

hormone sowie der Vitamine A und D innerhalb kurzer Zeit gelungen, deren Bearbeitung sonst auf ungemein starke Hindernisse gestoßen wäre.

#### Schrifttum.

(1) L. Ruzicka u. Jul. Meyer, *Helv. chim. Acta* **4**, 505 [1921]. — (2) L. Ruzicka, *Bull. Soc. chim. France* [5] **4**, 1301 [1937]. — (3) L. Ruzicka, *Helv. chim. Acta* **6**, 492 [1923]. — (4) M. Kerschbaum, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **46**, 1734 [1913]. — (5) L. Ruzicka, *Jul. Meyer u. M. Mingazzini*, *Helv. chim. Acta* **5**, 345 [1922]; L. Ruzicka u. C. F. Seidel, ebenda **5**, 369 [1922]; L. Ruzicka u. M. Stoll, ebenda **5**, 923 [1922]; (6) L. Ruzicka u. E. Capato, ebenda **8**, 259 [1936]. — (7) A. St. Pfau u. Pl. Plattner, ebenda **19**, 858 [1936]. — (8) L. Ruzicka u. M. Stoll, ebenda **7**, 84, 94 [1924]; L. Ruzicka, A. H. Wind u. D. R. Koolhaas, ebenda **14**, 1132 [1931]. — (9) F. W. Semmler u. F. Risse, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **46**, 599 [1913]. — (10) L. Ruzicka u. M. Stoll, *Helv. chim. Acta* **6**, 846 [1923]. — (11) L. Ruzicka u. A. Steiner, ebenda **17**, 614 [1934]. — (12) L. Ruzicka, *J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind.* **54**, 509 [1935]. — (13) H. N. Rydon, ebenda **54**, 557 [1935]. — (14) L. Ruzicka, G. B. R. de Graaff u. H. J. Müller, *Helv. chim. Acta* **15**, 1300 [1932]. — (15) K. A. Vesterberg, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **36**, 4200 [1903]. — (16) P. Levy, *diese Ztschr.* **18**, 1740 [1905]. — (17) L. Ruzicka, H. Waldmann, Paul Meyer u.

H. Hösl, *Helv. chim. Acta* **16**, 169 [1933]. — (18) L. Ruzicka u. Jul. Meyer, ebenda **5**, 581 [1922], vgl. a. unter (14). — (19) L. Ruzicka, M. W. Goldberg, H. W. Huyser u. C. F. Seidel, ebenda **14**, 545 [1931]. — (20) L. Ruzicka, G. B. R. de Graaff, M. W. Goldberg u. B. Frank, ebenda **15**, 915 [1932]. — (21) L. Ruzicka u. J. R. Hosking, ebenda **14**, 203 [1931]; H. Jacobs, *Diss. Leiden*, 1937. — (22) L. Ruzicka, H. Brüngger, R. Egli, L. Ehmann, M. Furter u. H. Hösl, *Helv. chim. Acta* **15**, 431 [1932]; L. Ruzicka, M. W. Goldberg u. K. Hofmann, ebenda **20**, 325 [1937]. — (23) L. Ruzicka u. K. Hofmann, ebenda **20**, 1155 [1937]. — (24) L. Ruzicka, K. Hofmann u. H. Schellenberg, ebenda **19**, 1391 [1936]. — (25) L. Ruzicka u. L. Ehmann, ebenda **15**, 140 [1932]. — (26) L. Ruzicka u. G. Giacomello, ebenda **20**, 299 [1937]. — (27) J. Zimmermann, ebenda **19**, 247 [1936]. — (28) L. Ruzicka u. H. Schellenberg, ebenda **20**, 1553 [1937]. — (29) F. G. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **464**, 69 [1928]. — (30) I. M. Heilbron, E. D. Kamm u. W. M. Owens, *J. chem. Soc. London* **1926**, 1630. — (31) P. Karrer u. A. Helfenstein, *Helv. chim. Acta* **14**, 78 [1931]. — (32) P. Karrer, A. Helfenstein, B. Pieper u. A. Wettstein, ebenda **14**, 435 [1931]. — (33) R. Kuhn u. Ch. Grunemann, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **65**, 898, 1880 [1932]. — (34) P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli u. A. Wettstein, *Helv. chim. Acta* **13**, 1084 [1930]. — (35) P. Karrer, R. Morf u. K. Schöpp, ebenda **14**, 1431 [1931]. — (36) P. Karrer u. R. Morf, ebenda **16**, 625 [1933]. [A. 130.]

### Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXVI\*)

## Über die Verwendung des Ramaneffektes zur Analyse organischer Gemische<sup>1)</sup>

Von Dozent Dr. JOSEF GOUBEAU

Chemisches Institut der Bergakademie Clausthal

Eingeg. 3. November 1937

#### A. Einleitung.

Seit seiner Entdeckung vor 10 Jahren hat sich der Raman-Effekt zu einem wertvollen Hilfsmittel für die Untersuchung und Aufklärung von Fragen des Molekülbaues entwickelt. Ähnlich jedoch, wie die Atomspektren neben ihrer gewaltigen Bedeutung für die Aufklärung des Atombaues auch für den Analytiker große Bedeutung gewannen als Emissionsspektralanalyse, läßt sich auch das Raman-Spektrum neben der Lösung von Fragen des Molekülbaues zur Lösung analytischer Probleme verwenden. Diese Anwendung wird besonders begünstigt durch das Vorliegen eines Linien-Spektrums, das die Erkennung und Bestimmung eines Stoffes mit größerer Sicherheit erlaubt als z. B. Bandenspektren.

