

Auswertung der Intensität der OH-Bande bei $1,4\mu$ für quantitative Bestimmungen*

Von

E. Schauenstein und **H. Puchner**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Dezember 1961)

Es wird gezeigt, daß der molare Extinktionskoeffizient der ersten Oberschwingung der OH-Gruppe unverzweigter, aliphatischer primärer Alkohole unabhängig von der Kettenlänge und somit konstant ist**.

In Übereinstimmung mit den Befunden von *Crisler* und *Burrill*^{7a} ergibt sich somit, daß die $1,4\mu$ -Bande der OH-Gruppe zur quantitativen Hydroxylbestimmung herangezogen werden kann.

Bei Alkoholen mit bekannter Zahl der OH-Gruppen ist damit das Molekulargewicht, bei Substanzen mit bekanntem Molekulargewicht die Zahl der OH-Gruppen im Molekül einfach und ohne chemische Eingriffe zu ermitteln.

Die Methode ist allerdings nicht als Absolutmethode anzuwenden und erfordert für jede zu untersuchende Substanzklasse die Erstellung besonderer Eichkurven.

Als Grundlage für künftige Hydroxylbestimmungen an Hydroxyfettsäureestern wird mit entsprechendem Vergleichsmaterial eine Eichkurve aufgenommen.

Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit wurde festgestellt, daß sich die Zahl der in einer unverzweigten aliphatischen C_{18} -Kette substituierten Hydroxylgruppen UR-spektrometrisch bestimmen läßt¹.

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky anlässlich seines 60. Geburtstages mit den besten Wünschen gewidmet.

** Bei Äthanol und Methanol treten Anomalieeffekte auf, die noch nicht ausreichend untersucht worden sind (*H. Puchner*, Dissertat. Univ. Graz, 1962).

¹ *H. Bayzer, E. Schauenstein* und *K. Winsauer*, Mh. Chem. **89**, 15 (1958).

Die Absolutintensitätsmessung im Ultraroten ist mit der erforderlichen Genauigkeit nur an Lösungsspektren und mit gewissem Aufwand durchzuführen. Dagegen ist das Spektrum der unverdünnten Präparate — als kapillare Schicht zwischen NaCl-Fenstern — ohne weiteres aufzunehmen, wobei an Stelle der Absolutintensitätsmessung die Messung der relativen Bandenintensität tritt. Im vorliegenden Fall wurde das Verhältnis der Intensitäten der OH- und der CH₂-Valenzschwingung bei 2,9 und 3,41 μ als Maß für die Zahl der OH-Gruppen im Molekül gewählt und damit eine Funktion zwischen dem genannten Verhältnis und dem Hydroxyolgehalt der Substanz erhalten.

Freilich kann dabei nicht übersehen werden, daß das Spektrum erstarrter Kristallschmelzen zwischen den NaCl-Fenstern manchen Unsicherheiten und Fehlerquellen ausgesetzt ist. Streuung, diffuse Beugung, Reflexion an Kristallflächen, Beeinflussung der OH-Bande durch den Aggregatzustand u. a. m. können oft unkontrollierbare Abweichungen im genannten Intensitätsverhältnis hervorrufen und machen jedenfalls eine Vielzahl von Einzelmessungen notwendig. Weiters ist dabei besonders darauf zu achten, daß stets möglichst innerhalb des gleichen Extinktionsbereiches gearbeitet wird, was bei Kristallschmelzen besonders schwierig und zeitraubend ist. Schließlich ist zu bedenken, daß man bei der Messung der unverdünnten Präparate nur Substanzen untersuchen kann, die sich bis zum Erreichen des Schmelzpunktes nicht zersetzen bzw. die keinen zu hohen Dampfdruck besitzen. Damit wird die Anwendbarkeit der Methodik natürlich erheblich eingeschränkt und die gewonnenen Aussagen bezogen sich lediglich auf die C₁₈-Fettsäuren und deren Alkylester.

