

Bei der Analyse wurde der Stickoxydul-Gehalt in derselben Weise wie bei den Doppelsalzen bestimmt, wobei die Einwaage etwa 1.3 g betrug. Der Thallium-Gehalt wurde nach der Methode von Kolthoff²²⁾ durch Titration mit Kaliumbromat, der Schwefel-Gehalt, nach dem Zersetzen mit Salzsäure, durch Fällung mit Bariumchlorid ermittelt.

$\text{Ti}_2\text{SO}_4\cdot\text{N}_2\text{O}$. Ber. Ti 74.48, SO_4 17.5, N_2O 8.02.
Gef. „ 74.01, 74.1, „ 17.49, 17.58, „ 7.93, 7.89.

Auch das aus Thalliumsulfid und Stickoxyd hergestellte Präparat ergab einen Thallium-Gehalt von 74.6%.

220. Lothar Birckenbach und Joseph Goubeau: Der Raman-Effekt als Grundlage einer organischen Spektralanalyse (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 9. Juni 1932.)

Die Tatsachen, daß jeder organischen Substanz ein bestimmtes, charakteristisches Raman-Spektrum zukommt, und daß das Spektrum eines Gemisches sich in den allermeisten Fällen durch Übereinanderlagerung der Spektren der Bestandteile bildet, geben die Möglichkeit, den Raman-Effekt für analytische Aussagen zu verwerten, worauf von verschiedener Seite hingewiesen wurde. Manchmal auftretenden Abweichungen von der reinen Superposition der Spektren, die das Prinzip nicht berühren, — sei es durch Erscheinen neuer, im Spektrum der Rein-Substanzen nicht enthaltener Linien¹⁾, sei es durch Verschiebungen oder durch Intensitäts-Änderungen an sich vorhandener Linien²⁾ — muß indessen Rechnung getragen werden, bevor aus dem Spektrum eines noch nicht untersuchten Gemisches analytische Folgerungen gezogen werden. Das Raman-Spektrum wurde auch schon zum analytischen Nachweis verwertet, z. B. von R. Lespieau, M. Bourguet und R. L. Wakeman³⁾ zur Auffindung von Äthylen-Verbindungen bis herab zu einem Gehalt von 2.4 % in Cyclopropanen, mit Hilfe eines Mikro-photometers herab bis zu 1.3 %, und zur Bestimmung der verschiedenen Terpene⁴⁾.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, ein praktisches, allgemein anwendbares, qualitatives und quantitatives Verfahren zur Analyse organischer Flüssigkeits-Gemische und Lösungen und zur Bestimmung des Reinheits-Grades von Einzelstoffen mit Hilfe des Raman-Effektes auszubilden. Die Quantität ist faßbar durch die Intensität der Linien. Hierüber liegt bis jetzt nur die Feststellung von E. A. Crigler⁵⁾ vor, daß mit

²²⁾ J. M. Kolthoff, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **41**, 189 [1922].

¹⁾ B. Trumpy, *Ztschr. Physik* **68**, 675 [1931]; P. Krishnamurti, *Indian Journ. Physics* **6**, 401 [1931].

²⁾ K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effekt*, S. 136 u. ff. Auch wir konnten an Lösungen von Perchloraten in verschiedenen Mitteln beträchtliche Verschiebungen der Linien feststellen, worauf wir, da nicht zum vorliegenden Thema gehörig, an anderer Stelle zurückkommen.

³⁾ *Compt. rend. Acad. Sciences* **193**, 238 [1931].

⁴⁾ G. Dupont, P. Daure u. J. Allard, *Bull. Soc. chim. France* [4] **49**, 1401 [1931]; Dupont, Daure, Allard u. J. Levy, *Bull. Inst. Pin.* [3] 271 [1931] und *Chim. et Ind.* **27**, 630 [1932].

⁵⁾ *Physical Rev.* **38**, 1387 [1931].

Hilfe von Intensitäts-Messungen, unter Anwendung eines Mikro-photometers, in Benzol-Toluol-Gemischen Konzentrations-Unterschiede von 25 % leicht und 5-proz. Änderungen wahrscheinlich noch zu erkennen sind, und weiterhin jüngstens die Arbeit von H. Conrad-Billroth, K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz⁶⁾, in der der Übergang von *trans*- in *cis*-Dibrom-äthylen aus der Intensität der Linien quantitativ verfolgt wurde.

