

DEMAG - DUISBERG.

COMPRESSOR DRAWINGS, SPECIFICATIONS, AND PHOTOGRAPHS.

(1) Standard 325 Atm. Compressor (Einheitsmaschinen)

- a. Drawing No. VM-2302 plan view.
- b. Drawing No. VM-2301 cross section of low pressure side
- c. Drawing No. VM-2111 cross section of high pressure side
- d. Specifications.
- e. Two photographs of installed compressors.

(2) Single Stage After-Compressor (300-725 Atm.)

- a. Drawing No. VM-2828 cross sections.
- b. Specifications.
- c. Photograph of installed compressors.

(3) Six Stage 700 Atm. Compressor.

- a. Drawing No. VM-850001 cross sections.
- b. Drawing No. VM-850002 cross section and plan view.
- c. Specifications.
- d. Description pamphlet ("Gross-Kompressoren" containing pictures of this and other machines.

DEMAG - DUISBERG.

COMPRESSOR DRAWINGS, SPECIFICATIONS, AND PHOTOGRAPHS.

(1) Standard 325 Atm. Compressor (Einheitsmaschinen)

- a. Drawing No. VM-2302 plan view.
- b. Drawing No. VM-2301 cross section of low pressure side
- c. Drawing No. VM-2111 cross section of high pressure side
- d. Specifications.
- e. Two photographs of installed compressors.

(2) Single Stage After-Compressor (300-725 Atm.)

- a. Drawing No. VM-2828 cross sections.
- b. Specifications.
- c. Photograph of installed compressors.

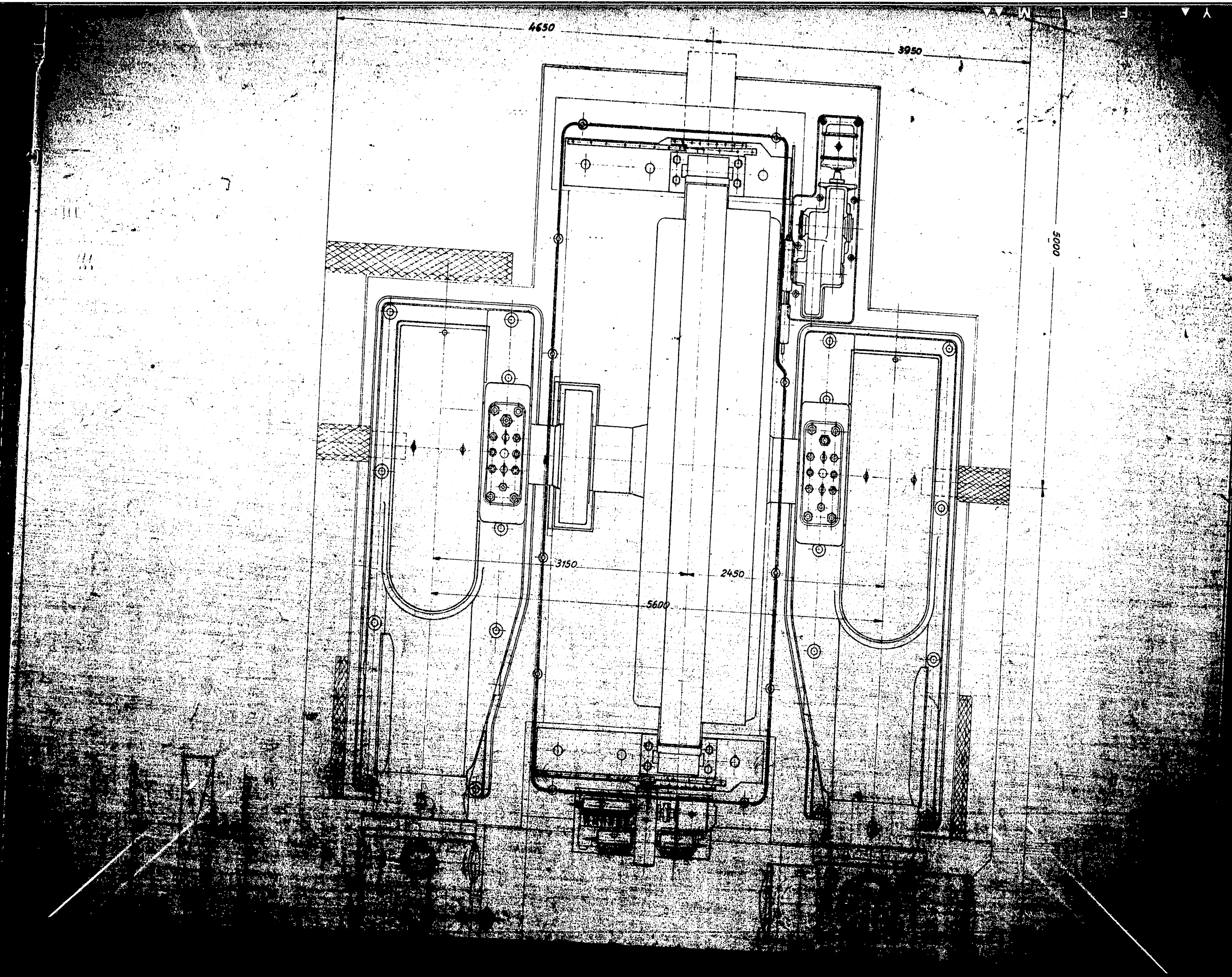
(3) Six Stage 700 Atm. Compressor.

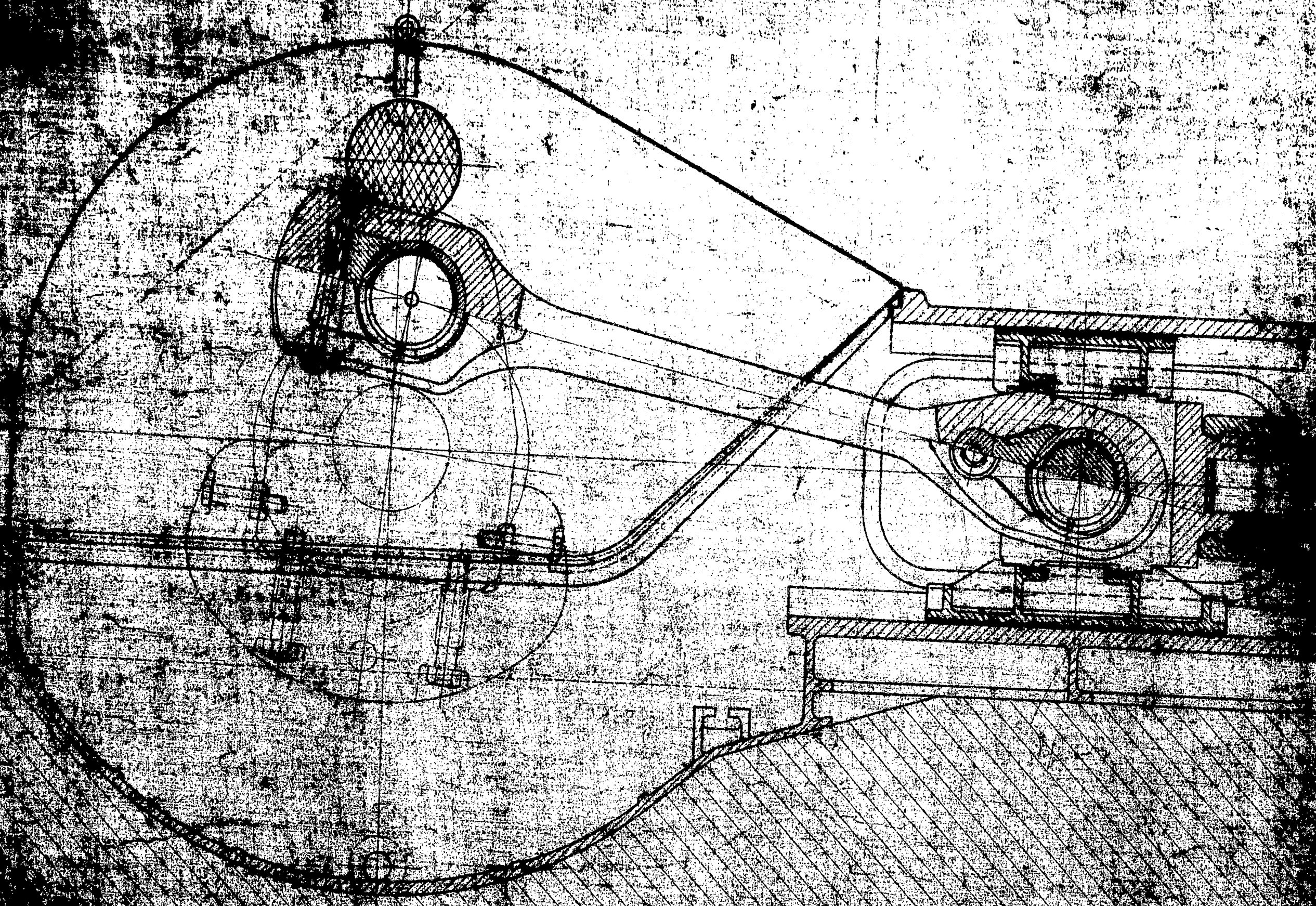
- a. Drawing No. VM-850001 cross sections.
- b. Drawing No. VM-850002 cross section and plan view.
- c. Specifications.
- d. Description pamphlet (Gross-Kompressoren* containing pictures of this and other machines.

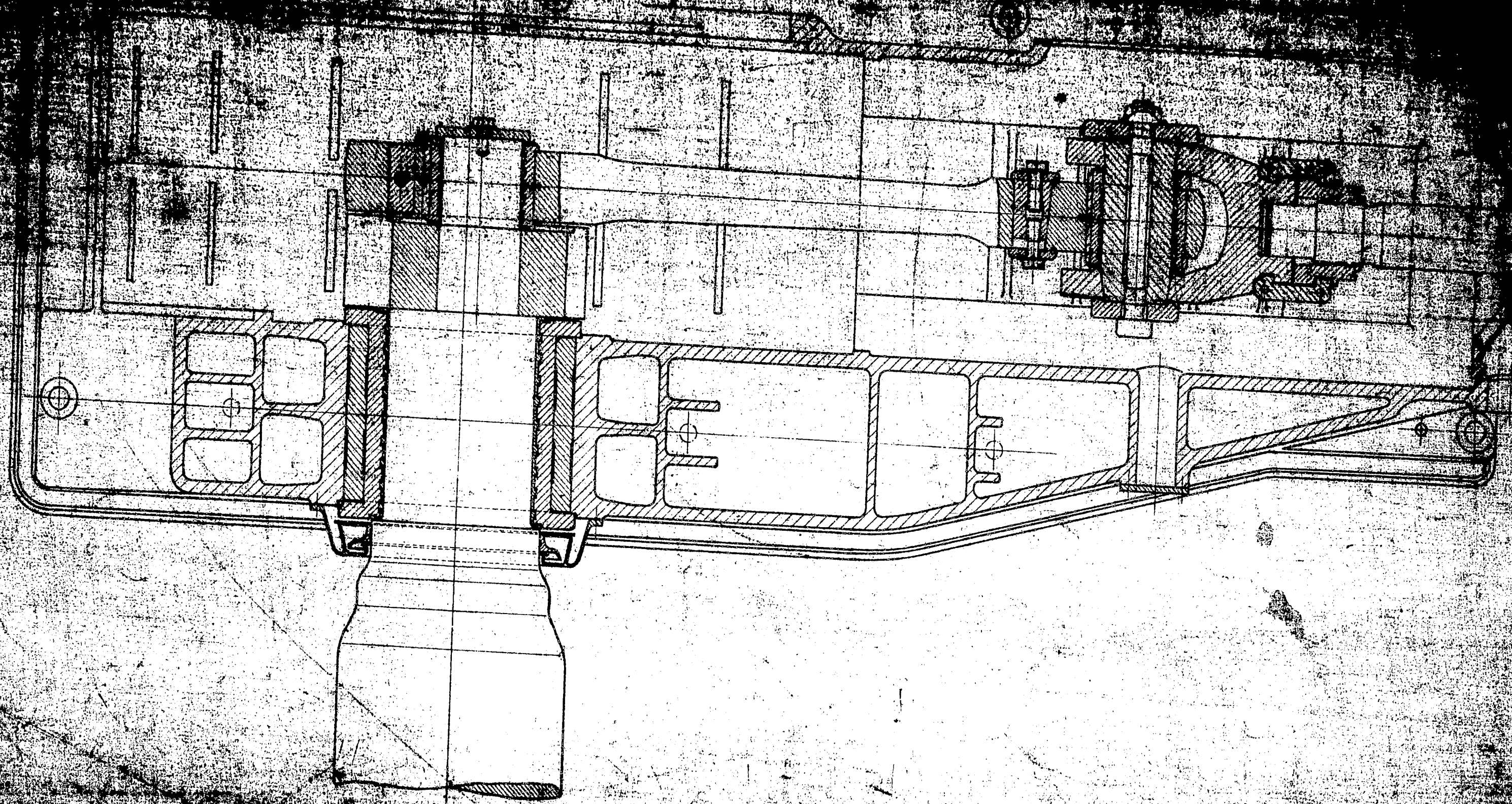
(1)

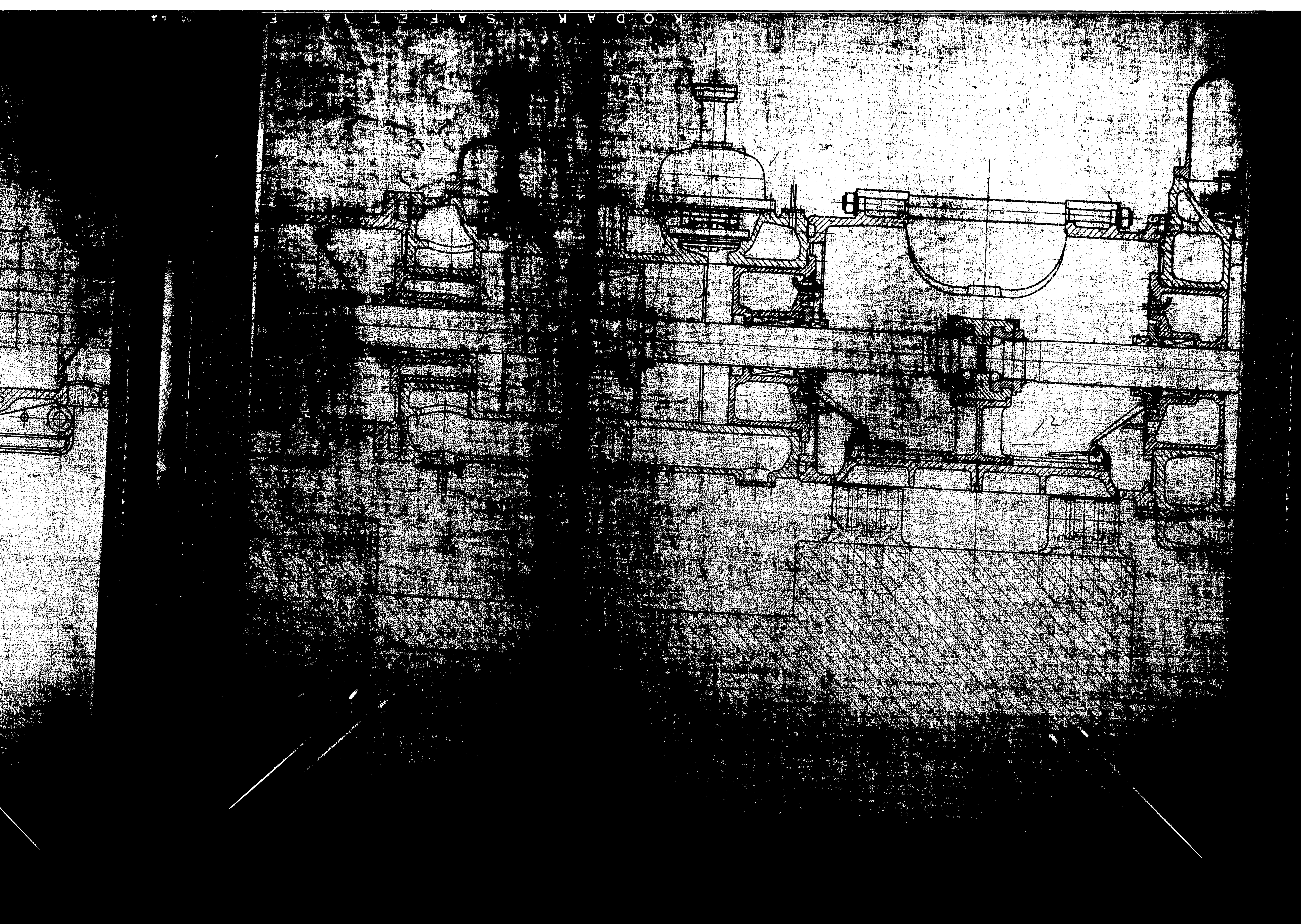
STANDARD 325 ATM.

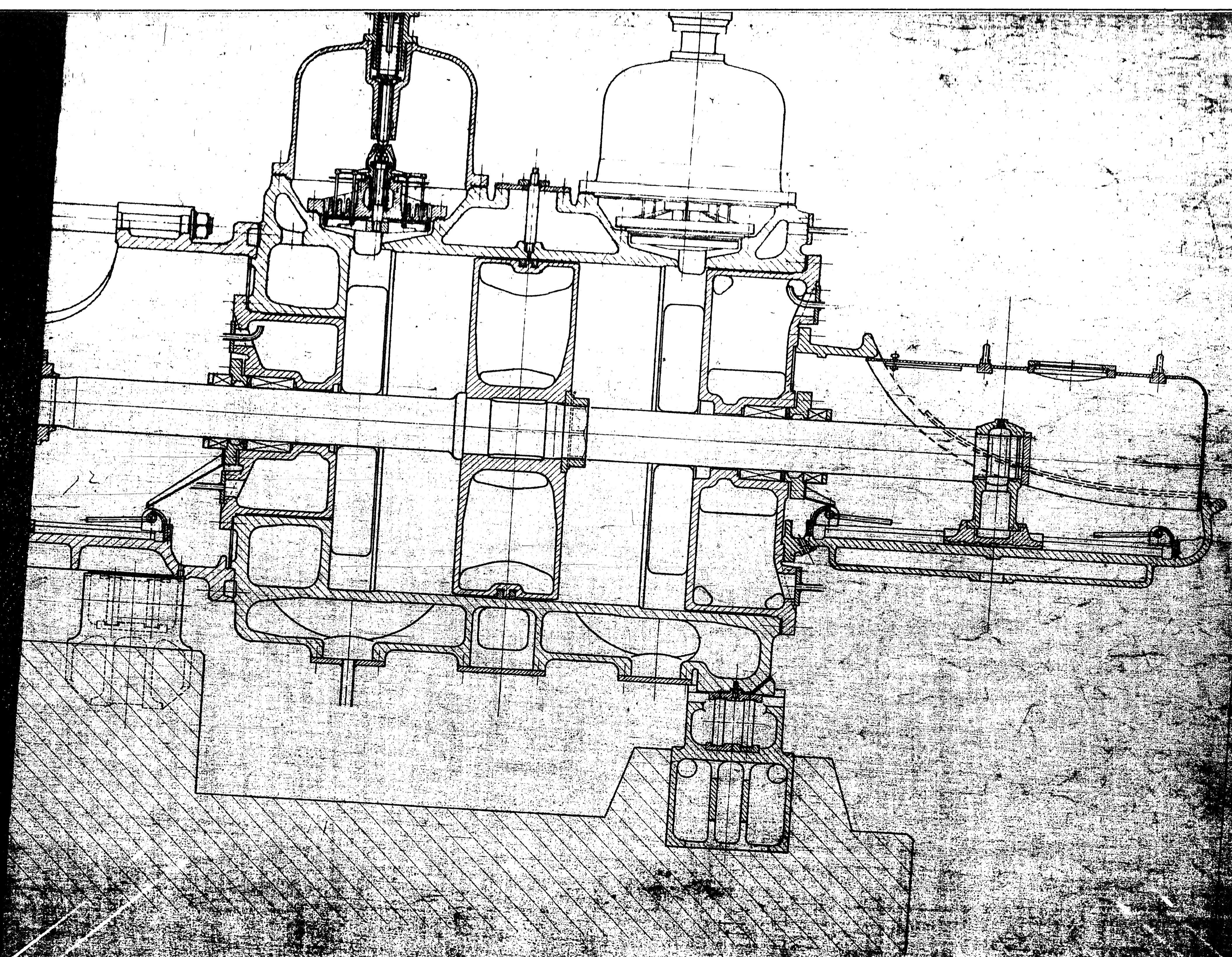
COMPRESSOR
(EINHEITSMASCHINEN.)

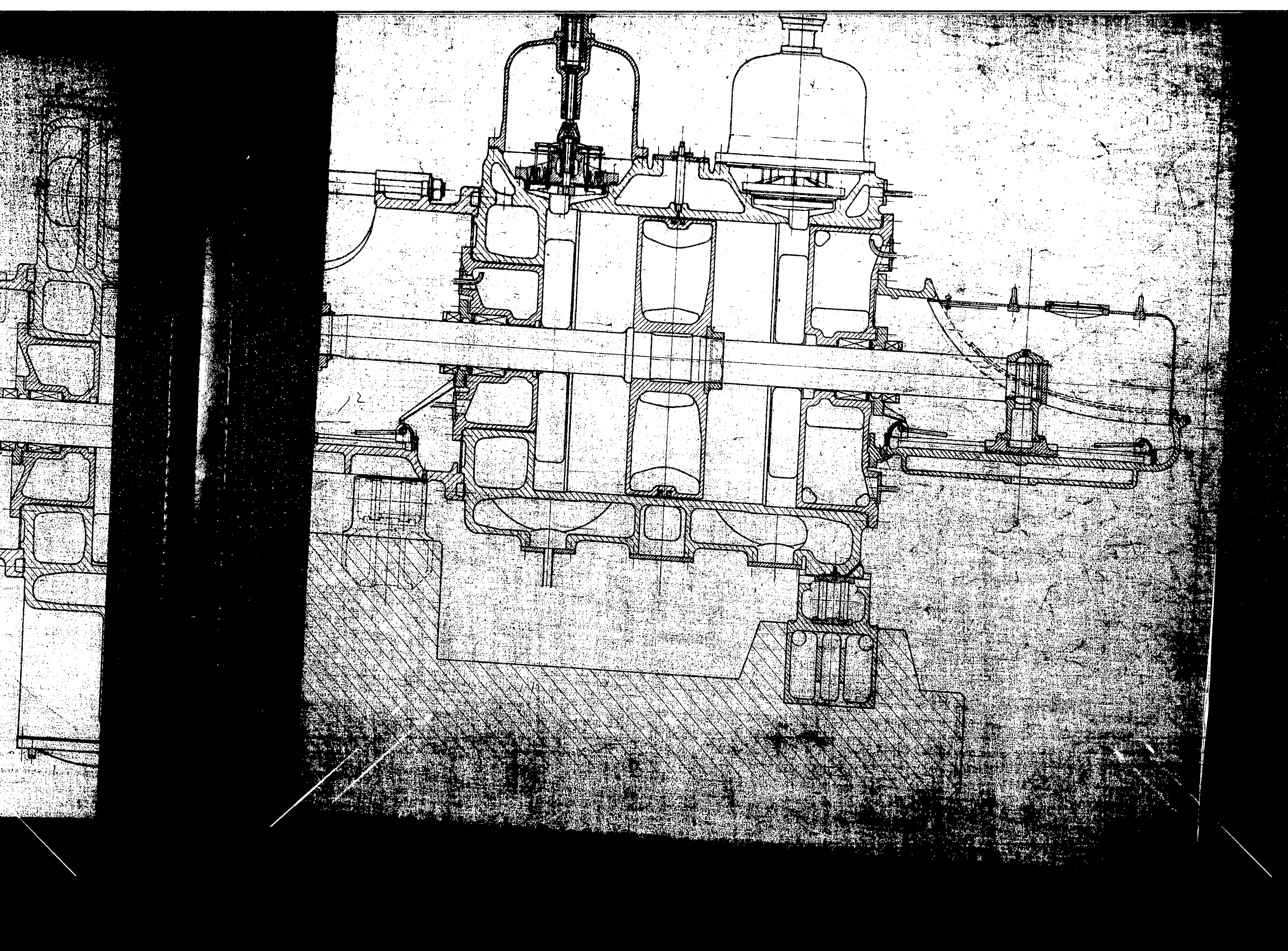


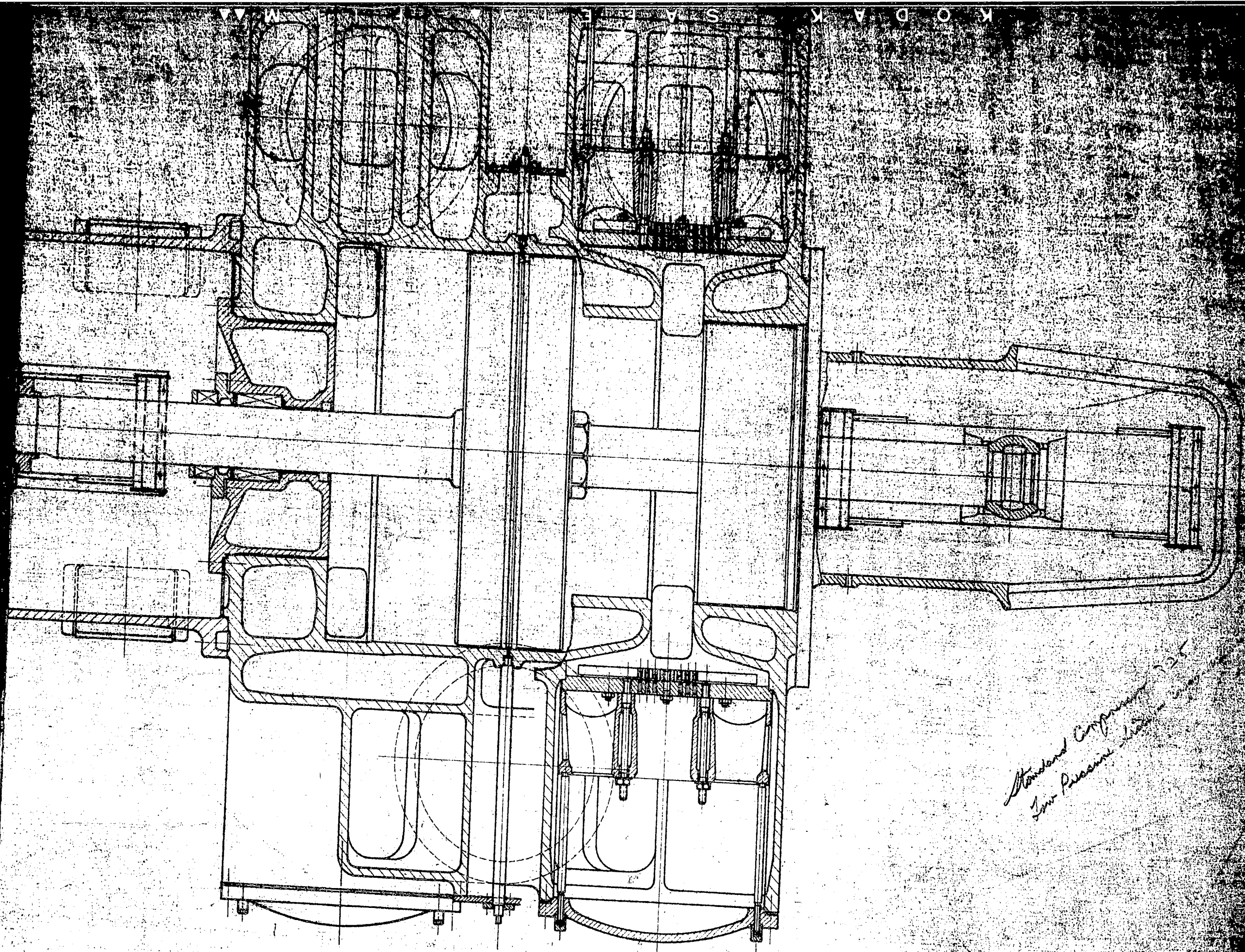








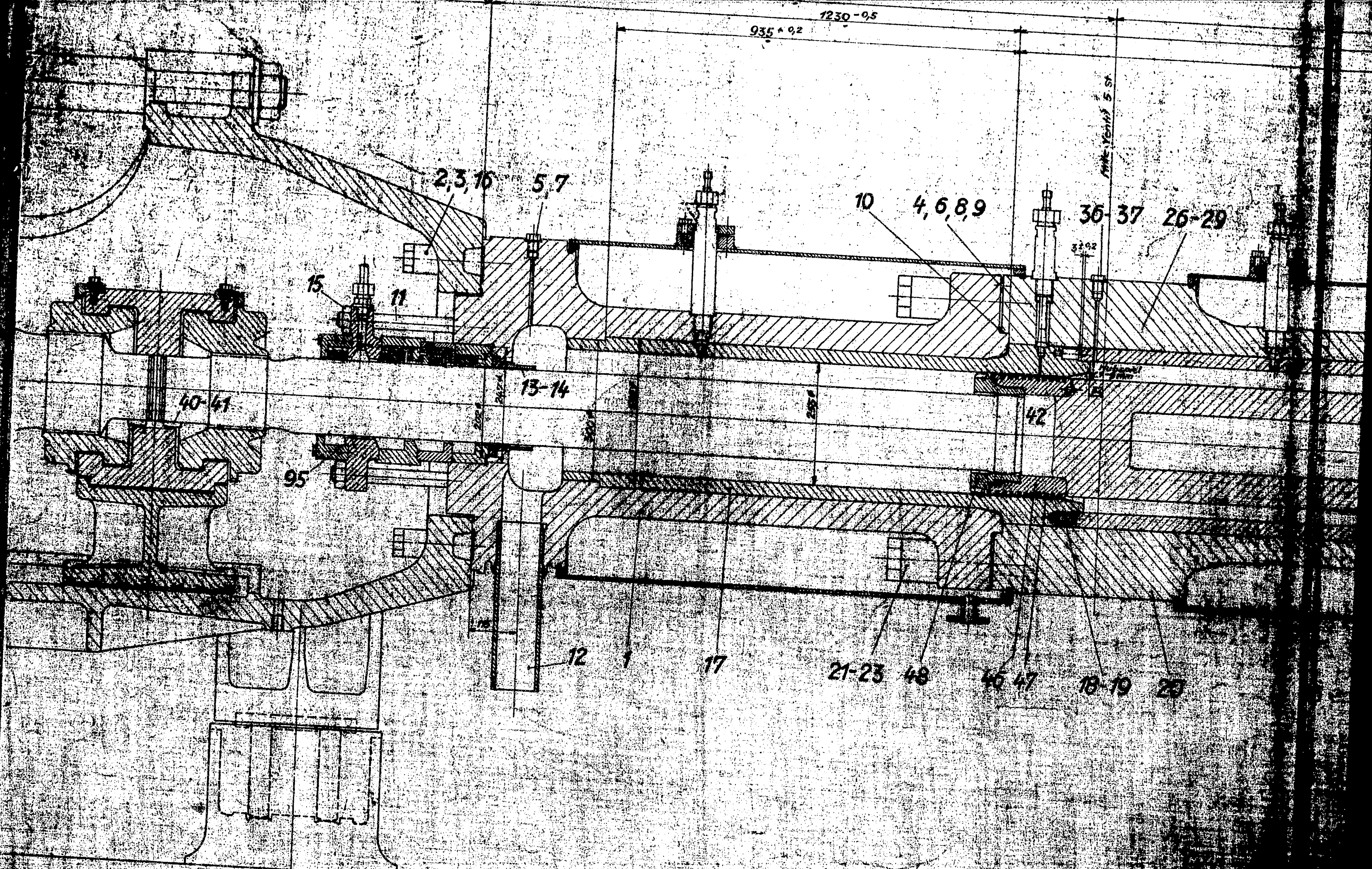




*Standard Compressor
Low Pressure Section*

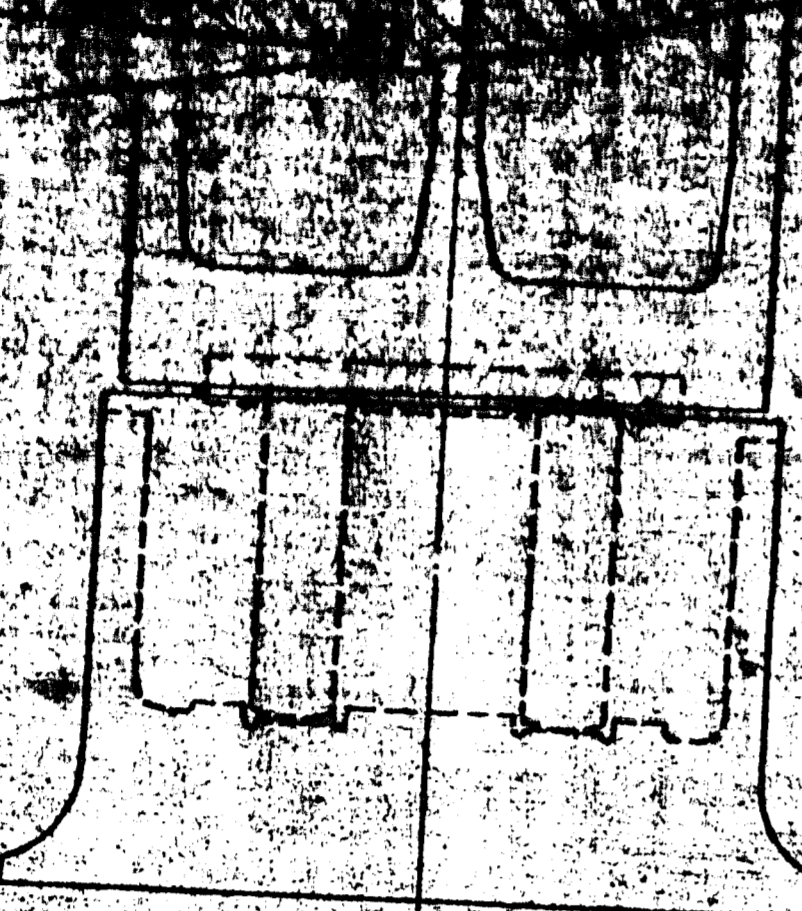
Datum	Abm.	Gezeichnet	Geprüft
25.7.38	H. G.		
18.9.38	H. G.		