Alle diese Schwierigkeiten und Mängel fallen beim Arbeiten mit Lösungen fort. In der vorliegenden Arbeit soll daher untersucht werden, ob die bisher im mittleren Ultrarot festgestellte Gesetzmäßigkeit auch im nahen UR, im Gebiet der Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen, zu finden ist. In diesem Spektralgebiet gestaltet sich bekanntlich die Aufnahme quantitativer Lösungsspektren wesentlich einfacher als im Bereich der Grund- und Deformationsschwingungen². Man kann mit der bei den heutigen lichtelektrischen Spektralphotometern üblichen Quarzoptik und normalen Füllküvetten aus Glas arbeiten und benötigt als Strahlenempfänger eine PbS-Zelle.

Überprüfung der bisherigen Methode

Bei den eingangs zitierten Messungen¹ wurde folgendermaßen vorgegangen: Kristalline Substanzen wurden zwischen erwärmten NaCl-Platten geschmolzen, die Platten durch Festziehen der Halterungsschrauben zusammengedrückt und nach Erkalten in das Spektrometer zur Messung eingesetzt. Dabei erstarrt die Schmelze zuerst glasartig und

² H. A. Willis und J. Miller, Spectrochim. Acta [London] **14**, 119 (1959).

zerfällt nach einiger Zeit spontan in feine Kristallite. Das folgende Beispiel zeigt, daß dieser Vorgang das ultrarote Absorptionsspektrum gerade im Bereich der OH-Valenzschwingung ganz erheblich beeinflusst.

Wir verwendeten hierfür Aleuritinsäure, also eine 9,10,16-Trihydroxypalmitinsäure der Fa. *Roth*, Karlsruhe. Das Präparat wird zunächst in den Methyl-ester übergeführt, dieser mit eiskaltem Wasser gefällt und aus Benzol in Gegenwart von Aktivkohle viermal umkristallisiert. Nach entsprechender Trocknung wurde der Ester in der beschriebenen Weise zur Messung präpariert.

Im glasig erstarrten Zustand erhielten wir im Mittel einen Quotienten E_{OH}/E_{CH_2} von 0,74, der in bezug auf den Hydroxylgehalt der Verbindung (16,0% OH/Mol) wesentlich tiefer lag, als die Eichkurve der vorangegangenen Arbeit¹ erwarten ließ (Abb. 1).

Beläßt man das Präparat jedoch bis zur Bildung der Kristallite im Spektrometer, so resultiert ein mittlerer Quotient von 0,98, der, wie aus Abb. 1 hervorgeht, den Bedingungen der Eichkurve völlig entspricht. Daraus folgt, daß in der erstgenannten Arbeit vorwiegend das Kristallitstadium untersucht worden sein mußte und daß die Zustandsform des Präparates das Meßergebnis entscheidend beeinflusst.

Zur Bestätigung dieser Schlußfolgerung untersuchten wir noch den 9,10-Dihydroxy- sowie den 12-Hydroxystearinsäuremethylester und erhielten damit folgende Extinktionsquotienten:

Tabelle 1

Substanz	E_{OH}/E_{CH_2} glasig erstarrt	E_{OH}/E_{CH_2} Kristallite
Aleuritinsäureester	0,74	0,98
9,10-Dihydroxystearinsäureester	0,50	0,80
12-Hydroxystearinsäureester	0,21	0,42

Die in Abb. 1 eingetragenen Meßpunkte belegen somit eindeutig die Richtigkeit unserer Annahmen.

