

Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe des Raman-Effektes.

Prof. Dr. J. Goubeau, Göttingen,

Allgemeines Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Das Raman-Spektrum ist bedingt durch die Anordnung der Atome im Molekül, durch die zwischen den Atomen herrschenden Bindekräfte und durch die Masse der Atome. Moleküle, die sich in einem dieser Punkte unterscheiden, geben verschiedene Spektren. Da es sich um Linien-Spektren handelt, so besteht die Möglichkeit, einzelne Stoffe auch neben anderen mit Hilfe ihrer charakteristischen Linien zu erkennen und auch zu bestimmen. Dies gilt auch für alle Arten von Isomeren mit Ausnahme der optisch-Isomeren. Im Rahmen der Kohlenwasserstoffchemie können eindeutig unterschieden werden: Paraffine mit gestreckten und verzweigten Ketten, Olefine, auch solche, die sich nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden, Aromaten, Cycloparaffine und Cycloolefine. Diese Tatsachen bilden die Grundlage der Raman-Spektralanalyse, deren derzeitige Leistungsfähigkeit im folgenden kurz geschildert werden soll¹⁾.

Die qualitative Analyse beruht auf dem Nachweis des Stoffes mit Hilfe seiner Linien. Untersucht werden können alle Stoffe, die das eingestrahelte Licht nicht zu stark absorbieren und nicht stark fluoreszieren. Am geeignetsten sind Flüssigkeiten, von denen zu normalen Aufnahmen ungefähr 10 cm^3 benötigt werden. Es genügen jedoch auch schon Bruchteile eines Kubikzentimeters.

Besonderes Interesse beansprucht die erreichbare Nachweisgrenze. Diese ist neben den apparativen Hilfsmitteln vor allem abhängig von der Intensität und Schärfe der zum Nachweis benutzten Linien. So lassen sich z. B. Aromaten mit ihren sehr starken und sehr scharfen Linien bis herunter zu Gehalten von $0,1\%$ nachweisen. Bei den üblichen Kohlenwasserstoffen, wie n-Butan und Isobutan, Methylpentane neben n-Hexan und n-Pentan, Cyclohexan neben n-Hexan u. ä., liegt die Nachweisgrenze durchschnittlich bei 1% . Dagegen lassen sich Kohlenwasserstoffe, wie n-Dekan neben n-Dodekan oder n-Dodekan neben 5-Äthyldekan, bedeutend schwieriger nachweisen, da die Spektren dieser Kohlenwasserstoffe sich nur noch in wenigen sehr schwachen Linien unterscheiden wegen ihrer großen Ähnlichkeit im Aufbau ihrer Moleküle. Da diese schwachen Linien zum Nachweis benutzt werden müssen, so lassen sich dadurch nur noch Mengen bis herab zu 10 oder 5% nachweisen.

Im Gegensatz zur anorganischen Spektralanalyse liegen die Raman-Linien nur in einem Bereich von ungefähr 500°A . Deshalb kommt es hier viel häufiger zur Koinzidenz von Linien. Dadurch lassen sich Gemische mit beliebig vielen Bestandteilen nicht mehr mit Sicherheit analysieren. Unter normalen Bedingungen können 5 bis 10 Bestandteile nebeneinander erkannt werden. Derartige Gemische lassen sich leicht durch einfaches fraktioniertes Destillieren erreichen. Als Beispiel sei die Analyse eines Treibgases angeführt, in dem mit Sicherheit nachgewiesen wurden Propan, n-Butan, Methylpropan, Propen, Buten-1, Buten-2 (cis und trans) neben einer Spur von Tetramethylmethan; andererseits konnte die Gegenwart von Methylpropen ausgeschlossen werden.

Eine Besonderheit der Raman-Spektralanalyse ist der Nachweis ganzer Verbindungsklassen. So lassen sich alle Aromaten erfassen mit Hilfe der allen gemeinsamen Linien des Benzolringes. Ähnliches gilt auch für Olefine, Cycloparaffine u. a.