Schnitt durch die NO. 1



Zeichnungs Nr. Maschinenfabrik	Bezeichnung Arbeitsgang	Teil Nr.
		17-18
		19-20
		20
		26-29
		36-37
		38-39
		40-41
		42
		43-44
		45
		46-47
		48
		49-50
		51-52
		53
		54-55
		56
		57
		58-59
		60-61
		62-63
		64
		65-66
		67-68
		69-70
		71-72
		73
		74
		75
		76
		77

Zeichnungs Nr. Maschinenfabrik	Bezeichnung Arbeitsgang	Teil Nr.	Zeichnungs Nr. Maschinenfabrik	Bezeichnung Arbeitsgang	Teil Nr.
		17-18			17-18
		19-20			19-20
		20			20
		26-29			26-29
					36, 37



12

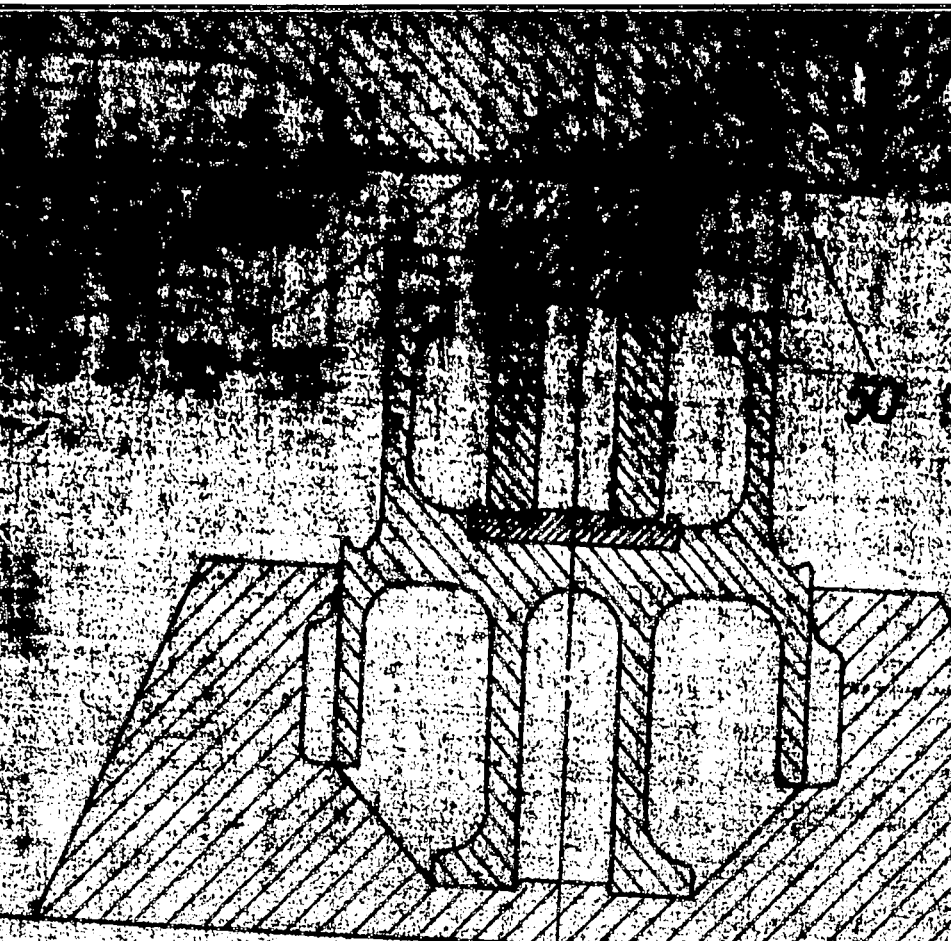
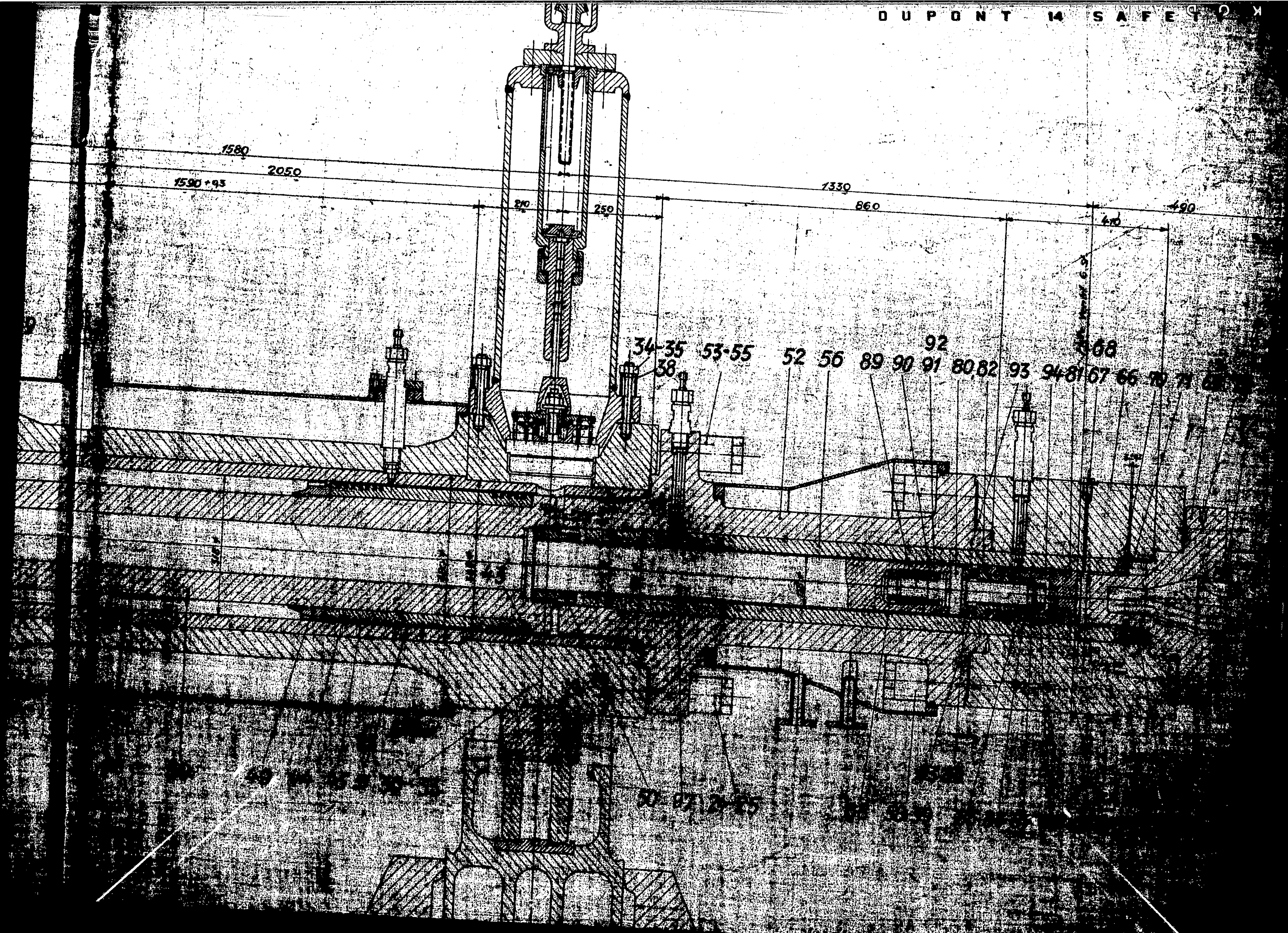
17

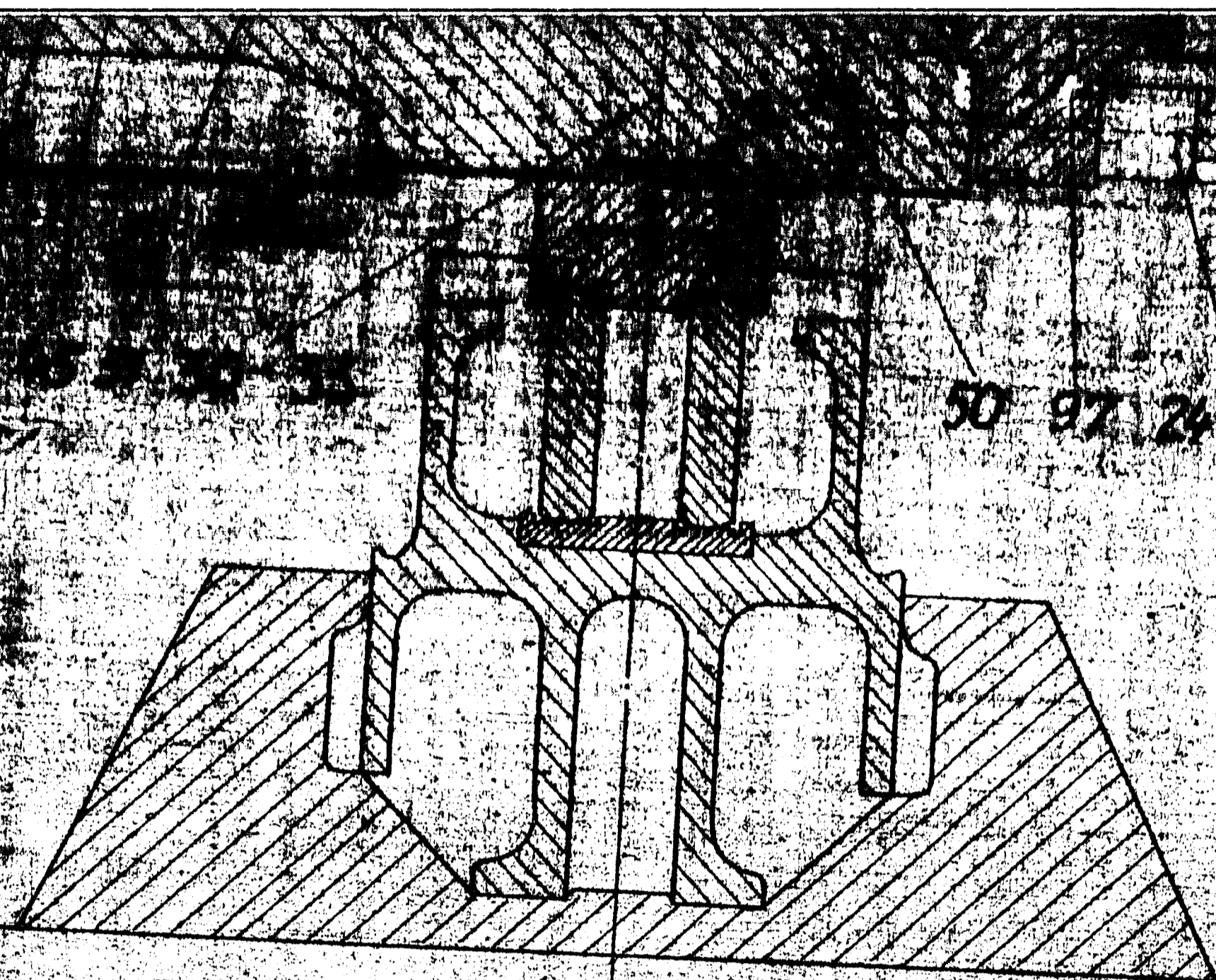
21-25

1590

Zeichnungs Nr. Maschinenfabrik	Zeichn. Nr. Arbeitsgem.	Teil Nr.	Zeichnungs Nr. Maschinenfabrik	Zeichn. Nr. Arbeitsgem.	Teil Nr.
"	111	1-16	"	186	1-16
"	"	17-19	"	188	1-3
"	"	20	"	209	1
"	"	22-25	"	"	2, 9, 18
"	"	24-25	"	"	3, 10
"	"	26-29	"	"	4, 5, 11, 13
"	"	30-35	"	"	5, 7, 12, 14
"	"	34-35	"	"	8, 15
"	"	36-37	"	"	16, 17
"	"	38	"	"	19
"	"	39-43	"	196	1-5
"	"	44-51	"	195	1-8
"	"	"	"	"	"
"	"	52-55	"	270	1-4
"	"	56	"	260	1
"	"	57	"	269	1
"	"	58-59	"	"	4, 7
"	"	60-61	"	"	3, 6
"	"	62-65	"	"	2, 5, 6, 8
"	"	66	"	"	9
"	"	67-68	"	"	10, 11
"	"	69-79	"	271	1-11
"	"	80-94	"	196	1-16
"	"	95	"	211	Kompl. ohne best.
"	"	96	"	210	1
"	"	97	"	197	1

159 v. 234	
159	
227	
177	
268	





50 97 24 25

68 58 39 85 86 87 88 89 90 91 92

Schädlcher Raum

4. Stufe 12,2 %

5. Stufe 16 %

6. Stufe 16,1 %

Standard
Einheit

3									
2									
1									
Stk. Stk. Teil	Gegenstand	Werkstoff	Modell-Nr. Lage-Nr.	Bestimmung	Größe	Preis			
Arbeitsgemeinschaft Einheitsmaschinen Berlin SW 61, Belle-Alliance Str. 7-10 (1937)									
DIN-Passung Einheitsbohrung Diese Zeichnung hat Schutzrecht II. Zusatz DIN 36		<input checked="" type="checkbox"/> sauber gießen <input type="checkbox"/> schneiden	<input checked="" type="checkbox"/> schleifen <input type="checkbox"/> schleifen	<input checked="" type="checkbox"/> feinschleifen <input type="checkbox"/> feinschleifen	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
Anschlussezeichnungen:		Maßstab:	Schutz-Original:		Erste Jhr.				
		1:5	unfertig		fertig				
Abteilung:		Zustellung	Zustellung						
		9.9.57	Zustellung						
		13.9.57	Zustellung						
		14.9.57	Zustellung						

Sechstufen-Einheitverdichter.

Liegende, sechstufige Gasverdichter in Zweikurbel-Anordnung, für Antrieb durch aufgesetzten Elektromotor.

Fördermenge der Stufen 1 - 5 bei einem Ansaugenzustand von + 30 °C, 2,35 m WS Verdruk, wasserdampfgesättigt entsprechend 20 000 m³/Std.

Enddruck der 3. Stufe 16 800 Nm³/h

Fördermenge der Stufen 4 - 6 bei einem Ansaugenzustand von 20 °C, wasserdampfgesättigt und normal 26,5 ata entsprechend 17 ata 379 m³/Std.

max. 29,7 ata 8 900 Nm³/Std.

min. 19,7 ata 10 000 Nm³/Std.

Enddruck der Stufe 6 6 200 Nm³/Std.

325 ata.

Unter Nm³ ist der Zustand 0 °C, 760 mm Hg, trocken, zu verstehen.

Leistungsbedarf des Verdichters an der Welle gemessen bei 28 °C Kühlwassereintrittstemperatur und den angegebenen Ansaugenzuständen

normal 4 550 PSe

max. 4 650 PSe

min. 4 300 PSe.

Leistung des Antriebssynchronmotors max. 4 000 kW

Kühlwasserverbrauch 350 m³/Std.

Kolbenhub 1 000 mm

Drehzahl 125 UPM

Zylinderabmessungen: Durchmesser

1. Stufe 2 x 1420/220 mm

2. " 2 x 850/220 mm

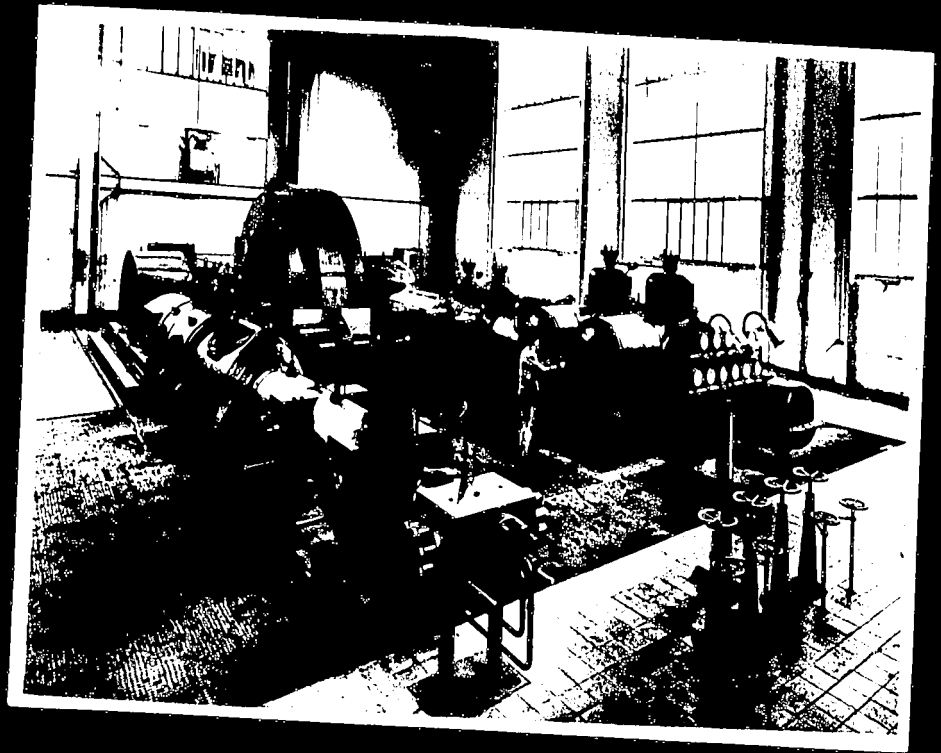
3. " 2 x 470/220 mm

4. " 318/118 mm

5. " 318/255 mm

Ausgleichstufe 255/160 mm

6. Stufe 118 mm



(2.)

SINGLE STAGE
AFTER-COMPRESSOR
(300-725 ATM.)

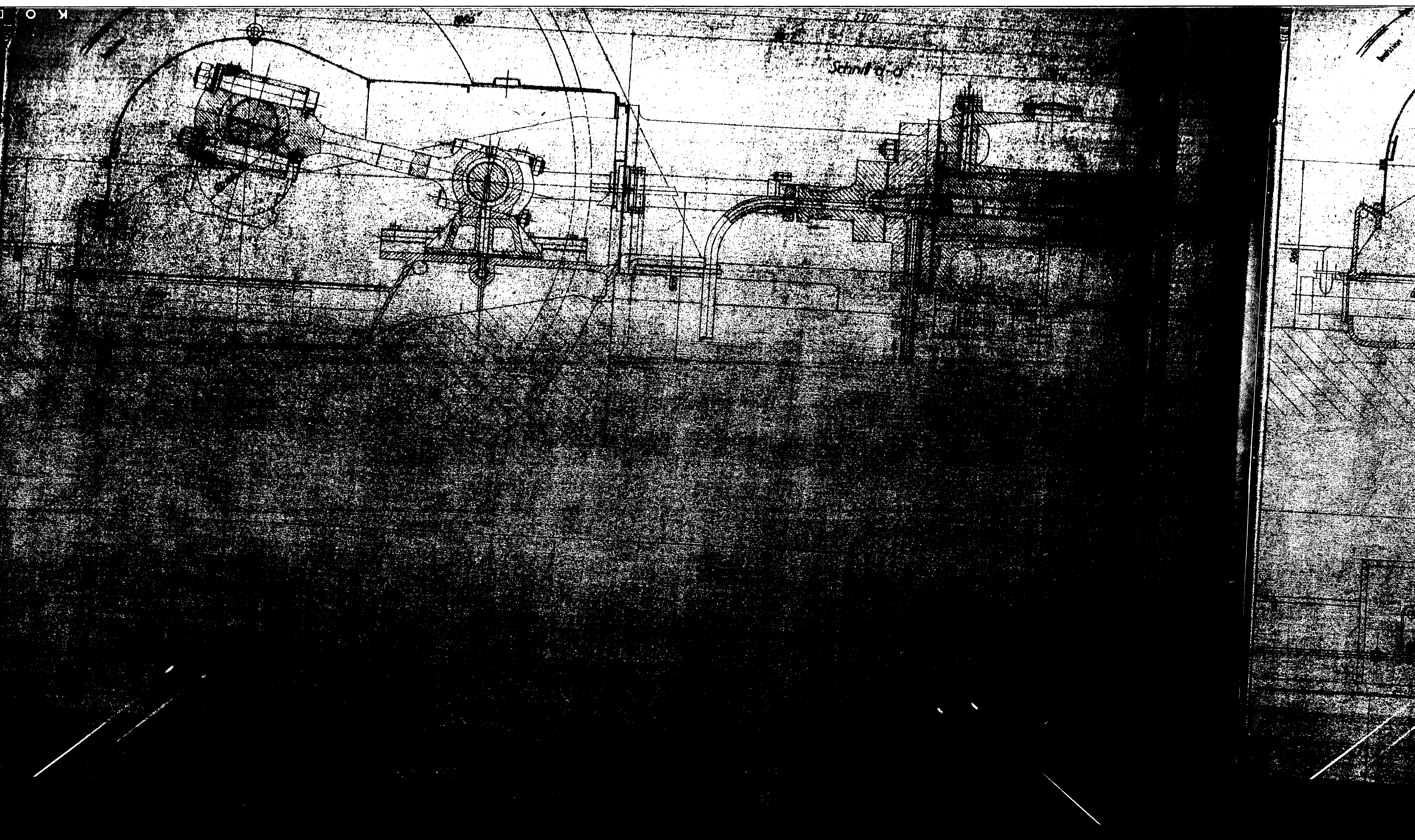
K O D A K

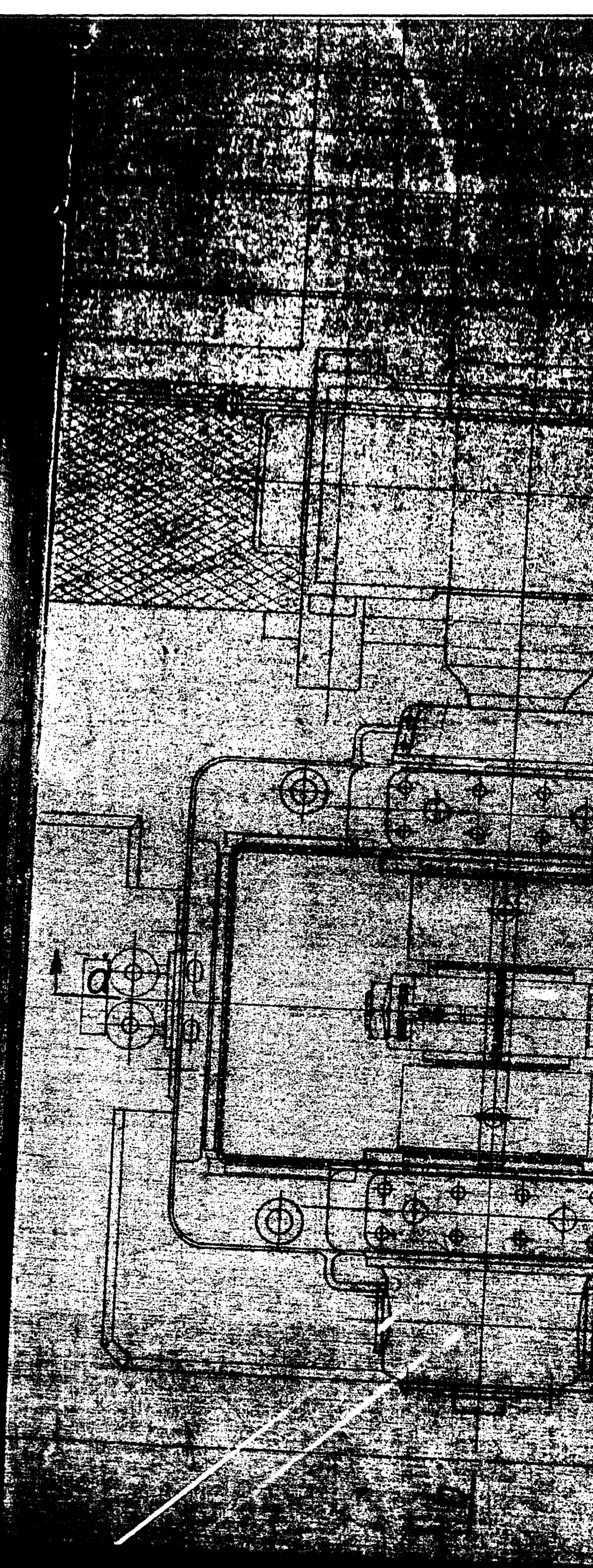
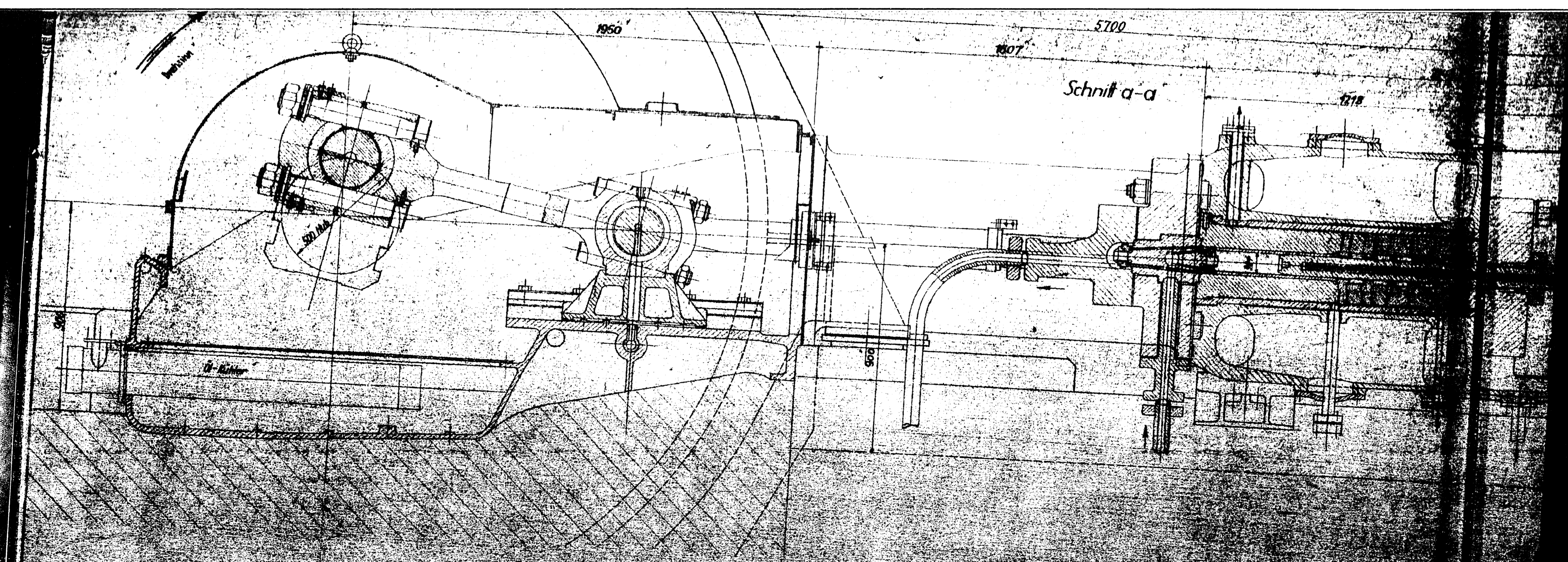
5700