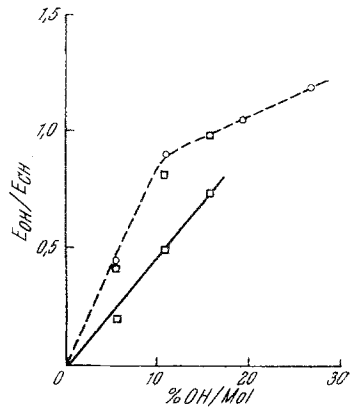


Abb. 1. Extinktionsquotienten E_{OH}/E_{CH_2} als Funktion des Hydroxylgehaltes von Hydroxyfettsäureestern

Ausgezogene Kurve: — — — — —
Im glasig-amorphen Stadium erhaltene Meßwerte

Gestrichelte Kurve: --○--○--○
Eichkurve nach Bayzer, Schauenstein und Winsauer¹

-- Im Kristallitstadium erhaltene Meßwerte

(Die Ordinatenbeschriftung soll richtig lauten: E_{OH}/E_{CH_2})

Messungen im nahen Ultrarot

Als Meßapparat verwendeten wir das lichtelektrische Spektralphotometer PMQ II der Fa. C. Zeiss, Oberkochen, mit PbS-Zelle als Strahlenrezeptor, die normale Glühlampe als Lichtquelle und die üblichen Glasküvetten mit 1 cm Schichtdicke. Die Spaltbreiten des Monochromators lagen zwischen 0,01 und 0,02 mm. Als Lösungsmittel wurde Chloroform gewählt, weil bestimmte Präparate, deren Hydroxygehalt mit der neuen Methodik in einer späteren Arbeit ermittelt werden soll, sich darin am besten lösen. Allerdings mußte damit eine ungünstige Arbeitsvoraussetzung in Kauf genommen werden, nämlich die Tatsache, daß auch das Chloroform im 1,4 μ -Gebiet eine Bande aufweist³. Wir konnten uns jedoch durch Messungen mit verschiedenen Spaltbreiten davon überzeugen, daß bis zu einer Spaltbreite von etwa 0,02 mm gut reproduzierbare Meßwerte erhalten werden, was auf ausreichende Kompensation schließen läßt.

Besonderes Augenmerk mußte der Reinheit des Lösungsmittels zugewendet werden. So erschien das Chloroform p. a. der Fa. Merck für Messungen der Molextinktion nicht geeignet, da es etwa 1% Äthanol enthält. Dabei ist auf Grund der erwähnten guten Kompensation eine Störung durch die Eigenbande des Äthanol nicht zu befürchten, wohl aber eine Beeinflussung der Absorption der zu untersuchenden Substanzen durch das Äthanol, bedingt durch die erhöhte Polarität des Lösungsmittels.

Will man jedoch den Hydroxygehalt von Untersuchungspräparaten auf Grund einer vorher erstellten, empirischen Eichkurve bestimmen, so wird der Reinheit des Lösungsmittels keine so entscheidende Bedeutung zukommen, d. h. man kann für solche Messungen ohne weiteres mit dem p. a. Chloroform auslangen, was wesentlich einfacher ist. Zur Bestimmung der Molextinktion der OH-Bande muß dagegen in reinstem Chloroform gearbeitet werden. Die Reinigung erfolgt durch Schütteln des p. a. Chloroforms mit wässriger Sodalösung, Trocknung über CaCl₂ und anschließende Fraktionierung⁴. Mißt man die Absorption des p. a. Chloroforms bei 1,4 μ gegen dieses hochgereinigte Chloroform, so ergibt sich bei 1 cm Schichtdicke eine Differenzextinktion von 0,27 bis 0,28, die tatsächlich einem Alkoholgehalt von etwa 1% entspricht.

Die untersuchten Substanzen sind in Tab. 3 angeführt. In jenen Fällen, in denen keine p. a. Präparate zur Verfügung standen, wurde mit den üblichen Methoden bis zur Erreichung der optischen Konstanz gereinigt. In Anbetracht der relativ geringen Dispersion des Monochromators im untersuchten langwelligen Spektralgebiet erfordert die

³ W. Kaye, Spectrochim. Acta [London] 6, 257 (1954).