Zur Beobachtung der Intensitäts-Verhältnisse prüften wir zuerst Gemische von Flüssigkeiten, deren Partner nach Bau und Raman-Spektrum voneinander sehr verschieden sind, wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Methylalkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol mit Konzentrations-Änderungen nach beiden Seiten hin bis herab zu 1-proz. Gemischen. Dann untersuchten wir das System Benzol-Toluol, mit untereinander sehr ähnlichen Teilnehmern und schließlich *o*-, *m*- und *p*-Xylol nebeneinander, als Beispiel eines analytisch sonst schwer erfaßbaren, 3-teiligen Gemisches. Die Ergebnisse der Messungen zeigten ausnahmslos, daß der beschrittene analytische Weg gangbar ist. Die reinen Xylole sind uns von der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Ludwigshafen, in größerer Menge zur Verfügung gestellt worden; wir sprechen ihr auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank aus.

Versuchsanordnung.

Wir benutzten den licht-starken Glas-Spektrographen für Physiker der Firma Zeiss, mit Försterlingschem Prismensatz und 2 Cameras, einer „großen“, Lichtstärke 1:15, Brennweite 840 mm, und einer „kleinen“, Lichtstärke 1:19, Brennweite 120 mm. Die Dispersion betrug bei jener in dem hauptsächlich angewandten Bereich von 4—5000 Å ungefähr 9 Å/mm, bei dieser 60 Å/mm. Es wurde fast ausschließlich mit der kleinen, sehr licht-starken Camera gearbeitet und die große nur zu Kontroll-Aufnahmen verwendet, um die Leistung der kleinen auf Trennschärfe hin zu überprüfen. Hierbei ergab sich, daß um 2—3 Å differierende, scharfe Linien immer unterschieden werden können, während bei breiten Streulinien diese Unterscheidungsgrenze etwas höher ist. Das Verhältnis der Belichtungszeiten bei der großen gegenüber der kleinen Camera ist ca. 60:1, d. h. diese benötigt so viel Minuten Expositionszeit wie jene Stunden. Als Lichtquelle diente eine Heraeus-Hg-Lampe, Type G 6 für Gleichstrom, 160 Volt Betriebsspannung, mit 3,2 Ampere betrieben. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten befanden sich in Glasröhren von 19 cm Länge, 1,5 cm innerer Weite, nach vorne und hinten mit aufgeschmolzenen planen Fenstern abgeschlossen und zur Vermeidung von falschem Licht an den Enden geschwärzt; sie faßten 37 ccm⁷⁾ und waren hinten seitlich mit einem Einfüllstutzen mit Normalschliff versehen, zwecks bequemerer Anschlusses an einen Destillationsapparat, um die Flüssigkeit direkt in das Versuchsrohr destillieren zu können. Diesem war ein Mantelrohr für das Kühlwasser aufgeschmolzen. Das Streugefäß wurde parallel zur Hg-Lampe im Abstand von 2 mm montiert und mittels Visiervorrichtung in die optische Achse des Spektrographen gestellt. Als Reflektor diente ein Halbzylinder aus Al-Blech über dem Aufnahmegefäß. Eine Loch- und Röhren-Blende zwischen Gefäß und Spalt, dessen Öffnung immer 0.05 mm betrug, verhinderte den Eintritt seitlichen Streulichts.

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 17, 233 [1932].

⁷⁾ Verwiesen sei auf die für die Analyse wichtigen Anordnungen, bei denen die Dimensionen so herabgesetzt wurden, daß Substanzmengen bis zu 0.1 ccm zur Messung hinreichen: P. Grassmann, Ztschr. Physik 72, 240 [1931]; ferner P. Daure, Ann. Physique [10] 12, 375 [1929]; dann A. Dadieu, Monatsh. Chem. 57, 437 [1931]; R. W. Wood, Physical Rev. 35, 670 [1930].

Wir verwandten Perutz-Braunsiegel- und -Extrarapid-Platten und bevorzugten letztere, der schärferen Abbildung der Linien wegen. Daß sie im Grüngelb unempfindlicher werden, ist bedeutungslos, da dieser Spektralteil nicht zur Auswertung gelangte. Ihre Entwicklung erfolgte mit Brenzcatechin-Entwickler unter Einhaltung bestimmter Zeit und Temperatur.

Die Lage der Linien wurde unter einem Meß-Mikroskop (Zeiss) bei 9-facher Vergrößerung ausgemessen. Die Ablesungen sind auf $\frac{1}{100}$ mm genau. Der Spiegel wurde durch eine gleichmäßig beleuchtete Mattglas-Scheibe ersetzt. Bei Aufnahmen mit der großen Camera wurden die Wellenlängen unter Benutzung der Hartmannschen Dispersionsformel berechnet, die schwachen Linien des Hg-Spektrums dienten als Bezugs-Spektrum. Bei Klein-Camera-Aufnahmen benutzten wir das Dispersionsnetz von Hartmann. Die erreichbare Genauigkeit betrug 1—2 Å, bei der großen Camera 0.2—0.5 Å.

