

Für die nun folgenden Versuche wurde einheitlich die Temperatur des Katalysators auf 325°, jene der Subst. auf 125° gehalten. Die Menge der Primärluft betrug 4 l/h, jene der Sekundärluft 6 l/h. (Wir hielten uns hinsichtlich der Bezeichnung „Primärluft“ und „Sekundärluft“ an die in der Technik üblichen Ausdrücke, wobei die Primärluft zur Verdampfung der Substanz, die sekundäre als zusätzliche Oxydationsluft dient.) Die HON-Angabe bezieht sich auf jenen Anteil in Prozent der Substanz, die ihren Stickstoff in Form der Blausäure abgegeben hat.

 α -Nitro-naphthalin.

Durchsatz je Stunde 0,091 g.
Schmelzp. des Gesamtsublimats 165–225°.
Schmelzp. der Plättchen 233–234°.
Mischschmelzp. mit Phthalimid 233°.
Schmelzp. der Nadeln 127–130°.
Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 127–128°.
Gesamtstickstoff 7,57%.
Blausäurebestimmung. Einwaage 0,1356 g; 0,0245 g AgCN entsprechend 4,3% der Einwaage. Titration auf Carboxylgruppen. Einwaage 0,0860 g; 1,74 cm³ N/10 NaOH entsprechend 9,5% Phthalsäureanhydrid.

 β -Nitro-naphthalin.

Durchsatz je Stunde 0,0195 g.
Schmelzp. des Gesamtsublimats 123–131°.
Schmelzp. der Plättchen 119–121° (4-Nitro-phthalsäureanhydrid. Schmp. 114°).
Schmelzp. der Nadeln 128°.
Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 126–128°.
Gesamtstickstoff 3,80%, entsprechend einem Mischungsverhältnis von 52,4% Nitrophthalsäureanhydrid und 47,6% Phthalsäureanhydrid.
Stickstoffgehalt der Plättchen ... 6,99% (ber. für Nitrophthalsäureanhydrid 7,22%).

Blausäurebestimmung. Einwaage 0,1670 g, 0,1892 g AgCN entsprechen 6,7% der Einwaage.

Titration auf Carboxylgruppen. Einwaage 0,1102 g, Verbrauch 9,44 cm³ N/10 NaOH. Bei der gegebenen Einwaage von 0,1102 g müßten unter der Annahme, daß nur Nitrophthalsäureanhydrid vorliege, $\frac{110,2}{9,7} = 11,36$ cm³, und unter der Annahme, daß nur

Phthalsäureanhydrid vorliegt, $\frac{110,2}{7,4} = 14,89$ cm³ verbraucht worden sein. Für Nitrobenzoesäure (entstanden gedacht durch Decarboxylierung der Nitrophthalsäure) ergäbe sich der Wert $\frac{110,2}{167} = 6,59$ cm³ und für Benzoesäure $\frac{110,2}{122} = 9,03$ cm³. Dieser Wert kommt

also dem tatsächlichen Verbrauch am nächsten. Alle drei Nitrobenzoesäuren scheiden aber aus, da ihre Schmelzpunkte durchaus zu hoch liegen (147°, 141°, 328°), folglich könnte es sich überhaupt nur um eine Verunreinigung des entstandenen Phthalsäureanhydrids durch Benzoesäure handeln. Auch gegen diese Deutung spricht aber der Umstand, daß der Mischschmelzpunkt der sortierten Nadeln mit Phthalsäureanhydrid durchaus befriedigend ist. Aus diesem Grunde glauben wir der Carboxylgruppentitration, die in verdünnt alkoholischer Lösung vorgenommen wurde, nicht allzuviel Beweiskraft beimessen zu können.

 α -Amino-naphthalin.

Durchsatz je Stunde 0,0712 g.
Schmelzp. des Gesamtsublimats 122–226°.
Schmelzp. der Plättchen 229–231° (Phthalimid).
Schmp. der Nadeln 128–131° (Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 126–127°).
Gesamtstickstoff 8,46%, entsprechend 80% Phthalimid.
Blausäurebestimmung. Einwaage 0,2321 g, 0,0713 g AgCN entsprechend 3,1% der Einwaage.
Titration auf Carboxylgruppen. 0,5211 g, Verbrauch 7,05 cm³ N/10 NaOH, entsprechend 10% Phthalsäureanhydrid vom Gesamtsublimat.