⁴ G. Scheibe in *Abderhaldens Hb. d. biol. Arbeitsmethoden* II, 2, Heft 10, W. Bunge in *Houben-Weyl: Methoden d. organ. Chemie*, 4. Aufl., I/2, 786.

Einstellung der verschiedenen Wellenlängen besondere Sorgfalt, da die Wellenlängenschraube jeweils nur um ganz geringfügige Beträge weitergedreht werden darf. Zur Vermeidung eines allfälligen „toten Ganges“ wurde die Wellenlängenschraube stets nur in einer Richtung weitergedreht. In Anbetracht der genannten Gegebenheiten wurde auf die exakte Messung der Wellenzahl des 1,4 μ -Maximums verzichtet und lediglich in mehrfachen Messungen das Maximum der Extinktion ermittelt.

a) *Messung im p. a. Chloroform*

Da beim Arbeiten im Ultrarot der Konzentration der zu messenden Lösung im Hinblick auf die Assoziationsmöglichkeiten besonderes Gewicht

Tabelle 2

Substanz	mol/l	\bar{E}_{\max}	ϵ'_{\max}
n-Octanol	0,770	0,437	0,0044
	0,308	0,199	0,0050
	0,173	0,119	0,0053
	0,110	0,076	0,0053
n-Octodecanol	0,057	0,041	0,0055
	0,370	0,24	0,0024
	0,148	0,106	0,00265
n-Hexanol	0,980	0,50	0,0050
	0,39	0,24	0,0060
	0,141	0,098	0,0068
	0,139	0,097	0,0068

zukommt^{5, 6}, mußte zunächst der Konzentrationsbereich ermittelt werden, in dem der Extinktionskoeffizient von der Konzentration nicht mehr beeinflusst wird, d. h. in dem das *Lambert-Beersche* Gesetz Gültigkeit hat. Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, können im Konzentrationsbereich von etwa 0,15 bis etwa 0,05 m/l annähernd konstante Extinktionskoeffizienten und damit reproduzierbare Arbeitsbedingungen angenommen werden. Nunmehr wurden die in Tab. 3 angeführten Alkohole im genannten Konzentrationsbereich durchgemessen. Die erhaltenen Extinktionen der Bandenmaxima im Bereich 1,415 bis 1,419 μ wurden auf die Konzentration 1 g/l umgerechnet (ϵ') und in Abb. 2 als Funktion des prozentuellen OH-Gehaltes der Substanzen graphisch dargestellt. Man ersieht daraus, daß zwischen ϵ' und dem Hydroxylgehalt aller untersuchten Alkohole eine eindeutige lineare Abhängigkeit besteht. Daraus folgt, daß der ϵ' -

⁵ M. Maguire und R. West, Spectrochim. Acta [London] **17**, 369 (1961).

⁶ U. Liddel und E. Becker, Spectrochim. Acta [London] **10**, 70 (1957).

Wert der OH-Bande bei $1,4 \mu$ zur quantitativen Bestimmung des prozentuellen Anteiles der Hydroxylgruppen am Gesamtmolekül herangezogen werden kann. Bei bekanntem Molekulargewicht ist daher die Zahl der Hydroxylgruppen bestimmbar und, umgekehrt, bei bekannter Zahl der OH-Gruppen die Kettenlänge des Alkohols. Auch die Hydroxylzahl von Fetten und Ölen kann somit ermittelt werden. Weiters ist der Alkoholgehalt organischer Flüssigkeiten nach Eichung rasch zu bestimmen. Die Empfindlichkeit einer solchen Bestimmung hängt natürlich von

