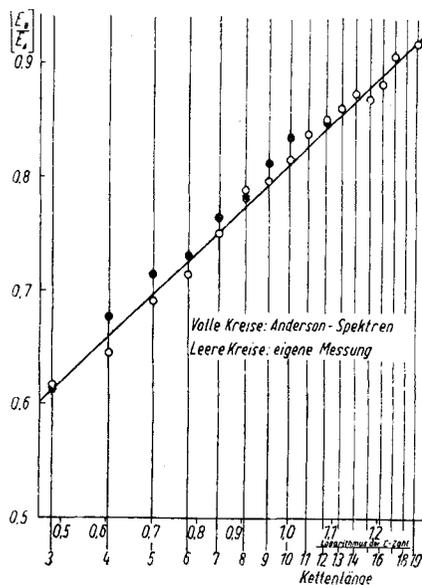


Abb. 5. Vergleich mit Literaturwerten. n-Alkohole in CCl_4

erklärt werden, wenn das von Fall zu Fall unterschiedliche $\text{CH}_3:\text{CH}_2$ -Verhältnis hier zugrunde liegen würde. Daß dem aber nicht so ist, ging aus Aufnahmen einer Anzahl methylfreier Substanzen hervor: auch hier war das Bandenverhältnis eine analoge Funktion der Kettenlänge.

Man kann die Frage nach dem zugrunde liegenden Prinzip noch auf eine andere Frage zurückführen, wenn man von den bereits besprochenen Geradengleichungen (vgl. Tab. 2) ausgeht. Wenn die Geraden für die A- und B-Bande durch den Nullpunkt gehen würden, erhalte man keine kettenlängenabhängigen Bandenverhält-

nisse; denn n_{CH_2} würde sich herauskürzen. Es sind also die Ordinatenabschnitte verantwortlich für die Kettenlängenabhängigkeit. R. N. JONES⁷⁾ hat die Grundschwingungen der Paraffine ausführlich untersucht, und in seinen Geradengleichungen treten auch Ordinatenabschnitte auf. Man kann versuchsshalber aus den Extinktionsgleichungen der Grundschwingungen die entsprechenden Kombinationsbanden A und B abschätzen und erhält Extinktionswerte, die etwa einhundertmal größer sind als die gemessenen. Im Bandenverhältnis stimmen die berechneten mit den gemessenen Werten grob und wenigstens im Gang überein. Dabei ist allerdings vorausgesetzt worden, daß die Schwingungen bei allen Paraffinen stets in gleicher Weise kombinieren.

Es ist anzunehmen, daß noch andere Schwingungen bei den Banden A und B mitwirken; vor allem kommen in Frage die 5. Oberschwingung von $\rho(\text{CH}_2)$ (berechnete Wellenzahl ohne Berücksichtigung der Anharmonizität $6 \times 720 = 4320 \text{ cm}^{-1}$) und die 2. Oberschwingung von $\delta(\text{CH}_2)$ ($3 \times 1467 = 4401 \text{ cm}^{-1}$). Vgl. dazu auch die Literatur¹²⁾¹³⁾.

Weiterhin muß bei der Vielzahl aufeinanderfallender Schwingungen unbedingt mit der intensitätsausgleichenden Wirkung der FERMI-Resonanz gerechnet werden¹⁴⁾¹⁵⁾.

Die Vielzahl der Möglichkeiten zur Deutung des Bandenverhältnisses kann man in einer einfachen und anschaulichen Arbeitshypothese zusammenfassen: In erster Linie ist das Bandenverhältnis von der Gesamtzahl der CH_2 -Gruppen im Molekül abhängig. Weiterhin ist für ein hohes Verhältnis $E_B : E_A$ nicht nur die Anwesenheit vieler CH_2 -Gruppen im Molekül maßgebend, sondern auch deren unmittelbare Nachbarschaft. Eine lange Kette hat demzufolge ein größeres Bandenverhältnis als zwei kurze Ketten gleicher CH_2 -Glieder-Summe. Dies läßt sich auch aus der nachfolgenden Tab. 4, in der Meßwerte von Dialkyl-essigsäuren zusammengestellt sind, ersehen. Extinktionskoeffizienten in $1/\text{Mol} \cdot \text{cm}$.

Die jeweiligen Äthyl-alkylelessigsäuren sind nicht mit aufgeführt, da sie ein etwas höheres Bandenverhältnis ergeben.

Anormales Verhalten bei Kettenlängen um C_{10} : In Abb. 4 sind alle die Stoffserien zusammengestellt, die leider keine durchgehende Gerade, sondern einen Knick in der Eichkurve ergeben. Es handelt sich nicht um einen scharfen Knick, sondern um eine mehr oder weniger ausge-

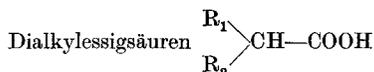
¹²⁾ O. H. WHEELER, Chem. Rev. **59**, 636 (1959).

¹³⁾ WILBUR KAYE, Spectrochim Acta **6**, 257 (1954).

¹⁴⁾ V. L. SRIZVESKI, Optik u. Spektrosk. **8**, 165 (1960).