 β -Amino-naphthalin.

Durchsatz je Stunde 0,045 g.
Schmelzp. des Gesamtsublimats 122–126°.
Schmelzp. der Plättchen 227–228° (Mischschmelzp. mit Phthalimid 226–228°).
Schmelzp. der Nadeln 127–129° (Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 126–128°).
Gesamtstickstoff 2,76%, entsprechend 28% Phthalimid.
Blausäurebestimmung. Einwaage 0,1785 g, 0,1005 g AgCN, entsprechend 16,8% der Einwaage.
Titration auf Carboxylgruppen. Einwaage 0,5328 g, 4,55 cm³ N/10 NaOH, entsprechend 62% Phthalsäureanhydrid.

 α -Cyan-naphthalin.

Durchsatz je Stunde 0,0079 g.
Schmelzp. des Gesamtsublimats 129–202°.
Schmelzp. der Plättchen 227–229° (Mischschmelzp. mit Phthalimid 224–228°).
Schmelzp. der Nadeln 126–128° (Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 125–127°).
Gesamtstickstoff 7,84%, entsprechend 88% Phthalimid.
Blausäurebestimmung. 0,0700 g, 0,0234 g AgCN, entsprechend 1,6% der Einwaage.
Titration auf Carboxylgruppen. Einwaage 0,2450 g; 2,81 cm³ N/10 NaOH, entsprechend etwa 9% Phthalsäureanhydrid.

 β -Cyan-naphthalin.

Durchsatz je Stunde 0,0049 g.
Schmelzp. des Gesamtsublimats 101–166°.
Schmelzp. der Plättchen 229–231° (Mischschmelzp. mit Phthalimid 229–231°).
Schmelzp. der Nadeln 124–128° (Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 123–127°).
Gesamtstickstoff 8,54%.
Titration auf Carboxylgruppen. Einwaage 0,0835 g, 5,15 cm³ N/10 NaOH. Die Natur dieses Produktes wurde noch nicht ermittelt.

α - und β -Naphthol lieferten unter den gleichen Bedingungen nur Phthalsäureanhydrid, weshalb diese Versuche nicht im einzelnen beschrieben werden.

Diese Arbeit wurde uns durch die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Eingeg. 23. September 1940. [A. 103.]

Versuche zur quantitativen Raman-Spektralanalyse (Auszug)*

Von Prof. Dr. J. GOUBEAU und Dr. L. THALER

Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitäts-Laboratorium Göttingen

Nachdem sich das Raman-Spektrum als ein brauchbares Hilfsmittel zur qualitativen Analyse organischer Gemische, z. B. von Kohlenwasserstoffen, Terpenen, Aminosäuren u. a., erwiesen hatte, stellten wir uns in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe, die Grundlagen für ein allgemein anwendbares quantitatives Analysenverfahren zu prüfen. Alle bisherigen Versuche beweisen die Möglichkeit, mit Hilfe von Linienschwärzungen oder Intensitäten quantitative Aussagen über die Zusammensetzung von Gemischen zu machen. Sie wurden jedoch mit verhältnismäßig kleinem Versuchsmaterial durchgeführt, so daß sie nur als Vorversuche bezeichnet werden können. Wir gingen bei unseren Versuchen von binären Gemischen aus, in der Hoffnung, die dort gewonnenen Erfahrungen auf ternäre und höhere Gemische übertragen zu können.