Tabelle 3

Substanz	% OH in der Substanz	c [m/l]	$E_{\text{exp.}}$	ε'
n-Octodecanol	6,3	0,148	0,106	0,00265
n-Hexadecanol	7,0	0,165	0,113	0,00282
n-Octanol	13,1	0,06—0,17		0,0054*
n-Hexanol	16,7	ca. 0,14		0,0068*
n-Pentanol	19,3	0,139	0,096	0,0078
n-Butanol	23,0	0,157	0,108	0,0093
n-Propanol	28,3	0,09—0,123		0,0113*
α, ω -n-Octodecandiol	11,9	0,045	0,060	0,0047
n-Decandiol	19,5	0,08—0,11		0,00793*
n-Hexandiol	28,8	0,045—0,07		0,01160
Monohydroxystearin- säuremethylester	5,4	0,12		0,00232*
Dihydroxystearin- säuremethylester	9,7	0,052	0,66	0,00388
Aleuritinsäuremethylester	16,0	0,04		0,0052*

* (Mittel) Messungen in p. a.-Chloroform

der Größe des Extinktionskoeffizienten des Alkohols in der betreffenden Flüssigkeit ab. Bei Chloroform sind beispielsweise noch Zehntelprozent Äthanol sicher meßbar. Danach wäre auch die Messung von Verteilungskoeffizienten leicht durchführbar.

Die speziellen Extinktionskoeffizienten ε' der untersuchten Alkohole lassen erkennen, daß die Molextinktion der OH-Bande (ε) dieser Verbindungen konstant sein muß. Von einer Berechnung wurde aber abgesehen, da hierfür Messungen im reinsten Chloroform erforderlich schienen, worüber im folgenden Abschnitt berichtet werden wird.

Der Wert der bisherigen Messungen liegt vielmehr darin, daß hiermit die Möglichkeit einer quantitativen OH-Bestimmung aufgezeigt werden sollte, für die der Reinheitsgrad des Lösungsmittels nicht von entscheidender Bedeutung ist, vorausgesetzt, daß mit einer empirischen Eichkurve gearbeitet wird. Die Verwendung des käuflichen p. a. Chloroforms von

Merck bietet den Vorteil eines leicht erhältlichen und in seiner Zusammensetzung weitgehend standardisierten Lösungsmittels.

Trotz der oben erwähnten Konstanz der Molextinktion darf nicht geschlossen werden, daß dies ganz allgemein für Hydroxyverbindungen gilt. Man muß vielmehr annehmen, daß die Intensität der OH-Bande von der chemischen Konstitution abhängig sein wird. Dies sollen Messungen an Hydroxyfettsäureestern zeigen. Hierfür war auch die Überlegung maßgebend, daß die Substanzen, deren OH-Gehalt mit der vorliegenden Methode dereinst bestimmt werden soll, Hydroxyfettsäureester sind, für die somit eine eigene Eichkurve benötigt werden würde.

Wir untersuchten die drei Ester aus Tab. 3, deren ε'_{\max} -Werte in Abb. 2 graphisch dargestellt wurden. Man sieht, daß die Absorption der OH-Gruppe davon abhängt, ob sie in einem geradkettigen aliphatischen Alkohol endständig vorliegt oder in einem Fettsäureester in der Mitte der Kette. In diesem Fall erniedrigt sich die Absorption, wobei der Unterschied gegenüber den Alkoholen erst ab

zwei OH-Gruppen pro Mol bemerkbar wird. Gleichwohl wird auch hier eine eindeutige, wenn auch nicht mehr lineare Abhängigkeit zwischen ε'_{\max} und dem Prozentgehalt an Hydroxylgruppen erhalten, auf Grund deren der Hydroxylgehalt von höheren Hydroxyfettsäureestern bis zu einem Gehalt von etwa 17% ermittelt werden kann. Hierüber wird in einer späteren Arbeit ausführlich zu berichten sein.