¹⁵⁾ J. COOPS, H. u. VAN KAMP, Recueil **79**, 1226 (1960).

Tabelle 4



Alkylsubstituenten R_1, R_2	Anzahl an CH_2	$\frac{E_B}{E_A}$	$\frac{1}{\text{cd}} E_B$	$\frac{1}{\text{cd}} E_A$
Tetradecyl-äthyl-	14	0,925	7,01	7,58
Dodecyl-butyl-	14	0,904	6,78	7,50
Undecyl-propyl-	12	0,894	5,84	6,63
Decyl-butyl-	12	0,870	5,79	6,65
Octyl-hexyl-	12	0,864	5,86	6,76
Undecyl-methyl-	10	0,856	5,15	6,01
Hexyl-hexyl-	10	0,845	4,94	5,85
Nonyl-methyl-	8	0,833	4,38	5,26
Hexyl-butyl-	8	0,822	4,21	5,13

prägte Biegung. Auffällig ist, daß der Knick bei einer durchschnittlichen Kettenlänge von C_{10} — C_{12} auftritt.

Obwohl noch nicht alle Bedenken zerstreut sind, kann man den Knick bei C_{10} — C_{12} mit den bekannten Anomalien der physikalischen Eigenschaften von Paraffinen in Verbindung bringen. In diesem Zusammenhang muß auch auf die Feststellung von G. GAUTHIER⁴⁾ hingewiesen werden, der an den CH-Oberschwingungen bei C_{10} eine Bandeninversion gefunden hat. Er erklärt die Besonderheit bei C_{10} damit, daß hier die Zahl der ungestörten CH_2 -Gruppen gleich der Anzahl der gestörten CH_2 -Gruppen ist.

Auch geschlossene Ketten haben bei C_{10} außergewöhnliche Eigenschaften und Extremwerte¹⁵⁾. Die Verbrennungswärmen der Cycloparaffine steigen unregelmäßig an bei Ringen mit 6, 10 und 15 CH_2 -Gliedern.

5. Cycloalkane und andere cyclische Verbindungen

Zwischen CH_2 -Gruppen aus einem Ringverband (im folgenden als naphthenisches CH_2 bezeichnet) und paraffinischen CH_2 -Gruppen bestehen viele Gemeinsamkeiten. Beide liefern dieselben Kombinations-schwingungen, und die Frequenzlagen und -abstände sind gleich. Auch hinsichtlich ihrer Lösungsmittelabhängigkeit herrscht Übereinstimmung. Beim Lösungsmittelwechsel von CS_2 zu CCl_4 vergrößert sich das Bandenverhältnis um den Faktor $1,10 \pm 0,02$, und zwar gleichermaßen für paraffinische und naphthenische CH_2 -Gruppen.

Auch die Extinktionskoeffizienten der naphthenischen und der paraffinischen CH_2 stimmen einigermäßen überein, soweit man sich nur auf die B-Bande beschränkt. Dies geht aus der vorletzten Spalte von Tab. 5 hervor.

Tabelle 5

Substanz	Anteil an		ϵ pro Mol CH_2 -Gruppen		Verhältnis E_B/E_A
	CH_2	CH	Bande A	Bande B	
Cycloheptan	7	—	0,41	0,42	1,02
Cyclopentan	5	—	0,34	0,47	1,38
Cyclohexan	6	—	0,35	0,54	1,55
Decalin	8	2	0,32	0,49	1,53
Perhydroanthracen .	10	4	0,30	0,46	1,56
Perhydrochrysen . .	12	6	0,29	0,51	1,73
Perhydrocoronen . .	24	12	0,3	0,5	1,91
Paraffine	<34	—	0,53	0,46	<0,93

Dimension der Extinktionskoeffizienten ($l/\text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Die Tabelle gibt noch mehrere interessante Aufschlüsse. Ganz deutlich wird bewiesen, daß tertiäre CH-Gruppen keinen Beitrag zur A- und B-Bande geben. Man kann folglich indirekt den Gehalt an tertiären CH-Gruppen bestimmen aus der Einwaage des gesättigten Kohlenwasserstoffanteils und aus der Bandenintensität der B-Bande. Kenntnis des Molgewichts ist nicht erforderlich.

Um ein Beispiel von der Genauigkeit zu geben, greifen wir einen ungünstigen Fall heraus (Perhydroanthracen):

Einwaage: 19,14 g/l.

Gemessene Extinktion der B-Bande: 0,0242 $l/g \cdot \text{cm}$.

Nach der vorletzten Spalte von Tab. 5 haben 14 g CH_2 eine Extinktion von $0,50 \pm 0,04 l/g \cdot \text{cm}$.

Daraus errechnet man:

CH_2 -Gehalt: 13 ± 1 (g/l), theoret. 13,7.

CH-Gehalt: 6 ± 1 (g/l), theoret. 5,5.

Die Verwendung der B-Bande gegenüber der A-Bande ist dabei natürlich anzuraten, da erstere für offene und geschlossene KW-Ketten gleiche Werte gibt. Ein Beispiel sei noch angeführt: Äthylcyclohexan hat genau wie Cyclohexan 6 CH_2 -Gruppen. Die molare Extinktion der B-Bande stimmt gut überein (3,32 und 3,25), wenn man bedenkt, daß die Methylgruppe noch einen kleinen Beitrag liefert; die A-Banden unterscheiden sich erwartungsgemäß (2,79 und 2,09).