Es war selbstverständlich, daß wir sowohl die Erfahrungen der qualitativen Raman-Spektralanalyse als auch der quantitativen Emissionsspektralanalyse verwerteten. Durch eine sorgfältige Vorbehandlung der Substanzen — Destillation der getrockneten Probe in einem inerten Gasstrom unter Ausschluß von Luft u. ä. — wurde auf klare, möglichst untergrundfreie Spektren hingearbeitet. Zur Aufnahme gelangten ungefähr 8 cm³; die Belichtungszeit betrug durchschnittlich 1 h. Besondere Sorgfalt wurde auf eine gleichmäßige Entwicklung der Platten verwandt, um auch Schwärzungen verschiedener Platten miteinander vergleichen zu können. Deshalb entwickelten wir im Thermostaten bei 18,0° genau 5 min mit einem frisch angesetzten Entwickler konstanter Zusammensetzung unter dauernder Pinselung.

* Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beihft zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 41“ und hat einen Umfang von 20 Seiten, einschl. 11 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 8. Februar 1941 Sonderpreis von RM. 2,40 statt RM. 3,20. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyrschstraße 37. — Bestellchein im Anzeigenteil.

Analysen mit Schwärzungen.

In Anlehnung an die Emissionsspektralanalyse wurde bei den ersten Versuchsreihen die Schwärzungsdifferenz zweier Linien, die den beiden Gemischpartnern angehören, als Maß für die Konzentration verwandt. Die Schwärzungen (S) wurden mit einem Zeisschen Spektrallinienphotometer gemessen nach $S = \log \frac{a_0}{a_1}$, wobei a_0 den Ausschlag des Galvanometers an einer unbelichteten Plattenstelle und a_1 den Ausschlag an der belichteten Stelle bedeutet. Aus den Schwärzungsdifferenzen eines bestimmten Linienpaares in Mischungen bekannten Gehaltes wurden Eichkurven erhalten, aus denen sich dann die Gehalte unbekannter Proben ergaben.

Die Untersuchungen am System Amylenhydrat—tert. Butylalkohol lehrten, daß diesem Verfahren, auf die Raman-Spektren übertragen, zwei systematische Fehler anhaften. Die Schwärzungsdifferenzen waren nicht nur abhängig von dem Mischungsverhältnis der beiden Komponenten, sondern auch von der Belichtungszeit und vom „kontinuierlichen Untergrund“. Dieser begleitet immer den Raman-Effekt und ist auf klassische Streuung (Tyndall-Effekt) und Fluoreszenz zurückzuführen. Beide Fehler lassen sich theoretisch erklären. Sie treten am stärksten bei geringen Konzentrationen, also bei großen Schwärzungsdifferenzen auf. Während sich der durch die Belichtungszeit hervorgerufene Fehler für die Analyse durch mehrere Aufnahmen derselben Eichmischung mit verschiedenen Belichtungszeiten beseitigen läßt, besteht keine einfache Möglichkeit, den Einfluß des Untergrundes auszuschalten oder auszugleichen. Da die Intensität desselben unabhängig ist von der Intensität des Raman-Spektrums und besonders bei technischen Produkten sehr stark variieren kann, so mußte versucht werden, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem der Einfluß des Untergrundes mit Sicherheit beseitigt werden kann. Das Verfahren mit der „Schwärzungsdifferenz“ ist demnach nur dann zu genauen Analysen anzuwenden, wenn

bei allen Aufnahmen, also bei Eichmischungen und Analysen, ungefähr gleiche Untergrundverhältnisse herrschen.

Analyse mit Intensitäten.

Bei unserer zweiten Versuchsreihe benutzten wir an Stelle der Schwärzungen die ursprüngliche Größe, die Intensitäten, die sich aus den Schwärzungen mit Hilfe der Schwärzungskurve ergeben. Dies Verfahren bietet den Vorteil, daß sich die wahre Intensität der Raman-Linien einwandfrei ermitteln läßt als die Differenz zweier meßbarer Werte, der Gesamtintensität der Raman-Linie (= Intensität der Raman-Linie + Untergrundintensität) und der Untergrundintensität. Auf dieser Grundlage erschien es uns wahrscheinlich, den Einfluß des kontinuierlichen Untergrundes beseitigen zu können.