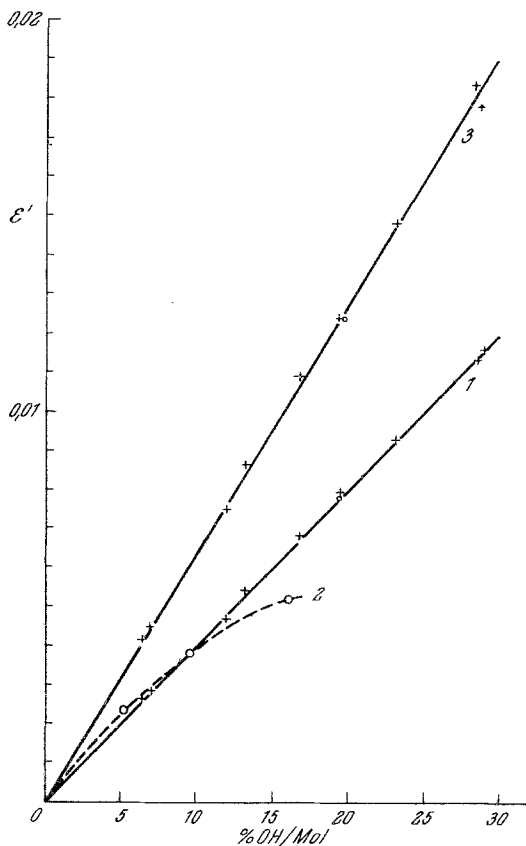


Abb. 2. Spezielle Extinktionskoeffizienten von Hydroxyverbindungen als Funktion des Hydroxylgehaltes

Kurve 1: Alkohole (Tab. 3) in p. a.-Chloroform
 Kurve 2: Hydroxyfettsäureester in p. a.-Chloroform
 Kurve 3: Alkohole (Tab. 4) in reinstem Chloroform

b) Messungen in reinstem Chloroform

Zuerst wurde wieder die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten überprüft und graphisch dargestellt: Abb. 3 zeigt, daß die Extinktionskoeffizienten nicht absolut konstant sind, sondern mit steigender Konzentration etwas absinken (Meßtemperatur ca. 20° C).

Allerdings ist diese Konzentrationsabhängigkeit im Bereich zwischen ca. 0,06 bis 0,25 m/l außerordentlich gering; so nimmt ε'_{\max} bei Amylalkohol von 0,06 bis 0,23 m/l, bei Cetylalkohol von 0,05 bis 0,25 m/l insgesamt nur um 4% ab.

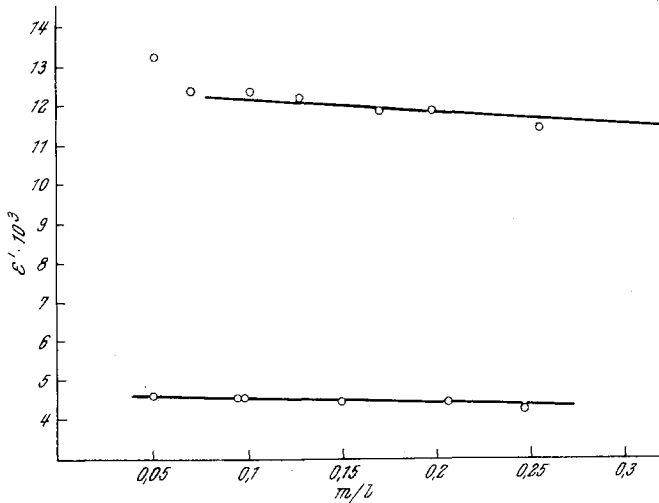


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der speziellen Extinktionskoeffizienten von n-Pentanol (Kurve 1) und n-Hexadecanol (Kurve 2) in reinstem Chloroform bei Zimmertemperatur

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen *Liddel* und *Becker*⁶ bei Messungen der Intensität der OH-Grundschiwingung von Alkoholen in Tetrachlorkohlenstoff. Nach den genannten Autoren sind Aussagen über die Mol-extinktion des Monomeren erst nach Extrapolation auf die Konzentration 0 möglich.