Bandenverhältnis bei naphthenartigen Verbindungen:

Im Gegensatz zu den paraffinischen Verbindungen ist hier die A-Bande kleiner als die B-Bande. Das Extinktionsverhältnis E_B/E_A

nimmt Werte von 1 bis 1,9 an. Die sechsgliedrigen Ringe haben ein auffallend großes Bandenverhältnis. Wie aus der letzten Spalte von Tab. 5 hervorgeht, steigt das Bandenverhältnis von Perhydrobenzol bis Perhydrocoronen mit zunehmender Ringzahl allmählich an.

Eine Spektrendurchsicht von 15 Cyclohexylverbindungen ergab in der Mehrzahl ein Bandenverhältnis größer als 1, nur in 3 Fällen lag der Wert bei 0,9. Funktionelle Gruppen, besonders sauerstoffhaltige, drücken den Wert unter Umständen bis auf 0,85 herab.

Um eine Erklärung zu finden für die merkwürdig geringere Intensität der Kombinationsbande A ($\nu_{as} + \delta$)_{CH₂}, welche ja verantwortlich ist für das ungewöhnlich große Bandenverhältnis der Cycloalkane, müssen die Valenzschwingungen zu Rate gezogen werden. Eine orientierende Betrachtung der Grundschiwingungen zeigt, daß die asym. CH₂-Valenzschwingung größer ist als die sym. CH₂-Valenzschwingung, und zwar gleichermaßen für Paraffine als auch für Naphthene. Man darf also schlußfolgern: paraffinische und cycloparaffinische CH₂-Gruppen unterscheiden sich in ihrer graduell verschiedenen Fähigkeit, die asym. CH₂-Valenzschwingung und die CH₂-Spreizschwingung miteinander kombinieren zu lassen.

Tabelle 6
Alkylcyclohexane

	(CH ₂) _{naph.}	(CH ₂) _{paraff.}	E _B /E _A
Cyclohexan.	6	—	1,553
Methyl- . .	5	—	1,177
Äthyl- . . .	5	1	1,208
Decyl- . . .	5	9	1,082
Pentadecyl-	5	14	1,040
Octadecyl- .	5	17	1,028

Die Alkylcyclohexane werden in Tab. 6 aufgeführt. Das Bandenverhältnis besteht hier aus zwei Anteilen; je nachdem, ob der eine oder der andere Anteil überwiegt, nähert sich das Bandenverhältnis dem Wert einer langen

Paraffinkette oder einer geschlossenen Kette mit dem Grenzwert für Cyclohexan. Die Äthylverbindung ergibt ausnahmsweise einen zu hohen Wert (vgl. auch Tab. 4).

6. Experimentelle Angaben

Die Spektren wurden mit einem registrierenden Zweistrahl-Spektralphotometer¹⁶⁾ aufgenommen. Zuvor waren eine Reihe apparativ technischer Messungen durchgeführt worden, wie z. B. Linearität der Durchlässigkeitsskala, Extinktionsmessungen im Vergleichsstrahlengang und Spaltöffnung, scheinbare Bandenaufspaltung bei sehr großem Streulicht.

¹⁶⁾ G. GEPPERT, Exp. Techn. Physik **6**, 79 (1958).

Bei der Aufnahme von Spektren wurden die bekannten Grundsätze eingehalten.

Die optimale Einstellung des Gerätes: Verstärkung 4, Zeitkonstante 3, Geschwindigkeit $0,05 \mu/\text{min}$, automatischer Spalt $< 0,1 \text{ mm}$. Der Substanzbedarf ist gering (50 mg). Die Präparation der Proben war öfters mit Schwierigkeiten verbunden (mangelnde Löslichkeit, Trübung). Zusätzlich wurde eine Küvette für Kühlzwecke (Umlaufkühlung) und eine Küvette für höhere Temperaturen ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) gebaut und benutzt. Festsubstanzen (z. B. fettsaure Salze) wurden feinst gepulvert in Scheibeküvetten von $0,1\text{--}0,5 \text{ mm}$ gebracht und eingebettet in CS_2 oder CCl_4 .

Die Zuverlässigkeit der Extinktionswerte, insbesondere der Werte für das Bandenverhältnis, läßt sich am besten veranschaulichen durch Gegenüberstellung von Literaturwerten. In Abb. 5 ist für n-Alkohole einmal die Bandenverhältniskurve aus vorliegenden Meßwerten zu sehen, zum anderen wurde aus ANDERSON-Spektren¹⁷⁾, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen worden sind und aus dem Jahre 1959 stammen, eine Literaturkurve errechnet (n-Alkohole $0,01 \text{ Mol/l}$ in CCl_4 , meistens Mittelwerte aus 3 ANDERSON-Spektren). Die Übereinstimmung ist befriedigend.

¹⁷⁾ The Anderson Physical Laboratory, Champaign, Illinois.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie der Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1961.