Schnitt d-d

Leuchte

H-Körper





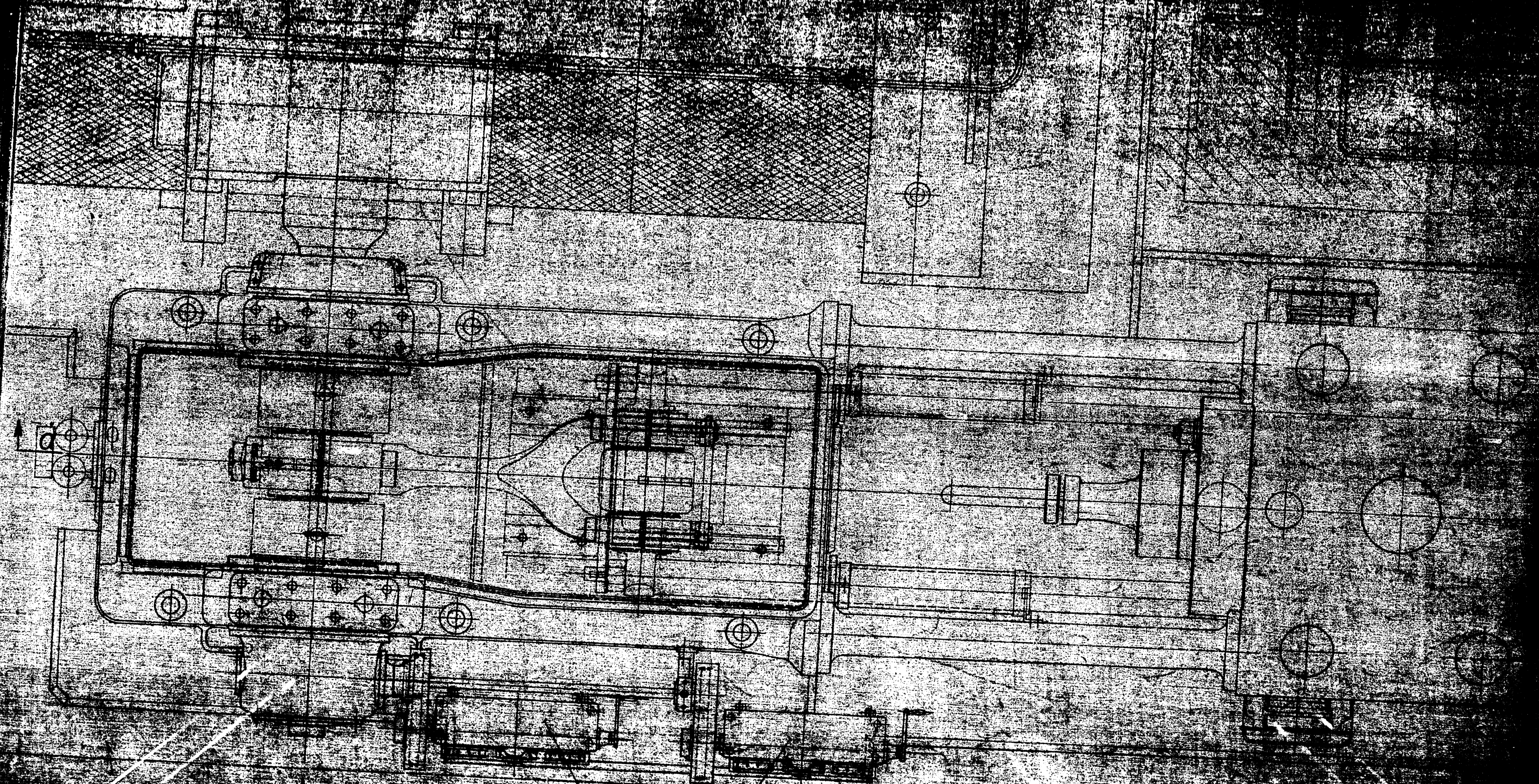
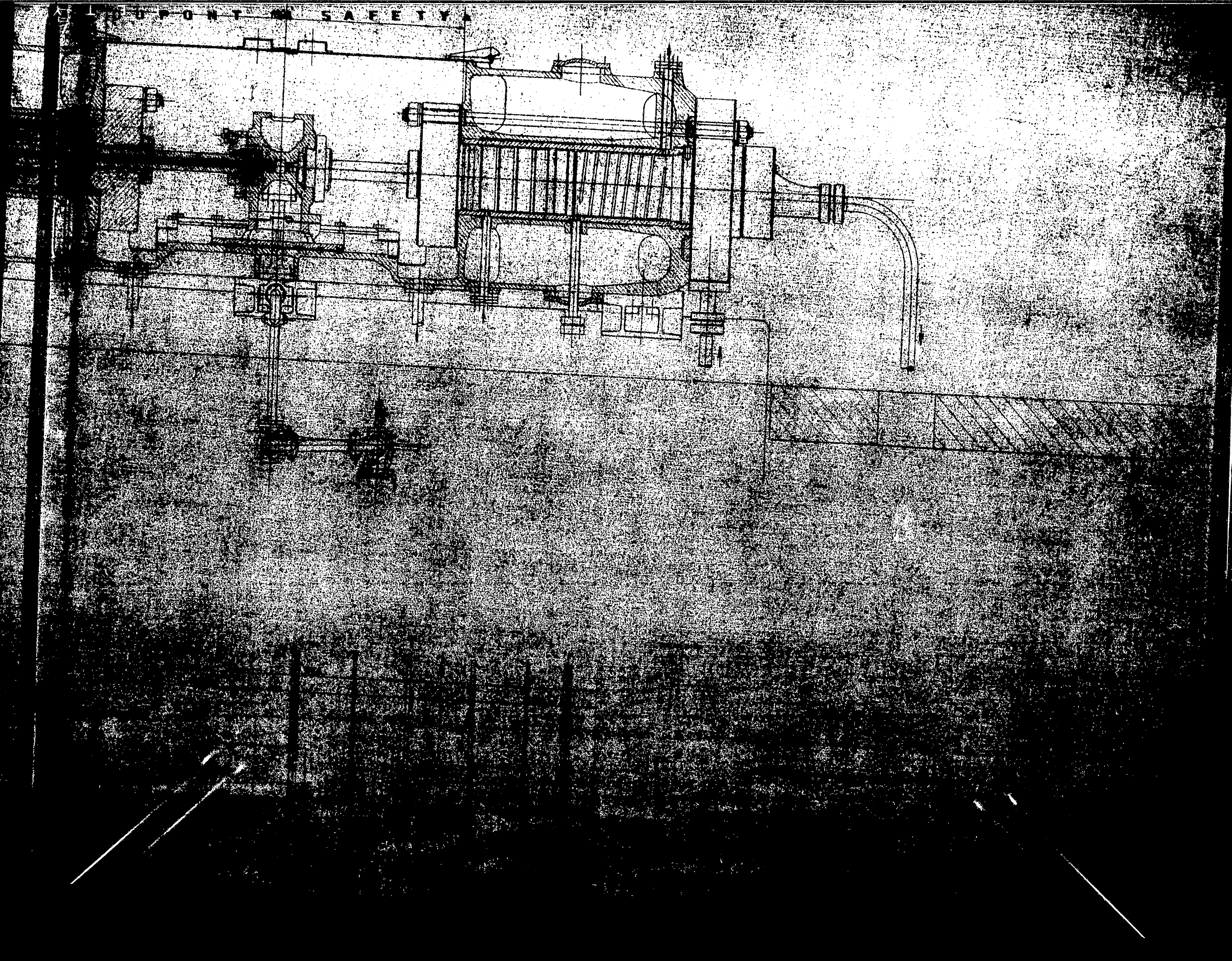
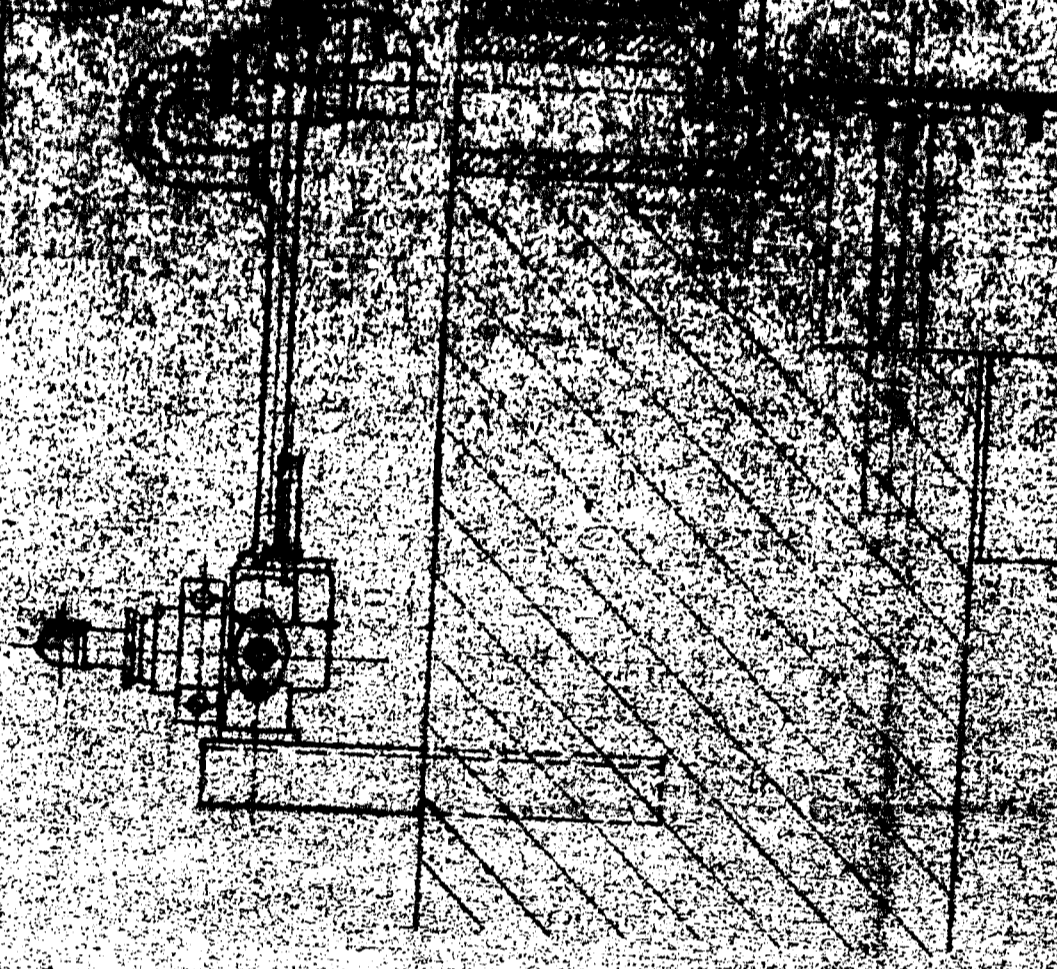
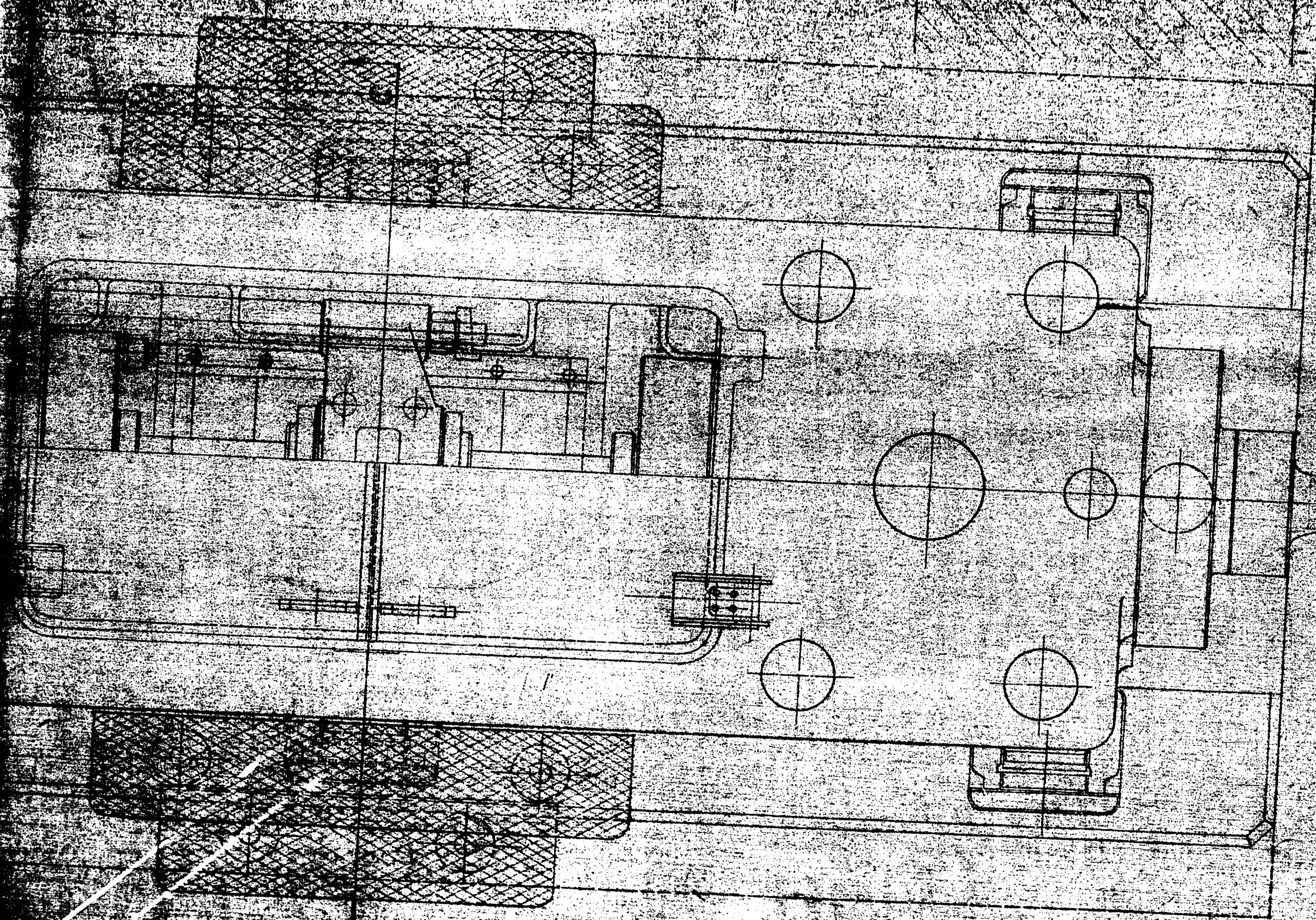


FIG. 10. PUMP AND ENGINE PARTS





1							
2							
3							
Objekt	Objekt	Werkstoff	Material	Leg.-Nr.			
Arbeitsgemeinschaft Einheitsmaschinen							
Berlin SW 61, Belle-Alliance-Str. 1-10 (1937)							
DIN-Fassung							
Techn. Zeichnung mit Schnitt							
Anschlußzeichnungen							
Abteilung							
Datum							
Zeichner							
Gezeichnet							
Geprüft							
Freigegeben							
Abgeschlossen							
Zusammenfassung							
Zusammenfassung							
Zusammenfassung							
Zusammenfassung							

Nachschaltverdichter 700 at.

Liegende Nachschaltverdichter mit Tauchkolben für unmittelbaren elektrischen Antrieb durch aufgesetzten Asynchronmotor.

Fördermenge, bez. auf 0 °C, 760 mm Hg, trocken,

9,40 m³/Std.

Fördermenge, bez. auf den Ansaugzustand, 30 °C, 300 atll

43 m³/Std.

Enddruck

725 atll

Alle Drücke an den Zylinderanschlüssen gemessen.

Leistungsbedarf, an der Welle gemessen, bei 28 °C Kühlwassereintrittstemperatur und bei Förderung von technisch reinem Wasserstoff

750 PS

Temperatur am Druckanschluss bei 30 °C Gaseintrittstemperatur

130+140 °C

Leistung des Antriebsmotors

600 kW

Kühlwasserverbrauch

12 m³/Std.

Ungleichförmigkeitsgrad bei einem Schwungmoment des Läufers von 60 tm² und n = 147 UPM

1:90

gemeinsamer Kolbenhub

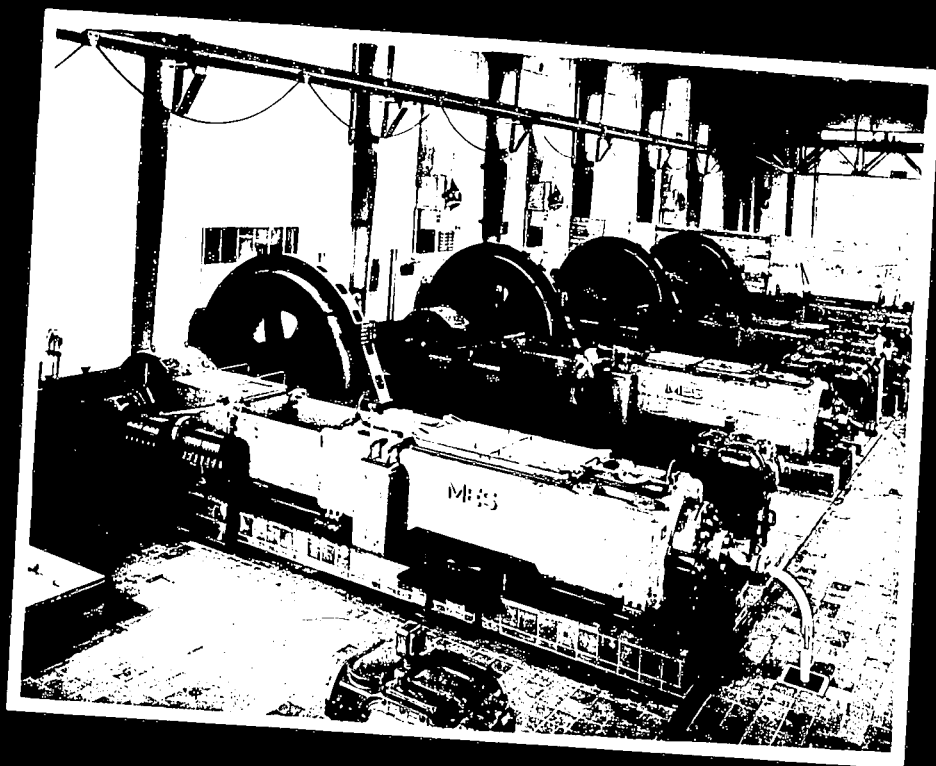
500 mm

Durchmesser der beiden Tauchkolben

90 mm

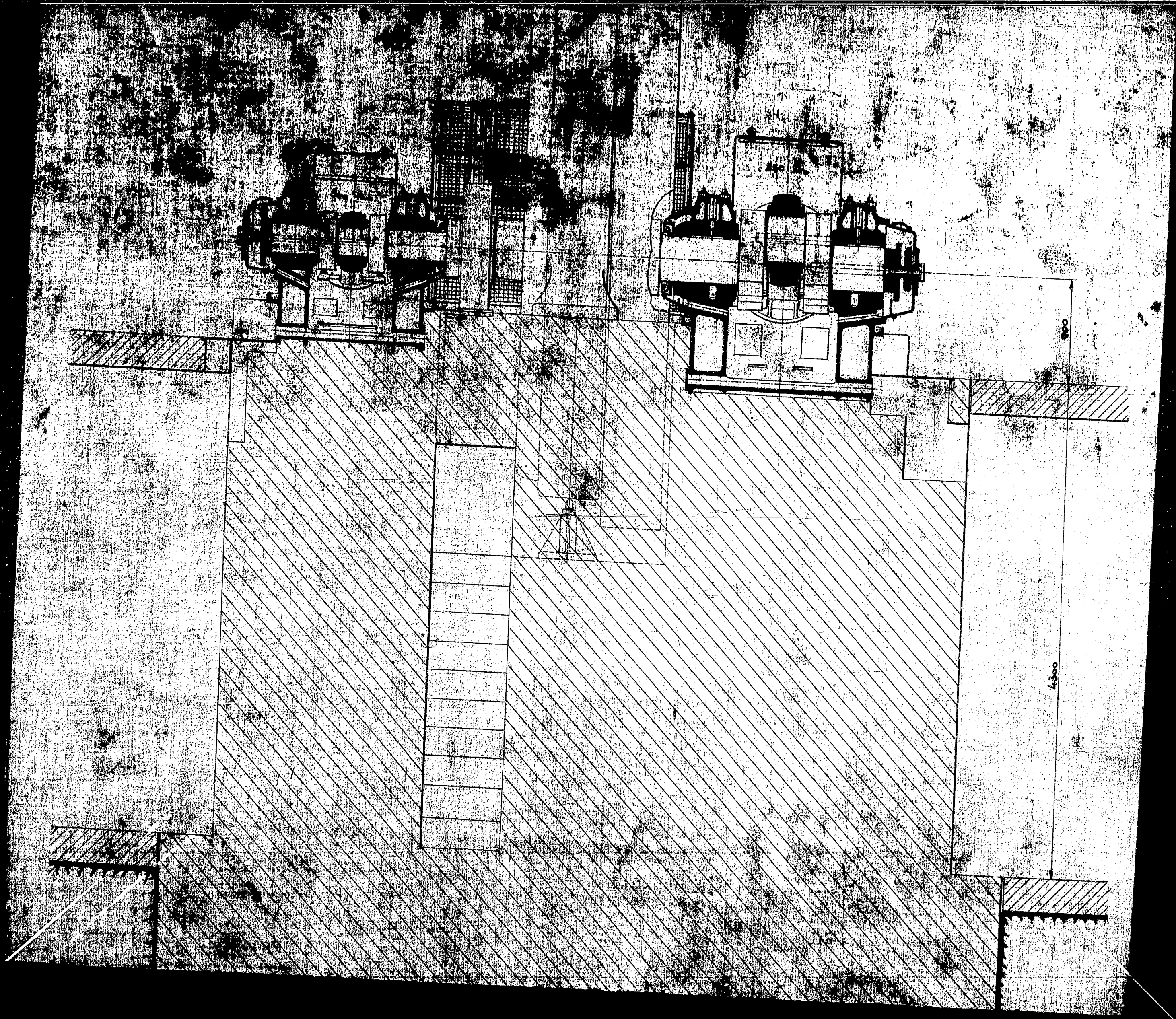
Drehzahl

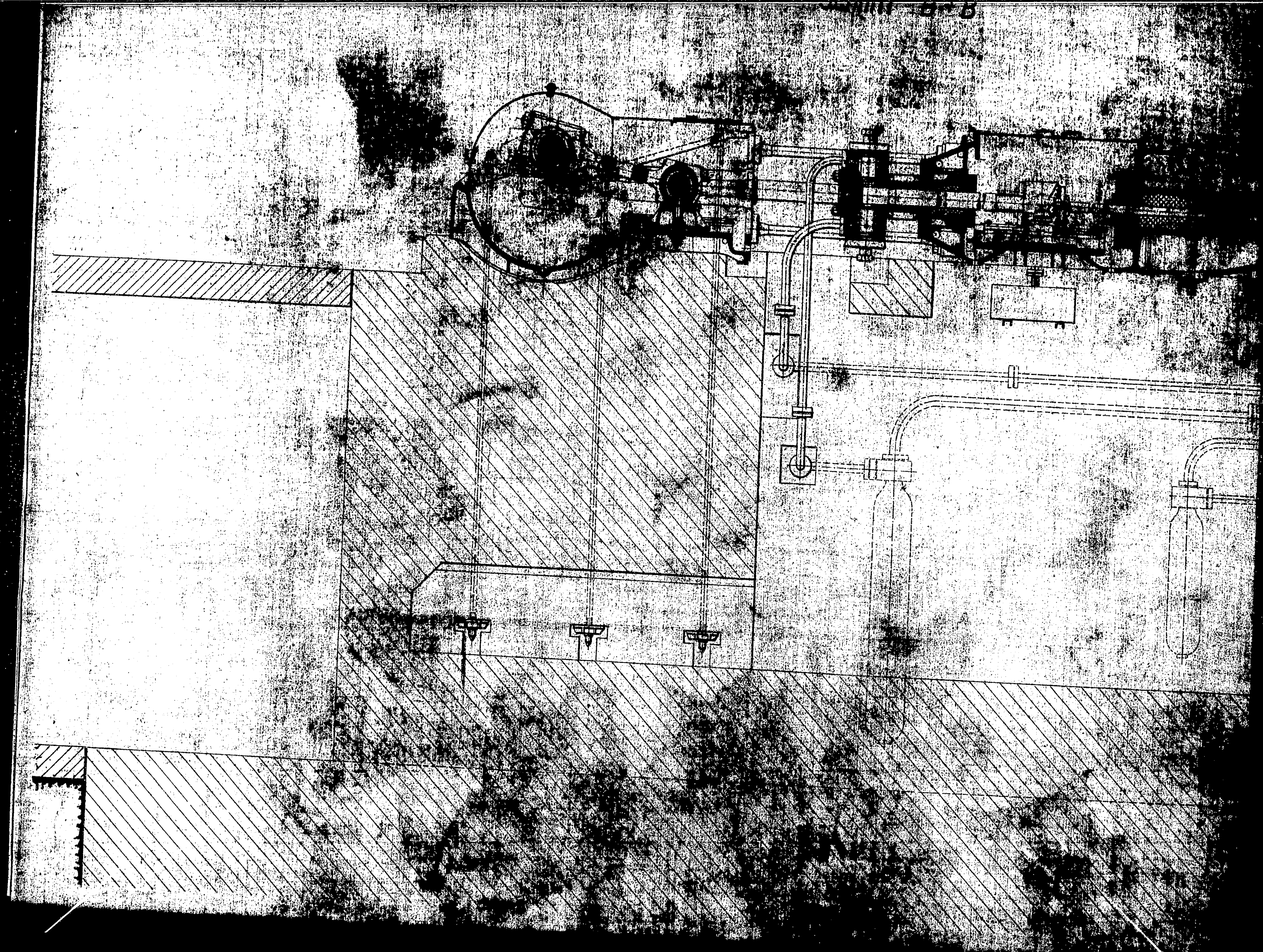
147 UPM

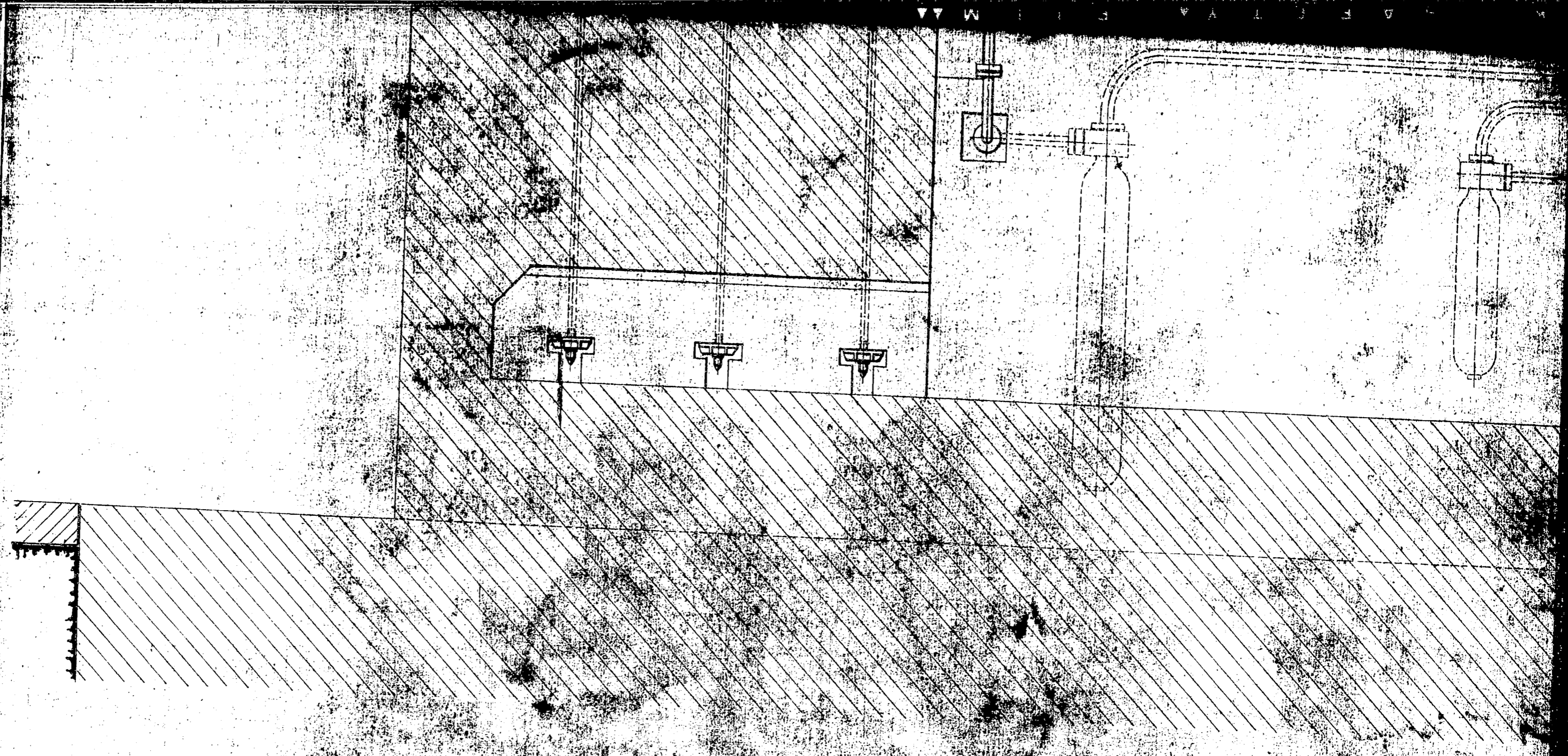


(3.)

SIX STAGE 700 ATM.
COMPRESSOR.







6 stufiger zweiachsiger Hochdruckkompressor

mit Mengensteuerung

850 / 500 mm Hub n=122

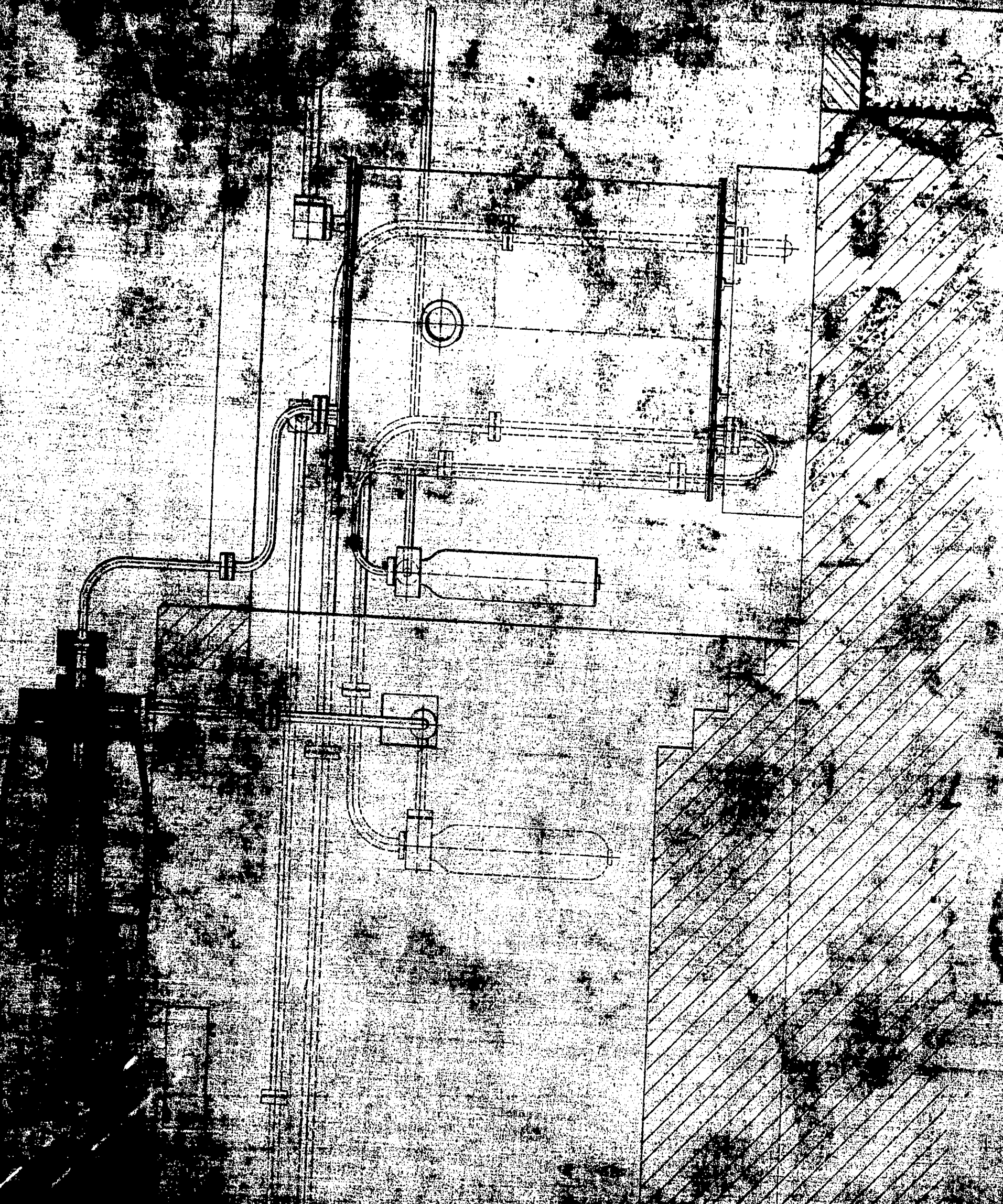
Demag A.G.