Der Bereich für die analytische Anwendung des Raman-Effektes ist durch seine Eigenart gegeben. Sein Auftreten ist an die unpolare Bindung geknüpft. Damit scheiden die rein heteropolar gebauten Salze und die Metalle, also wichtige Verbindungsgruppen der anorganischen Chemie, aus. Dagegen kennt die organische Chemie fast ausschließlich unpolare Bindungen, so daß sie das Hauptanwendungsgebiet der Ramanspektralanalyse darstellt<sup>2)</sup>. Auch das durch den Raman-Effekt erhaltene Molekülspektrum ordnet ihn der organischen Chemie zu, da der Organiker an seine Analysenverfahren die Forderung stellen muß, mit ihrer Hilfe auch Stoffe von gleicher elementarer Zusammensetzung, aber von verschiedenem Molekülbau — Isomere — unterscheiden zu können. Für ihn genügen meistens nicht, wie für den Anorganiker, die Aussagen der Elementaranalyse, er benötigt analytische Aussagen, die auch den

Molekülbau berücksichtigen. Dazu eignet sich in besonderer Weise das Ramanspektrum, das bedingt ist durch die Art des Zusammenbaues der Atome im Molekül, durch die Masse der Atome und durch die zwischen den Atomen herrschenden Bindekräfte. Deshalb ergeben schon die geringsten Veränderungen im Molekülbau deutliche Unterschiede in den Spektren, so daß sich alle Arten von Isomeren in ihren Ramanspektren unterscheiden, Kettenisomere<sup>3)</sup>, Stellungsisomere, einschließlich cis-trans-Isomere und deren Racemate. Da zu deren Unterscheidung die Drehung der Polarisationssebene herangezogen werden kann, so ist die Gleichheit ihrer Spektren als Vorteil zu werten, weil die Substanz, unabhängig von ihrer optischen Aktivität, nachgewiesen werden kann. In den Abb. 1—3 sind schematische Spektren verschiedener isomerer Stoffe einander gegenübergestellt.

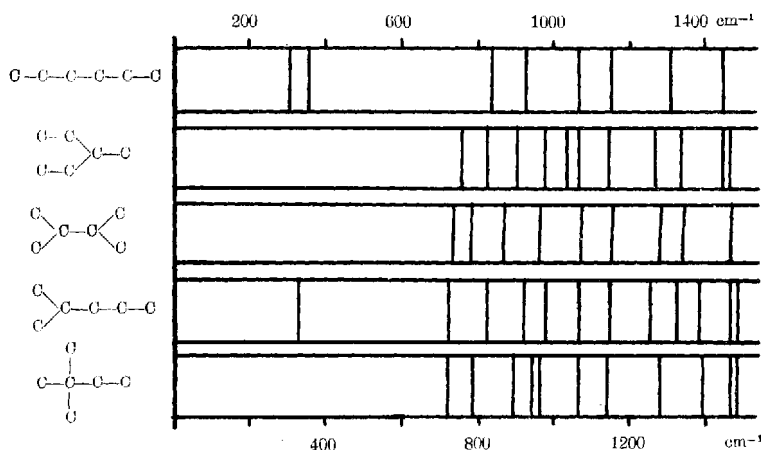


Abb. 1.

\*) XXXV s. diese Ztschr. **50**, 255 [1937]. Die Beiträge XXVII bis XXXV dieser Reihe sind nebst einigen anderen Aufsätzen aus dieser Ztschr. als Sonderdruck im Verlag Chemie erschienen.

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für Analytische Chemie und Mikrochemie auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt a. M. am 9. Juli 1937.

<sup>2)</sup> Zur Untersuchung des Molekülbaues spielt der Raman-Effekt selbstverständlich auch in der anorganischen Chemie eine bedeutsame Rolle; vgl. A. Simon, *diese Ztschr.* **50**, 611 [1937], und eine ausführliche demnächst ebenda erscheinende Arbeit.

Wegen technischer Einzelheiten für die Aufnahme von Ramanspektren wird auf frühere Arbeiten verwiesen<sup>4)</sup>. Grundsätzlich kann von jedem Stoff, sofern er

<sup>3)</sup> Vgl. R. Mecke, *Z. physik. Chem. Abt. B.* **36**, 347 [1937].

<sup>4)</sup> Vgl. A. Dadiou, *diese Ztschr.* **49**, 344 [1936]; J. Goubeau, *Z. analyt. Chem.* **105**, 161 [1936]; K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effekt*. J. Springer, Berlin 1931. S. 17 ff.

das eingestrahlte Licht nicht absorbiert bzw. reflektiert, ein Ramanspektrum erzeugt werden, unabhängig vom Aggregatzustand. Bevorzugt werden Flüssigkeiten,

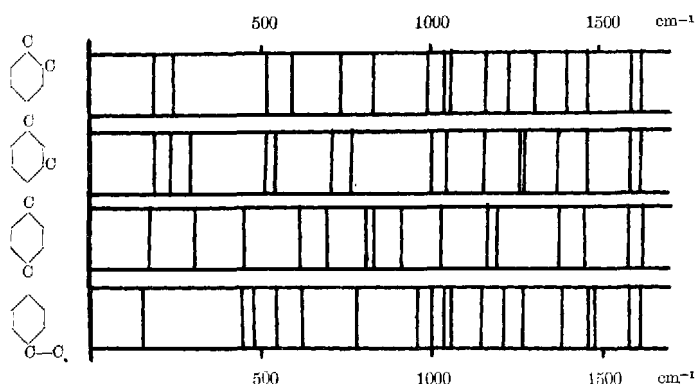


Abb. 2.