Bestimmung der Intensität und deren Abhängigkeit von der Konzentration.

Die Intensitäts-Bestimmung der Raman-Linien wurde unter Ersparnis eines Photometers wie folgt durchgeführt. Wir machten von der zu untersuchenden Flüssigkeit Serien-Aufnahmen, wobei die Belichtungszeiten in einer geometrischen Reihe hinaufgesetzt wurden. So wählten wir für die kleine Camera die Belichtungszeiten $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4, 8, 15, 30 Minuten. Die Intensitäten der Linien wurden mit 1—7 unterschieden, je nachdem sie im Spektrum von $\frac{1}{2}$, 1 usw. Min. Belichtungszeit zuerst erschienen. Die so ermittelte Intensität ist von der Augen-Empfindlichkeit des Beobachters abhängig; sie ist der Sichtbarkeit der Linien proportional, die ihrerseits nicht immer proportional der wahren Intensität der Linien ist, wie sich später ergeben wird. Um eine volle Vergleichbarkeit der Intensitäts-Werte bei den Aufnahmen zu erreichen, mußte die Konstanz der Aufnahme-Bedingungen sichergestellt sein. Durch Benutzung von Eisendraht-Widerstandslampen wurden die Spannungs-Schwankungen der Elektrizitätsquelle nach Möglichkeit ausgeschaltet⁸⁾. Wir fanden alsbald, daß neben dieser eine weitere, die Intensitäts-Werte verfälschende Fehlerquelle vorhanden ist: die Beschaffenheit der Streuflüssigkeit. Wir hoffen in Kürze auf diese Frage zurückkommen zu können. Die bisherigen Erfahrungen zeigten bereits, daß mit frisch destillierten Substanzen die deutlichsten, den Fehlerbereich nicht übersteigende Spektren erreicht werden. Längeres Stehen der Substanzen (beobachtet besonders bei den Xylolen), zumal an der Luft, hat das Auftreten eines kontinuierlichen Untergrunds des Spektrums zur Folge, vermutlich hervorgerufen durch Fluoreszenz-Leuchten der in Spuren entstandenen Verunreinigungen. Diese Schwärzung des Grundes bewirkt natürlich eine Intensitäts-Änderung der Linien, besonders der schwachen, da wir ja zur Intensitäts-Messung den Schwellenwert der Sichtbarkeit der Linien benützten. Diese Störungen der Aufnahme können die Beobachtungs-Werte um 2—4 Grade trüben, lassen sich aber durch sauberste, völlig gleichartige Vorbehandlung der Substanzen weitgehend ausgleichen.

Ein wesentlicher Punkt war: die zahlenmäßige Feststellung der Abhängigkeit der Intensität der Linien von der Konzentration. Zur analytischen Aussage sind vor allem die stärksten und schärfsten Linien heranzuziehen, die, wie bei der quantitativen Spektralanalyse als „letzte Linien“ bezeichnet

⁸⁾ Eine Akkumulatoren-Batterie mit der notwendigen Spannung stand nicht zur Verfügung.

werden können. Wir untersuchten an den Substanz-Gemischen den Intensitäts-Abfall vorzüglich dieser Linien mit abnehmendem Prozent-Gehalt. Vergleichbarer Verhältnisse wegen wählten wir Mol-Prozente, da zwischen der Intensität der Linien und der Anzahl der Moleküle pro ccm — der molaren Dichte — Proportionalität besteht. Volle Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da ja konstantes Volumen durch das Aufnahme-Gefäß gegeben ist.