Duisburg

Abteilung KM 4 Dezember 1938

Druckleistung 1-3 Stufe 8000 Nm³/h von 1 auf 28 ata

Ansaugleistung 4-6 Stufe 5030 Nm³/h von 26,5 ata auf 700 ata



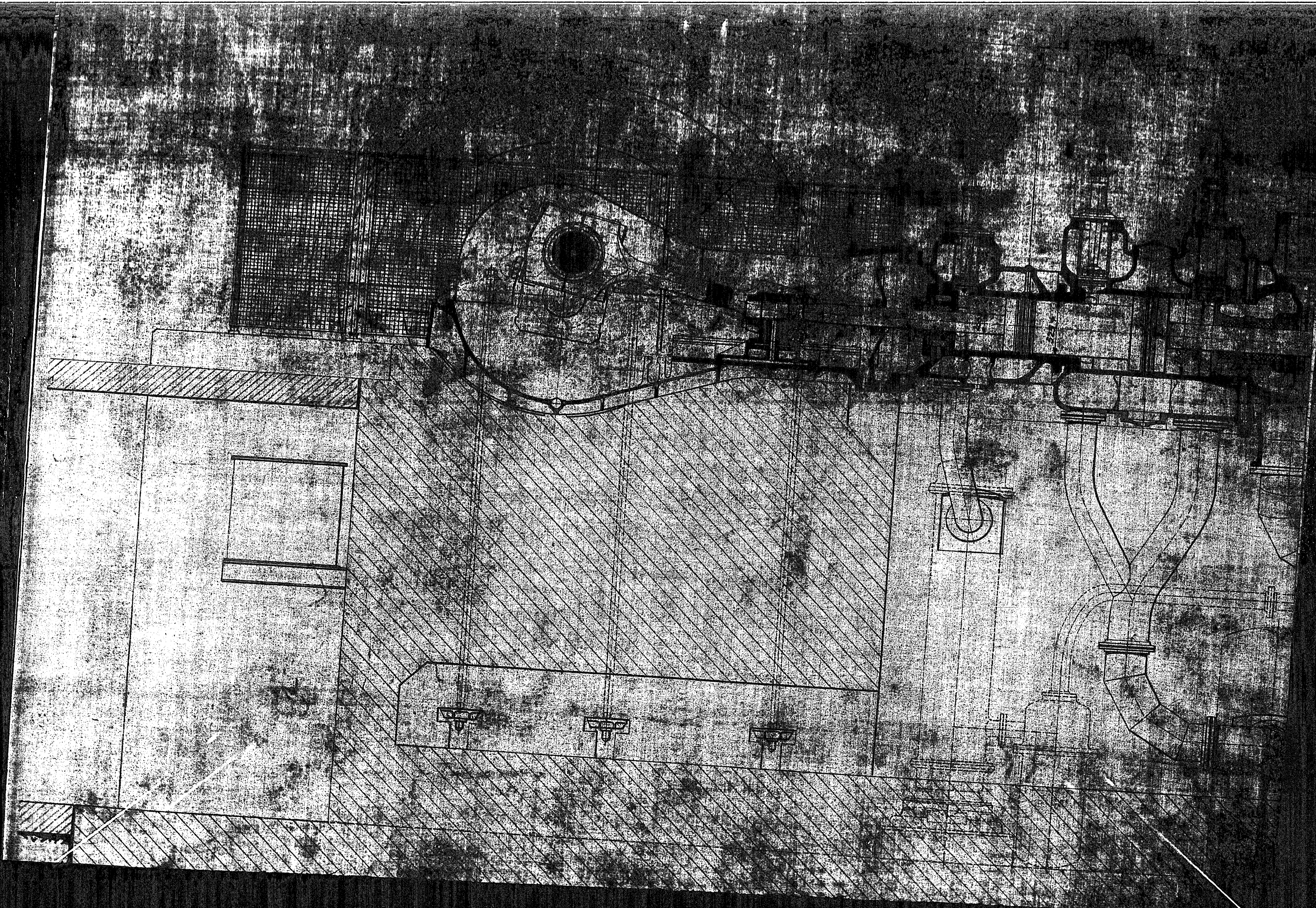
Vakuumkompressor

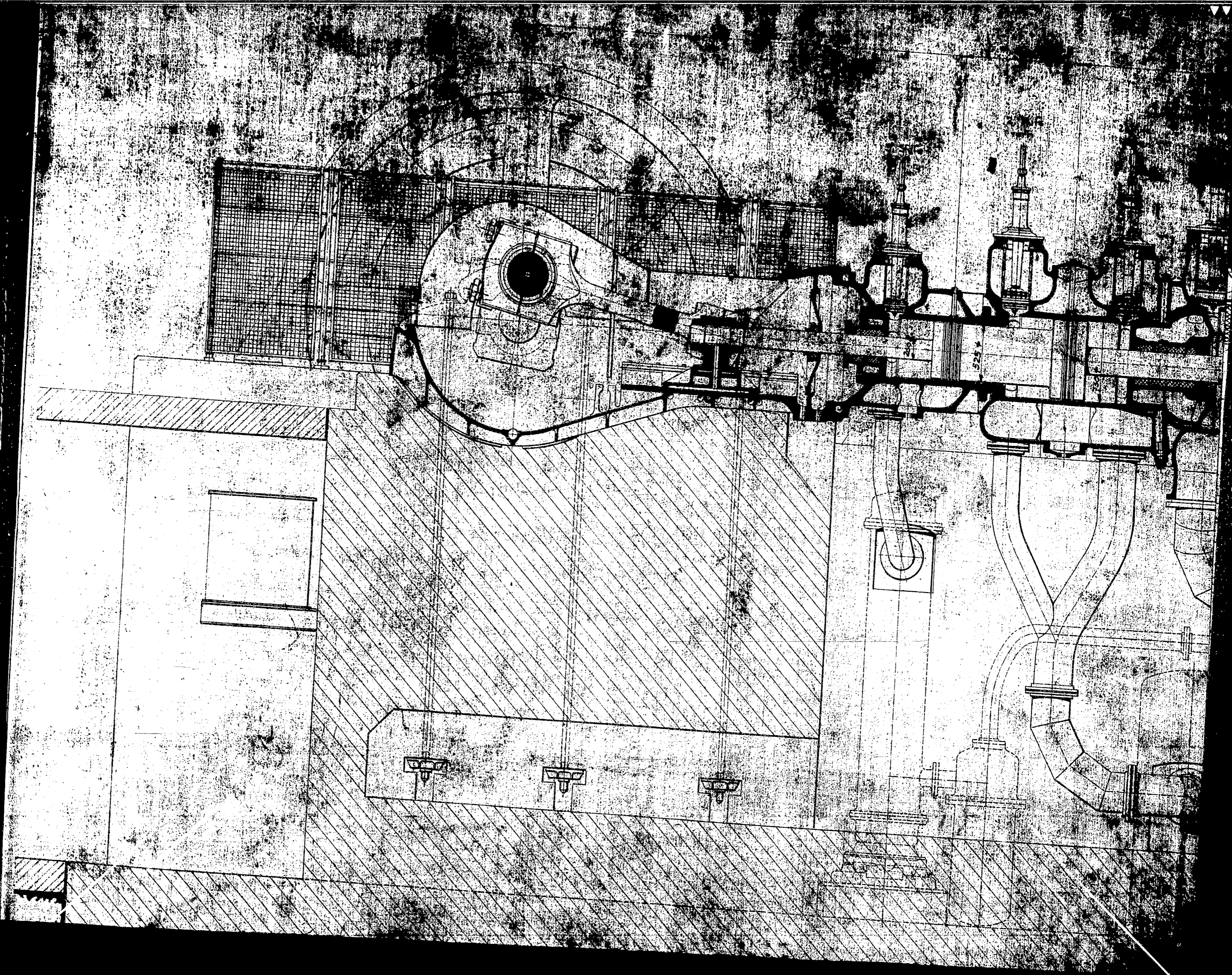
Zeichn. N-122

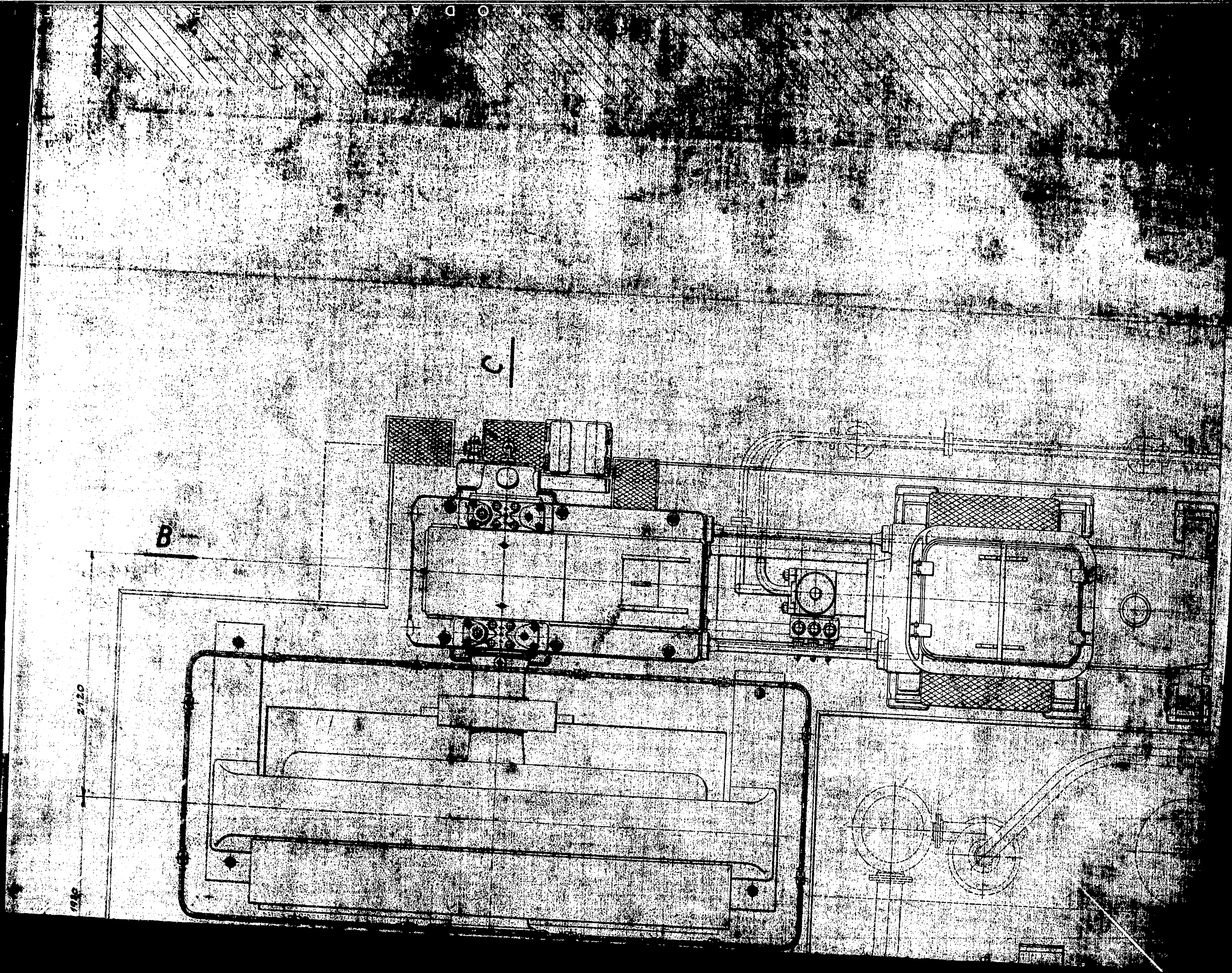
Maßstab 1:20

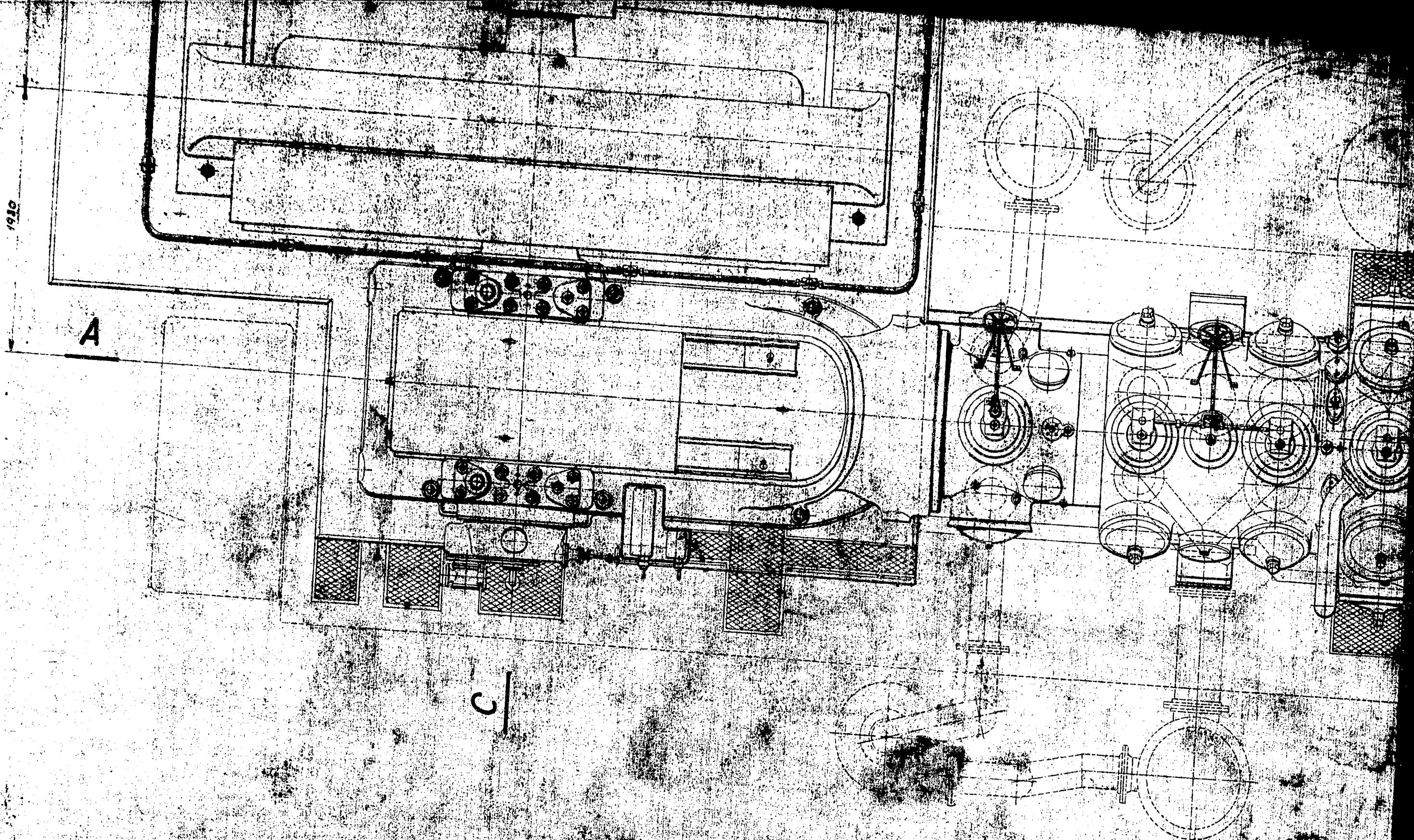
(B.D.)

VM-850001









Demag A.G.

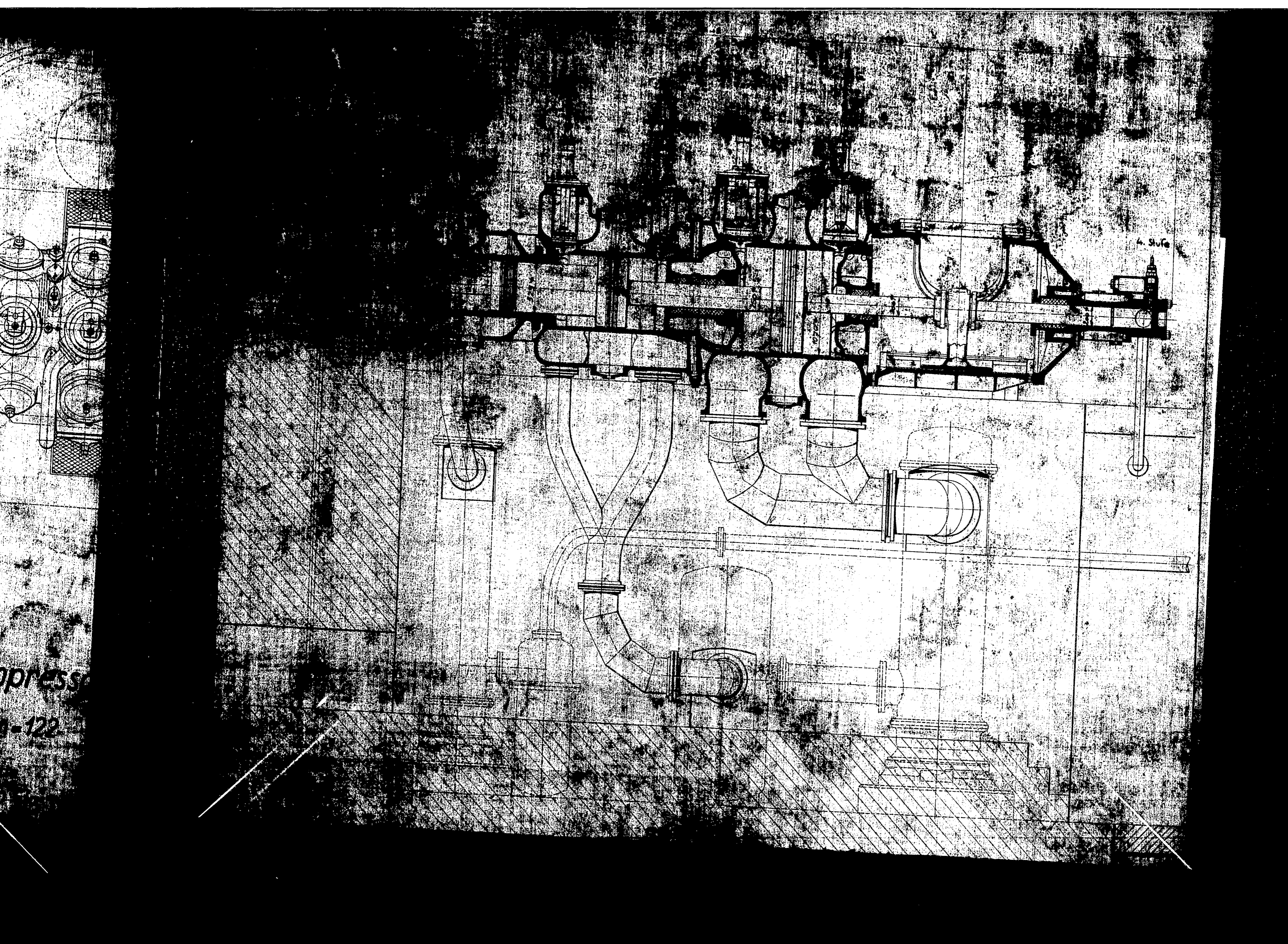
Duisburg

Abteilung KM 4, Dezember 1938

6 stufiger zweiachsiger Hochdruckkompressor
mit Mengenregelung

850/500 mm Hub. A-122

Ansaugleistung 1000 l/min bei 1000 U/min
Ansaugleistung 6 Stufen 1000 l/min bei 1000 U/min
von 1000 l/min auf 28 l/min
von 1000 l/min auf 700 l/min

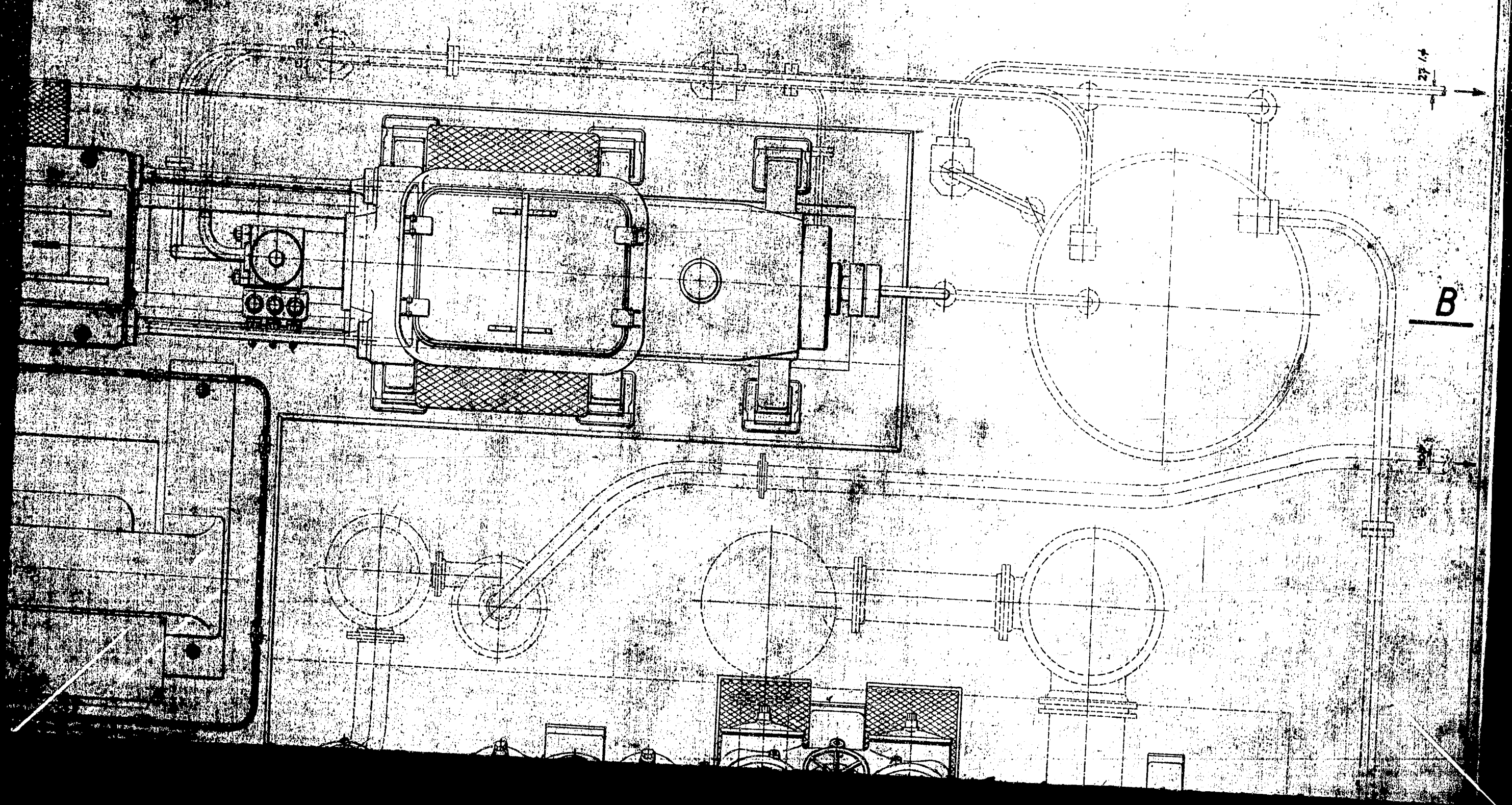


mpress

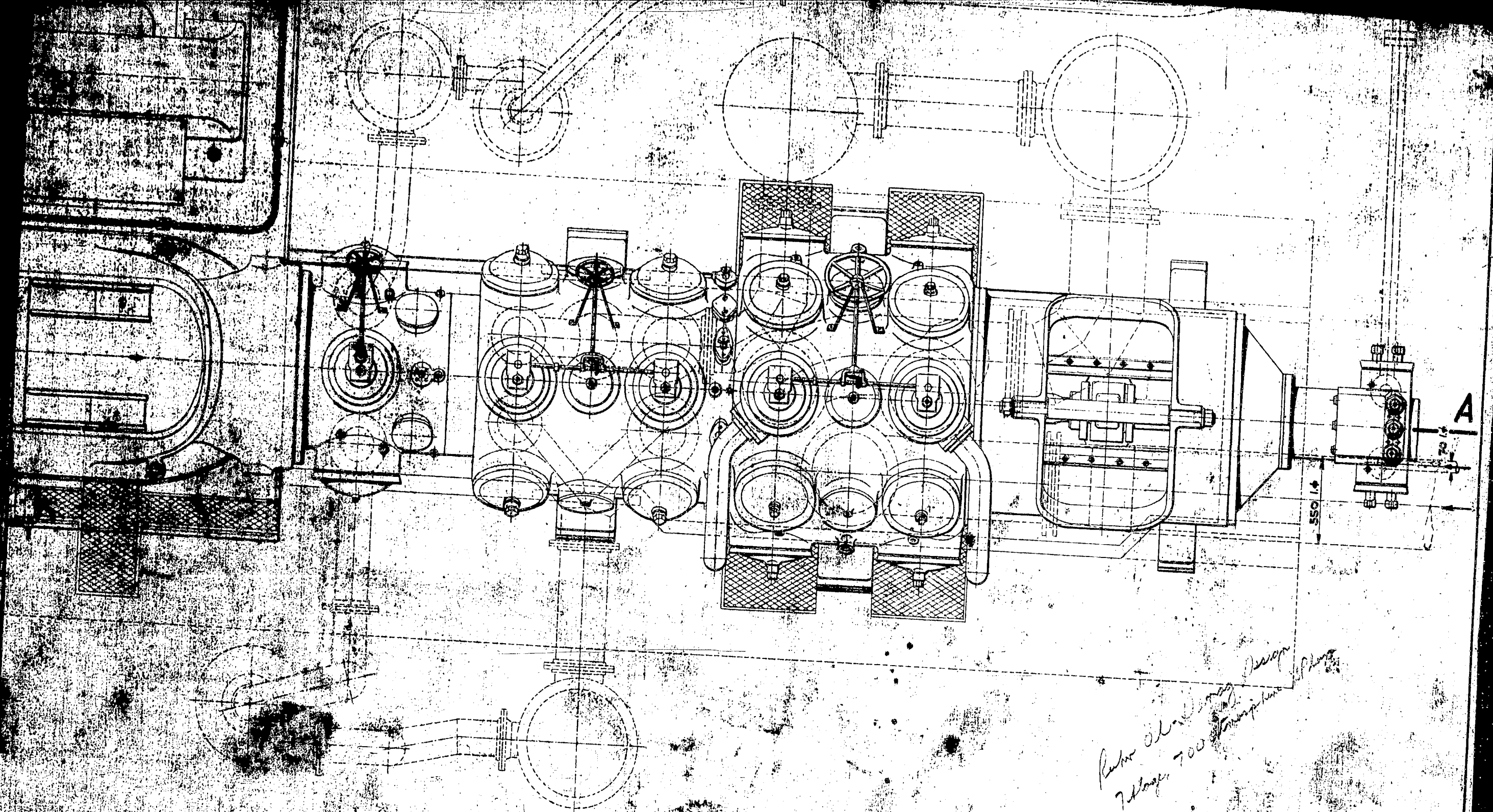
1-122

4. Stufe

107/2



Stufe



*Rechner 21.10.1950
 7.11.1950 700 atmp
 Design
 Flott*

er zweiachsiger Hochdruckkompressor

Hubenreglung **850/500 mm Hub n=122**

1. Stufe **10000 Ncbm/h** von 1 ata auf 28 ata
 2. Stufe **10000 Ncbm/h** von 28.5 ata auf 700 ata

Maßstab 1:20

VM-850002

Sechstufen - Gasverdichter.

Liegende, sechstufige Gasverdichter in Zweikurbel-
Anordnung für Antrieb durch aufgesattelten Elektromotor
zur Verdichtung von je

7500 m³/Std. (15 °C, 735 mm trocken) von 1 ata auf 28 ata und
4000 " (15 " 735 " ") " 26,5 " " 700 "

Zylinder-Durchmesser Stufe 1	1070 mm
" 2 vorn	720/520 "
" 2 hinten	720/180 "
" 3	520/180 "
" 4	230 "
" 5	150 "
" 6	85 "

Kolbenhub

850/500 "

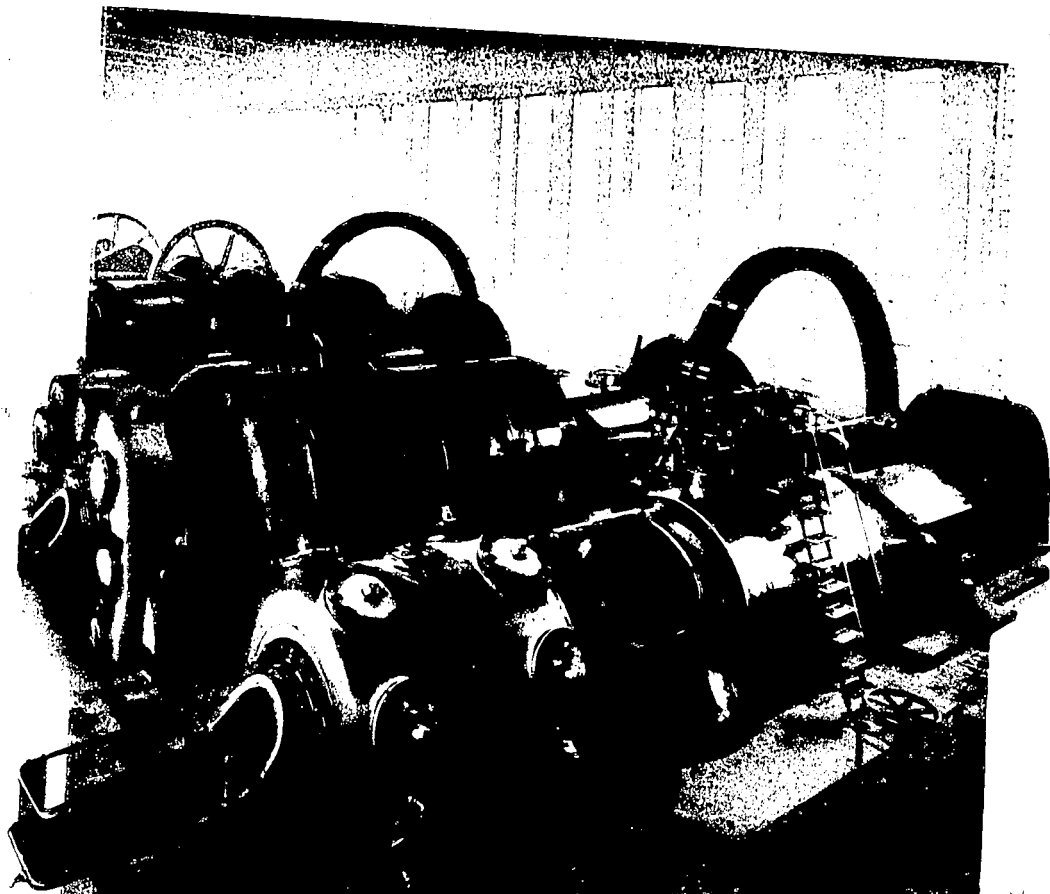
Drehzahl

125 UPM

Kraftbedarf

2 565 PS

Gross-Kompressoren



DEMAG
DUISBURG

DEMAG

Kolben-Großkompressoren

Für die Verdichtung von Luft oder anderen Gasen baut die DEMAG in Sonderwerkstätten seit Jahrzehnten Kompressoren, die je nach dem Verwendungszweck und den Betriebsbedingungen als Kolben-, Turbo- oder Rotations-Kompressoren ausgeführt werden. Jede dieser Maschinengattung hat ein bestimmtes, ihr eigenes Anwendungsgebiet, auf dem ihre Vorzüge sich besonders günstig auswirken. Während Rotationskompressoren vorzugsweise für kleinere und mittlere Drücke und Fördermengen Verwendung finden, wobei sie vor den Kolbenkompressoren den einfacheren und billigeren unmittelbaren Antrieb durch schnellaufende Elektromotoren und die einfache Aufstellung und Fundierung voraushaben, kommen für größere und allergrößte Fördermengen nur Kolben- und Turbokompressoren in Betracht. Letztere werden besonders für mittlere Drücke gebaut, die Kolbenkompressoren dagegen bis zu den allerhöchsten Drücken – bis 1000 atü – und für alle Fälle, in denen stark wechselnde Mengen und Drücke in Frage kommen. Ein gewisses Anwendungsgebiet ist umstritten, und es muß sehr oft erst durch genaue Vergleichsberechnungen für den Einzelfall die geeignete Maschine ermittelt werden.

Kolbenkompressoren haben für die gleiche Leistung durchweg einen höheren Gesamtwirkungsgrad und einen geringeren Arbeitsverbrauch als Turbokompressoren. Wo also die Antriebskraft oder der Brennstoff für die Antriebsmaschinen relativ teuer oder knapp ist und die Maschinen in angestrengtem Dauerbetrieb arbeiten müssen, verdienen Kolbenkompressoren den Vorzug. Dasselbe gilt, wenn besonders weitgehende Bedingungen für die Mengen- oder Druckregelung vorliegen, die der Kolbenkompressor am vollkommensten erfüllt.

Da Großkompressoren ebenso wie elektrische Kraftzentralen die unentbehrlichen Versorger ausgedehnter Betriebe sind, die bei Störungen in der Versorgung mit Luft oder Gas betriebsunfähig werden, so ist für diese Maschinen Betriebssicherheit neben sparsamem Kraft- oder Wärmeverbrauch eine Grundbedingung. Für den wirtschaftlichen und sicheren Betrieb sind zuverlässige, dichte Abschlußorgane wie Kolben, Kolbenringe, Stopfbüchsen, Ventile von größter Bedeutung, ferner eine reichliche, kräftige Ausführung des Triebwerkes, sowohl hinsichtlich seiner Werkstoffbeanspruchung als auch hinsichtlich der spezifischen Gleitflächenbelastung an den Zapfen, Geradführungen, Zylindern, Kolbenringen, Stopfbüchsen und Vorrichtungen für eine planmäßige, sorgsame Schmierung.

Die DEMAG hält bei der Durchbildung dieser Teile grundsätzlich an den Mitteln fest, welche die allerschwersten bekannten Maschinen, die Großgasmaschinen, erst betriebsicher gemacht haben. Alle großen Kolbenkompressoren werden von uns mit außen getragenen, frei schwebenden Kolben ausgeführt. Die Gas-, Dampf- und Luftkolben laufen also nicht auf der Zylinderwand, sondern ihre Gewichte werden von den Kolbenstangen auf die außerhalb der Zylinder angeordneten, kühl liegenden, zugänglichen Gleitbahnen übertragen. Die reichlich bemessenen Schuhe in den Kreuzkopf-Gleitbahnen werden durch Kreislaufschmierung, die übrigen Stellen durch Tropfschmierung, mit sehr reichlichen Mengen gekühlten und gefilterten Oles versorgt. Die Schmierung der Gleitflächen wirkt ebenso wie bei den Lagern und größeren Zapfen gleichzeitig als Spülung und Kühlung. Bei einer solchen planmäßigen Ausbildung des Triebwerkes und der Triebwerkschmierung werden alle Gleitflächen in vorteilhaftester Weise erhalten. Reibung, Lager- und Gleitflächenverschleiß werden gering, das Triebwerk arbeitet stoßfrei und weich. In den Zylindern laufen nur die Kolbenringe an. Der Zylinderölverbrauch wird klein, die Zylinder bleiben auch nach langjährigem Betriebe rund und die Kolbenringe halten stets dicht. Um größere

DUISBURG

2

DEMAG

Stangendurchbiegungen und Anlaufen der Kolben in den Zylindern mit Sicherheit zu vermeiden, werden die Kolbenstangen sehr stark ausgeführt und in besonderen Fällen sogar über zwei schwach zu einander geneigte Achsen gedreht, so daß sie bei Belastung durch die Kolben annähernd gerade werden. Die verbleibenden sehr geringen Vertikalbewegungen der Kolbenstangen können von den frei beweglichen Stopfbüchsen ohne Schaden mitgemacht werden. Bei Maschinen mit freischwebenden Kolben verbessert sich der mechanische Wirkungsgrad gegenüber solchen mit auflaufenden Kolben um ca. 2%.