Lösungen und Schmelzen, da für sie die Aufnahmetechnik am einfachsten ist. Gerade in letzter Zeit wurden auch für feste Stoffe Verfahren ausgearbeitet<sup>5)</sup>, die saubere

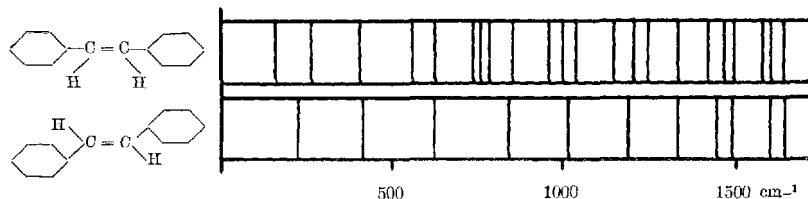


Abb. 3.

Spektren ergeben. Gase lassen sich am besten in komprimiertem bzw. verflüssigtem Zustand aufnehmen. Die bisherigen analytischen Untersuchungen mittels des Raman-effektes beschränkten sich mit einer einzigen Ausnahme auf Flüssigkeiten. Über die notwendige Vorbereitung und Beschaffenheit der Streusubstanz wird weiter unten bei der Besprechung der quantitativen Analyse näher berichtet. In diesem Zusammenhang sei nur noch erwähnt, daß es heute möglich ist, in wenigen Minuten ein einwandfreies, sauberes Ramanspektrum zu erzielen, wenn notwendig, mit Bruchteilen eines Kubikzentimeters der zu untersuchenden Probe.

Von großer Bedeutung für die analytische Verwendung des Ramaneffektes ist sein Verhalten bei Gemischen und Lösungen. Von der Emissionsspektralanalyse ist bekannt, daß die Lage der Linien eines Elementes unabhängig ist von den übrigen vorhandenen Elementen. Es kann höchstens eine Linie des zu bestimmenden Elementes durch die Linie eines Begleitelementes verdeckt werden. Als abhängig von den Begleitelementen erwies sich nur die Empfindlichkeit des Nachweises. Ähnliche Verhältnisse finden wir auch bei den Ramanspektren. In der Mehrzahl der Fälle findet in Gemischen praktisch eine reine Überlagerung der Spektren der Einzelsubstanzen statt. Dies gilt streng nur für Gemische von dipollosen Stoffen, wie z. B. von Kohlenwasserstoffen, weiterhin noch für Gemische, deren Bestandteile ungefähr ein gleich großes Dipolmoment besitzen, wie Alkohole, Aceton usw. Dagegen ergaben sich in Gemischen mit Substanzen ungleichen Dipols systematische Verschiebungen der Ramanlinien<sup>6)</sup>, die jedoch kaum eine Erschwerung der Analyse mit sich bringen. Denn die Verschiebungen betragen meistens nur wenige  $\text{cm}^{-1}$ ,

so daß sie nur mit Spektrographen großer Dispersion beobachtet und gemessen werden können, die sich andererseits wegen der notwendigen langen Belichtungszeiten zur Analyse nicht empfehlen. Zum andern sind es nur wenig Linien einer Substanz, die merklich verschoben werden, so daß die Mehrzahl der Linien auch in solchen Gemischen völlig lagenkonstant ist. So sind z. B. in den Alkoholen nur die der C—O-Bindung zugehörigen Linien beim Zumischen von Wasser merklich verändert, während die Kettenfrequenzen und die C—H-Frequenzen sich innerhalb der Fehlergrenze gleich bleiben. Gelegentlich konnten in den Ramanspektren von Gemischen auch neue Linien beobachtet werden, die sich entweder auf Verbindungsbildung zurückführen ließen<sup>7)</sup> oder Änderungen der Symmetrieeigenschaften eines Moleküls anzeigten<sup>8)</sup>. Auch diese neu auftretenden Linien bedeuten keine Störung der analytischen Anwendung des Ramaneffektes, da man mit seiner Hilfe kaum Gemische so verschiedener Stoffe analysieren wird, die unter sich Verbindungen eingehen, es sei denn, daß man die Verbindungsbildung nachweisen will.

Im folgenden soll die Verwendung des Ramaneffektes zur qualitativen und quantitativen Analyse an Hand einiger ausgewählter Beispiele aufgezeigt werden.

## B. Qualitative Analyse.

Die qualitative Analyse erfolgt, wie bei der Emissionsspektralanalyse, durch die Feststellung der Gegenwart charakteristischer Linien der nachzuweisenden Substanz. Zweckmäßig wählt man dazu die stärksten und schärfsten Linien, die als „letzte Linien“ bzw. „Restlinien“ bezeichnet werden können.

Was die Empfindlichkeit anlangt, so können nur ungefähre Werte angegeben werden, da die Nachweisgrenze spezifisch ist. Verursacht wird dieses Schwanken durch das Auftreten von Ramanlinien der verschiedensten Intensitätsstufen, zu denen sich starke Unterschiede in der Schärfe der Linien gesellen. Auch die übrigen Bestandteile des Gemisches wirken sich auf die Empfindlichkeit der Nachweisgrenze aus, da wegen des Zusammenfallens von Linien nicht immer dieselben Linien der nachzuweisenden Substanz zur Analyse benutzt werden können. Schließlich spielen die Apparatur, der Spektrograph, die Beleuchtungseinrichtung, die Plattensorten eine bedeutsame Rolle, da bei einem sehr lichtschwachen Effekt wie dem Raman-effekt die Güte der Spektren und die Belichtungszeiten sehr stark von den technischen Einrichtungen abhängen. Daraus folgt, daß die große Empfindlichkeit der Emissionsspektralanalyse beim Ramaneffekt nicht zu erwarten ist. Von verschiedenen Autoren werden Nachweisgrenzen zwischen 2 und 0,1 Vol.-% angegeben, wie eine Zusammenstellung in Tabelle 1 zeigt. Die letzte Zahl entstammt systematischen Versuchen an Gemischen von Benzol mit Petroleumbenzin bzw. Tetrachlorkohlenstoff, in denen mit Hilfe der günstigen Linie  $992\text{ cm}^{-1}$  noch 0,1 % Benzol mit Sicherheit nachzuweisen waren, während bei 0,05 % die

Tabelle 1.