Es erwiesen sich die starken Intensitäts-Grade (1—3) als genau reproduzierbar, bei den mittelstarken und schwachen (3—7) liegt die Möglichkeit von Schwankungen um einen Grad vor. Tabelle 1 enthält einen Auszug aus den Versuchs-Ergebnissen.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	gemischt mit	ν	Intensitäten von ν (bei Mol.-Proz. Substanz)						
				100	50	25	10	5	2	1
1	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol	313 (e)*)	1	1	2	3	4	5	6
2	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol	459 (e)	1	1	2	2	3	4	6
3	Methylalkohol	Benzol	2835 (k)	1	2	3	4	4	6	6
4	Benzol	Tetrachlor- kohlenstoff	991 (k)	1	1	1	2	3	4	5
5	Benzol	Toluol	1178 (k)	1	2	3	5	5	6	7
6	Toluol	Benzol	1029 (k)	1	2	4	4	6	7	7
7	Toluol	Benzol	786 (e)	1	2	3	4	5	5	6
8	o-Xylol	p-Xylol	732 (k)	1	2	3	3	5	6	6
9	m-Xylol	p-Xylol	725 (k)	1	3	3	4	4	5	6
10	m-Xylol	p-Xylol	1250 (k)	1	3	3	4	5	5	7
11	p-Xylol	o- u. m-Xylol	827 (k)	1	2	3	4	4	5	5
12	p-Xylol	o-Xylol	1202 (k)	1	2	3	4	5	5	7
13	p-Xylol	m-Xylol	827 (e)	1	2	3	4	4	5	5
Mittel				1.0	1.9	2.8	3.6	4.5	5.2	6.1

*) Die Buchstaben innerhalb der Klammer bezeichnen die erregenden Hg-Linien, e = 4358, f = 4348, k = 4047, i = 4078, o = 3663, p = 3655, q = 3650.

Daß sich der Intensitäts-Abfall nicht der Abstufung folgend völlig gleichmäßig vollzieht, findet in der geringen Zahl von Intensitäts-Graden (7) Erklärung. Man kann sich den verschiedenen Abfall, z. B. der beiden Benzol-Linien 991, 1178, anschaulicher machen, wenn man die Intensitäts-Grade — unter Zugrundelegung eines Intensitäts-Verhältnisses von 1:3 der beiden Linien — wie es P. Daure⁹⁾ angibt — in nachstehender Weise stärker unterteilt:

$$\begin{array}{cccccccc}
 991(k) : 0.4 & 0.9 & 1.5 & 2.1 & 2.9 & 3.8 & 4.8 \\
 1178(k) : 1.3 & 2.2 & 3.2 & 4.3 & 5.3 & 6.4 & 7.4
 \end{array}$$

Während Tabelle 1 Fälle der normalen, ungestörten Intensitäts-Abhängigkeit für die „letzten Linien“ darstellt, zeigt Tabelle 2 Beispiele, bei denen der normale Abfall durch die unmittelbare Nähe starker Linien eines Gemisch-Partners oder des Hg-Spektrums beeinträchtigt wird (1—4) und im Anschluß Beispiele für schwache (5—7) und für breite (8—10) Linien:

⁹⁾ Ann. Physique [10] 12, 375 [1929].

Tabelle 2.

Nr.	Substanz	gemischt mit	ν	Intensitäten von ν (bei Mol.-Proz. Substanz)						
				100	50	25	10	5	2	1
1	<i>o</i> -Xylol	<i>p</i> -Xylol	1221 (e)	1	3	5	7	—	—	—
2	<i>o</i> -Xylol	<i>m</i> -u. <i>p</i> -Xylol	732 (k)	1	2	3	7	—	—	—
3	<i>m</i> -Xylol	<i>o</i> -Xylol	725 (k)	1	2	4	6	—	—	—
4	Methylalkohol	Benzol	2835 (q)	1	3	4	4	—	—	—
5	Benzol	Toluol	3185 (k)	4	5	5	6	—	—	—
6	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol	459 (i)	4	4	4	5	6	7	—
7	Benzol	Tetrachlor- kohlenstoff	605 (k)	3	3	4	4	4	5	7
8	Benzol	Tetrachlor- kohlenstoff	3060 (o)	1	1	2	2	3	5	6
9	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol	791 (e)	3	3	5	—	—	—	—
10	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol	791 (k)	3	3	4	5	—	—	—

Der gegenüber den Angaben der Tabelle 1 viel steilere Abfall in den Beispielen 1—4 ist jedoch nicht auf tatsächliche Verminderung der Intensität, sondern auf schlechtere Sichtbarkeit einer schwachen neben einer starken Linie zurückzuführen. Der gleiche Einfluß bewirkt auch den Abfall der Intensitäten bei breiten Linien, wofür die Beispiele 8—10, Tabelle 2, heranzuziehen sind. Die Beispiele 5—7 illustrieren das Verhalten von Linien geringerer Intensität. Auch diese sind für die Analyse brauchbar. Voraussetzung dazu ist, daß man für die betreffende Linie die Intensitäts-Abhängigkeit von der Konzentration aus Spektren bekannter Gemische ermittelt. Man stellt sie sich in einer Kurve dar, aus welcher sich dann der einem Intensitäts-Grad entsprechende Konzentrations-Bereich entnehmen läßt. In dieser Weise ergeben sich z. B. aus den Mittelwerten der Tabelle 1 folgende Zusammenhänge:

Intensität 1	entspricht	einem	Gehalt	von	60—100 %
„ 2	„	„	„	„	30—60 %
„ 3	„	„	„	„	12—30 %
„ 4	„	„	„	„	5—12 %
„ 5	„	„	„	„	2—5 %
„ 6	„	„	„	„	1 %

Durch Kombination der Aussagen von mehreren Linien läßt sich die erreichbare Genauigkeit der Bestimmung, besonders im Falle höherer Konzentrationen, über die angegebenen Grenzen hinaus steigern. Weitere Steigerung ermöglicht die Benutzung von mehr als 7 Intensitäts-Graden, die wir anwenden wollen, sobald wir Konstanz der Aufnahme-Bedingungen erreicht haben.

Während mit der kleinen Camera noch ca. 1 % Beimengungen nachweisbar sind, erlaubt die große Camera die Bestimmung unter 1 %. Aufnahmen zeigten, daß bei 3-stdg. Belichtung 2 %, bei 7—8-stdg. noch 0.5 % Beimengungen mit ihren stärksten Linien erkennbar sind. Daraus ergibt sich, daß für Streuflüssigkeiten ein Reinheits-Grad von mindestens 99.5 % erforderlich ist, soll das Raman-Spektrum nicht durch die stärksten Linien von Verunreinigungen verfälscht sein. Auf diese Verhältnisse kommen wir bei der Diskussion der Spektren der isomeren Xylole zurück.

Die geschilderten Erscheinungen decken sich mit den Grund-Erfahrungen bei der Emissions-Spektralanalyse der Metalle: bei hohen Prozent-Gehalten sind die Aussagen mehr qualitativ, mit fallender Konzentration werden sie quantitativ.

Die Raman-Spektren der angewandten Substanzen.

Da bei den Spektren von Flüssigkeits-Gemischen unter Umständen Linien der Anteile zur Deckung kommen oder so nahe beisammenliegen können, daß sie als eine Linie empfunden werden, da ferner auch schwache Linien eine bedeutsame Rolle spielen, so ist für die analytische Aussage die Kenntnis des exakten Raman-Spektrums jedes Einzelstoffes unerlässlich. Deshalb machten wir Aufnahmen mit der großen und der kleinen Camera und fügten bei dieser noch 1 Stde. Belichtungszeit als 8. Intensitäts-Stufe zu. Die Aufnahmen der beiden Cameras differierten kaum miteinander.

Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Methylalkohol: Gefundene Frequenz und Intensität der Streulinien stimmen mit den Werten, die Kohlrausch³⁾ anführt, vollständig überein. Bemerkt sei, daß die blau-verschobene Linie $\Delta\nu = 992$, angeregt durch 4358, die Intensität 6 besitzt, also im Spektrum von $\frac{1}{4}$ Stde. Belichtung sichtbar ist.

Toluol: Der Befund von R. W. Wood¹⁰⁾, daß 1604 aus 2 Linien besteht: 1582 (5) und 1600 (4) wird bestätigt. Außerdem fanden wir noch: $\Delta\nu = 733$ (6), 841 (6), 1256 (6).

o-Xylol: Wir fanden: $\Delta\nu = 177$ (3), 247 (2), 504 (3), 580 (2), 732 (1), 853 (8), 998 (5), 1032 (7), 1051 (1), 1154 (5), 1222 (1), 1381 (1), 1448 (3), 1579 (4), 1606 (2), 2857 (2), 2915 (1), 3047 (1).

m-Xylol: Wir fanden: $\Delta\nu = 222$ (2), 514 (3), 535 (2), 725 (1), 998 (1), 1035 (3), 1165 (4), 1250 ($1\frac{1}{2}$), 1264 (4), 1376 (2), 1451 (5), 1588 (2), 1609 (2), 2859 (2), 2917 (1), 3032 (5), 3052 (1).

p-Xylol: Wir fanden: $\Delta\nu = 311$ (2), 456 (2), 644 (2), 809 (4), 827 (1), 914 (8), 963 (6), 1028 (5), 1180 (4), 1202 (1), 1375 (2), 1448 (4), 1616 (2), 2857 (2), 2919 (1), 2996 (3), 3018 (2), 3055 (1).