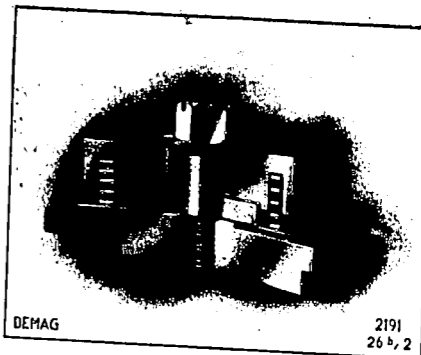


Abb. 1. Normales Ring-Plattenventil für Kompressoren.

Mit großer Sorgfalt wird die Verlagerung unserer Maschinen auf dem Fundament durchgebildet. Die als Gabel- oder Bajonettrahmen ausgebildeten, nach Art der Gasmaschinenrahmen mit einseitiger Kreuzkopfführung versehenen Hauptrahmen liegen mit breiter Ausladung der ganzen Länge nach auf dem Fundament auf, oder sie werden vielmehr in dasselbe eingebettet und fest verankert. Die anschließenden Zylinder, Zwischenstücke und hinteren Führungen werden auf sogenannten Pendelstützen abgestützt. Die Pendelstützen sind kräftige, an ihren Enden mit zylindrischen Sätteln ausgerüstete und in entsprechenden Pfannen gelagerte Stützwalzen, welche die Gewichte auf das Fundament abstützen, im übrigen aber die durch die Kolbenkräfte und Wärmeausdehnungen verursachten Längsbewegungen pendelnd mitmachen.



Abb. 2. Bajonettahmen eines Großkompressors mit einseitiger Kreuzkopfführung.

Besondere Beachtung wird bei der Durchbildung der Zylinder der Vermeidung von Guß- und

Wärmespannungen geschenkt. Die Zylinder sehr großer Maschinen werden mit getrenntem Kühlmantel versehen. Sie erhalten im äußeren Gußmantel einen breiten Ringschlitz, der durch ein umgelegtes Band zum Abschluß des Wasserkühlmantels verschlossen wird. Durch diesen Ringschlitz werden unzulässige Wärmespannungen ausgeschaltet, der Kühlmantel bleibt stets zugänglich und beim Guß einzugießende Kernstützen, die öfters undicht werden, lassen sich weitestgehend vermeiden.

Als Abschluß- bzw. Steuerorgane an den Kompressorzylindern verwenden wir ausschließlich selbsttätige Ventile. Je nach der Größe, der

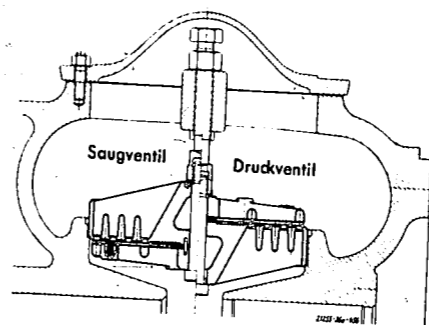


Abb. 3. Lenkventil, System Hörbiger.

DUISBURG

3

DEMAG

Verwendungsstelle und der Drehzahl, werden entweder Lenkerventile, System Hörbiger, oder DEMAG-Ringplattenventile — beide in bewährter Ausführung — gewählt.

Außer der Zylinder- und Deckelkühlung werden bei einer Stufenverdichtung reichlich bemessene Zwischenkühler mit Messing- oder Eisenkühlrohren angeordnet, so daß an keiner Stelle unzulässige Temperatursteigerungen auftreten können.

Für den Gesamtaufbau der Kolbenkompressoren ist meist die Art des Antriebes — Großgasmaschine, Dampfmaschine oder Elektromotor — maßgebend. Bei Antrieb durch Großgasmaschinen, der auf Kohlenzechen, in Hüttenwerken, für Großschmieden, in chemischen Betrieben mit Vorteil verwandt wird, bietet die Einkurbel-Reihenbauart viele Vorteile, so daß diese Bauart vorherrscht. Es wird jedoch zur Vermeidung der großen Baulänge bei großen Leistungen auch die Zweikurbelbauart mit Antrieb des Kompressors von der zweiten Kurbel angewandt. Beide Bauarten wurden vielfach geliefert. Der Kompressorantrieb durch Großgasmaschinen ist bei Vorhandensein von Hochofen-, Koks-, Generator- oder Abfallgas weitaus der wirtschaftlichste.

Bei Dampftrieb, der sich für Grubenbetriebe mit Anfall minderwertiger, schlecht verkäuflicher Kohle oder bei Gegendruckbetrieb mit Abdampfverwertung empfiehlt, wird meist Zweikurbelbauart gewählt. Die Dampfmaschine wird entweder als Verbund- oder Zwillingsmaschine — je nach der Art des Gesamtbetriebes — ausgebildet. Sind große Zweidruck-, also Frischdampf-Abdampf-Turbinen vorhanden, so wird der Abdampf der Kolbendampfmaschinen für den Kompressorantrieb zweckmäßig in diesen Turbinen mit verarbeitet. Es erübrigen sich dann für die Kompressordampfmaschinen die Kondensationsanlagen. Ist die Verwendung des Abdampfes für Heiz- oder andere Zwecke möglich, so ist natürlich diese zuerst ins Auge zu fassen.

Kolbenkompressoren mit Antrieb durch Gas- oder Dampfmaschinen erhalten gewöhnlich Leistungsregler, welche eine jeweils gewünschte Fördermenge durch Beherrschung der Drehzahl selbsttätig einstellen. Als Regler werden die bekannten Fliehkraftregler, System Stumpf, und in letzter Zeit mit Vorteil die neueren Preßölregler, System Jahns-Thoma, verwendet. Der Gütegrad der Verdichtung bleibt bei dieser Regulierung bei verminderter Saugleistung wie bei der Volleistung.

Die Antriebsdampfmaschinen werden im übrigen nach denselben Hauptgrundsätzen wie die Kompressoren gebaut und mit bewährten Ventilsteuerungen versehen. Über unsere Großgasmaschinen sei auf besondere Druckschriften verwiesen.

Elektrischer Antrieb von Kolbengroßkompressoren, der für die mannigfachsten Zwecke gewählt wird, erfolgt gewöhnlich unmittelbar, wobei der Motor auf der Kurbelwelle angeordnet, das erforderliche Schwungmoment im Motorläufer untergebracht wird und besondere Motorlager entbehrlich werden. In letzter Zeit sind da, wo größere Zentralen zur Verfügung stehen, welche die Anlaufstromstöße abfangen können, wegen der geringen Anlagekosten Kurzschlußmotoren für diesen Zweck beliebt geworden.

In allen Fällen werden unsere Kompressoren aus sorgsam ausgewählten und geprüften Werkstoffen nach den DI-Normen lehrenhaltig ausgeführt und modernen Ansprüchen gemäß ausgestattet.

Die folgenden Bilder stellen einige typische, neuzeitliche Ausführungsbeispiele dar von Kompressoren mit verschiedenen Antriebsarten, für niedere, mittlere, hohe und höchste Drücke bis 900 at Enddruck und für kleinere, mittlere und große Ansaugmengen. Die Bilder sind ausgewählt aus einigen hundert Lieferungen.

DUISBURG

4

DEMAG



Abb. 4. Zweistufige Großkompressoren für Gas-Fernversorgung, gekuppelt mit Verbund-Dampfmaschinen, Ansaugleistung einer Maschine 29 000 m³/std., Enddruck 8 atü.

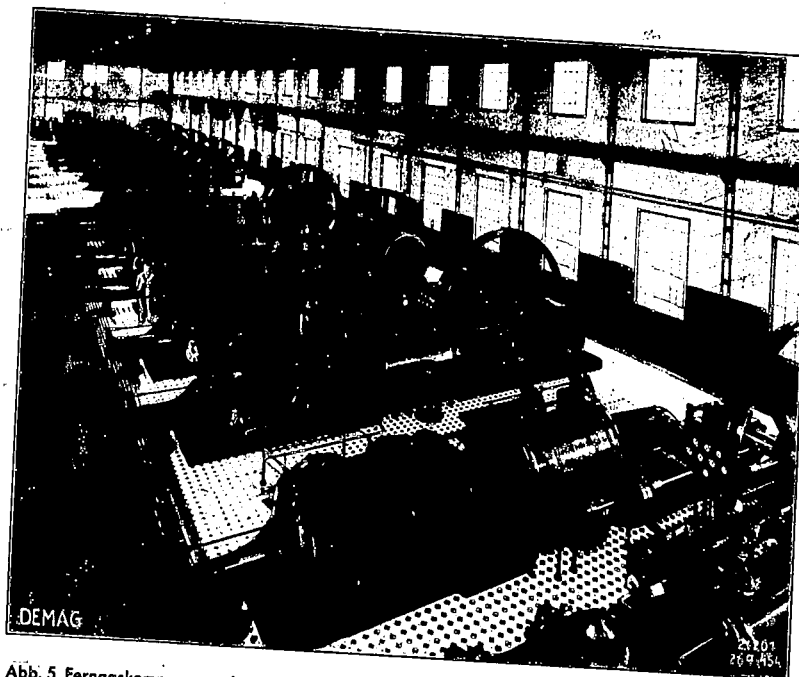


Abb. 5. Ferngaskompressoranlage einer Zeche. Der Antrieb der einstufigen Kompressoren erfolgt durch Gasmaschinen und Verbunddampfmaschinen. Volle Ansaugmenge/std. über 100 000 m³, Druck 2,5 atü.

DUISBURG

5

DEMAG

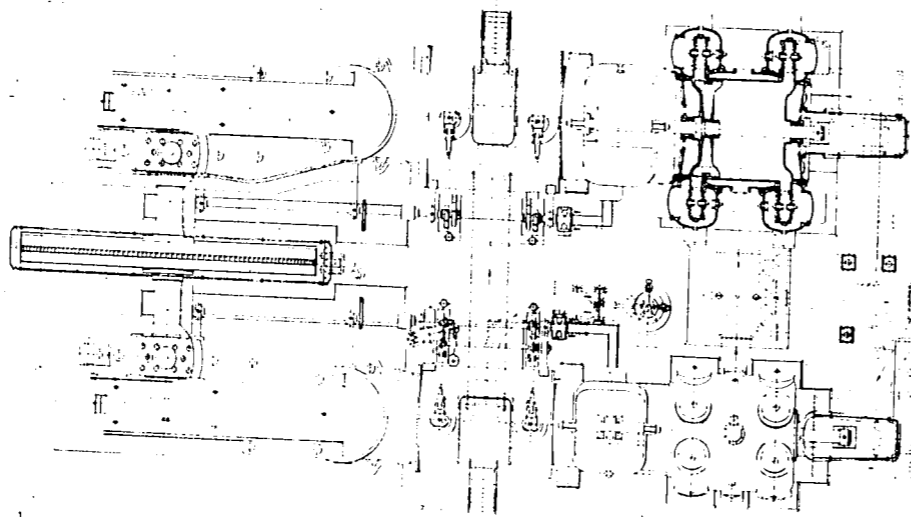
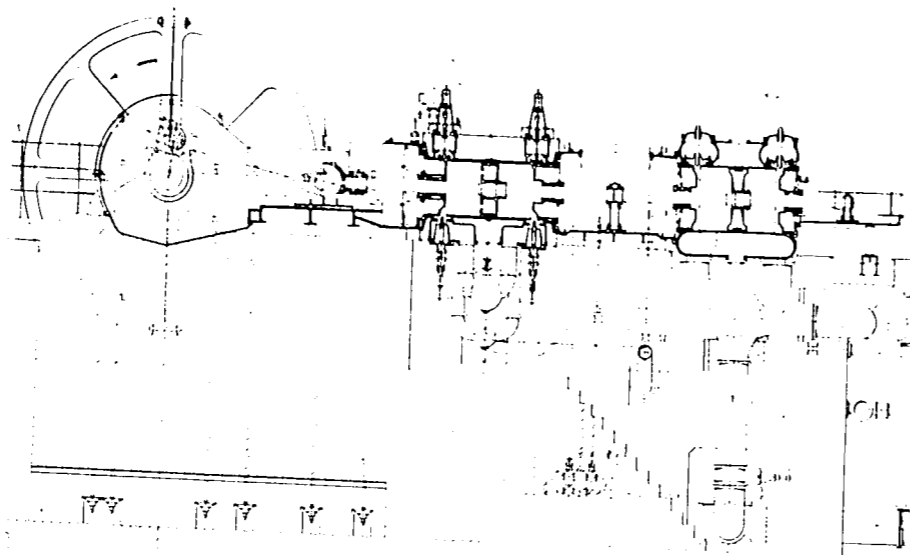


Abb. 6. Zweistufiger Koksofengaskompressor für Gasfernversorgung, gekuppelt mit Verbunddampfmaschine, Ansaugmenge std. 25000 m³, Druck 5 atü.

DUISBURG

DEMAG

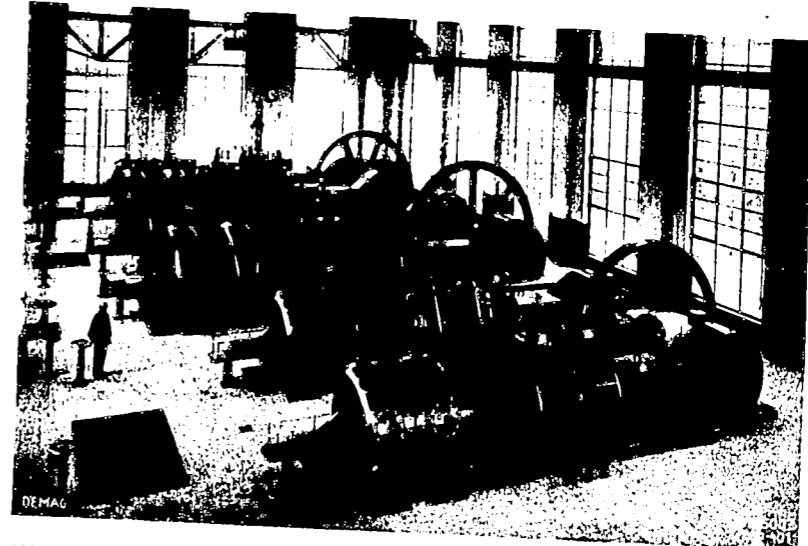


Abb. 7. Ein- und zweistufige Kokereigaskompressoren, geliefert für eine Zeche, gekuppelt mit Verbunddampfmaschine, volle Ansaugmenge std. zusammen 82000 m³, Druck 2 5 atü.

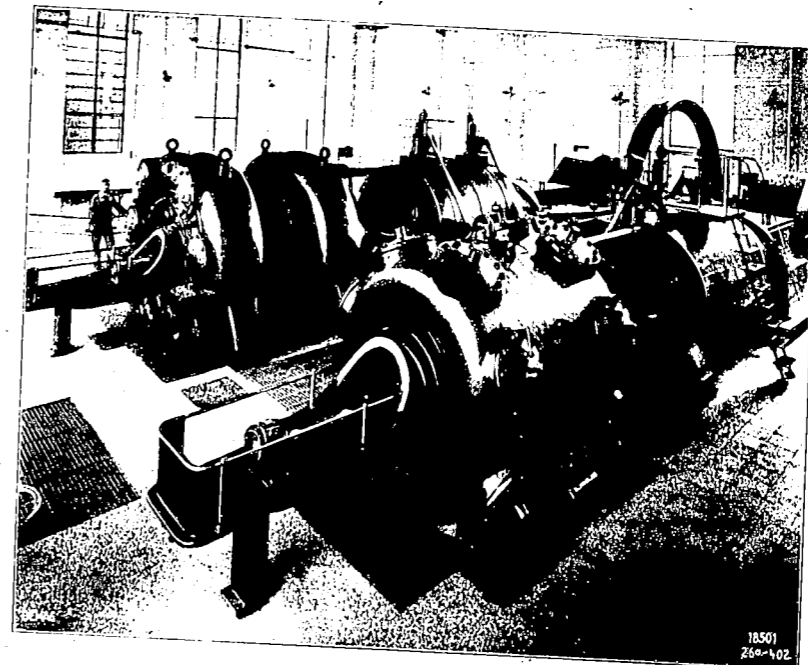


Abb. 8. Zweistufiger Koksofengaskompressor für die Gasfernversorgung, gekuppelt mit einer Verbunddampfmaschine, volle Ansaugmenge std. 25000 m³, Druck 5 atü, Drehzahl min. 75 30.

DUISBURG

DEMAG

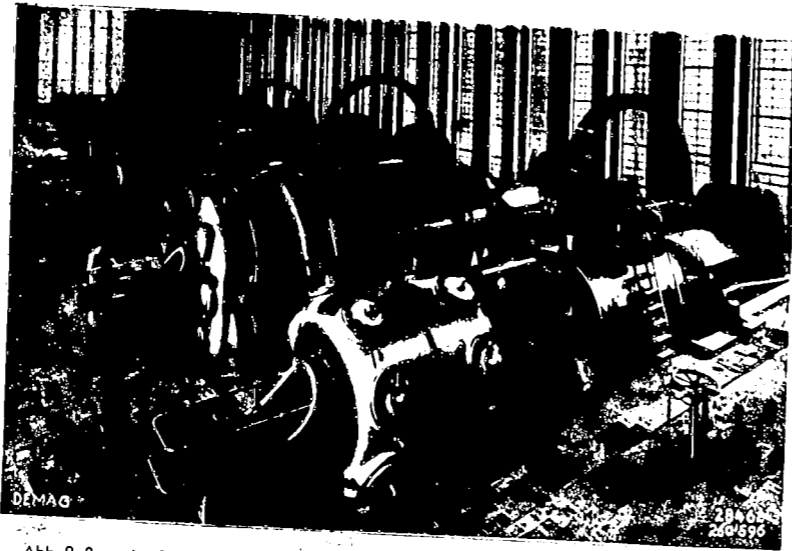


Abb. 9. 2 zweistufige Großkompressoren für die Gasfernversorgung, gekuppelt mit Verbunddampfmaschine, Ansaugmenge std. einer Maschine 29000 m³; Enddruck 8 atü, Drehzahl min. 80 15.

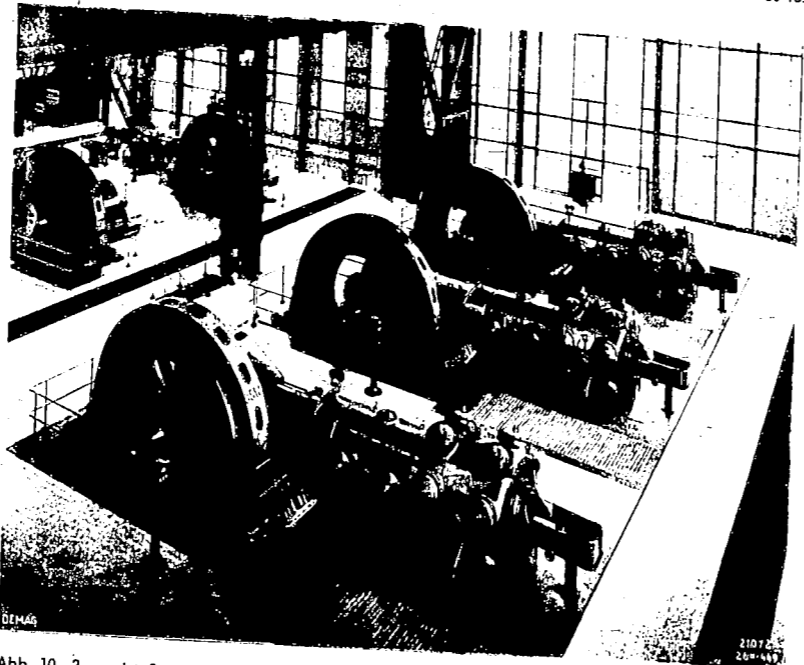


Abb. 10. 3 zweistufige Koksofengaskompressoren, geliefert für ein Stickstoffwerk, gekuppelt mit Kurzschlußläufermotoren, Ansaugmenge std. je Kompressor 8000 m³; Druck 12 atü, Drehzahl min. 122, durch Zuschalkammern in der Ansaugmenge regelbar.

DUISBURG

DEMAG

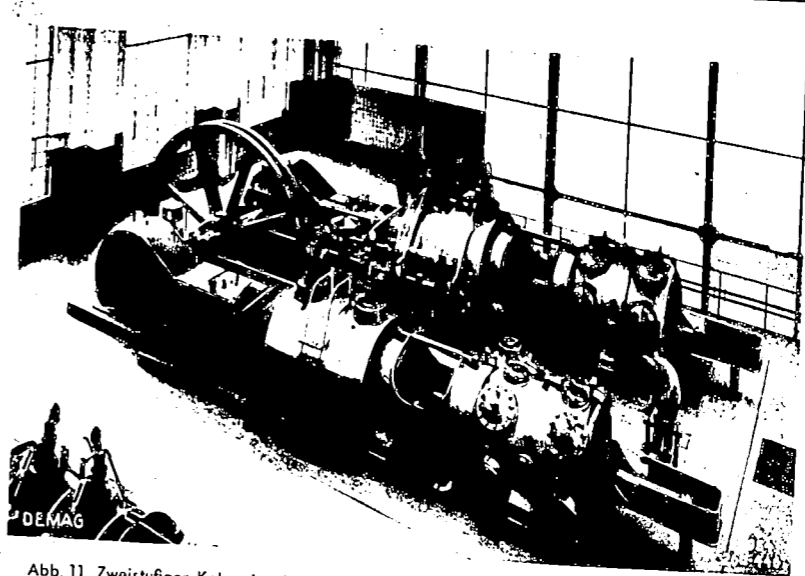


Abb. 11. Zweistufiger Kokereigaskompressor, geliefert für eine Zeche, gekuppelt mit Verbunddampfmaschine, Ansaugmenge std. 12000 m³; Druck 7,5 atü, Drehzahl min. 115 35.

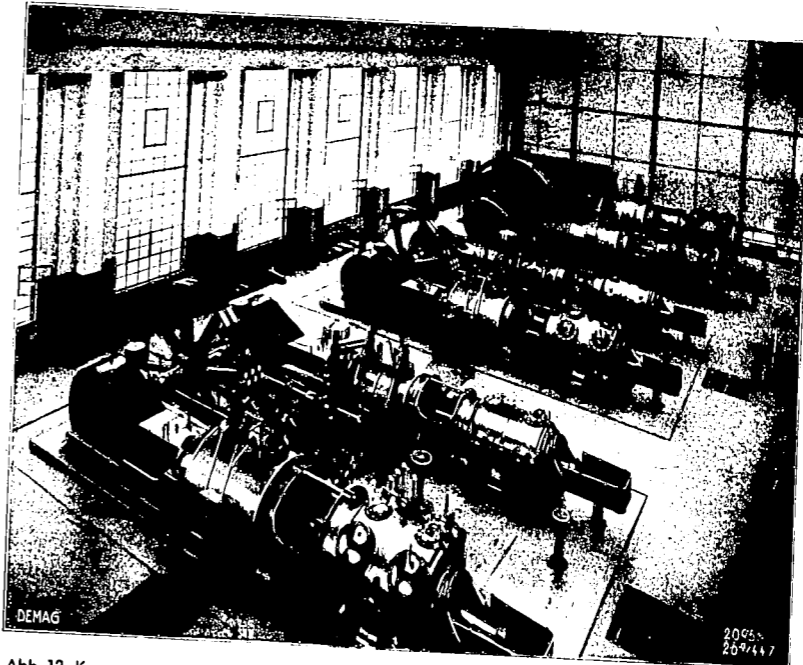


Abb. 12. Kompressorenanlage einer Zeche für die Ferngasversorgung. Antrieb erfolgt durch Dampfmaschinen. Gesamte angesaugte Gasmenge std. 24000 m³; Kompression zweistufig, Druck 7,5 atü.

DUISBURG

DEMAG

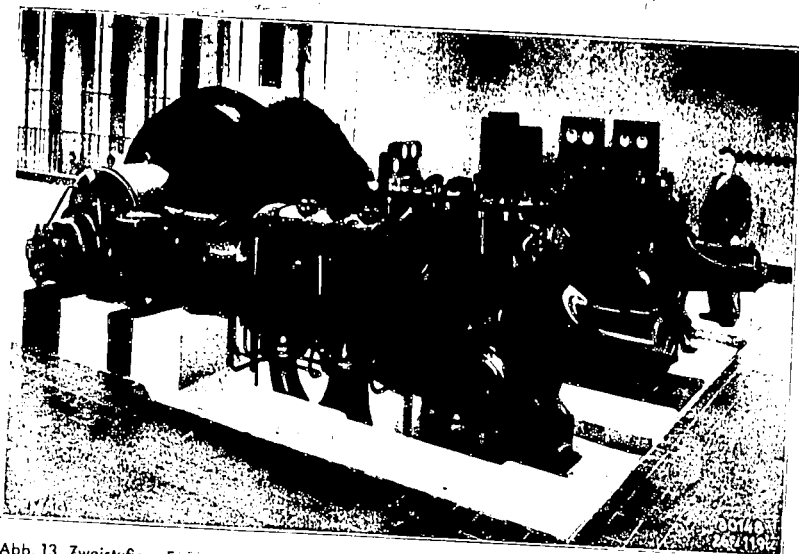


Abb. 13. Zweistufiger Ferngaskompressor für eine Zwischenverdichtungs-Station, gekuppelt mit einem Drehstrommotor. Ansaugmenge 12000 m³ std. von 2 ata auf 18 ata. Drehzahl min. 250.



Abb. 14. Kompressorenanlage für eine Ferngas-Zwischenverdichtungs-Station. Der Antrieb der einzelnen Kompressoren erfolgt durch Gasmaschinen und Elektromotoren. Gesamtansaugmenge der Anlage 36000 m³ std. von 2 ata auf 18 ata.

DUISBURG

10

DEMAG

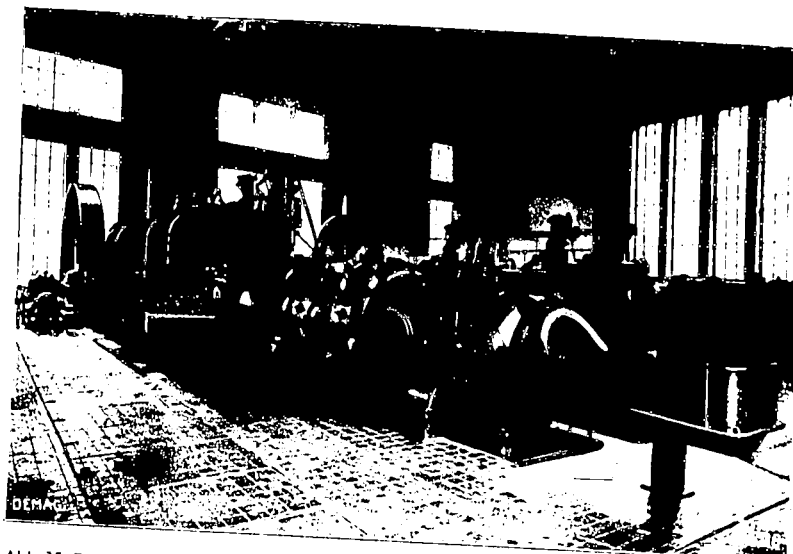


Abb. 15. Zweistufige Ferngaskompressoren für eine Zwischenverdichtungs-Station, in Reihenanzordnung mit Tandem-Gasmaschinen gekuppelt, Gesamtansaugmenge 24000 m³ std. von 2 ata auf 18 ata.

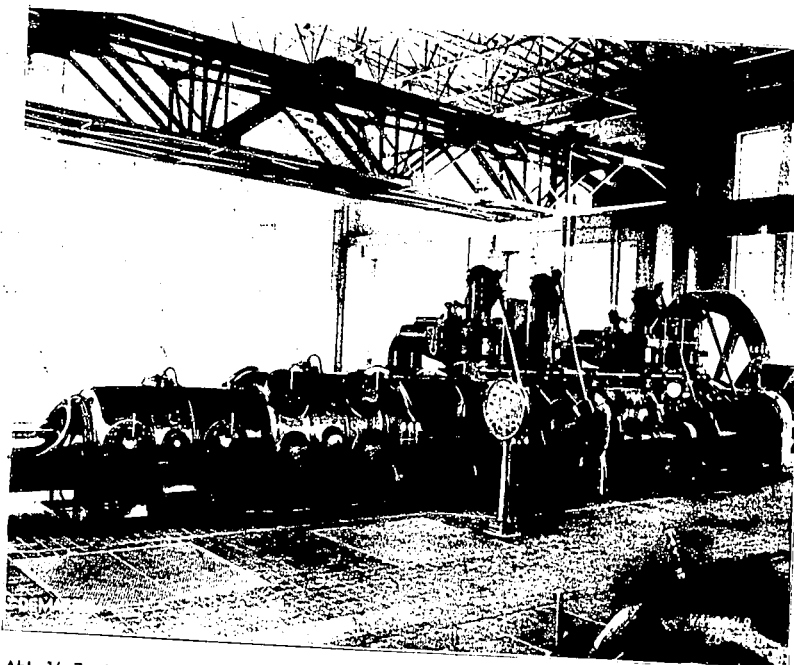


Abb. 16. Zweistufiger Ferngaskompressor für eine Zwischenverdichtungs-Station, in Reihenanzordnung mit einer Tandem-Gasmaschine gekuppelt, Ansaugmenge 12000 m³ std. von 2 auf 18 ata.

DUISBURG

11

DEMAG

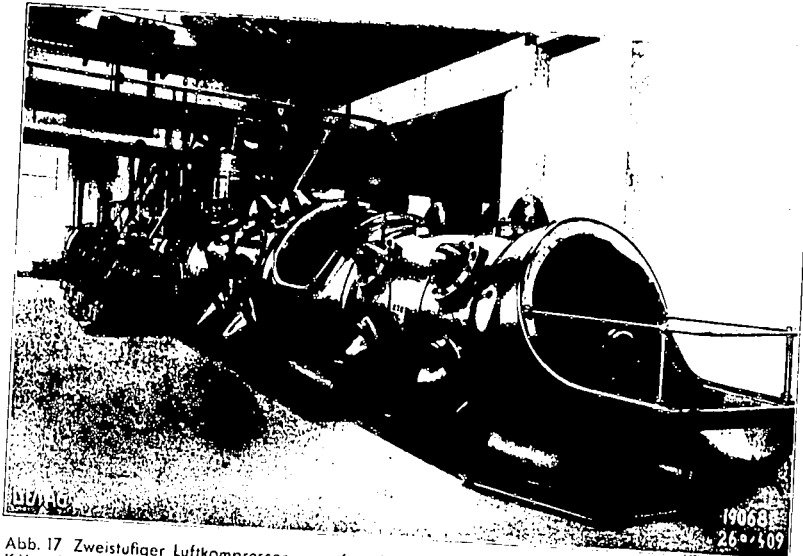


Abb. 17 Zweistufiger Luftkompressor, geliefert für ein Stahlwerk, gekuppelt in der Reihe mit einer Kokereigasmaschine, volle Ansaugmenge std. 15000 m³, Druck 13 atü, Drehzahl min 90 35, Gasmaschine ist auf Verdampfungskühlung eingestellt.

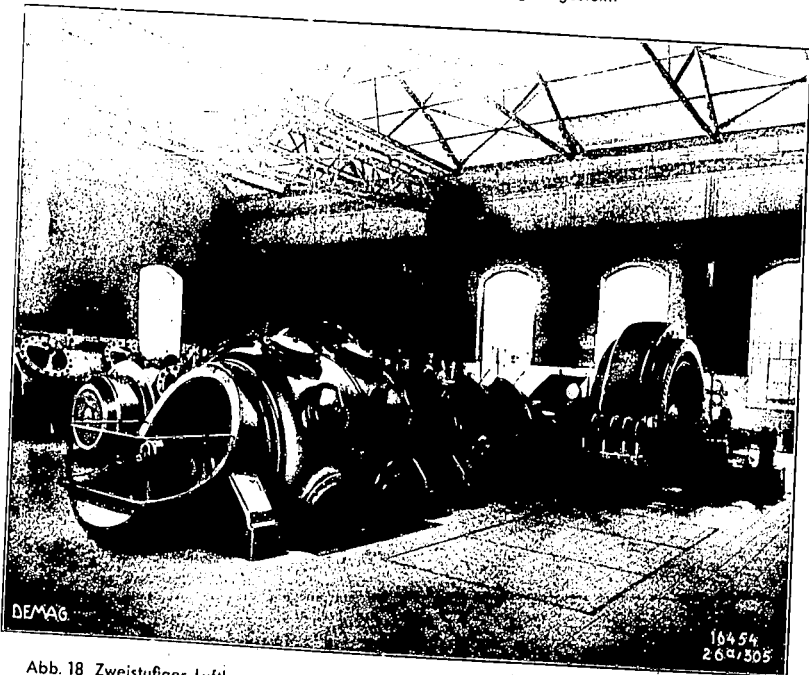


Abb. 18 Zweistufiger Luftkompressor, geliefert für eine Zeche, mit Drehstrommotor gekuppelt, Ansaugmenge std. 8000 m³, Druck 6 atü, Drehzahl min. 122, Ansaugmenge automatisch stufenweise regulierbar bis Null.