### Nachweisgrenzen verschiedener Stoffe im Ramaneffekt.

Benzol in Dioxan und umgekehrt u. a. ....	1–2% <sup>9)</sup>
Olefine in Cyclopropanen ....	1,5% <sup>10)</sup>
Styrol in Äthylbenzol ....	0,4% <sup>11)</sup>
p-Xylol in m- bzw. o-Xylol ....	0,5% <sup>12)</sup>
Benzol in Petroleumbenzin bzw. in Tetrachlorkohlenstoff ....	0,1%

<sup>7)</sup> U. a. B. Trumpy, Z. Physik **68**, 675 [1931].

<sup>8)</sup> G. Briegleb u. W. Lauppe, Z. physik. Chem. Abt. B. **35**, 42 [1937].

<sup>9)</sup> W. Hanle u. F. Heidenreich, Physik. Z. **37**, 594 [1936].

<sup>10)</sup> R. Lespieau, M. Bourguet u. R. L. Wakeman, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **193**, 238 [1931].

<sup>11)</sup> J. Weiler, Verh. dtsh. physik. Ges. **13**, 5 [1932].

<sup>12)</sup> L. Birckenbach u. J. Goubeau, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1140 [1932].

<sup>5)</sup> H. Conrad-Billroth, K. W. F. Kohlrausch u. A. W. Reitz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 292 [1937]; R. Ananthakrishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. A. **5**, 76 [1937].

<sup>6)</sup> Vgl. u. a. A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, Physik. Z. **31**, 514 [1930]; A. Simon u. P. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 688 [1936]; J. Goubeau, Z. physik. Chem. Abt. B. **36**, 45 [1937].

Angaben nur noch zweifelhaft waren. Starke Verschlechterungen der Nachweisgrenzen bedingen fluorescente Verunreinigungen und Trübungen. (Näheres s. S. 14.)

Aus der Nachweisgrenze von ungefähr 1% muß die Forderung abgeleitet werden, daß Substanzproben, die zur Aufnahme von Ramanspektren dienen, einen Reinheitsgrad von mindestens 99% besitzen müssen, will man nicht Spektren erhalten, in denen die stärksten Linien der Verunreinigungen als schwache Linien enthalten sind. Nur eine genaue Kenntnis der Spektren der Reinsubstanzen<sup>13)</sup> gibt eine sichere Grundlage für die Analyse. Lassen sich die zu untersuchenden Substanzen nicht von der notwendigen Reinheit erhalten, was häufig der Fall ist bei Stoffen, die aus Isomerengemischen gewonnen werden (Kohlenwasserstoffe), so sind die erhaltenen Streuspektren auf die Anwesenheit der stärksten Linien der wahrscheinlichsten Verunreinigungen zu prüfen. Werden solche nachgewiesen, so kann ihre Zugehörigkeit zu einer Verunreinigung durch einen fortschreitenden Reinigungsprozeß bewiesen werden, der die betreffenden Linien zum Verschwinden bringt bzw. merklich abschwächt. Auch die Untersuchung von Substanzproben verschiedenen Ursprungs kann zur Feststellung von Fremddlinien führen<sup>14)</sup>.

Damit ist auch bereits eine analytische Aufgabe angeschnitten, die in vielen Fällen vorteilhaft mit Hilfe des Ramaneffektes zu lösen ist, die Prüfung einer Substanz auf Reinheit. Neben den in Tabelle 1 angeführten Beispielen mögen noch einige weitere die Brauchbarkeit des Verfahrens darlegen. *G. Dupont* und *R. Dulou*<sup>15)</sup> gelang der Nachweis von sekundärem Butylalkohol (Kp. 99,8) in gewissen französischen Gärungspropylalkoholen (Kp. 97,4). Gemeinsam mit *M. Stephan* konnte im Ramanspektrum eines Äthylbromids, für das als Ausgangsmaterial mit 2,5% Methylalkohol vergällter Äthylalkohol diente, Methylbromid nachgewiesen werden, das selbst durch zweimalige Destillation unter Verwerfung eines Vorlaufes nicht vollständig zu entfernen war, wie eine Kontrolle durch die Ramanspektren ergab. Auch der Gehalt von Methylalkohol im Äthylalkohol konnte gleicherweise festgestellt werden, wie gegebenenfalls auch andere Vergällungsmittel erkannt werden können.

Eine andere analytische Aufgabe, die Identifizierung einer Substanz, kommt praktisch dann in Frage, wenn die technisch und zeitlich viel einfacheren Methoden, wie Schmelzpunkts- bzw. Siedepunktsbestimmung, versagen, oder zum mindesten ungenau oder langwierig werden. Die Erkennung eines Stoffes durch sein Ramanspektrum ist eindeutig. Sie ist einfach und rasch auszuführen, wenn dazu Spektrographen mit geringer Dispersion und kurzer Belichtungszeit verwandt werden, da das Spektrum dann in wenigen Minuten erhalten werden kann. Daß die Substanz dabei nicht zerstört wird, ist ein weiterer Vorteil des Verfahrens. Eine große Erleichterung für die Klassifizierung und damit auch für die Erkennung der unbekannten Substanz bedeutet schließlich das Auftreten charakteristischer Linien für bestimmte Atomgruppierungen innerhalb des Moleküls, wie  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$  u. v. a., die es ermöglichen, die Stoffe sofort bestimmten Verbindungsklassen zuzuordnen.