Außerdem wurde aufgefunden im *o*-Xylol: $\Delta\nu = 645$ (8), 811 (8), 1202 (8), im *m*-Xylol: $\Delta\nu = 656$ (8), 833 (7). Doch führen wir diese Frequenzen auf einen Gehalt an *p*-Xylol im *o*- und *m*-Xylol zurück, da sie auffallend mit den stärksten des *p*-Xylols übereinstimmen. Die vorhandene Menge an *p*-Xylol beträgt nach den Intensitäten: im *o*-Xylol ungefähr 0.4 %, im *m*-Xylol 0.6 %.

Außer den von Kohlrausch³⁾ für *o*-Xylol angegebenen Linien stellten wir, in Übereinstimmung mit Wood¹⁰⁾, die Frequenz von 853 und das Duplett bei 1600 fest.

Beim *m*-Xylol fanden wir einen schwachen Trabanten von 3052 und wiederum die Aufspaltung der Linie bei 1600, außerdem bestätigen wir den Befund von Wood¹⁰⁾, der eine Linie bei 1265 feststellte. Die Linie bei 300, welche von Dadiou und Kohlrausch¹¹⁾ angegeben wird, konnten wir nicht auffinden; wir führen sie, wie die Linien 819 und 1205, auf einen geringen Gehalt an *p*-Xylol zurück.

Größere Abweichungen von den bisherigen Feststellungen zeigte *p*-Xylol; wir fanden in unseren Spektren die beiden starken Frequenzen von 2996 (3) und 3018 (2) auf, von denen die letztere wohl von Daure (l. c.) und von Dadiou und Kohlrausch¹¹⁾ angegeben wird, die jedoch in dem Buche von Kohlrausch³⁾ fehlt. Wir fanden diese Linien angeregt durch 3655, 3663, 4046 und 4078. Außerdem beobachteten wir noch eine schwache Linie bei 914. Die Linie bei 540, die A. S. Ganesan und S. Venkateswaran¹²⁾ in ihren Aufnahmen fanden und die von Kohlrausch³⁾ übernommen wurde,

¹⁰⁾ Physical Rev. **38**, 2168 [1931].

¹¹⁾ Monatsh. Chem. **52**, 389 [1929].

¹²⁾ Indian Journ. Physics **4**, 195 [1929].

rührt möglicherweise von einem Gehalt an *m*-Xylol her. Einen sehr schwachen Trabanten der Linie 1616, den Wood¹⁰⁾ anführt, fanden wir nicht.

Des weiteren stellen wir nun die „letzten“ Linien, d. s. Linien der Intensität 1 und 2, der von uns untersuchten Flüssigkeiten auf, da sie analytisch die wichtigsten sind. Sie ermöglichen es, den Hauptbestandteil eines Gemisches, bis herab zu ungefähr 30 %, durch das Spektrum von nur 1 Min. zu fassen; zudem sind es diejenigen Linien, welche bei abnehmender Konzentration zuletzt verschwinden. Bei sich anbahnender, allgemeiner Verwendung des Raman-Effektes zur organischen Analyse wäre es notwendig, diese Linien für möglichst viele Stoffe zuverlässig in einem Katalog zusammenzutragen.

Benzol: 991 (k, e), 1178 (k, e), 2947 (q), 3060 (p, o, k).

Toluol: 786 (k, e), 1002 (k, e), 1029 (k, e), 1209 (k, e), 2920 (q, p, k), 3054 (p, o, k).

o-Xylol: 247 (e), 580 (k, e), 732 (k, e), 1051 (k, e), 1222 (k, e), 1381 (k, e), 1606 (k, e), 2857 (k), 2915 (q, p, o, k), 3047 (p, o, k).

m-Xylol: 222 (e), 535 (k, e), 725 (k, e), 998 (k, e), 1250 (k, e), 1376 (k, e), 1588 (k, e), 1609 (k, e), 2859 (k), 2917 (q, p, o, k), 3052 (p, o, k).

p-Xylol: 311 (e), 456 (k, e), 644 (k, e), 827 (k, e), 1202 (k, e), 1375 (k, e), 1616 (k, e), 2857 (k), 2919 (q, p, o, k), 3018 (o, k), 3055 (p, o, k).

Tetrachlorkohlenstoff: 217 (k \pm e), 313 (k, e), 459 (k, f, e).

Methylalkohol: 2835 (q, k), 2943 (q, p, k).

Der Gang der Analyse.

Am Beispiel der 3 Xylole versuchen wir den Weg zu skizzieren, den wir einschlugen, um aus den Spektren von Gemischen quantitative Schlußfolgerungen zu ziehen.