DUISBURG

DEMAG

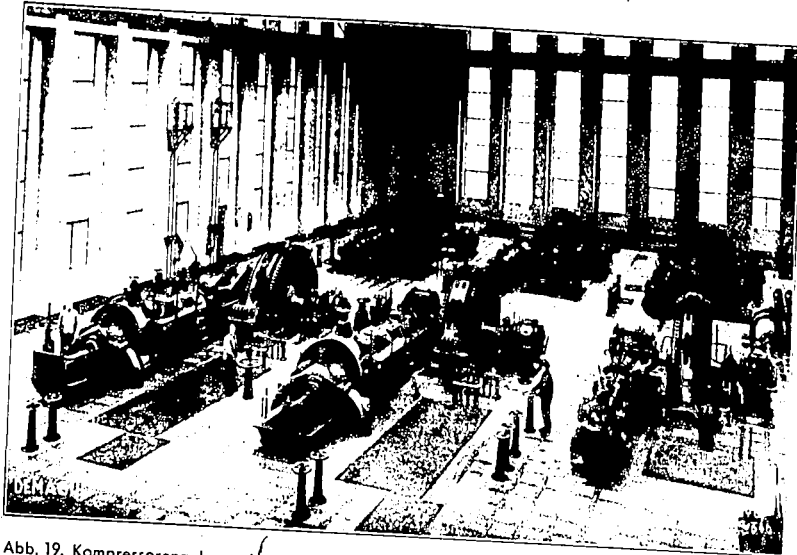


Abb. 19. Kompressorenanlage eines Stickstoffwerkes. Antrieb erfolgt durch Drehstrommotoren, eingebaut sind 4 dreistufige Koksofengas-Kompressoren (s. Abb. 23) und 5 dreistufige Mischgaskompressoren (s. Abb. 20).

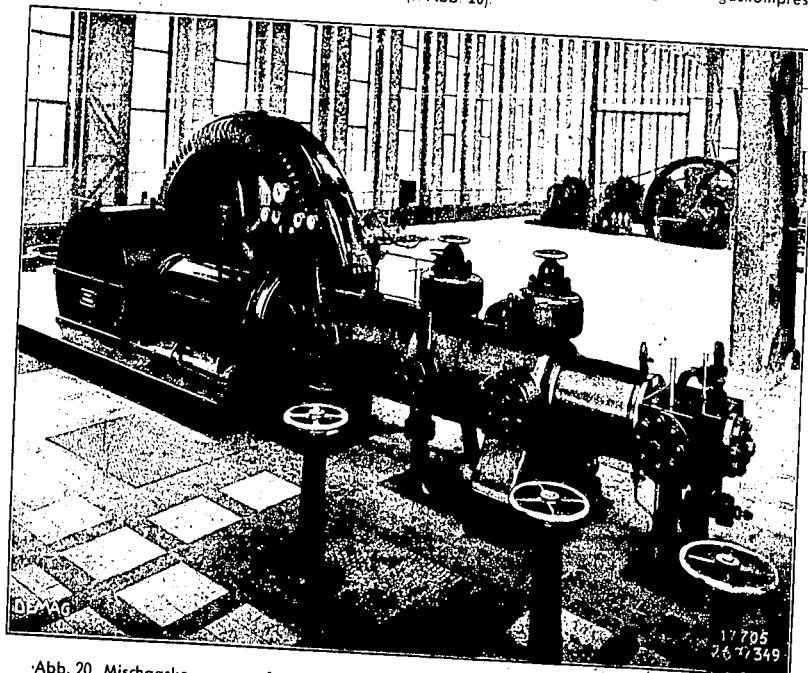


Abb. 20 Mischgaskompressor für ein Stickstoffwerk, gekuppelt mit Drehstrommotor, Ansaugmenge std. 3600 m³ auf Atm. bezogen, Ansaugdruck 10 atü, Enddruck 110 atü, Drehzahl min. 122, Ansaugmenge mit Zuschaltkammern regelbar.

DUISBURG

DEMAG

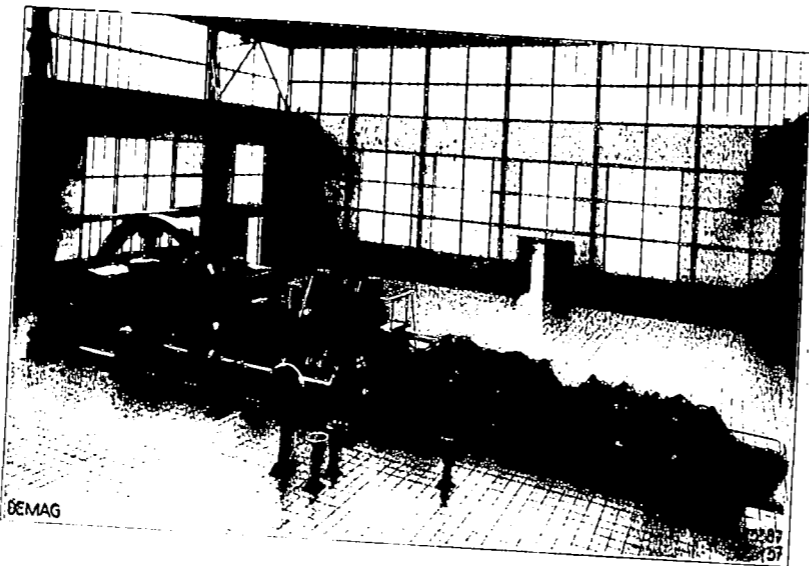


Abb. 21. 4 zweistufige Luftkompressoren, geliefert für ein Hüttenwerk, gekuppelt in der Reihe mit je einer Gichtgas-Tandem-Gasmaschine, Ansaugmenge std. je Kompressor 8000 m³, Druck 8 atü, Drehzahl min 110 35 (s. Abb. 22).

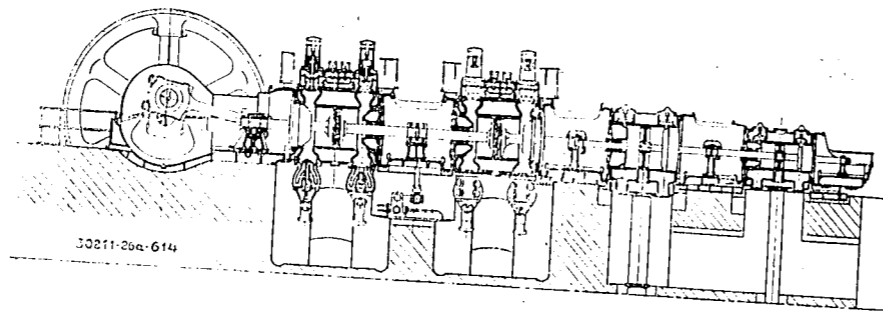


Abb. 22 Zweistufiger Luftkompressor für Zechen und Hüttenwerke, in Reihenordnung mit einer Tandem-Gasmaschine gekuppelt, Ansaugmenge std. 8000 18000 m³, Drücke 7 12 atü, weitgehend regulierbar in der Ansaugmenge (s. Abb. 21).

DUISBURG

DEMAG

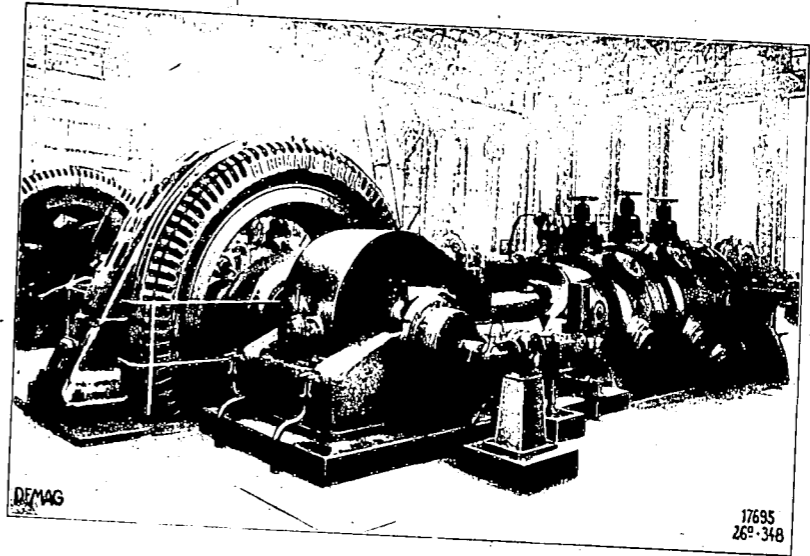


Abb. 23. 4 dreistufige Koksofengaskompressoren, geliefert für ein Stickstoffwerk, gekuppelt mit Drehstrommotor, je Kompressor Ansaugmenge std. 5300 m³, Druck 13 atü, Drehzahl min. 122, Ansaugmenge mit Zuschaltkammern regelbar.

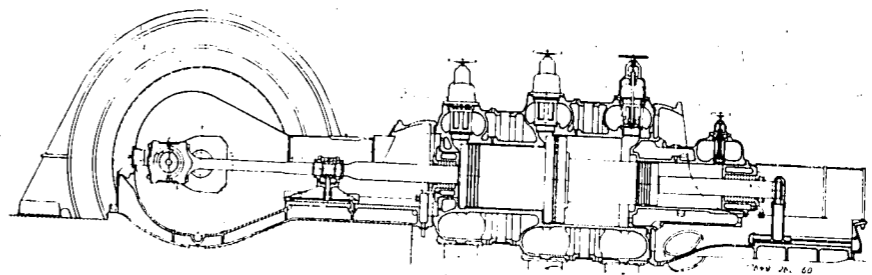


Abb. 24. Dreistufiger Koksofengaskompressor, geliefert für ein Stickstoffwerk, gekuppelt mit Drehstrommotor, Ansaugmenge std. 5300 m³, Druck 13 atü, Drehzahl min: 122 (s. Abb. 23)

DUISBURG

DEMAG

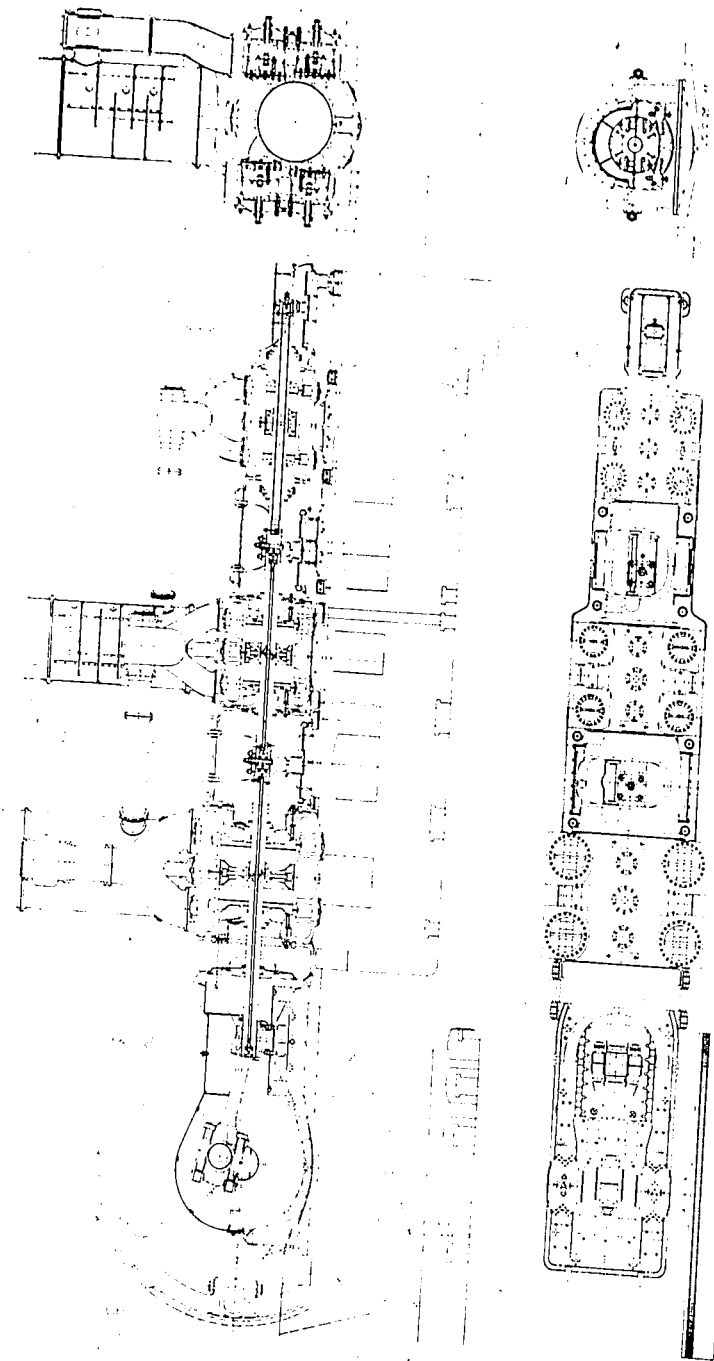


Abb. 25. 6 dreistufige Hochdruck-Mischgas-Kompressoren in Zwillingsanordnung, geliefert für ein Stickstoffwerk, gekuppelt mit je einer Generatorgas-Tandemaschine. Ansaugmenge std. je Kompressor 17 000 m³, Druck 30 atü, Drehzahl min. 94,35.

DUISBURG

16

DEMAG

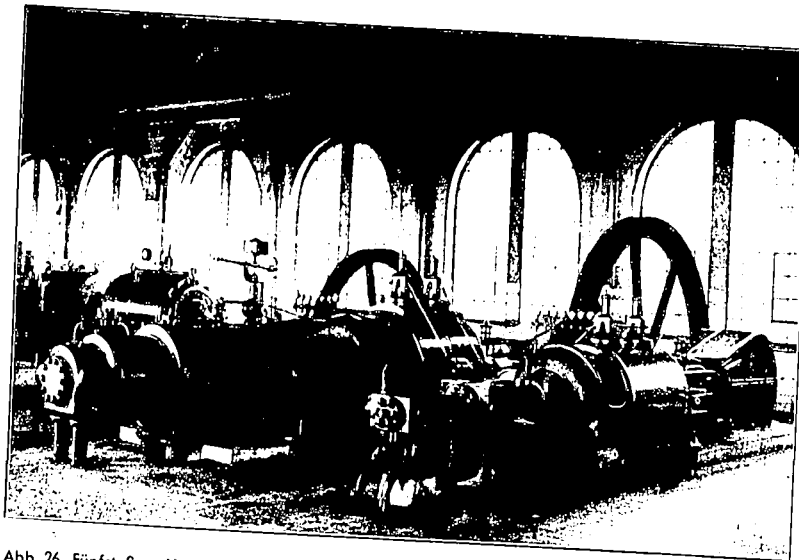


Abb. 26. Fünfstufiger Hochdruck-Luftkompressor, geliefert für eine Zeche, Ansaugmenge std. 1800 m³, Druck 175 atü, Drehzahl min. 110,35.

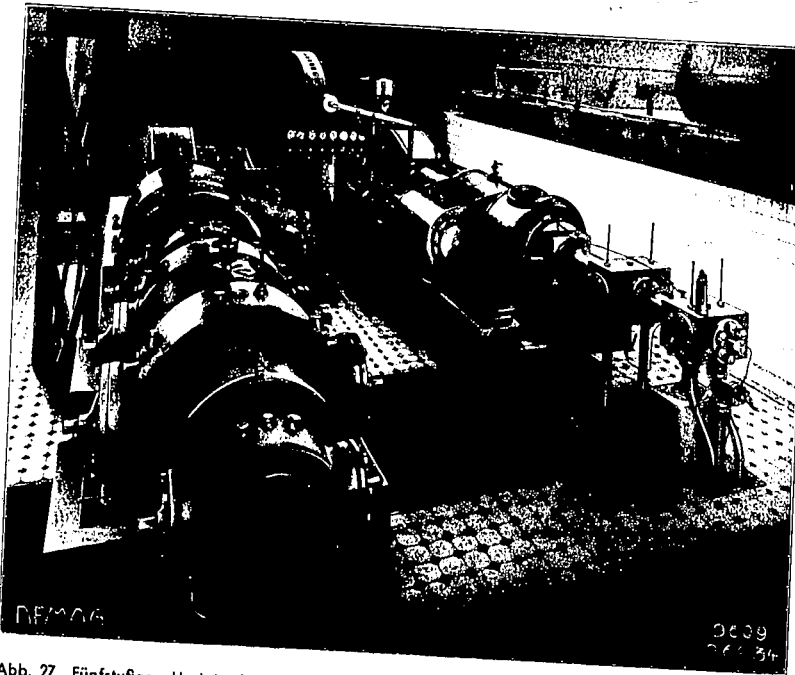


Abb. 27. Fünfstufiger Hochdruck-Luftkompressor, geliefert für eine Zeche, gekuppelt mit Verbunddampfmaschine, Ansaugmenge std. 1200 m³, Druck 175 atü, Drehzahl min. 125,40.

DUISBURG

17

DEMAG

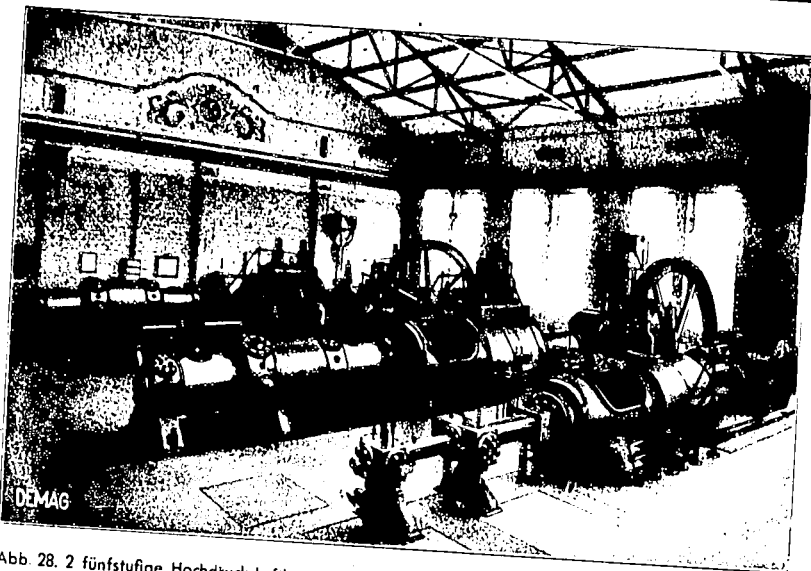


Abb. 28. 2 fünfstufige Hochdruck-Luftkompressoren, geliefert für eine Zeche, gekuppelt mit Verbunddampfmaschine, Ansaugmenge std. 3000 m³, Druck 175 atü, Drehzahl min. 82 35.



Abb. 29. Sechsstufiger Hochdruck-Luftkompressor, geliefert für eine Zeche, gekuppelt mit Verbunddampfmaschine, Ansaugmenge std. 3000 m³, Druck 220 atü, Drehzahl min. 100 35.

DUISBURG

18

DEMAG

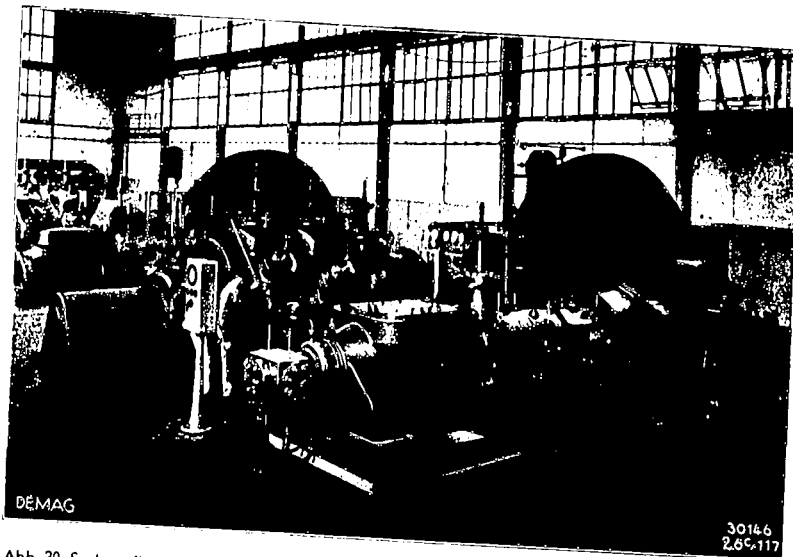


Abb. 30. Sechsstufiger Gas-Kompressor, geliefert für ein Hydrierwerk, gekuppelt mit einem Drehstrommotor. Ansaugmenge 6750 m³ std., Enddruck 326 ata.

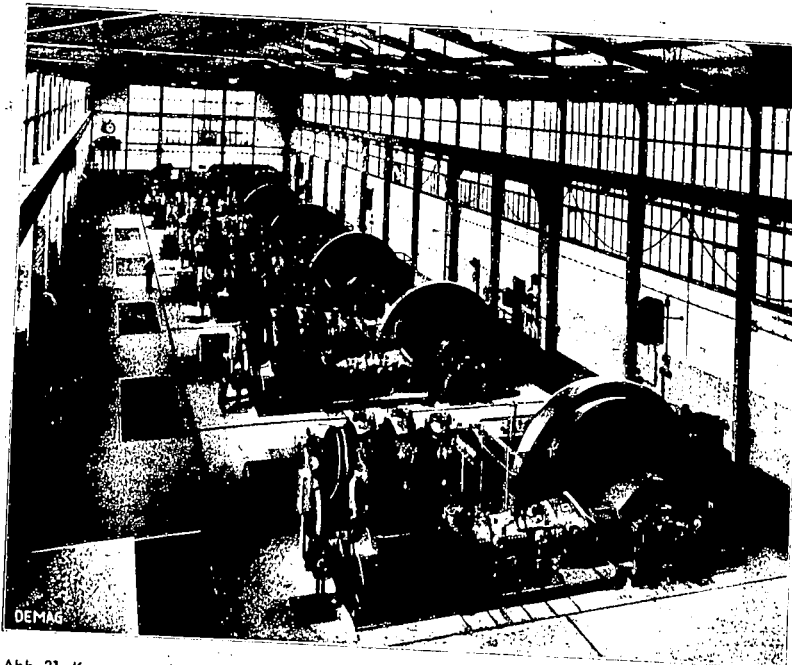


Abb. 31. Kompressoren-Anlage für ein Hydrierwerk. Der Antrieb der sechsstufigen Kompressoren erfolgt durch Elektromotoren. Gesamtansaugmenge 33750 m³ std., Enddruck 326 ata.

DUISBURG

19

DEMAG

Höchstdruck-Kompressoren

Die DEMAG lieferte in den letzten Jahren u. a. zwei besonders interessante Höchstdruck-Kompressoranlagen für große Leistungen. Beim Entwurf wurde besonderer Wert darauf gelegt, daß die Kompressoren in allen Teilen gut zugänglich sind, so daß Betriebsstillstände bei Reparaturen nach Möglichkeit verkürzt werden.

Die eine Anlage, die in den Abbildungen 32 bis 34 dargestellt ist, und die im Jahre 1937 in Betrieb kam, besteht aus zwei Maschineneinheiten. Jeder Kompressor saugt stündlich effektiv 7500 cbm Gas an, welches in der ersten Druckgruppe dreistufig auf 27 atü verdichtet wird. In der zweiten Druckgruppe werden stündlich effektiv 3300 cbm, bezogen auf 1 ata, bei einem wirklichen Ansaugdruck von 25,5 atü angesaugt und auf 700 atü verdichtet. Der Kompressor ist unmittelbar mit einem schlagwettergeschützten Synchronmotor gekuppelt. Die Drehzahl des Antriebsmotors ist 125 minütlich und der Kraftbedarf zum Antrieb des Kompressors beträgt an der Welle gemessen 2390 PSe. Der Kompressor ist mit einer stufenlosen und verlustfreien Regelung der angesaugten Menge bis herunter auf 30% der Normalmenge ausgerüstet.

Eine andere Anlage mit drei Höchstdruck-Kompressoren wurde im Jahre 1930 geliefert und 1939 auf vier Einheiten erweitert. Die Abbildungen 35 bis 40 zeigen diese Anlage. Hier saugt jeder Kompressor stündlich effektiv 6000 m³ Mischgas bezogen auf 1 ata an, bei einem wirklichen Ansaugdruck von 10 atü. Die Verdichtung des Gases geschieht in vier Druckstufen bis zu einem maximalen Enddruck von 900 atü. Der Kompressor ist unmittelbar mit einem schlagwittersicheren Kurzschlußmotor mit Wirbelstromläufer gekuppelt, der ohne Anlaßgerät unmittelbar auf das 5000-Volt-Netz geschaltet werden kann. Die Drehzahl des Antriebsmotors ist 122 minütlich. Der Kraftbedarf zum Antrieb des Kompressors beträgt an der Welle gemessen 1650 PSe.

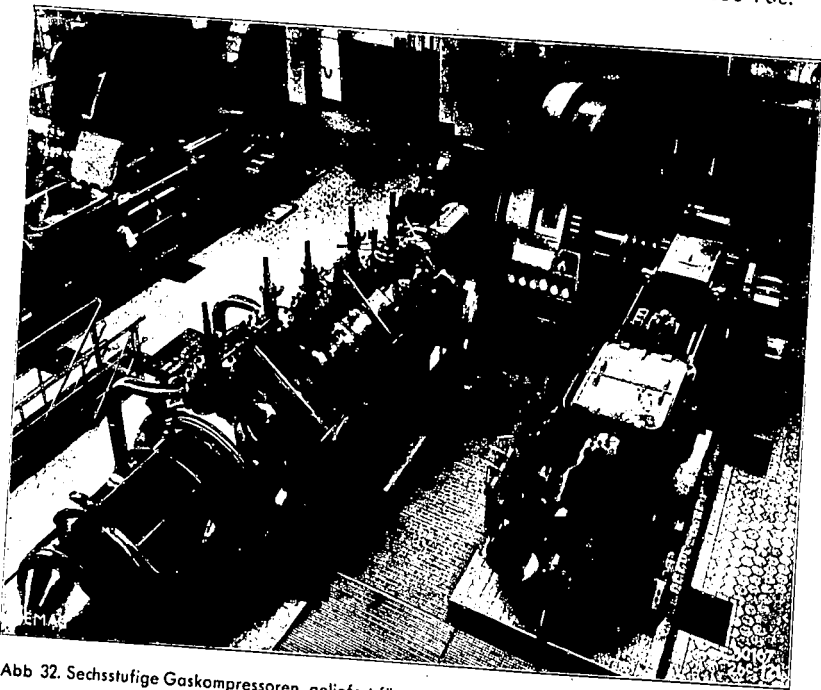


Abb. 32. Sechsstufige Gaskompressoren, geliefert für ein Hydrierwerk. Antrieb durch Drehstrommotoren, Ansaugmenge 7500 m³ std., Enddruck 700 ata.

DUISBURG

DEMAG

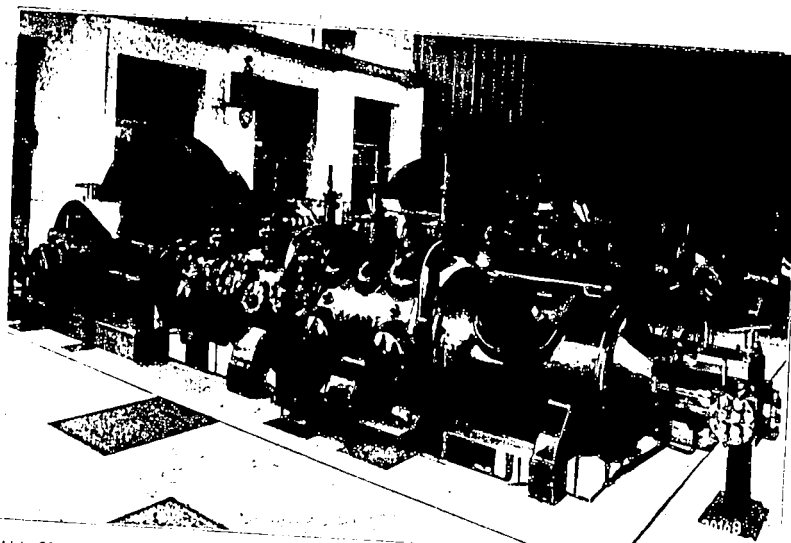


Abb. 33. Kompressoranlage für ein Hydrierwerk. Antrieb der sechsstufigen Kompressoren erfolgt durch Drehstrommotoren. Gesamtansaugmenge 15000 m³ std., Enddruck 700 ata

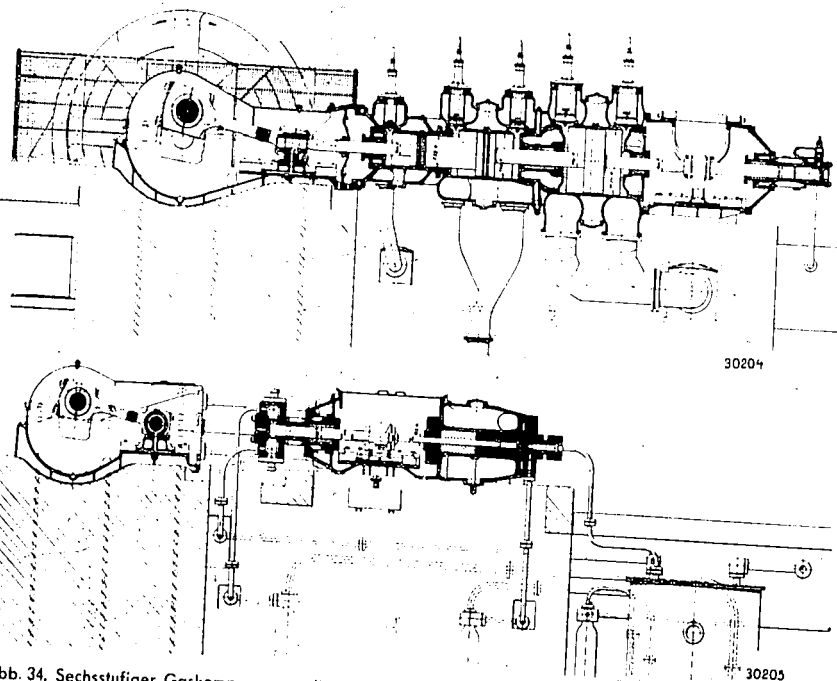


Abb. 34. Sechsstufiger Gaskompressor, geliefert für ein Hydrierwerk. Antrieb durch Drehstrommotor. Ansaugmenge 7500 m³ std., Enddruck 700 ata. (s. Abb. 32 und 33).

DUISBURG

DEMAG

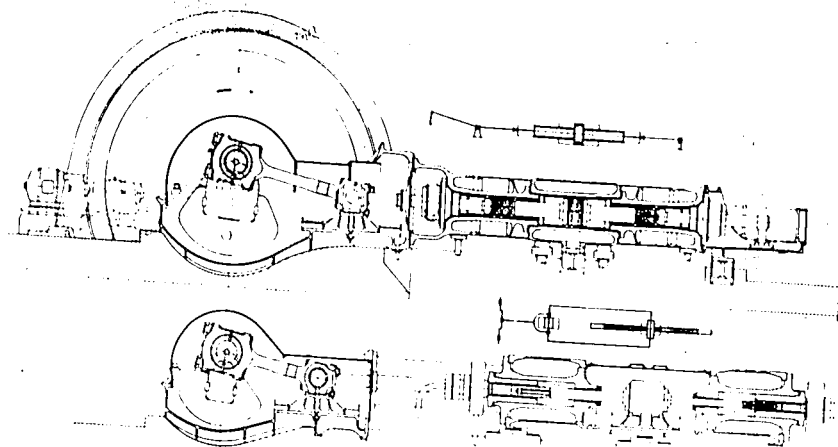


Abb. 35. Schemas und Längsschnitte durch die Druckstufen der Höchstdruck-Kompressoren für 900 atü.
Oben: Stufe 1 und 2 doppelwirkend. (s. Abb. 36, 37, 39 und 40)
Unten: Stufe 3 und 4 einfachwirkend.