¹⁾ Eine ausführliche Darstellung der Methode wurde vom Verfasser gegeben bei W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Bd. III, 263 ff.; Leipzig 1939, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Die quantitative Raman-Spektralanalyse beruht auf der Bestimmung der Linienintensitäten. In Anlehnung an die Erfahrungen der Emissions-Spektralanalyse werden nicht Absolutintensitäten gemessen, sondern Intensitätsverhältnisse verschiedener Linien, die den einzelnen Bestandteilen angehören. Dadurch wird ein großer Teil der Fehlerquellen, die durch Belichtung und Entwicklung der Platte bedingt sind, herabgesetzt. Eingehende Untersuchungen des letzten Jahres haben ergeben, daß Schwärzungen für die Raman-Spektralanalyse ungeeignet sind. Dies ist bedingt durch die immer vorhandene Untergrundschwärzung, die durch Tyndalleffekt und Fluoreszenz hervorgerufen wird und deshalb in keinem konstanten Verhältnis zur Schwärzung der Raman-Linien steht. Da sie jedoch so stark ist, daß sie berücksichtigt werden muß bei der Berechnung der Ergebnisse, so ist dies nur möglich, wenn man an Stelle der Schwärzung die Intensität der Linien benutzt, die sich aus den Schwärzungen mit Hilfe der Schwärzungskurve der Platte ermitteln läßt. Dies bedeutet keine Erschwerung der Analyse, da sich ergeben hat, daß für eine Plattenemulsion immer mit derselben Schwärzungskurve gearbeitet werden kann, wenn man die Plattenentwicklung unter gleichen Bedingungen vornimmt.

Zur Ausführung quantitativer Analysen von binären Gemischen muß zunächst aus Eichmischungen der Zusammenhang zwischen Konzentration und Intensitätsverhältnis ermittelt werden. Nach Festlegung dieser Eichkurve, für die die Punkte 5, 10, 30, 50, 70, 90 und 95% genügen, läßt sich dann jede beliebige Analyse dieses Gemisches ohne weiteres ausführen. Untersuchungen an 60 Gemischen von Benzol-Toluol, Benzol-Cyclohexan, Cyclohexan-Methylcyclohexan, Amylenhydrat-tert. Butylalkohol ergaben, daß die Gehalte binärer Gemische mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 1,2% bestimmt werden können. Die Fehler betragen in nur drei Fällen über 4%. Die Genauigkeit eines einzelnen Linienpaares beträgt durchschnittlich 3%, maximal 10%. Da sich jedoch beim Arbeiten mit dem ungefilterten Quecksilberbogen mindestens zwei Linienpaare von den stärksten Quecksilberlinien anregen lassen, so kann bei einer einzigen Aufnahme meistens das Ergebnis mehrerer Linienpaare gemittelt werden, wodurch sich die oben erzielten Ergebnisse der Analysen erklären. Unter Umständen können mehrere Aufnahmen der gleichen Probe gemacht werden und deren Ergebnisse gemittelt werden, wodurch die Genauigkeit des Verfahrens ebenfalls erhöht wird. Eine Übertragung der an binären Gemischen gemachten Erfahrungen auf ternäre und damit auf alle möglichen Gemische erscheint nach den bisherigen Erfahrungen möglich.

Nimmt man an, daß die Intensität einer Linie proportional der Anzahl Moleküle des betreffenden Stoffes pro Volumeneinheit ist, so ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen Prozentgehalt und Intensitätsverhältnis:

$$x/(100 - x) : J_1/J_2 = \text{konstant,}$$

wobei x der Prozentgehalt des einen Gemischbestandteils ist und J_1/J_2 das Intensitätsverhältnis bei dieser Konzentration. Bei den bisher untersuchten Systemen konnte diese Beziehung nur für das Gemisch Amylenhydrat und tert. Butylalkohol bestätigt werden und auch dort nicht über den ganzen Konzentrationsbereich von 1 bis 100% bei den übrigen Gemischen ergaben sich Abweichungen, die weit außerhalb der Fehlergrenze liegen und nach den bisherigen Ergebnissen auf die Änderung der zwischenmolekularen Kräfte zurückgeführt werden müssen. Daraus darf andererseits geschlossen werden, daß diese Beziehung für Gemische von Paraffinen, gestreckten wie verzweigten, ziemlich genau gelten wird, da die zwischenmolekularen Kräfte bei all diesen Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich sind, während sie offensichtlich bei Aromaten, Aromaten mit aliphatischer Seitenkette, Cycloparaffinen sich unterscheiden. Die Gültigkeit obiger Beziehung bedeutet für die Analyse eine wesentliche Vereinfachung, da für solche Systeme eine einzige Eichmischung genügt, um alle Konzentrationen von 1 bis 100% zu erfassen. Dies ist besonders günstig im Hinblick auf die schwierige Beschaffung von reinen Kohlenwasserstoffen, die zur Herstellung von Eichmischungen benötigt werden.

Die in der quantitativen Raman-Spektralanalyse gewonnenen Erfahrungen wurden auf das Studium des Zusammenhangs zwischen Oktanzahl und Raman-Spektrum angewandt. Im Gegensatz zu den Versuchen von Bonino und Manzoni-Ansidei, die mit

geschätzten Intensitäten arbeiteten und die Spektren einzelner Kohlenwasserstoffe prüften, untersuchten wir mehrere Treibstoffe ähnlicher Zusammensetzung, die sich in ihren Oktanzahlen um ungefähr 10 Einheiten unterschieden. Demnach war zu erwarten, daß sich diese Treibstoffe nur in ihrer quantitativen, nicht aber in ihrer qualitativen Zusammensetzung unterscheiden würden. Dies bewiesen die Raman-Spektren, die für alle untersuchten Proben, von einigen sehr schwachen Linien abgesehen, gleich waren. Die Ausphotometrierung der Spektren und die Bestimmung der Linienintensitäten zeigte jedoch charakteristische Unterschiede. Wiederholte Aufnahmen derselben Proben lehrten, daß die Unterschiede reproduzierbar sind, so daß aus diesen Versuchen der Schluß gezogen werden darf, daß sich Unterschiede in der Oktanzahl im Raman-Spektrum widerspiegeln. Besonders deutlich waren diese Unterschiede bei der Liniengruppe zwischen 700 und $1\,000\text{ cm}^{-1}$, die durch die C-C Valenzschwingungen hervorgerufen werden, und bei den Linien um $1\,200\text{ cm}^{-1}$. Da sich diese Linien bestimmten Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffgruppen zuordnen lassen, so kann aus den Intensitätsänderungen auf Konzentrationsänderungen der betreffenden Kohlenwasserstoffe geschlossen werden. Demnach treten die die Oktanzahl beeinflussenden Faktoren auch im Spektrum in Erscheinung, und es besteht vielleicht die Möglichkeit, auf diesem zweiten Weg die Oktanzahl zu ermitteln. Auf alle Fälle lassen sich Änderungen der Oktanzahl zurückführen auf Änderungen in der Zusammensetzung der Treibstoffe.

Zum Schluß noch eine kurze Bemerkung zum Zeitbedarf für derartige Analysen. Von der Probenahme bis zum fertigen Ergebnis verstreichen normalerweise 6 Stunden. Diese Zeit läßt sich durch künstliche Trocknung der Platte auf 3 Stunden verkürzen. Davon sind wirkliche Arbeitszeit ungefähr 2 Stunden, da 1 Stunde für die Belichtung benötigt wird. Der Zeitbedarf für eine quantitative Analyse ist ungefähr gleich groß, wenn die notwendigen Vorarbeiten, Festlegung der Eichkurven usw., bereits vorliegen.

Zusammenfassend darf festgestellt werden, daß in der Raman-Spektralanalyse eine neue Analysenmethode vorliegt, die auf Grund bisheriger Untersuchungen als sehr leistungsfähig auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoffchemie anzusprechen ist.