Zunächst machten wir Aufnahmen von den 3 frisch destillierten Xylole in doppelter Ausführung, und zwar mit der kleinen Camera zur Bestimmung der Linien-Intensitäten, mit der großen zur genaueren Bestimmung der Wellenlängen. Aus den daraus ermittelten Raman-Frequenzen ergeben sich die „letzten Linien“. Davon müssen alle analytisch unverwertbaren Linien ausgeschieden werden; das sind zunächst solche, die allen drei Xylole gemeinsam sind, vor allem diejenigen, die dem Benzolring und der CH₃-Gruppe zugeordnet werden: 1380, 1600 und sein Trabant, 2858, 2917 und 3050. Des weiteren muß untersucht werden, ob nicht an Stelle der „letzten Linien“ eines Xylols in den Spektren der beiden übrigen eine schwache Linie sich befindet — wir stellten 50–60 Streulinien in den Spektren der einzelnen Xylole fest im Bereich von 4047–4916 —. Dies kann einmal dadurch bedingt sein, daß im anderen Xylol die gleiche Frequenz auftritt nur mit geringerer Intensität. Ein Beispiel dafür ist 998 des *m*-Xylols, das im *o*-Xylol mit der Intensität 5 auftritt. Zum anderen können solch störende, schwache Linien hervorgerufen sein durch die Anregung der schwächeren Hg-Linien, wie 3906 (m), 4078 (i), 4339 (f), 4348 (g), ja sogar 3984 (l) und 4108 (h). So liegt z. B. an Stelle der *m*-Xylol-Linie 1250 (k) die *o*-Xylol-Linie 1051 (i) der Intensität 4, an Stelle der *m*-Xylol-Linie 1250 (e) die *p*-Xylol-Linie 3018 (k) der Intensität 2. Schließlich können auch noch blau-verschobene Linien mit den letzten Linien eines anderen Xylols zusammenfallen, so liegt z. B. an Stelle der *o*-Xylol-Linie 1222 (k) im *m*-Xylol die Linie — 537 (e) der Intensität 5.

Diese durch schwächere gestörten Linien lassen sich jedoch noch analytisch verwerten, und zwar ohne weiteres bis 1—2 Intensitäts-Grade über der Intensität der störenden Linie, also z. B. *m*-Xylol 998 bis zur Intensität 3, ebenso weit auch die Linien *m*-Xylol 1250 (k) und *o*-Xylol 1222 (k). Für die Verwendung geringerer Intensitäts-Grade dieser Linien kommen nur Gemische in Betracht, in denen das störende Xylol in geringer Konzentration (10 %) vorhanden ist, was sich ja sofort aus den Spektren ergibt. Als völlig unbeeinflusste und daher analytisch wichtigste Linien verbleiben für:

o-Xylol: 580 (e), 1051 (e), 1222 (e),

m-Xylol: 222 (e), 535 (e),

p-Xylol: 311 (e), 644 (k), 827 (k, e), 1202 (k).

Als weitere Aufgabe wurde die Abhängigkeit der Intensität der als verwertbar gefundenen Linien von der Konzentration an Hand der Spektren bekannter Gemische — in unserem Falle 70 — bestimmt. Die sich daraus ergebenden Daten werden in Kurven niedergelegt, welche die Abhängigkeit der Intensität der verschiedenen Linien von der Konzentration aufzeigen. Diese wurden mit Hinweisen auf etwaige Störungen versehen.

Nachdem diese Vorarbeiten für das System der drei Xylole ausgeführt waren, war alsdann die Analyse eines unbekannten Xylol-Gemisches rasch ausführbar. Von der möglichst frisch destillierten Probe werden auf einer Platte nacheinander die 7 Spektren mit steigender Belichtungszeit aufgenommen, was ungefähr 1 Stde. beansprucht. Bei der Ausmessung der Platte benutzt man am besten eine schwache Hg-Linie, z. B. 3984, als Nullpunkt. Beim Durchmessen der Spektren wird jede analytisch bedeutsame Linie, die festgestellt wird, in vorher angelegte Tabellen eingetragen, wobei die Linien nicht nach Wellenlängen, sondern nach mm angegeben sind. Aus den sich ergebenden Intensitäten läßt sich dann mit Hilfe der aufgenommenen Intensitäts-Kurven der Gehalt der 3 Xylole ermitteln, wobei sich der Gehalt des Hauptbestandteils durch die Differenz von 100 ergibt. Wir geben in folgendem einige Beispiele der an Xylol-Gemischen erhaltenen Resultate.