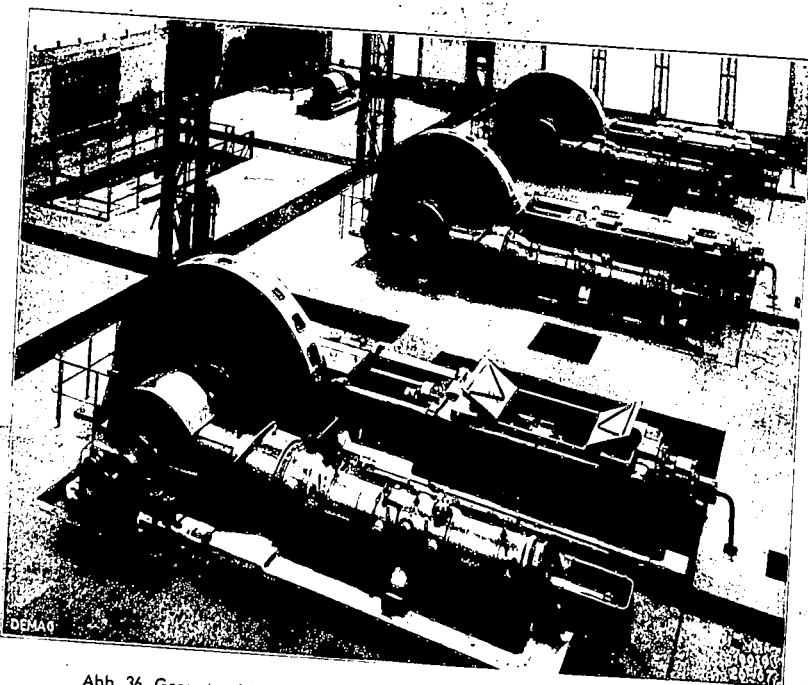


Abb. 36. Gesamtansicht der vierstufigen Höchstdruck-Kompressoren für 900 atü.

DUISBURG

DEMAG

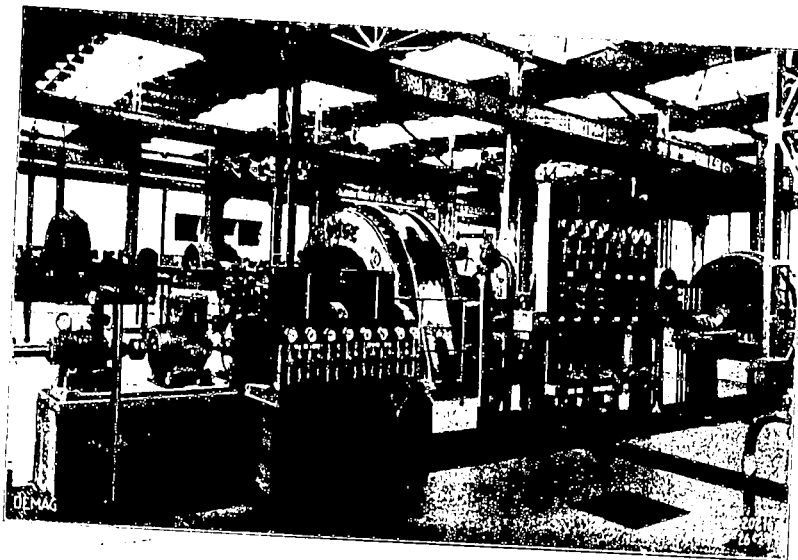


Abb. 37. Führerstand der Höchstdruck-Kompressoren für 900 atü: Schmieranlage, Schalttafel, Wasserausläufe.

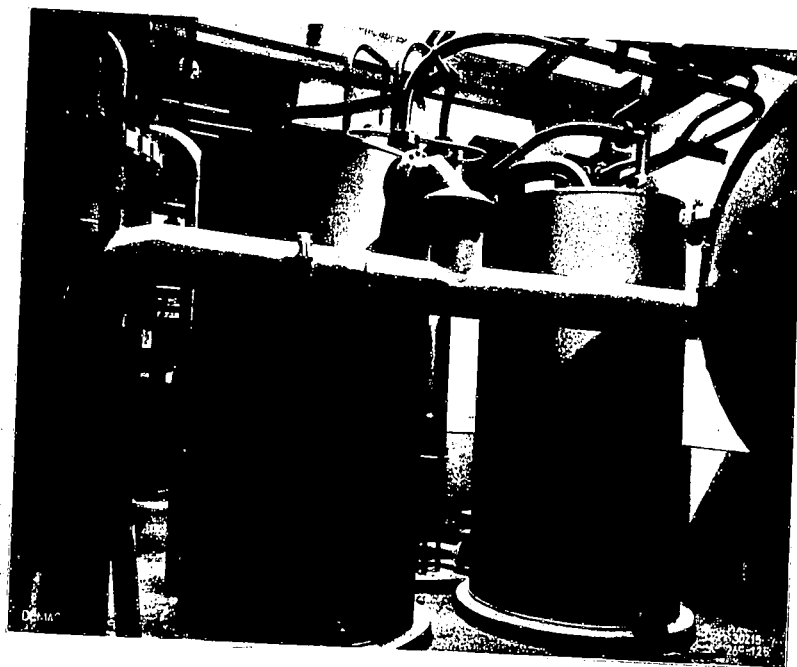


Abb. 38. Anordnung der Zwischenkühler für einen Hochdruck-Gaskompressor.

DUISBURG

DEMAG

Höchstdruck-Kompressoren

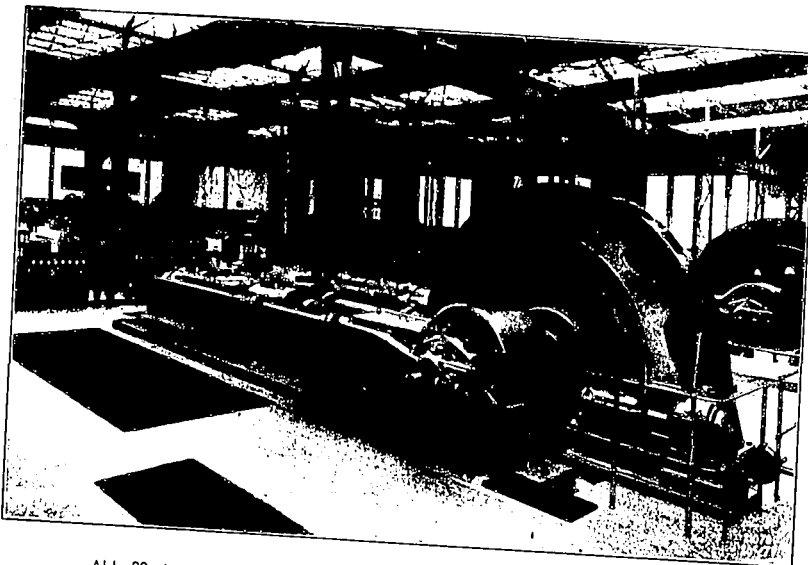


Abb. 39. Ansicht der Hochdruckseite des Höchstdruck-Kompressors für 900 atü.

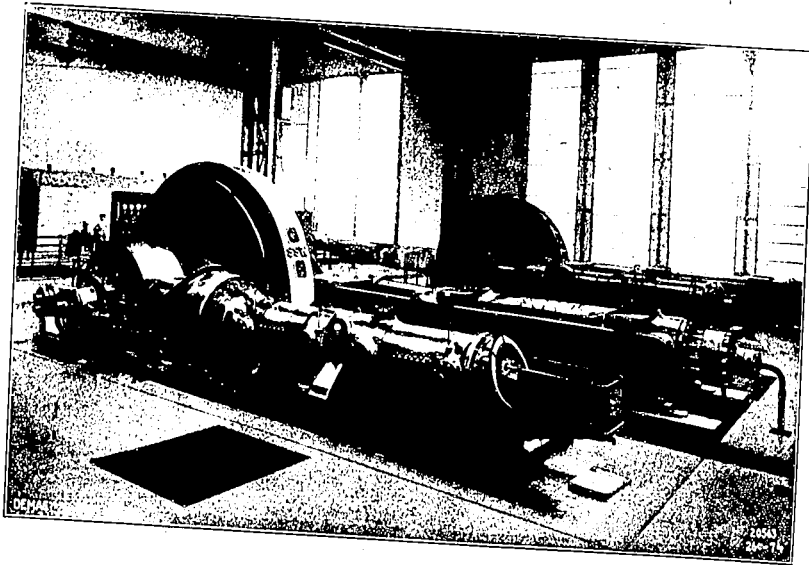


Abb. 40 Ansicht der Niederdruckseite des Höchstdruck-Kompressors für 900 atü.

DUISBURG

DOCUMENTS OBTAINED
FROM PROF. JOSIEF GOUBEAU
CHEMICAL INSTITUTE, UNIVERSITY
OF GOTTINGEN.

(6 ITEMS.)

DOCUMENTS OBTAINED
FROM PROF. JOSIEF GOUBEAU
CHEMICAL INSTITUTE, UNIVERSITY
OF GOTTINGEN.

(6 ITEMS.)

DOCUMENTS OBTAINED FROM PROF. JOSIEF GOUBEAU
CHEMICAL INSTITUTE, UNIVERSITY OF GOTTINGEN.

1. Analysis of Hydrocarbons by Means of Raman Spectra.
2. The Raman Effect and Constitution of Organic Molecules.
3. The Raman Spectra of Mono-Alkyl Benzenes and Mono-Alkyl Cyclohexanes.
4. The Raman Spectra of Glycolis, their Dependence on P_H and their Analytical Possibilities.
5. The Raman Spectra of Some Thiocyanate Compounds and the Structure of the Group.
6. The Raman Spectra of Hydrazines.



Raman-Spektralanalyse von Kohlenwasserstoffgemischen

Von Professor Dr. J. Goubeau, Allgem. Chem. Universitäts-Laboratorium, Göttingen
 Vortrag, gehalten auf der Sitzung des Gebietsarbeitskreises Hamburg der Deutschen Gesellschaft für Mineralölforschung,
 am 25. April 1941

Beim Raman-Effekt wird monochromatisches Licht — meistens das einer Quecksilberdampflampe — in eine optisch völlig klare, das Licht nicht absorbierende Flüssigkeit eingestrahlt und das unter 90° gestreute Licht spektral zerlegt und beobachtet (Abb. 1). Dabei tritt neben der

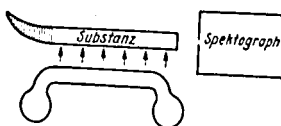


Abb. 1: Anordnung zur Beobachtung des Raman-Effekts

Linie des eingestrahlt Lichtes, der Erregerlinie, vor allem nach größeren Wellenlängen hin, eine Reihe neuer Linien von verschiedener Stärke und Breite auf (Abb. 2). Diese entstehen durch den teilweisen Verbrauch der eingestrahlt

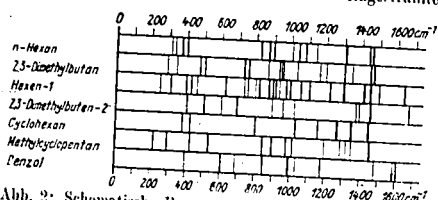


Abb. 2: Schematische Raman-Spektren einiger charakteristischer Kohlenwasserstoffe (0 = Frequenz der anregenden Quecksilberlinie)

Lichtenergie zur Anregung von Atomschwingungen im Molekül, Schwingungen, deren Frequenzen im ultraroten Spektralbereich liegen. Die Wellenzahlen (reziproke Wellenlängen) dieser Raman-Frequenzen ergeben sich aus der Differenz der Wellenzahlen der Erregerlinie der Raman-Linie. Sie werden in cm^{-1} angegeben und erreichen Werte von maximal 4000 cm^{-1} . Die Gesamtheit aller bei einem Stoff beobachteten Raman-Frequenzen ist dessen Raman-Spektrum.

Da die Atomschwingungen von Molekül zu Molekül verschieden sind, so zeigen auch die Raman-Spektren entsprechende Unterschiede. Sie erwiesen sich abhängig

1. von der Masse der Atome,
2. von den zwischen den Atomen herrschenden Bindungskräften,
3. von der räumlichen Anordnung der Atome¹⁾²⁾.

Moleküle, die sich in einem dieser Punkte, wenn auch nur geringfügig, unterscheiden, besitzen verschiedene Spektren. An Hand einiger Beispiele soll dies kurz aufgezeigt werden. Der Einfluß der Atommasse läßt sich am einfachsten durch den Vergleich der ungefähren Frequenzen für einige einfache Bindungen darstellen (Zahlentafel 1). Die Erhöhung der Masse bewirkt eine Verringerung der Frequenz (1 bis 3), während die Erhöhung der Bindkraft eine Frequenzerhöhung hervorruft (3 bis 5), entsprechend der Schwingungsformel für zweiatomige Moleküle,

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}; \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

(ω = Frequenz, f = Bindkraft, m_1 und m_2 = Massen der schwingenden Atome).

¹⁾ Oel und Kohle Nr. 41, 1. Nov. 1941.

Zahlentafel 1

	Bindung	Frequenz in cm^{-1}
1.	C-H	2800 bis 3300
2.	C-D	2200 bis 2500
3.	C-C	700 bis 1000
4.	C=C	1600 bis 1700
5.	C≡C	2100 bis 2200

Den entscheidenden Einfluß auf die Zahl, die Stärke und die Lage der Linien übt der Molekülbau aus. Da dies der Hauptunterschied bei der Mehrzahl aller Isomeren ist, so treten in deren Spektren charakteristische Unterschiede auf.

So unterscheiden sich z. B. sämtliche möglichen Hexane, Heptane und, soweit bekannt, Octane und Nonane in ihren Spektren. Alle nicht verzweigten Paraffine haben im Gebiet von 600 bis 800 cm^{-1} nur höchstens zwei sehr schwache Linien, während sie darüber im Gebiet von 800 bis 900 cm^{-1} mehrere sehr starke Linien aufweisen. Mit zunehmender Verzweigung der Kette verschieben sich diese starken Linien zu niederen Frequenzen, die bei Molekülen wie Tetramethylmethan, 2,2-Dimethylbutan u. ä. bei 710 bis 720 cm^{-1} liegen. Untersuchungen am n-Dodecan und δ -Äthyldecan³⁾ lehrten, daß die Verhältnisse auch bei Kohlenwasserstoffen mit 12 C-Atomen noch genau so sind, ja wir konnten diesen Befund sogar bei noch höheren Kohlenwasserstoffen bestätigen. Andererseits sind natürlich die Unterschiede in den Spektren von n-Undecan und n-Dodecan wegen des sehr ähnlichen Molekülbau gering.

Alle Olefine sind durch die charakteristische Linie der C=C-Doppelbindung im Gebiet von 1600 bis 1700 cm^{-1} ausgezeichnet, ein Gebiet, in dem sich kaum andere Linien finden. Die genaue Höhe dieser Frequenz erlaubt Rückschlüsse auf die Lage der Doppelbindung im Molekül, wie eine kurze Zusammenstellung in Zahlentafel 2 zeigt.

Zahlentafel 2

	Anordnung	Frequenz in cm^{-1}
1.	C=C-C	1640
2.	C=C-C	1650
3.	C=C-C (cis)	1660
4.	C=C-C (trans)	1680

Dazu kommen noch weitere Unterschiede der Spektren ähnlich wie bei den Paraffinen, so daß auch alle Pentene, Hexene, einschließlich cis-trans Isomere in den Spektren verschieden sind.

Ähnliche Verhältnisse finden wir auch bei den ringförmigen Kohlenwasserstoffen vor. So ist das Benzol ausgezeichnet durch Linien bei $600, 1000, 1160, 1600$ (doppelt) und

¹⁾ Näheres vgl. K. W. F. Kohrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Haupt- und Ergänzungsband; J. Springer, Berlin 1931 und 1938.

²⁾ J. Goubeau, Raman-Spektralanalyse, in W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Bd. III, 263, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1939.

³⁾ J. Goubeau und V. von Schneider, Angew. Chem. 53, 631 [1940].

3060 cm^{-1} . Ein Teil dieser Linien (1000, 1600 und 3060 cm^{-1}) findet sich nahezu konstant in allen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen wieder, wie in Toluol, in den Xylenen, Cumol, Cymol u. a. Daneben weisen die Monosubstitutionsverbindungen unter sich charakteristische Linien auf, ebenso wie die di- und trisubstituierten Verbindungen, die sich noch jeweils unterscheiden, wie o-, m- und p-Verbindung, einwandfrei unterscheiden. So ergab z. B. eine gemeinsam mit Fr. E. Köhler durchgeführte Untersuchung über die Raman-Spektren monosubstituierter Benzole mit verschieden langer Seitenkette⁴⁾, daß sich die charakteristischen Frequenzen des monosubstituierten Benzolringes bei einer Verlängerung der Seitenkette über drei C-Atome hinaus überhaupt nicht mehr ändern. Genau die gleichen Gesetzmäßigkeiten finden sich auch bei den mehrfach substituierten Benzolen. Ebenso wie der Benzolring besitzen auch die teilweise und ganz hydrierten Ringsysteme ihre eigenen charakteristischen Linien, z. B. der Cyclohexanring bei 420, 800 und 1265 cm^{-1} . Diese finden sich teilweise auch wieder in den Substitutionsprodukten, neben neuen für die Substitution bezeichnenden Linien. Wiederum ganz andere Frequenzen zeigt der Cyclopentanring, ebenso wie alle anderen Ringsysteme, einschließlich der Bicyklen.

Wegen dieses engen Zusammenhangs zwischen Raman-Spektrum und Molekülbau wurde es seit seiner Entdeckung vor 13 Jahren mit großem Erfolg zur Lösung von Fragen des Molekülbauens eingesetzt. Daneben konnten sie mit dem gleichen Erfolg auch zur Lösung analytischer Probleme⁵⁾ herangezogen werden, vor allem auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoffchemie wegen der günstigen Unterscheidungsmöglichkeiten der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Besonders begünstigt wurde diese Anwendung durch die Tatsache, daß bei Kohlenwasserstoffgemischen das Spektrum sich als eine Überlagerung der Spektren der einzelnen Komponenten herausstellte.

Zur Aufnahmetechnik, die an anderen Orten⁶⁾ ausführlich beschrieben wurde, sollen nur einige wichtige Hinweise gemacht werden. Zu einer Aufnahme werden in der von uns benutzten Normalapparatur 8 cm^3 benötigt. Wir arbeiten jedoch auch, wenn notwendig, mit Gefäßen von 2 cm^3 Inhalt, und in der Literatur finden sich sogar Anordnungen beschrieben, die mit 0,1 cm^3 auskommen. Die Belichtungszeiten hängen weitgehend vom Spektrographen ab. In unserem Fall betragen sie $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ h. Die Auswertung der Spektren, die ohne besondere Schwierigkeiten von technischen Assistentinnen und Laboranten ausgeführt werden kann, beansprucht je nach der Linienzahl $\frac{1}{2}$ bis 1 h. Der Raman-Effekt wird durch Tyndall-Effekt, Fluoreszenz und Absorption des Lichtes gestört. Eine geeignete, meistens sehr einfache Vorbehandlung der Probe führt zu einer weitgehenden Unterdrückung dieser Störerscheinungen und damit zu analytisch verwertbaren Spektren.

Aufgaben der qualitativen Analyse lassen sich verhältnismäßig einfach ausführen. Sie beruhen auf dem Nachweis der Anwesenheit der Linien des betreffenden Kohlenwasserstoffes. Bei der Vielzahl der möglichen Kohlenwasserstoffe ist es zweckmäßig, weitere Anhaltspunkte zu haben. Von großem Wert erwies sich die Kenntnis des Siedepunkts. Eine weitere wesentliche Erleichterung bei der Auffindung einzelner Kohlenwasserstoffe bringen die sogenannten charakteristischen Linien, die sofort die Feststellung erlauben, ob ein Olefin, ein aromatischer oder cycloparaffinischer Kohlenwasserstoff usw. vorliegt.

Besonderes Interesse beansprucht bei der qualitativen Analyse die Nachweisgrenze und die ungefähre Anzahl der nachweisbaren Komponenten. Auf Grund der Versuche verschiedener Autoren darf 1% als durchschnittliche untere Grenze der Nachweisstärke angesehen werden⁷⁾. Dieser Wert schwankt etwas, je nach dem Charakter der zum Nachweis benutzten Linie. So machen sich Aromaten und andere Ringkohlenwasserstoffe ebenso wie stark verzweigte Paraffine und Olefine wegen ihrer starken und scharfen Linien bis herunter zu 0,1% bemerkbar, während bei breiten und schwachen Linien und bei sehr ähnlichem Molekülbau (z. B. n-Undecan und n-Dodecan) die Nachweisgrenze bei 5% oder unter Umständen noch höher anzusetzen ist. Da die gesamten Raman-Linien in einem Bereich von 3000 cm^{-1} liegen, der selbst noch fast linienfreie Gebiete umschließt (1700 bis 2700 cm^{-1}), so müssen mit steigender Anzahl der Komponenten die Linienkonzentrationen immer häufiger werden. Deshalb ist die Zahl der Komponenten nach oben hin begrenzt. Je geringer die Zahl der Gemischbestandteile ist, desto sicherer läßt sich der Nachweis der einzelnen Kohlenwasserstoffe führen. Wir haben aber schon Gemische bis zu 10 Bestandteilen analysiert, sind jedoch der Meinung, daß diese Zahl für unsere apparative Einrichtung die obere Grenze darstellt. Aber auch die Spektren von Gemischen mit mehr als 10 Bestandteilen geben noch Auskunft über die Zusammensetzung, sei es, daß sich Hauptbestandteile erkennen lassen, sei es, daß die Art der Kohlenwasserstoffe festgestellt werden kann, wie Aromaten, Olefine, Paraffine verzweigt oder nicht verzweigt usw.

Eine große Reihe analytischer Aufgaben, wie z. B. Identifizierungen, Reinheitsprüfungen bis zu 1% Verunreinigung lassen sich heute schon bei allen Arten von Isomeren mit großer Sicherheit ausführen. Bereits in diesen einfachen Fällen leistet das Verfahren häufig mehr als Untersuchungen mit anderen physikalischen Eigenschaften, da diese häufig bei Isomeren nur geringfügige Unterschiede zeigen. Dies gilt in verstärktem Maße von der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen. Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Methode sei u. a. auf die Analyse eines verflüssigten Treibgases hingewiesen⁸⁾ und auf unsere am Schluß näher beschriebenen Versuche zur Gesamtanalyse von Benzinen. Das Verfahren kann aber auch eingesetzt werden zur Kontrolle anderer Analysemethoden für Kohlenwasserstoffgemische, die in ihrer Ausführung wohl einfacher, rascher und billiger, dafür aber auch unsicherer sind. So wurde gemeinsam mit W. Fichtl z. B. das Schwefelsäureverfahren nach Riesenfeld und Bandt⁹⁾ überprüft, das nacheinander Olefine und Aromaten mit Schwefelsäuren bestimmter Konzentration entfernt. Die Spektralanalyse bewies, daß selbst eine wiederholte Behandlung mit der vorgeschriebenen Schwefelsäure zur quantitativen Entfernung des Benzols nicht ausreicht.

Bereits bei der qualitativen Analyse lassen die geschätzten Linienschwärzungen einen ungefähren Schluß auf die quantitative Zusammensetzung zu, wobei Hauptbestandteile, Nebenbestandteile und Spuren auch ohne besondere Erfahrung zu erkennen sind. Die genaue quantitative Analyse gründet sich, wie bei der Emissionsspektalanalyse, auf die Bestimmung der Linienschwärzungen. Diese werden mit Hilfe eines Photometers gemessen nach

⁴⁾ A. W. Schmidt, G. Hopp und V. Schoeller, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1893 [1939].
⁵⁾ J. Goubeau, Angew. Chem. 51, 11 [1938].
⁶⁾ Erdöl u. Teer 8, 139 [1926].

$S = \log \frac{a_0}{a_1} (a_0 = \text{Ausschlag des Galvanometers am Photometer bei einer unbelichteten Plattenstelle, } a_1 = \text{Aus- schlag an der zu messenden Linie}).$ Die meisten der bisher vorgeschlagenen Methoden begnügten sich mit dem Vergleich der Schwärzungen je einer Linie der beiden Gemischbestandteile. Nun haben J. Goubeau und L. Thaler⁷⁾ festgestellt, daß die Verwendung von Schwärzungen zu systematischen Fehlern führt. Um diese zu vermeiden, ermittelten sie aus den Schwärzungen mit Hilfe der bekannten Schwärzungskurve — gleiche Entwicklungstemperatur, -zeit und -zusammensetzung vorausgesetzt — die Liniensintensitäten, von denen noch die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes in Abzug gebracht werden muß, um die Intensität der Raman-Linien zu erhalten. Als Maß für die Konzentration wurde bei binären Gemischen das Verhältnis der Intensitäten zweier Linien benutzt, die jeweils einer der beiden Komponenten angehören. Aus Mischungen bekannten Gehaltes wurden die Eichkurven erhalten, welche die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der Konzentration wiedergeben. Mit ihrer Hilfe läßt sich dann sofort aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis einer unbekanntem Probe deren Zusammensetzung ermitteln. Die Genauigkeit eines einzelnen Linienspaars ergab sich im Mittel (ungefähr 500 Einzelwerte) zu 2% mit einem größten Fehler von 12% in einem sehr ungünstigen Fall. Diese Ergebnisse lassen sich noch verbessern, wenn man die Werte verschiedener Linienspaare mittelt. Mit vier Linienspaaren wurde eine mittlere Genauigkeit von $\pm 1\%$ erzielt, bei einem größten Fehler von 4%. Diese Genauigkeit konnte auch an Dreistoffsystemen erreicht werden, wenn die Eichkurven, wie vorher, experimentell festgestellt worden waren. Versuche, die Eichkurven ternärer und höherer Systeme aus den Eichkurven binärer Systeme abzuleiten, stießen auf Schwierigkeiten, da beobachtet wurde, daß die Streufähigkeit der Moleküle von der Konzentration und vom Gemischpartner abhängt. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche sind noch nicht abgeschlossen; sie deuten jedoch die Möglichkeit einer Lösung des Problems an. Mit berechneten Eichkurven ternärer Systeme konnten Genauigkeiten von $\pm 3\%$ erreicht werden. Auf Grund unserer Erfahrungen sind wir (gemeinsam mit Fr. E. Leil) dazu übergegangen, auf spektraler Grundlage Gesamtanalysen von Kohlenwasserstoffgemischen auszuführen⁸⁾. Da nicht mehr als 10 Kohlenwasserstoffe gleichzeitig vorhanden sein dürfen, so haben wir zunächst die Gemische mit Hilfe einer einfachen Kolonne von etwa 10 theoretischen Böden in Fraktionen zerlegt. Dabei haben wir zwei Wege eingeschlagen, einmal Fraktionen von je 5 bzw. 10 Vol.-%, zum anderen Fraktionen von je 3, 5 oder 10° Siedepunktdifferenz. Je nach der Aufteilung in eine kleinere oder größere Anzahl von Fraktionen ergibt sich eine verschiedene Nachweismöglichkeit. Wie schon angedeutet, läßt sich gleichzeitig auch bereits die quantitative Zusammensetzung abschätzen.

Zur Kontrolle der Leistungsfähigkeit der Spektralanalyse haben wir zunächst die sehr gut bekannte Zusammensetzung des Kogasins⁹⁾ untersucht. Wir konnten alle mit Sicherheit bekannten Kohlenwasserstoffe desselben nachweisen. Daneben gelang es uns, noch einige weitere Kohlenwasserstoffe von sehr geringer Konzentration festzustellen. In ähnlicher Weise haben wir dann mehrere Benzine, teilweise von sehr verschiedener Zusammensetzung, analysiert, daneben auch Benzine von sehr ähnlicher Zusammensetzung mit einem Unterschied in den Octanzahlen von 5 Einheiten. Auch dort lieferten die Spektren noch deutliche Unterschiede.

Zur sicheren qualitativen Analyse gehört die genaue Kenntnis der Spektren der reinen Kohlenwasserstoffe. Wir haben uns ein Verzeichnis der Raman-Spektren aller Kohlenwasserstoffe angelegt, wobei wir kritisch die leider oft sehr unzuverlässigen Werte der Literatur sichten. Bis jetzt verfügen wir mit Sicherheit über die Spektren aller Paraffine bis zu 7 C-Atomen, nahezu aller Octane, einiger Nonane und höherer Paraffine, aller Olefine bis zu 5 C-Atomen, nahezu aller Hexene und Heptene neben denen höherer Olefine, der wichtigsten Aromaten, Cycloparaffine und Cycloolefine. Durch die Herstellung reiner Kohlenwasserstoffe unter spektralanalytischer Kontrolle versuchen wir, unsere Sammlung zu vervollständigen. Zur genauen quantitativen Analyse werden weiterhin die Eichkurven aller möglichen Systeme, zum mindesten der binären, benötigt. Wir haben auch mit der Aufnahme derselben begonnen, stehen jedoch am Anfang, da wir erst über Eichkurven der Pentane und einiger Hexane verfügen. Um aber jetzt schon eine möglichst genaue quantitative Analyse aller Gemische ausführen zu können, haben wir ein halbquantitatives Verfahren entwickelt. Dabei werden die Intensitätsverhältnisse in der oben geschilderten Weise bestimmt. An Stelle von Eichkurven jedoch wird zur Ermittlung der Konzentration das Intensitätsverhältnis der beiden Linien, wie es sich aus den geschätzten Intensitäten der reinen Kohlenwasserstoffe ergibt, eingesetzt. Dies ist natürlich nur ein Notbehelf, erlaubt aber Konzentrationsunterschiede von 2% mit Sicherheit festzustellen, während die Absolutkonzentrationen mit einem Fehler von schätzungsweise $\pm 5\%$ behaftet sein können.

Alle bisherigen Ergebnisse lehrten eindeutig, daß die Raman-Spektren ein sehr wertvolles Hilfsmittel für die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen darstellen, weshalb sie auch steigende Verwendung in Wissenschaft und Technik finden.

⁷⁾ Beih. 41, Z. Ver. dtsh. Chemiker, Auszug, Angew. Chem. 54, 26 [1941].
⁸⁾ Die ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise und die Angabe unserer Ergebnisse wird demnächst in der Brennstoffchemie erfolgen.
⁹⁾ Vgl. H. Koch und F. Hilberath, Brennstoff-Chem. 22, 133, 145 [1941]; Diss. F. Hilberath, Kiel 1940.

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie“ 49, 438—446 (1949).

RAMAN-EFFEKT UND KONSTITUTION ORGANISCHER MOLEKÜLE.

Von Josef Goubeau-Göttingen.

(Allgemeines chemisches Universitätslaboratorium Göttingen.)

Die Konstitutionsermittlung organischer Moleküle ist von seiten der Chemie zu einer fast unvorstellbaren Vollkommenheit entwickelt worden, so daß die physikalischen Methoden zunächst nur benutzt wurden, um die Ergebnisse des Chemikers zu stützen. Später wurden sie dann eingesetzt, um unsere Kenntnisse über den Molekülbau zu verfeinern. Wenn wir heute die Konstitution von Molekülen zu bestimmen versuchen, dann begnügen wir uns nicht mehr damit, die Anordnung der Atome im Molekül kennenzulernen, sondern wir wollen die Verhältnisse möglichst quantitativ erfassen, d. h. wir wollen auch die Größe der Kräfte zwischen den Valenzkräften, die Abstände, kurzum alle Bestimmungstücke des Moleküls, Erstrebenwert ist es, womöglich die gesamte Elektronenstruktur des Moleküls zu erfassen. Zur Erreichung dieses Zieles genügt normalerweise nicht die Berücksichtigung einer einzelnen chemischen Reaktion und die Bestimmung einer einzelnen physikalischen Konstante, sondern es ist unerlässlich, die Gesamtheit aller chemischen Reaktionen und alle verfügbaren physikalischen Daten für die Bestimmung der Molekularstruktur zu verwenden.

Wenn der Versuch unternommen wird, die Zusammenhänge zwischen Raman-Effekt und Konstitution organischer Moleküle zu beschreiben; so ist es unmöglich, die bisherige Gesamtleistung im Rahmen eines kurzen Aufsatzes wiederzugeben. Was gezeigt werden kann, ist die Leistungsfähigkeit der Methode an Hand einiger Beispiele, deren Auswahl immer einer gewissen Willkür unterliegt. Ich versuchte vor allem, Beispiele auszuwählen, die Ergebnisse des Molekülbau liefern, die über die bisherigen Ergebnisse hinausgehen. Zunächst sollen die Genauigkeit der Ergebnisse der

Raman-Spektroskopie und daran anschließend in großen Zügen die theoretischen Grundlagen der Zusammenhänge zwischen den Raman-Spektren und dem Bau der Moleküle besprochen werden.

Experimentelle Technik und Genauigkeit der Ergebnisse.