Eine solche Extrapolation ist im Oberschwingungsgebiet in Anbetracht der viel geringeren Absorptionsintensität nicht mit ausreichender Sicherheit möglich. Wir müssen uns daher darauf beschränken, die Extinktionskoeffizienten im Konzentrationsbereich zwischen ca. 0,06 und 0,25 m/l zu bestimmen, ohne sie eindeutig dem mono- oder dimeren Zustand zuzuordnen zu können. Gleichwohl lassen die Angaben von *Liddel* und *Becker*⁶ wie auch von *Barrow*⁷ die Annahme zu, daß der monomere Zustand überwiegend beteiligt sein dürfte.

⁷ G. M. Barrow, J. Phys. Chem. **59**, 1129 (1955).

Nummehr wurden die Alkohole der Tab. 3 im angegebenen Konzentrationsbereich vermessen und die erhaltenen ϵ'_{\max} -Werte in Abb. 2 graphisch wiedergegeben. Man ersieht daraus die strenge Linearität der bereits genannten Funktion. Die Molextinktion muß erheblich größer sein als bei den Messungen im p. a. Chloroform. Die entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten sind in Tab. 4 eingetragen. Daraus ergibt sich, daß der molare Extinktionskoeffizient der endständigen OH-Gruppe unverzweigt-kettiger aliphatischer Alkohole praktisch unabhängig von Kettenlänge und Zahl der OH-Gruppen ist und im Mittel $1,09 \pm 0,007$ beträgt.

Tabelle 4

Substanz	% OH	c [m/l]	ϵ	ϵ'
n-Octodecanol	6,3	0,075	1,12	0,00415
n-Hexadecanol	7,0	0,095	1,09	0,00450
n-Octanol	13,1	0,0835	1,12	0,00865
n-Hexanol	16,7	0,092	1,115	0,01095
n-Pentanol	19,3	0,07	1,09	0,0124
n-Butanol	23,0	0,093	1,095	0,0148
n-Propanol	28,3	0,078	1,10	0,01835
n-Octodecandiol	11,9	0,021	2,15	0,0075
n-Decandiol	19,5	0,052	2,16	0,0124
n-Hexandiol	28,8	0,061	2,10	0,0178

Mittelwert für ϵ_{OH} : $1,09 \pm 0,007$

Auch *Crisler* und *Burrill*⁸ stellten, bei Verwendung anderer Lösungsmittel, die konstante Molextinktion aliphatischer Alkohole fest.

Dieses Ergebnis erscheint insofern bemerkenswert, als im mittleren Ultrarot von einer solchen Konstanz keinesfalls gesprochen werden kann, worauf *Barrow*⁷ aufmerksam gemacht hat. Auch *Brown* und *Rogers*⁹ fanden eine beträchtliche Strukturabhängigkeit der OH-Bande im mittleren Ultrarot und stellten fest, daß die Intensität der OH-Valenzschwingungsbande bei einfachen aliphatischen Alkoholen mit steigender Kettenlänge abnimmt.

Strukturänderungen, auf die auch die Intensität der 1,4 μ -Bande der OH-Gruppe anspricht, sind, wie bereits erwähnt, etwa die Einführung der Estergruppe; auch fanden wir merkliche Abweichungen bei ungesättigten sowie verzweigt-kettigen Alkoholen. In allen solchen Fällen muß für quantitative OH-Bestimmungen eine eigene Eichkurve mit entsprechenden Homologen aufgenommen werden.

⁸ *R. O. Crisler* und *A. M. Burrill*, *Anal. Chem.* **31**, 2055 (1959).

⁹ *Th. Brown* und *M. Rogers*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 577 (1957).

Ferner ist die Intensität der $1,4 \mu$ -Bande der OH-Gruppe stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig — in völliger Übereinstimmung mit dem Verhalten der Grundschrwingungen. Dies zeigen nicht nur die hier mitgeteilten Messungen in reinstem und p. a. Chloroform, sondern auch in Dioxan und Xylol, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Wir sind der *Rockefeller* Foundation, New York, für die Bereitstellung von wertvollen Meßapparaturen zu Dank verpflichtet.