Wir verwandten zunächst eine „Zeitschwärzungskurve“, die wir durch Raman-Aufnahmen von Benzol mit verschiedenen Belichtungszeiten, die nach einer geometrischen Reihe anstiegen, erhielten. Schließlich wurde eine „Intensitätsschwärzungskurve“ benutzt, die mit Hilfe eines Stufenblendenkondensors nach Hansen der Firma C. Zeiss hervorgerufen wurde. Die Ergebnisse mit beiden Schwärzungskurven waren identisch. Weiterhin zeigte sich die für die Analyse günstige Tatsache, daß beim Arbeiten mit derselben Plattenemulsion und denselben Entwicklungsbedingungen eine mittlere Schwärzungskurve für alle Platten benutzbar war. Es erübrigt sich demnach, für jede Analyse die Schwärzungskurve gesondert aufzunehmen.

Auch bei diesem Verfahren wurde zunächst aus Mischungen bekannten Gehaltes die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse zweier Linien der beiden Komponenten von der Konzentration ermittelt. Diese Eichkurven erlauben die Bestimmung des Gehaltes einer unbekannten Probe. Die am System Amylenhydrat—tert. Butylalkohol, und zwar teilweise an demselben Versuchsmaterial, gemessenen Intensitätsverhältnisse erwiesen sich im Gegensatz zu den Schwärzungsdifferenzen unabhängig von der Belichtungszeit und vom kontinuierlichen Untergrund. Die Analysenfehler zeigten keine systematischen Abweichungen mehr. Die Übertragung des Verfahrens auf die Systeme Benzol—Toluol, Benzol—Cyclohexan, Cyclohexan—Methylcyclohexan bestätigte vollauf die gewonnenen Erfahrungen.

Die durchschnittliche Genauigkeit eines einzelnen Linienpaares betrug $\pm 1,7\%$ (absolute Prozent, Mittel aus 500 Werten); der maximale Fehler 12%. Darin sind sämtliche gemessenen Linienpaare eingeschlossen, auch solche, die bei Analysen zweckmäßig nicht einbezogen wurden, und die hier aus allgemeinen Gesichtspunkten mitgemessen wurden. Da jedoch in einem Spektrum meistens mehrere verwendbare Linienpaare vorhanden sind, so lassen sich die Analysenergebnisse durch Mittelbildung noch wesentlich verbessern. Bei ungefähr 100 Analysen zu je 5 Linienpaaren im Bereich von 5—95% betrug der mittlere Fehler $\pm 1\%$, der maximale 4,9%. Die mittlere Abweichung aller Ergebnisse von den Sollwerten ($+0,3\%$) beweist, daß dem Verfahren kein systematischer Fehler mehr anhaftet.

Dieses auf den Intensitätsverhältnissen beruhende Analysenverfahren ist demnach allgemein auf binäre Gemische anzuwenden. Voraussetzung ist ein zur Analyse geeignetes Linienpaar und die Kenntnis der Eichkurven. Die erste Bedingung ist meistens erfüllt, während die zweite durch die gelegentlich schwierige Beschaffung von Reinsubstanzen schwer erfüllbar wird. Unter normalen Umständen erhält man dann Ergebnisse der angegebenen Genauigkeit.

Studium einzelner Fehlerquellen.

Zur Prüfung des Einflusses einzelner Faktoren des Verfahrens auf die Genauigkeit wurden Versuchsreihen mit systematischer Änderung der Versuchsbedingungen ausgeführt. So wurden die Entwicklungsbedingungen geändert, wie Temperatur, Zeit und Zusammensetzung. Merkliche Änderung der Analysenergebnisse war die Folge. Große Aufmerksamkeit wurde dem Photometrieren gewidmet. Zur Erzielung guter Ergebnisse erwiesen sich folgende Punkte als wesentlich: saubere Spektren, also sorgfältige Vorbehandlung der Ana-

lysenproben, Spannung der Quecksilberlampe nicht zu hoch; Linienschwärzungen möglichst zwischen 0,2 und 1,8, erreichbar durch geeignete Wahl der Belichtungszeit; gleiche Emulsion und konstante Entwicklungsbedingungen. Wiederholte Photometrierung derselben Spektren, auch mit verschiedenen Beobachtern, lieferten Übereinstimmungen, die weit innerhalb der Fehlergrenzen lagen. Da die Bestimmung der Untergrundintensität in das Verfahren neu eingeführt wurde und da sie von großer Bedeutung für die Güte der Analysenergebnisse ist, so wurde vor allem die Genauigkeit ihrer Messung untersucht. Einer besonderen Prüfung bedurften die Untergrundverhältnisse bei benachbarten und bei breiten Linien. Die Auswertung gleicher Versuchsreihen in verschiedener Weise ließ keinen die Fehlergrenze überschreitenden Einfluß erkennen, wenn Eichaufnahmen und Analysen in gleicher Weise ausgemessen wurden.

Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der Konzentration.

Um die Übertragung dieser Ergebnisse auf ternäre Mischungen zu verstehen, ist es notwendig, die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der Konzentration näher zu betrachten. Macht man die einfache und naheliegende Annahme, daß die Intensität der Linien proportional der Anzahl Moleküle ist, so ergibt sich das Intensitätsverhältnis zweier Linien der Stoffe A und B mit den Konzentrationen x und $100 - x$ (binäres Gemisch) zu:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{a \cdot x}{b \cdot (100 - x)} \text{ bzw. } \frac{a}{b} = \frac{I_A}{I_B} : \frac{x}{(100 - x)}$$

a und b sind Proportionalitätsfaktoren, die man als die „Streufähigkeiten“ der Moleküle A und B bezeichnen kann. Sind beide Konstante, so müßte der rechtsstehende Ausdruck ebenfalls konstant sein. Dies trifft mit geringen Abweichungen zu für das System Amylenhydrat—tert. Butylalkohol im Bereich von 0—60% Butylalkohol und im System Tetrachlorkohlenstoff—Methylalkohol ebenfalls im Bereich 0—60% Tetrachlorkohlenstoff. Bei allen anderen untersuchten Systemen und bei den beiden genannten außerhalb des angegebenen Bereiches zeigten sich systematische Abweichungen, die außerhalb der Fehlergrenze liegen.

Diese Abhängigkeit der Streufähigkeiten der einzelnen Komponenten von der Konzentration muß auf eine Wechselwirkung der Moleküle in den Gemischen zurückgeführt werden, wobei in erster Linie die zwischenmolekularen Kräfte dafür verantwortlich zu machen sind. Da die Verhältnisse in jedem System anders liegen, so läßt sich aus den wenigen untersuchten Systemen keine Gesetzmäßigkeit erkennen. Es scheint die Streufähigkeit im allgemeinen mit abnehmender Konzentration zuzunehmen, eine für die qualitative Analyse günstige Tatsache, da dadurch die Nachweisgrenze nach geringeren Prozentgehalten verschoben wird.

Versuche zur Analyse ternärer Systeme.

Dagegen bedeutet diese Veränderlichkeit der Streufähigkeiten eine Erschwerung der quantitativen Analyse ternärer Mischungen, da die bei binären Gemischen gefundenen Intensitätsverhältnisse nicht ohne weiteres auf ternäre Mischungen übertragen werden können. Selbstverständlich lassen sich ternäre und auch höhere Systeme mit Hilfe von eigenen Eichkurven mit der gleichen Genauigkeit analysieren wie binäre. Es wäre jedoch erstrebenswert, mit Hilfe der Versuchsdaten von binären Gemischen alle anderen Gemische ebenfalls auswerten zu können. In vereinfachender Weise ist dies möglich durch die Annahme, daß demselben Intensitätsverhältnis das gleiche Konzentrationsverhältnis entspricht. Dabei müssen aber systematische Analysenfehler in Kauf genommen werden. Eine Verbesserung der Ergebnisse wird erzielt, wenn die veränderte Streufähigkeit berücksichtigt wird. Eine Klärung dieser Frage wird erst an Hand von Untersuchungen mehrerer ternärer Systeme möglich sein, die einer späteren Arbeit vorbehalten sind.

Die ausführliche Zusammenstellung der Versuchsergebnisse und die nähere Beschreibung der Methode mit Literaturangaben ist in der Beiheftarbeit*) enthalten.

Eingeg. 27. November 1940. [A. 112.]