in Proz.	<i>o</i> -Xylol		<i>m</i> -Xylol		<i>p</i> -Xylol	
	gefunden	vorhanden	gefunden	vorhanden	gefunden	vorhanden
1	93	95	3—4	2.5	3—4	2.5
2	2	2.5	95	95	2—3	2.5
3	1—2	2.5	4—5	5	95	92.5
4	3	2.5	2—3	2.5	95	95
5	4	5	90	90	5	6
6	2—3	2.5	5	5	93	92.5
7	40—50	45	6—12	10	40—50	45
8	12—15	10	40—50	45	35—45	45
9	35—45	48	1	2	55—65	48

In ähnlicher Weise läßt sich die Methode prinzipiell für andere Gemische anwenden, auch für mehr als dreiteilige. Voraussetzung ist Verschiedenartigkeit der Spektren der Gemisch-Teilnehmer. Dies gilt nicht nur für Substanzen verschiedener Zusammensetzung, sondern auch für Orts-Isomere, wie unser Beispiel zeigt, und für Raum-Isomere¹³⁾. Eine Einschränkung erfährt die

¹³⁾ vergl. u. a. A. Dadiou, A. Pongratz u. K. W. F. Kohlrausch, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien (IIa) 140, 353 [1931].

Methode dadurch, daß gefärbte Flüssigkeiten ausscheiden mit Ausnahme von solchen, die im Violett absorbieren. Bei Substanzen, welche durch violette und ultraviolette Licht zersetzt werden, ist es notwendig, den aktiven Teil des Hg-Lichts herauszufiltern. Auf den Vorteil der Methode als analytisches Hilfsmittel möchten wir noch nicht näher eingehen, bevor sie nicht durch weitere Beispiele noch größere Sicherheit erlangt hat.

221. F. F. Nord, Olga-Maria v. Ranke-Abonyi und Gertrud Weiß: Bedeutung der Kryolyse für enzymatische Vorgänge und die Emulsions-Bildung*).

[Aus d. Tierärztl. Hochschule Berlin¹⁾.]

(Eingegangen am 12. Mai 1932.)

1. Einleitung.

Gelegentlich der letzten Berliner Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft konnten wir, im Rahmen unserer Untersuchungen über den Mechanismus der Enzymwirkung, über die Kinetik der durch lebende Hefezellen bewirkten Zymase-Gärung berichten²⁾. Im Gegensatz zur Slatorschen Auffassung ging aus den mitgeteilten Kurven hervor, daß der eigentliche Gärverlauf durch eine zusammengesetzte exponentielle Gleichung wiederzugeben ist und demgemäß keiner einfachen monomolekularen Reaktion entspricht. Ihren Ursprung hatten diese Untersuchungen — wie auch damals erwähnt — in der Beobachtung, daß sich unter Einhaltung bestimmter physikalischer Bedingungen Lösungen herstellen lassen, in denen die im lyophil-kolloiden Zustand befindlichen Enzyme eine monatelange Wirksamkeit zeigten.

Entsprechend unserer früher geäußerten Hypothese³⁾ wurde dann bei der Weiterführung der Arbeiten festgestellt, daß an der Oberfläche der Teilchen der Enzym-Lösungen dieselben Gase adsorbiert bzw. in kolloidchemisch sich verwandt verhaltenden Eialbumin-, Gummi-arabicum-, Natriumoleat- und sonstigen Lösungen verzehrt werden können, die bei verschiedenen Zellreaktionen eine Erhöhung der enzymatischen Tätigkeit durch Steigerung der Zellpermeabilität bewirken. Die der Frostwirkung ausgesetzten Zymase-Lösungen zeigten außer der verlängerten Haltbarkeit insofern eine auffallende Eigenschaft, als sie neben einer vorübergehend beträchtlich gesteigerten Gärfähigkeit einen Anstieg der Oberflächenspannung und ein Sinken der Viscosität aufwiesen. Die Veränderung beider Faktoren erreichte nach wenigen Tagen ein bestimmtes Maximum bzw. Minimum. Die bei der Vergärung von Glykose erzeugte Kohlensäure-Menge stieg dermaßen, daß sie kurz nach Beendigung der

*) Vortrag für die 37. Hauptversammlung d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Münster i. W., Pfingsten 1932.

¹⁾ Dem Centrallaboratorium der Bayer. Stickstoffwerke sei auch an dieser Stelle dafür gedankt, daß es uns zur Durchführung einiger Messungen die entgegenkommende Erlaubnis, die dortigen Instrumente zu benutzen, bzw. die Arbeitsmöglichkeit gegeben hat.

²⁾ Ztschr. Elektrochem. **35**, 612 [1929]; Ergebn. Enzym-Forsch. **1**, 77 [1932].

³⁾ F. F. Nord, Nature **120**, 82 [1927].