Die große Leistungsfähigkeit des Ramaneffektes tritt jedoch bei der Analyse beliebiger Gemische organischer

Substanzen am deutlichsten hervor, denn er erlaubt noch Unterscheidungen in Fällen, in denen chemische und andere physikalische Methoden versagen; zum andern ist die Anzahl der Gemischbestandteile theoretisch ohne Bedeutung. Als Beispiel für schwer unterscheidbare Stoffe und als eines der vielen von *G. Dupont*<sup>16)</sup> untersuchten Beispiele aus der Terpenchemie sei die Unterscheidung von Borneol und Iso-Borneol erwähnt, die auch in den Gemischen beider sicher erkannt werden können. Gleicherweise lassen sich cis- und trans-Isoeugenol nebeneinander nachweisen<sup>17)</sup>. Welch feine Unterschiede sich noch sichtbar machen lassen, zeigt die Untersuchung der Cyansäure, ihrer Ester und Salze<sup>18)</sup>, die ergab, daß in der freien Säure bei  $-50^{\circ}$ , in den Estern und im Silbersalz die Ketoimidform  $-N=C=O$ , im Kalium- und Bleisalz die Oxynitrilform  $-O-C\equiv N$  vorliegt. Im Quecksilbersalz und in komplexen Kalium-Quecksilber-Cyanaten konnten beide Formen festgestellt werden.

Es liegen bereits Beispiele von Analysen mehrerer Gemische mit vielen Bestandteilen vor, deren Zahl eine praktisch obere Grenze hat. Denn sehr viele Komponenten, wie sie z. B. in den natürlichen und synthetischen Benzinen enthalten sind, können nicht nebeneinander erkannt werden, da sie meistens in Konzentrationen unter der Nachweisgrenze vorliegen. Aber auch solche Gemische können mit Erfolg analysiert werden, indem man sie in einzelne Fraktionen zerlegt und darin dann mit Leichtigkeit die angereicherten Bestandteile nachweist. Auf diese Weise gelang *A. Andant*<sup>19)</sup> der Nachweis von 75 Kohlenwasserstoffen in 8 Mineralölen, also durchschnittlich 10 in einem Öl. Auf Wunsch *Franz Fischers* wurde das nach dem *Fischer-Tropsch*-Verfahren erhaltene synthetische Benzin, Kogasin, mit Hilfe des Ramaneffektes auf einen Gehalt an Aromaten untersucht. Es konnte in der Gesamtfraktion 30–180° ein Gehalt von Benzol, Toluol und Xylol über 0,1% ausgeschlossen werden. Aber auch in den Fraktionen 70–85° und 100–115° war weder Benzol noch Toluol nachzuweisen. Selbst eine weitere Fraktionierung der Probe 70–85°, die eine fünffache Anreicherung des Benzols zur Folge hatte, ergab einen Gehalt unter der Nachweisgrenze von 0,1%, so daß der Gehalt der ursprünglichen Probe geringer als 0,02% sein mußte. Dagegen konnte in der gleichen Fraktion die Gegenwart von Cyclohexan, n-Hexan und Tetramethyläthylen und die Abwesenheit von Cyclohexen festgestellt werden.

Gerade bei der genauen Untersuchung von Treibstoffen, natürlichen wie synthetischen, kann der Ramaneffekt mit großem Nutzen eingesetzt werden, erlaubt er doch zu unterscheiden zwischen Kohlenwasserstoffen mit gerader und verzweigter Kette, zwischen Aliphaten, Aromaten und Naphthenen, zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, deren Mengenverhältnisse maßgebend sind für wichtige Eigenschaften der Treibstoffe.

Neben der direkten Analyse von Treibstoffen gestattet der Ramaneffekt auch eine genaue Kontrolle der verschiedenen Treibstoffuntersuchungsverfahren. Ein Teil dieser Verfahren arbeitet mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration zur Erfassung der Olefine und Aromaten; darauf folgt die Bestimmung des Anilinpunktes zur Ermittlung der Naphthene. Gemeinsam mit *W. Fichil* wurde eine Überprüfung des Verfahrens nach *Riesenfeld* und *Bandte*<sup>20)</sup> vorgenommen. Dabei ergab sich, daß die Behandlung mit 85%iger Schwefelsäure die Olefine vollständig entfernt, daß dadurch aber bereits auch die höheren

<sup>13)</sup> Eine Zusammenstellung der Ramanspektren wurde gegeben von *J. Weiler*, Physikal.-Chemische Tabellen, *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel*, 3. Ergänzungsband, 925–1204. J. Springer, Berlin 1935; außerdem von *H. Hibben*, Chemical Reviews, Editorial Board, Vol. 18, 1–233 [1936].

<sup>14)</sup> Vgl. die Spektren der 3 isomeren Xylole: *L. Birckenbach* u. *J. Goubeau*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1140 [1932]; *K. W. F. Köhlrausch* u. *A. Pongratz*, Mh. Chem. **63**, 437 [1933], u. *J. Goubeau*, Z. analyt. Chem. **105**, 161 [1936].

<sup>15)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 2156 [1935].

<sup>16)</sup> Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 37 [1936].

<sup>17)</sup> *B. Susz* u. *E. Perrottet*, Helv. chim. Acta **19**, 1158 [1936].

<sup>18)</sup> *J. Goubeau*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 912 [1935].

<sup>19)</sup> Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air, Nr. 99, Application de la spectrographie Raman à l'analyse des essences minérales. Gauthier-Villars, Paris 1936.

<sup>20)</sup> Erdöl u. Teer **3**, 139 [1926].

Aromaten wie Toluol und besonders Xylol angegriffen werden, vor allem, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind. Andererseits wird Benzol mit der 100%igen Schwefelsäure nicht vollständig aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt<sup>21)</sup>; selbst eine zweimalige Behandlung damit vermochte das Benzol nicht voll zu sulfurieren, denn auch in diesem Restgemisch konnte noch Benzol nachgewiesen werden (1–3%). Durch diesen verbleibenden Gehalt an Aromaten wird die nachfolgende Bestimmung des Anilinpunktes verfälscht, der sowieso nur ein Näherungsverfahren darstellt<sup>22)</sup>. Es kommt also dieser Untersuchungsmethode, wie wohl allen ähnlich arbeitenden, orientierender Charakter zu. Bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen liefert sie brauchbare Vergleichswerte, die jedoch keinen Anspruch erheben dürfen, als Absolutwerte betrachtet zu werden, was auch schon früher betont wurde, indem man die Ergebnisse gelegentlich als „Olefinoide“ bzw. „Aromatoide“ angab, und darunter die Bestandteile eines Treibstoffgemisches verstand, die mit 85%iger bzw. mit 100%iger Schwefelsäure reagierten.

Eine Besonderheit der Analyse mit Hilfe des Ramaneffektes ist der gemeinsame Nachweis ganzer Stoffklassen. Diese Möglichkeit ist gegeben durch das Auftreten charakteristischer Linien für bestimmte Atomkonfigurationen (Radikalschwingungen), die in ihrer Lage weitgehend unabhängig sind von den übrigen Molekülteilen. Dazu gehören Anordnungen mit Doppel- und Dreifachbindungen, die Nitrogruppe, die Cyangruppe, aber auch alle Arten von Ringanordnungen, wie der Benzolring, der hydrierte Benzolring, Vierer- und Fünfering, Heterocyclen usw.<sup>23)</sup>. Diese gemeinsame Bestimmung ganzer Körperklassen ist vor allem dann wertvoll, wenn in einem Gemisch mit sehr vielen Komponenten der Nachweis einer Einzelsubstanz neben zahlreichen Homologen mit genau den gleichen Eigenschaften kein Interesse mehr beansprucht, sondern nur noch der Nachweis der Gesamtheit dieser Homologen. Als Beispiel sei die Analyse von Treibstoffen angeführt, bei der es in den meisten Fällen genügt, wenn der Gehalt an Olefinen, Aromaten, Naphthenen bekannt ist. Solche Untersuchungen wurden von A. Andant<sup>19)</sup> an Benzinern verschiedener Herkunft, von C. V. Jogarao<sup>24)</sup> an einigen indischen Ölen ausgeführt.

### C. Quantitative Analyse.

Die quantitative Analyse beruht, wie bei der Emissionsspektralanalyse, auf der Messung von Intensitäten charakteristischer Linien der zu bestimmenden Substanz.

Allerdings sind beim Ramaneffekt die Verhältnisse insofern andere, als dieser nie allein beobachtet werden kann, sondern immer von der klassischen Streuung, dem Tyndalleffekt, begleitet wird. Dadurch tritt in den Spektren das anregende Licht, meistens der Quecksilberbogen, stark überbelichtet auf. Dazu gesellt sich bei vielen Stoffen — besonders bei technischen Produkten — ein Fluoreszenzspektrum, meistens eine Folge geringer Verunreinigungen. Unter ungünstigen Verhältnissen können beide Effekte stärker sein als der Ramaneffekt und diesen völlig verdecken. Es müssen deshalb Vorkehrungen getroffen werden, diese Störungen weitgehend zu unterdrücken.

Der Tyndalleffekt ist proportional den Dichteschwankungen und nimmt störende Ausmaße erst dann an, wenn sichtbare Trübungen in der Streusubstanz vorhanden sind. Eine Destillation vor der Aufnahme, unter Umständen wiederholt, verhindert sicher eine störende Tyndallstreuung.

Größere Schwierigkeiten bereitet die Beseitigung der Fluoreszenz. Zweckmäßig wird man aus dem anregenden Quecksilber-

bogen die ultravioletten Strahlen herausfiltrieren, die zur Anregung von Ramanlinien unbedeutend sind, dagegen stark fluoreszenzerregend wirken. Daneben können sie noch Photoreaktionen auslösen, als deren Folge dann während der Belichtung fluoreszierende Produkte auftreten. Eine Verbesserung der Streusubstanz auch in bezug auf die Fluoreszenz bringt schon die Destillation. Eine vorhergehende Behandlung mit Aktivkohle und einem Trocknungsmittel erhöht die Wirkung<sup>25)</sup>. Als sehr wirksames Mittel zur Unterdrückung der Fluoreszenz wurde von A. Andant<sup>19)</sup> und gleichzeitig von H. Hibben<sup>26)</sup> eine geringe Beimischung von Nitrobenzol angegeben. Dessen günstige Wirkung konnte durch eigene Versuche bestätigt werden. So waren auch von technischen Produkten nach Zusatz von 1% Nitrobenzol saubere Spektren zu erhalten. Eine Beimischung in dieser Größenordnung genügt, so daß eine Störung durch Nitrobenzollinien nicht zu befürchten ist, wie auch A. Andant angibt.

Das gemeinsame Auftreten verschiedener Effekte verbietet bei der Photometrierung der Linien die Gesamtschwärzung der Linien als Intensitätsmaß zu benutzen. Es muß davon die Schwärzung des allgemeinen Untergrundes abgezogen werden, da diese vom Tyndalleffekt und gegebenenfalls von einer Fluoreszenz hervorgerufen ist, also von fremden Effekten, die nicht in einem festen Intensitätsverhältnis zum Ramaneffekt stehen. Weiterhin ist bei der Photometrierung die besondere Form der Ramanlinien zu berücksichtigen, die eine unsymmetrische Verbreiterung nach Rot hin besitzen<sup>27)</sup>. Dadurch werden z. B. die Photometerwerte sehr nahe beieinanderliegender Linien unsicher, da die Linienspitze der einen noch in diese Verbreiterung der anderen Linie zu liegen kommt (s. Abb. 4). Zweckmäßig wählt man zum Photometrieren die stärksten und schärfsten Linien einer Substanz aus.

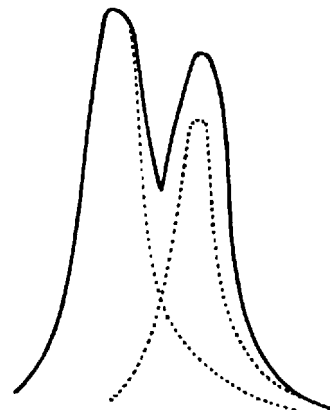


Abb. 4.

Da Absolutmessungen der Schwärzung zur Konzentrationsbestimmung sehr ungenau sind wegen Unsicherheiten in der Konstanz der Lichtquelle, die beim Ramaneffekt besonders groß sind, und wegen Unsicherheiten der photographischen Platte und ihres Entwicklungsprozesses, so beruhen fast alle bisher versuchten Verfahren zur quantitativen Analyse mit Hilfe des Ramaneffektes auf der Bestimmung von Intensitätsverhältnissen verschiedener Linien innerhalb des gleichen Spektrums, in Anlehnung an die Erfahrungen der quantitativen Emissionsspektralanalyse.

Von den bisher ausgearbeiteten Analysenverfahren sollen nur diejenigen angeführt werden, die einer allgemeinen Verwendung fähig sind. Die Methode von G. Dupont und R. Dulou<sup>15)</sup> eignet sich praktisch für alle binären Gemische, während ihre Anwendung auf Gemische mit mehr als zwei Komponenten auf große Schwierigkeiten stößt. Neben Aufnahmen von der zu untersuchenden Probe werden auch solche von Gemischen mit bekannter Zusammensetzung der beiden Komponenten gemacht — Eichaufnahmen —, die in ihren Gehalten womöglich etwas höher und tiefer liegen als die unbekannte Mischung. Mit Hilfe eines Registrierphotometers werden von allen Auf-

<sup>21)</sup> E. Wendehorst u. E. Knoche, diese Ztschr. 47, 43 [1934].

<sup>22)</sup> A. Schaarschmidt, H. Hofmeier u. H. Leist, diese Ztschr. 43, 954 [1930].

<sup>23)</sup> Vgl. u. a. K. W. F. Kohlrausch u. R. Skrabal, Mh. Chem. 70, 377 [1937].

<sup>24)</sup> Proc. Ind. Acad. Sci. 4, 549 [1936].

<sup>25)</sup> J. Goubeau, Z. analyt. Chem. 105, 161 u. 107, 199 [1936].

<sup>26)</sup> Ind. Engng. Chem. 26, 646 [1934].

<sup>27)</sup> vgl. W. Gerlach, Ann. Physik 1, 301 [1929].

nahmen die Schwärzungskurven aufgenommen und daraus die Intensitäten der einzelnen Linien als die Höhe der Linien spitze über dem allgemeinen Untergrund entnommen. Dann wird das mittlere Verhältnis ( $\rho$ ) der Intensitäten der Linien einer Eichaufnahme zu den entsprechenden Linien der unbekannten Probe gebildet, getrennt für die beiden Bestandteile A und B. Das daraus sich ergebende Verhältnis  $\rho_A/\rho_B$  erlaubt in einfacher Weise eine Berechnung des Gehaltes an A und B in der unbekannten Probe. Aus ihren allerdings sehr wenigen Analysen schließen die beiden Autoren auf eine Genauigkeit von ungefähr  $\pm 5\%$  der vorhandenen Menge.

W. Hanle und F. Heidenreich<sup>9)</sup> bestimmen das Intensitätsverhältnis zweier benachbarter Linien, die den beiden Komponenten des Gemisches angehören, und stellen über 10% Proportionalität zwischen Intensitätsverhältnis und Prozentgehalt fest.

Ein Verfahren, das ohne Photometer arbeitet, wurde von J. Goubeau ausgearbeitet<sup>12, 25)</sup>. Es benutzt als Intensitätsmaß den Schwellenwert des Sichtbarwerdens einer Linie in einer Reihe von Spektren mit verschiedenen Belichtungszeiten. Als Vergleichsintensitäten wurden schwache Quecksilberlinien gewählt. Dies schließt jedoch eine Fehlerquelle ein, da die Quecksilberlinien durch kohärente Tyndallstreuung entstehen, im Gegensatz zu den durch inkohärente Streuung entstehenden Ramanlinien. Durch experimentelle Ermittlung der Abhängigkeit der Linienintensitäten von der Konzentration gelang auf diese Weise die quantitative Analyse verschiedener organischer Gemische mit einer mittleren Genauigkeit von 10% der vorhandenen Menge, so daß das Verfahren jederzeit zur halbquantitativen Analyse anwendbar ist, vor allem dann, wenn kein Photometer vorhanden ist.

Eine genauere Prüfung der Linienintensitäten im Ramanspektrum unter Zuhilfenahme eines Spektrallinienphotometers der Firma C. Zeiss gemeinsam mit H. Baudrexler ergab, daß beim Anstreben einer größeren Genauigkeit die Quecksilberlinien nicht als Vergleichsintensitäten zu verwenden sind, was aus den oben angeführten Gründen auch verständlich ist. Bei der Ausarbeitung einer ganz allgemein anwendbaren quantitativen Analysenmethode mit Photometer wurden deshalb Ramanlinien als Vergleichsintensitäten benutzt, und zwar Ramanlinien einer Substanz, die allen zu analysierenden Gemischen in einem

ganz bestimmten Prozentsatz zugemischt wird. Diese Substanz, die natürlich nicht bei allen analytischen Aufgaben die gleiche sein kann, soll einigen Bedingungen genügen: sie muß sich mit den Analysenproben klar mischen, sie soll möglichst wenig, aber starke Linien besitzen in einem Bereich, in dem analytisch unwichtige Linien des Gemisches liegen. Die Menge der Vergleichssubstanz wird man so auswählen, daß die Intensitäten der in Betracht kommenden Linien ungefähr von der gleichen Größenordnung sind, wie die Linienintensitäten der zu bestimmenden Stoffe. Sind diese sehr verschieden, wenn z. B. mehrere Substanzen von sehr verschiedenen Prozentgehalten zu bestimmen sind, so wird man für die Vergleichsintensitäten mittlere Werte wählen.

Tabelle 2.

Nr.	Benzolgehalt in	Benzolgehalt		Fehler	Fehler in % vorh. Benzol
		geg.	gef.		
1	Petroleumbenzin .....	1,0	1,2	+0,2	+20,0
2	Petroleumbenzin .....	3,8	4,0	+0,2	+5,3
3	Petroleumbenzin .....	12,5	12,7	+0,2	+1,6
4	Petroleumbenzin .....	75,0	77,9	+2,9	+3,9
5	Toluol .....	80,0	78,3	-1,7	-2,1
6	Motorenbenzol, technisch .....	80,0	76,0	-4,0	-5,0
Mittel:				$\pm 1,5$	$\pm 3,6$

Auf dieser Grundlage wurde die Bestimmung von Benzol in Kohlenwasserstoffgemischen versucht. Die Vergleichsintensitäten lieferten Linien von Tetrachlorkohlenstoff, der den Analysenproben zu 20% beigemischt wurde. Aus mehreren Eichaufnahmen mit 100, 50, 20, 10, 5 und 3% Benzol wurde die Abhängigkeit des Verhältnisses Benzollinie: Tetrachlorkohlenstofflinie von der Benzolkonzentration ermittelt. Dabei ergab sich wie bei den Versuchen von W. Hanle und F. Heidenreich<sup>9)</sup> für die starke Benzollinie 992cm<sup>-1</sup> Proportionalität im Bereiche von 20—100%. Mit Hilfe dieser Eichaufnahmen konnte dann in jedem Gemisch — sogar die Komponenten des Gemisches konnten wechseln — Benzol bestimmt werden. In Tabelle 2 sind einige Ergebnisse zusammengestellt. Die erreichte Genauigkeit von weniger als 5% der vorhandenen Menge ist sehr befriedigend. Abschließende Angaben ermöglichen sich erst, wenn ein viel größeres Tatsachenmaterial zur Verfügung steht<sup>26)</sup>.

Die Ramanspektren werden für den organischen Chemiker ähnliche Bedeutung erlangen wie die Atompektren für den Anorganiker. Viele analytische Aufgaben lassen sich danach leicht und sicher lösen, so daß sich diese neue Analysenmethode bestimmt ihren Platz im chemischen Laboratorium erobern wird. [A. 118.]

<sup>26)</sup> Eine genaue Beschreibung des Verfahrens wird später gegeben werden.

## Die Entwicklung und die Eigenschaften der Zellwolle und ihre Bedeutung für die Textilindustrie\*)

Von Dipl.-Ing. K. JEHL, Dessau

Eingeg. 17. Juni 1937

Als klassische Ausgangsstoffe für die Herstellung der Zellwolle sind Linters und Fichtenholz Zellstoff bekannt. In neuester Zeit sind Buchenholz Zellstoff, Casein und verschiedene Kunststoffe hinzugekommen und erlangen steigende Bedeutung.

Die Verwendung von Buchenholz zur Zellstoffherzeugung ist für uns von besonderer Bedeutung, weil Fichtenholz in Deutschland teuer ist und vorwiegend als Nutzholz Verwendung findet, während Buchenholz, in genügenden Mengen vorhanden, bisher zum großen Teil als Brennholz verwendet wurde. Die Herstellung von Buchenholz Zellstoff wurde bisher

\*) Nach einem Vortrag auf der Gemeinschaftstagung der Fachgruppe für Färberei- und Textilchemie des VDCh und der Sektion Deutschland des Intern. Vereins der Chemiker-Coloristen anlässlich des Reichstreffens der Deutschen Chemiker in Frankfurt a. M. am 5. Juli 1937.

von den Zellstoffherzeugern nicht aufgenommen, weil Buchenholz sehr kurzfasrig ist und sich deshalb zur Papierherstellung nicht eignet. Dies ist jedoch für die Viscoseherstellung ohne Bedeutung, weil die Cellulose bei diesem Prozeß aufgelöst wird. Nach langjährigen, zuletzt im großen durchgeführten Versuchen ist es der I. G. gelungen, einen erstklassigen Zellstoff aus Buchenholz herzustellen. Bei der Erweiterung der Vistraanlagen in Wolfen wurde deshalb gleichzeitig eine Buchenholz-Zellstoff-Fabrik erbaut. Sie ist in den letzten Tagen in Gang gekommen. Nach Fertigstellung dieser Anlagen in Wolfen ist die I. G. die größte Zellwollerzeugerin der Welt und die erste Zellwollfabrik, die die Zellwolle ohne den geringsten Aufwand an Devisen herstellt; denn auch der für die Herstellung des Schwefelkohlenstoffs erforderliche Schwefel wird selbst erzeugt. Ein besonderes Verfahren ermöglicht noch die Herstellung eines Edelzellstoffs, der an Stelle von Linters treten kann.