Der Raman-Effekt, hervorgerufen durch die Einstrahlung von monochromatischem Licht in die zu untersuchende Substanz, läßt sich prinzipiell von allen Aggregatzuständen erzielen. Feste und gasförmige Substanzen bereiten jedoch größere technische Schwierigkeiten, so daß, wenn irgendwie möglich, der flüssige Zustand untersucht wird. Die unbedingte Voraussetzung dazu ist, daß das anregende Licht sowie die Raman-Linien, nicht absorbiert werden. Als starke Störeffekte müssen die klassische Streuung, der Tyndall-Effekt, und die Fluoreszenz erwähnt werden, die einen kontinuierlichen Untergrund der Spektren hervorrufen, die jedoch durch geeignete Abwändlung der experimentellen Bedingungen in verschiedenen Fällen unterdrückt werden konnten. Da an zahlreichen anderen Stellen die experimentelle Technik ausführlich beschrieben wurde, so sollen hier nur die erreichbaren Genauigkeiten kurz besprochen werden. Von einer Raman-Linie interessieren drei Größen, die Frequenz, die Intensität und der Depolarisationsgrad, neben weniger wichtigen Eigenschaften, wie Breite, Verwaschenheit usw., die gelegentlich ebenfalls angegeben werden. Bei sorgfältigen Messungen darf die Genauigkeit der Frequenzmessung bei scharfen und starken Linien zu $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden. Verschlechterungen treten ein durch geringe Intensitäten und große Breite der Linien. Schwierigkeiten bereitet auch gelegentlich das Erkennen von sehr nahe zusam-

monlegenden Doppellinien. Mit gut trennenden Spektrographen lassen sich noch Linien im Abstand von 10 cm^{-1} aufspalten, sofern sie ungefähr gleich stark sind. Auch hier wirken sich geringe Intensitäten und Breite der Linien ungünstig aus. Die Intensitäten der Raman-Linien werden meistens geschätzt in ungefähr 10 Intensitätsstufen, wobei der Intensitätsgrad 0 bedeutet, daß die Linie an der Grenze der Erkennbarkeit liegt. Daneben werden bei neueren Arbeiten die Intensitäten in steigendem Maße mit Photometern gemessen, wobei der immer vorhandene kontinuierliche Untergrund Berücksichtigung finden muß¹⁾. Manchmal ist es bei Strukturbestimmung notwendig, das Fehlen einer Linie, die theoretisch im Raman-Effekt verboten ist, mit möglichst großer Sicherheit festzustellen. Dies ist jedoch verhältnismäßig schwer, da sich nie mit Sicherheit angeben läßt, daß die fragliche Linie nicht doch bei noch längerer Belichtungszeit auftritt, so daß Strukturaussagen, die sich auf das Fehlen einer Linie gründen, immer unsicher bleiben. Die größten Schwierigkeiten bereitet die Messung des Polarisationszustandes von Raman-Linien, die zu einer genauen Molekülstruktur von großer Bedeutung ist. Die dabei erzielte Genauigkeit für das Verhältnis $\rho = i(\sigma)/i(\pi)$ beträgt höchstens 0,1, d. h. die wichtige Frage nach der Zahl der depolarisierten Linien mit $\rho = \frac{1}{2} = 0,5$, die für die Festlegung der Molekülstruktur manchmal entscheidend ist, läßt sich nur annähernd feststellen. Eine Verbesserung der einschlägigen Verfahren wäre aus diesem Grunde sehr wünschenswert.

Theorie der Raman-Spektren.

Das Raman-Spektrum ist ein Molekülschwingungsspektrum wie das Ultrarotspektrum und erlaubt einen weitgehenden Einblick in den Molekülbau, da es sich als abhängig von der Masse der Atome, von den Bindekräften und von der Anordnung der Atome und den herrschenden Symmetrieverhältnissen erwies. G. Placzek²⁾ leitete die Zusammenhänge zwischen Molekülbau und den Eigenschaften der Raman-Spektren, wie Frequenzhöhe, Intensität und Depolarisationsgrad auf Grund theoretischer Überlegungen ab. Diese Anschauungen erwiesen sich als sehr fruchtbar und werden seitdem dauernd weiterentwickelt³⁾. Auf dieser Grundlage wurden auch klare Beziehungen zu den Ultrarotspektren aufgefunden, die als eine wesentliche Ergänzung der Raman-Spektren zu betrachten sind. Erst beide Verfahren zusammen,

¹⁾ Vgl. etwa K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt; Haupt- und Ergänzungsband, Verlag J. Springer, Berlin 1931 und 1938; und J. Goubeau, Raman-Spektroskopie, in W. Böttger, Physikalische Methoden in der analytischen Chemie; Bd. III, 263, Akad. Verlagsges., Leipzig 1939.

²⁾ Vgl. z. B. J. Goubeau und L. Thaler, Beih. Ztschr. Ver. dtsh. Chemiker 41 (1941).

³⁾ Handbuch der Radiologie IV/2 (1934).

gelegentlich noch kombiniert mit thermodynamischen Konstanten⁴⁾, liefern das gesamte Schwingungsspektrum. Ein Vorteil des Raman-Spektrums ist das seltene Auftreten von Ober- und Kombinationsfrequenzen, die die Ausdeutung der Ultrarotspektren manchmal sehr erschweren.

Soll nun eine möglichst exakte Aussage über den Bau des Moleküls gemacht werden, so ist es notwendig, sich über die grundsätzliche Leistungsfähigkeit der Methode klar zu werden. Ein Molekül mit n Atomen besitzt normalerweise $3n-6$ Schwingungsfreiheitsgrade. Diese genügen jedoch nicht, um alle Bestimmungstücke des Moleküls mit Sicherheit zu ermitteln. So besitzt ein gewinkeltes dreiatomiges Molekül 3 Schwingungen, aber 6 Bestimmungstücke, nämlich 2 Valenzkräfte, 1 Winkelkraft, 1 Winkel in Beziehung zu den Abständen in Beziehung setzen, etwa durch die von R. M. Badger⁵⁾ angegebene Formel. Demnach bleiben immer noch vier Bestimmungstücke, die aus den drei Frequenzen nicht eindeutig berechnet werden können, d. h. es muß eine bestimmte Annahme über ein Bestimmungstück des Moleküls gemacht werden, bzw. seine Größe den Ergebnissen einer anderen Methode entnommen werden. Daraus ergibt sich eindeutig, daß nur in ganz wenigen, theoretisch besonders einfach gelagerten Fällen, die Molekülstruktur mit allen wünschenswerten Einzelheiten aus dem Raman-Spektrum allein ableitbar ist.

Um vom Raman-Spektrum zu einer detaillierten Aussage über die Bestimmungstücke des Moleküls zu gelangen, ist es notwendig, sich ein Molekülmodell, bzw. deren mehrere zu machen, wobei normalerweise die bisherigen Ergebnisse der Chemie und Physik weitgehend berücksichtigt werden. Dann werden die möglichen Normalschwingungen, die in Valenz- und Deformationsschwingungen unterteilt werden können, der einzelnen Molekülmodelle ermittelt, die sich aus den Symmetrieeigenschaften, den Schwingungsgleichungen und in vielen Fällen durch Vergleiche mit ähnlich gebauten und bereits gut untersuchten Molekülen ergeben. Von Wichtigkeit ist nun die Zuordnung der gefundenen Raman-Frequenzen zu den Normalschwingungen des Modells. Da sich die Normalschwingungen je nach den Symmetrieeigenschaften des Molekülmodells in verschiedene Klassen aufteilen lassen; deren Zahl sich jeweils errechnen läßt, deren Frequenzen sich im Polarisationsgrad (polarisiert oder depolarisiert) oder in der Intensität (ramanaktiv oder ramaninaktiv) unterscheiden, so ist die Bestimmung des Polarisationsgrades ein

⁴⁾ Vgl. H. Zetse, Ztschr. Elektrochem. 47, 380, 595, 644 (1941); 48, 425, 470 (1942).

⁵⁾ Journ. chem. Phys. 2, 123 (1934); 3, 710 (1935); vgl. auch G. B. M. Sutherland, Journ. chem. Phys. 8, 161 (1940).

wichtiges Hilfsmittel für die Zuordnung der Linien, bzw. für die Entscheidung für ein bestimmtes Molekülmodell. Eine weitere Hilfe für die Zuordnung bedeuten die allgemeinen Gesetze über Zusammenhänge zwischen Frequenzhöhe und Masse und Bindekräfte, die sich am einfachsten in der Schwingungsgleichung der zweiatomigen Moleküle ausdrückt:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

ω = Schwingung, f = Bindekraft, m_1 = Masse des Atoms 1, m_2 = Masse des Atoms 2.

Als weitere Hilfsmittel für die Zuordnung der Frequenzen können der Isotopieeffekt, der Vergleich mit ähnlich gebauten Molekülen und die Beeinflussbarkeit der Linien durch zwischenmolekulare Kräfte⁹⁾ herangezogen werden.

Der Vergleich zwischen den Erwartungen bzw. Berechnungen für die einzelnen Molekülmodelle bringt dann die Bestimmung der Molekülstruktur, besonders bei einfachen Molekülen. Die Berechnung der Kräfte, Winkel und Abstände erfolgt mit Hilfe der Frequenzgleichungen, die entsprechend den Regeln der klassischen Mechanik unter den Annahmen kleiner Amplituden und harmonischer Schwingungen abgeleitet werden. Da sich nicht alle Bestimmungsstücke unabhängig aus den Spektren errechnen lassen, so werden meistens Winkel und Abstände, natürlich auch die Atommassen, als bekannt in die Gleichungen eingesetzt, bzw. den Ergebnissen anderer Strukturbestimmungsmethoden entnommen. Da der Einfluß der Abstände sehr gering ist, so bedeutet dies bei der Sicherheit unserer derzeitigen Kenntnisse dieser Größe keinen Fehler. Größer sind die Einflüsse des Winkels, weshalb gelegentlich die Kräfte für verschiedene Annahmen des Winkels berechnet werden. Normalerweise ergeben die Berechnungen die Bindekräfte des Moleküls. Den so berechneten Werten darf jedoch keine zu große Bedeutung als Absolutwert beigemessen werden, da sie noch von speziellen Annahmen über das Molekülmodell abhängen. Besondere Schwierigkeiten bereiten vor allem die Wechselwirkungen zwischen nicht direkt miteinander gebundenen Atomen, die für die Erhaltung der Winkel von größter Bedeutung sind. Sehr gut lassen sich jedoch die aus den Spektren berechneten Bindekräfte zu Vergleichszwecken verwenden, etwa um die Veränderung von Kräften festzustellen. Die notwendige Voraussetzung dazu ist die Berechnung der Vergleichsdaten mit Hilfe derselben Modellvorstellung. Auf dieser Grundlage konnten teilweise recht spezielle Aussagen über die Struktur und Symmetrieeigenschaften einer Reihe zweier-, dreier-, vier-, fünf- und manchmal sogar höheratomiger organischer Moleküle gemacht werden. Als besonders vereinfachend erwies sich dabei die Tatsache,


⁹⁾ J. Goubeau, Ztschr. physikal. Chem. B 30, 45 (1937).

daß die CH_2 , CH_2 , CH , NH_2 , NH - und OH -Gruppen ohne großen Fehler als schwingende Einheiten betrachtet werden dürfen, unter der Annahme einer unendlich festen Bindung des Wasserstoffs.

Die genaue Auswertung höheratomiger und vor allem auch wenig symmetrischer Moleküle scheidet meistens am komplizierten mathematischen Apparat. Für die Bestimmung des Molekülbaues derartiger Moleküle haben sich nun die „charakteristischen Frequenzen“ als besonders bedeutungsvoll erwiesen, die ein Merkmal der Raman-Spektren sind. Darunter versteht man Frequenzen, die bei einer bestimmten Atomgruppierung innerhalb eines Moleküls nahezu unverändert vom übrigen Bau des Moleküls wiederkehren. Sie treten auf in der Kohlenstoffchemie bei bestimmten Bindekräften (Doppel- und Dreifachbindungen) und bei Atommassen, die stark von der des Kohlenstoffs abweichen, z. B. H, D, Cl, Br, J, S, vor allem aber auch bei verschiedenen Ringsystemen und deren Substitutionen.

So zeigen z. B. einfache olefinische Doppelbindungen, die nicht in Ringen liegen, nicht konjugiert und kumuliert sind, eine Frequenz innerhalb des Spektralbereiches von 1640 bis 1680 cm^{-1} . Die genaue Lage dieser Doppelbindungsfrequenz wird durch die unmittelbare Nachbarschaft derselben bedingt. So liegt die Frequenz für eine endständige, unverzweigte Doppelbindung $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ bei $1642 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ mit Ausnahme des ersten Gliedes dieser Reihe, des Propens, bei dem die Linie bei 1647 cm^{-1} liegt. Dabei wurden Olefine untersucht, bei denen R zwischen C_1 und C_7 schwankte, außerdem war R unverzweigt und verzweigt. Handelt es sich um eine endständige Doppelbindung, bei der zwei Radikale R₁ und R₂ am Kohlenstoff 2 sitzen, so steigt die Frequenz. Sie erreicht im $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ den höchsten Wert von 1653 cm^{-1} , der bei der Vergrößerung von R nach etwas niedrigeren Werten, ungefähr 1648 bis 1650 cm^{-1} absinkt. Rückt die Doppelbindung in die Mitte der Kette, so besteht die Möglichkeit von cis- und trans-Anordnung, die sich in der Lage der Doppelbindungslinie genau widerspiegelt. So besitzt eine β -ständige Doppelbindung in cis-Stellung die Frequenz 1658 cm^{-1} , in trans-Stellung 1674 cm^{-1} . Eine weitere Verschiebung der Doppelbindung in die Kette bewirkt allerdings nur noch eine geringe Änderung dieser Werte. Dafür ergeben sich jedoch andere Linien, die eine Entscheidung dieser Frage zulassen. So zeigen z. B. die α -Olefine mit einer CH_3 -Gruppe an der Doppelbindung eine Schwingung bei 1640, die bei der C_2H_5 -Gruppe auf 1668 cm^{-1} ansteigt, Propyl 1605, Butyl 1104 usw. Ähnliche Gesetzmäßigkeiten wurden aufgefunden für die $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung, $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Dreifachbindungen, aber auch für Cl, Br und Joderivate.

Gleichermaßen besitzen ringförmige Gruppierungen ihre charakteristischen Schwingungen. So

wurde z. B. festgestellt, daß dem monosubstituierten Benzolring folgende Frequenzen eigen sind: 618(5), 1001(10), 1027(7), 1153(4), 1178(3), 1585(5), 1604(7) und 3050(10). Dies gilt für Halogenderivate, Hydroxyl- und Sulphylderivate, Nitrobenzol⁷⁾, monosubstituierte Alkylbenzole⁸⁾, Phenyläther⁹⁾ und andere. Die Konstanz dieser Linien kann den mittleren Abweichungen von den Mittelwerten dieser Linien entnommen werden, die $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, d. h. nur wenig über der Meßgenauigkeit liegt. Diese Linien gehören zu Schwingungen des einfach substituierten Benzolringes. Bei den Monoalkylbenzolen kommen noch weitere, nahezu lagenkonstante Linien bei 740 und 1200 cm^{-1} hinzu, die Schwingungen des Systems -C-zuzuordnen sind. In ähnlicher Weise besitzt jedes Ringsystem und seine verschiedenen Substitutionsarten ein eigenes charakteristisches Schwingungsspektrum, nahezu unabhängig von den Substituenten. Am besten studiert sind die Verhältnisse beim Benzolring, aber auch bei den hydrierten Ringsystemen sind die Schwingungsspektren recht gut bekannt. Hierbei konnten K. W. F. Kohlrausch und Mitarbeiter feststellen, daß die Pulsationsfrequenz des Ringes mit steigender Ringspannung nach höheren Werten verschoben wird¹⁰⁾. Gerade diese charakteristischen Frequenzen sind ein sehr wertvolles Hilfsmittel zur Bestimmung der Konstitution organischer Moleküle, da aus ihren Änderungen unter anderem auch Rückschlüsse auf die Änderungen vor allem der Bindekräfte gezogen werden können.

Überblickt man die bisher erzielten Ergebnisse, so zeigt sich, daß es bei einer größeren Anzahl einfach gebauter Moleküle mit 2, 3, 4, 5 und teilweise auch mehr Atomen, allerdings nur bei höherer Symmetrie, gelungen ist, eine vollständige Zuordnung der Frequenzen zu den Schwingungen der Moleküle zu geben und daraus Aussagen über die Anordnung der Atome und die Bindekräfte zu machen. Die Ergebnisse stehen meistens in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen chemischer und anderer physikalischer Methoden. Darüber hinaus ist durch den Vergleich der Spektren ähnlich gebauter Moleküle eine große Reihe von Gesetzmäßigkeiten über den Zusammenhang zwischen Raman-Spektrum und chemischer Konstitution festgelegt worden. Im folgenden sollen einige besondere Ergebnisse herausgestellt werden, die mit Hilfe der Raman-Spektren erzielt wurden, und die über die bisherigen Kenntnisse, die uns chemische und physikalische Konstitutionsbestimmungen brachten, hinausführten.

⁷⁾ L. Kahovec und A. W. Reitz, Monatsh. Chem. 69, 363 (1938).

⁸⁾ J. Goubeau und E. Köhler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 65 (1942).

⁹⁾ M. J. Murray und F. F. Cleveland, Journ. chem. Phys. 9, 129 (1941).

¹⁰⁾ Vgl. K. W. F. Kohlrausch und R. Skrabal, Ztschr. Elektrochem. 43, 282 (1937).

Freie Drehbarkeit und Raman-Spektrum.

Eine Frage, die lange Zeit von den verschiedensten Seiten bearbeitet wurde, ist die freie Drehbarkeit der einfachen Kohlenstoffbindung. Aus dem Fehlen von Isomeren bei symmetrischen Dihalogenäthenen hatte man den Schluß gezogen, daß die einfache C-C-Bindung frei drehbar ist. Nun haben sich bei der Untersuchung der Raman-Spektren dieser Verbindungen Tatsachen ergeben, die wohl für eine Drehbarkeit um die C-C-Bindung sprechen, aber auf der anderen Seite auch dafür, daß nicht jede beliebige Stellung eingenommen wird, sondern daß verschiedene Potentialmulden vorhanden sind, die zu mehr oder weniger stabilen „Rotationsisomeren“ führen. Mit die eindrucksvollsten Untersuchungen sind die von S. Mizushima und Y. Morino¹¹⁾ am flüssigen und festen 1,2-Dichlor- bzw. 1,2-Dibromäthan. Während in der festen Substanz als C-Cl-Schwingung nur die Linie 748(10) beobachtet wird, zeigt das Spektrum der flüssigen Phase 3 Linien, 654(8), 677(6b) und 754(10b). Modellrechnungen, Polarisationsmessungen und Messungen an $\text{C}_2\text{D}_2\text{Br}_2$ ¹²⁾ zeigten dann, daß in der festen Substanz die reine trans-Form vorhanden ist, als stabilstes Rotationsisomeres. Auch andere Methoden lieferten das gleiche Ergebnis¹³⁾. Das Neuaufreten von Linien im flüssigen Zustand, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt, wird nun auf das Vorhandensein der cis-Isomeren zurückgeführt¹⁴⁾. H. Gerding und R. Westrik¹⁵⁾ errechneten aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen der Linien der beiden Isomeren bei verschiedenen Temperaturen zwischen 15 und 120° die Energiedifferenz zwischen der cis- und trans-Konfiguration sowie das Dipolmoment der cis-Konfiguration. Dabei taucht eine weitere Konstitutionsfrage auf: stehen die Substituenten des einen Kohlenstoffatoms „in den Lücken“ der Substituenten des zweiten Kohlenstoffatoms oder aber „in Deckung“? Während bei Äthan die Frage mit ziemlich großer Sicherheit aus spektroskopischen und anderen Daten zugunsten der Molekülform mit „auf Deckung“ stehenden H-Atomen entschieden wurde¹⁶⁾, steht die Klärung dieser Frage bei den Halogenderivaten noch aus¹⁷⁾. In ähnlicher Weise konnten auch cis-trans-Isomere bei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$,

¹¹⁾ Proceed. Indian Acad. Sci. 8, 315 (1938).

¹²⁾ S. Mizushima, Y. Morino und A. Suzuki, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 34, 281 (1939).

¹³⁾ Vgl. J. B. Beach und K. J. Palmer, Journ. chem. Phys. 6, 639 (1938).

¹⁴⁾ K. W. F. Kohlrausch und H. Wittok, Ztschr. physikal. Chem. B 47, 55 (1940).

¹⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 61, 523 (1942).

¹⁶⁾ A. Eucken und K. Schäfer, Naturwiss. 27, 122 (1939).

¹⁷⁾ Vgl. G. Glockler und Ch. Sage, Journ. chem. Phys. 9, 387 (1941).

$C_2D_2Cl_4^{18)}$ und $C_2H_2DBr_4^{19)}$ nachgewiesen werden. Eine größere Anzahl von verschieden halogensubstituierten Äthenen wurde von G. Glockler und Ch. Sago¹⁷⁾ untersucht. Bei der Annahme, daß nur „Lückenmoleküle“ vorhanden sind, ziehen sie einen Vergleich zwischen der Anzahl der gefundenen Raman-Linien und der Anzahl der möglichen Rotationsisomeren (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Molekül	Zahl der möglichen Rotationsisomeren	Zahl der theoretisch möglichen Raman-Linien beim Vorliegen der Isomeren	Beobachtete Linien
CF_2-CCl_2	1	1 × 18	13
$CCl_2-CH_2Cl_2$	1	1 × 18	18
$CF_2-CH_2Cl_2$	2	2 × 18	23
$CF_2-CH_2CF_2$	2	2 × 18	24
$CF_2-CH_2-Br_2$	2	2 × 18	21
$CF_2-CH_2-Br-Cl$	3	3 × 18	22
$CF_2-CH_2-Cl-Br$	3	3 × 18	28

Es ergibt sich eine deutliche Erhöhung der Zahl der Raman-Linien mit jedem möglichen Isomeren, so daß der Schluß auf deren Anwesenheit gerechtfertigt ist. Daß die Zahl der theoretisch möglichen Linien nicht erreicht wird, läßt sich beim CF_2-CCl_2 durch Entartung, bei den übrigen durch die große Ähnlichkeit der Rotationsisomeren erklären, die zu manchen identischen Schwingungen in den verschiedenen isomeren Molekülen führt. Aus dem Auftreten mehrerer C-Hal-Schwingungen und anderer überzähliger Linien im Raman-Spektrum haben K. W. F. Kohlrach und Mitarbeiter²⁰⁾ auch bei Halogenderivaten mit längerer Kohlenstoffkette bereits sehr früh den Schluß auf die Anwesenheit von Rotationsisomeren gezogen. Alle diese Arbeiten geben mehr oder weniger deutliche Hinweise auf das Vorhandensein von Rotationsisomeren und unterstützen damit den Befund einer behinderten Rotation der C-C-Einfachbindung.

Mesomerie und Raman-Effekt.

Ein weiteres wichtiges Problem, das heute große Bedeutung für die Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen besitzt, ist das Studium der Mesomerie. Das Problem dabei ist, zunächst einmal qualitativ das Vorhandensein von Mesomerie nachzuweisen, zum anderen aber auch den quantitativen Anteil der einzelnen Grenzformen an der Resonanzform zu ermitteln, um daraus Gesetzmäßigkeiten

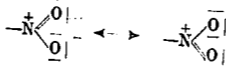
¹⁸⁾ A. Langsoth und H. J. Bornstein, Journ. chem. Phys. 8, 410 (1940).

¹⁹⁾ A. Langsoth, H. J. Bornstein und B. Bak, Journ. chem. Phys. 8, 430 (1940).

²⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. B 18, 61 (1932); 20, 217 (1932); vgl. auch K. W. F. Kohlrach, Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband, S. 160ff. Verlag J. Springer, Berlin 1938.

ableiten, die eventuell zu Voraussagen für andere Moleküle verwandt werden können. K. W. F. Kohlrach²¹⁾ hat vor kurzem die Zusammenhänge zwischen Mesomerie und Raman-Effekt behandelt. Danach sind es vor allem zwei Auswirkungen der Mesomerie, die sich im Schwingungsspektrum bemerkbar machen, einmal die Änderung der Bindeverhältnisse im Molekül durch das Bestehen der mesomeren Moleküle oder Molekülteile, ebene Anordnungen einzugehen. Dieser zweite Punkt kann zur Änderung der Zahl der polarisierten, der entarteten oder verbotenen Linien führen und kann unter Umständen experimentell direkt entschieden werden. Da es sich bei den Bindekräften, die durch Mesomerie geändert werden, meistens um Doppelbindungen handelt, die, wie oben betont, zu charakteristischen Frequenzen führen, so kann sich Mesomerie manchmal durch Änderung dieser charakteristischen Frequenzen ohne weiteres bemerkbar machen. In anderen Fällen läßt sie sich durch Berechnung der Bindekräfte aus dem Schwingungsspektrum nachweisen, wobei nochmals auf die beschränkte Gültigkeit der berechneten Bindekräfte und ihre Abhängigkeit von den Annahmen über das Molekülmodell hingewiesen sei. Mit großer Sicherheit konnte auf Grund eines großen spektroskopischen Materials die Mesomerie des Benzolmoleküls qualitativ und quantitativ sichergestellt werden und auch die Verhältnisse bei der Cyanat- und Rhodanidgruppe weitgehend geklärt werden.

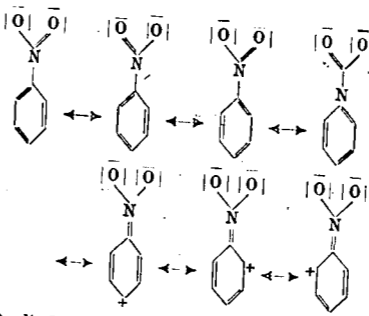
Ein einfaches und gut untersuchtes Beispiel bildet die NO_2 -Gruppe, bei der folgende Mesomerie möglich ist:



Da beide Formen gleichwertig sind, so besitzt die mesomere Form ein neues Symmetrieelement, die Winkelhalbierende der NO_2 -Gruppe. Die für die mesomere Konfiguration notwendigen Polarisationszustände wurden auch experimentell bestimmt. Desgleichen wurden Bindekräfte abgeleitet für $f_{N-O} = 7,1$ bis $8,7 \cdot 10^5$ dyn/cm²²⁾. Diese Werte liegen eindeutig zwischen den Werten für eine Einfachbindung ($f = 4$ bis $6 \cdot 10^5$ dyn/cm) und eine Doppelbindung ($f = 11$ bis $13 \cdot 10^5$ dyn/cm) die bereits aus den Symmetrieverhältnissen abgeleitet werden konnte. Bei der Beobachtung der verschiedensten aliphatischen Nitrokörper stellte sich heraus, daß die beiden Valenzschwingungen nahezu unabhängig von der Kette die Frequenzen

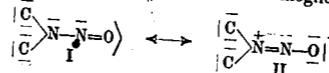
²¹⁾ Osterr. Chemiker-Ztg. 45, 169 (1942).
²²⁾ St. Bogdan und D. Stefanescu, Bull. Soc. Roum. Phys. 42, 73 (1941); H. Wittek, Ztschr. physikal. Chem. B 52, 164 (1942).

1383 und 1555 cm⁻¹ besitzen²³⁾. Beim Nitrobenzol und bei nahezu allen aromatischen Nitroderivaten zeigt sich eine Verringerung dieser Frequenzen auf 1345 und 1523 cm⁻¹, die auf eine Wechselwirkung mit dem Ring zurückzuführen ist und am besten sich durch folgende Mesomerie erklären läßt, die zu einer Verkleinerung der Bindekräfte in der NO_2 -Gruppe



Da die Bindung des Stickstoffs an den Benzolkern durch die Mesomerie den Charakter einer Doppelbindung erhält, so muß die ganze NO_2 -Gruppe in der Ebene des Benzolrings liegen. Nun ergab sich ein sehr schöner experimenteller Beweis für das Vorhandensein dieser Mesomerie. Wird Nitrobenzol in o- und o'-Stellung mit zwei CH_3 -Gruppen substituiert, so tritt sterische Hinderung ein, die NO_2 -Gruppe kann nicht mehr in der Ebene des Benzolrings liegen und damit wird diese Mesomerie wesentlich gestört und man beobachtet die Linien der NO_2 -Gruppe²⁴⁾,²⁵⁾ mit wiederum erhöhten Frequenzen 1363 und 1523 cm⁻¹, ähnlich wie sie im wenig mesomeriefähigen Nitrobenzol gefunden werden. Dabei werden nicht die Werte der aliphatischen Nitrokörper erreicht, da immer eine Wechselwirkung mit dem Benzolring verbleibt. Eine einfache o-Substitution löst diesen Effekt noch nicht aus.

Als weiteres Beispiel sei das Dimethylnitrosamin angeführt, bei dem folgende Mesomerie möglich ist:



Bei Form I ist eine Frequenz der $N=O$ -Doppelbindung zu erwarten in der Gegend von 1600 bis 1700 cm⁻¹, bei Form II eine Frequenz der $N=N$ -Doppelbindung mit ähnlicher Frequenz. Tatsächlich wurde überhaupt keine Linie in dieser Gegend beobachtet²⁶⁾. Die Zuordnung der Frequenzen zu den Molekülschwingungen ergab für die Schwin-

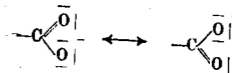
²³⁾ Vgl. u. a. H. Wittek, Ztschr. physikal. Chem. 52, 315 (1942).

²⁴⁾ R. H. Saunders, M. J. Murray und F. C. Cleveland, Journ. Amer. Chem. Soc. 63, 3121 (1941).

²⁵⁾ J. M. Gonzales Barredo und J. Goubeau, Ztschr. anorgan. allg. Chem. (im Druck).

gung, in der hauptsächlich die $N=O$ -Federkraft beansprucht ist, eine Frequenz von 1300 cm⁻¹, aus der sich näherungsweise eine Bindekraft $f_{N-O} = 8,4 \cdot 10^5$ dyn/cm errechnet. Auch hier liegt der Wert zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung und ist von der gleichen Größenordnung wie in der mesomeren NO_2 -Gruppe. Damit konnte durch die starke Erniedrigung der Doppelbindungslinie ein Beweis für das Vorliegen von Mesomerie im Nitrosamin erbracht werden.

Ganz analog verhält sich übrigens die Carboxylgruppe, bei der im ionisierten Zustand Mesomerie möglich ist:



Dementsprechend beobachtet man in den freien organischen Säuren eine starke Linie bei 1700 cm⁻¹, die in den Salzen auf Werte bei 1600 cm⁻¹ und darunter absinkt²⁷⁾. Die Verhältnisse liegen insofern hier etwas komplizierter, als bei dem einfachsten Fall, bei der Ameisensäure und vor allem bei seinem Ion, gewisse Abweichungen von der Theorie auftreten. Dagegen lassen sich aus den Änderungen der $C=O$ -Doppelbindungsfrequenz beim Übergang von aliphatischen zu aromatischen Verbindungen ähnliche Mesomerien wie bei der NO_2 -Gruppe feststellen, die auch auf Substitution des Benzolrings ähnlich reagieren²⁸⁾. Diese Beispiele zeigen, daß die Raman-Spektren in einfacheren Fällen durchaus unabhängig von anderen physikalischen Methoden den Nachweis der Mesomerie erbringen. In anderen Fällen jedoch läßt sich bis jetzt kein sicherer Nachweis der Mesomerie erbringen, wie etwa beim γ -Dimethylpyron²⁹⁾, bei dem man nur sagen kann, daß die gefundenen Spektren in Übereinstimmung mit den Erwartungen für das mesomere System sind.

Wasserstoffbindung und Raman-Effekt.

Schließlich sollen noch einige Ergebnisse angeführt werden über Zusammenhänge zwischen Raman-Spektren und zwischenmolekularen Kräften, Assoziaten und Wasserstoffbindungen. Daß zwischenmolekulare Kräfte einen Einfluß auf das Raman-Spektrum ausüben, kann leicht den Frequenzänderungen beim Wechsel der Aggregatzustände entnommen werden. Wie zu erwarten, ist die Änderung beim Übergang gasförmig-flüssig größer als beim Übergang flüssig-fest, und wiederum zeigen Moleküle mit Dipolen stärkere Änderungen als dipollose Moleküle. Ein Assoziations-

²⁷⁾ Vgl. u. a. J. Goubeau und L. Lünig, Ber. Dtsch. chem. Ges. 73, 1053 (1940).

²⁸⁾ M. W. Wolkenstein und J. K. Syrkin, Acta Physicochim. URSS. 10, 677 (1939); L. Kahovec und K. W. F. Kohlrach, Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 627 (1940).

effekt, der sich im Raman-Effekt eindeutig auswirkt, ist die Dimerisierung organischer Säuren, die sich in der Höhe der C=O-Doppelbindungslinie bemerkbar macht. In den reinen Säuren, in denen nahezu ausschließlich Assoziat-Säuren, in denen man den außerordentlich niedrigen Wert von ungefähr 1630 cm⁻¹. In Lösungen tritt neben dieser Linie eine Linie bei ~1700 cm⁻¹ auf, die der C=O-Doppelbindung des Einzelmoleküls entspricht. Durch eine Erniedrigung der C=O-Doppelbindungsfrequenz auf 1661 cm⁻¹ macht sich auch die Chelatringbildung etwa beim Salicylaldehyd bemerkbar. Daß es sich dabei nicht um eine Wasserstoffbrücke zu einem zweiten Molekül handelt, konnte M. Rolla²⁸⁾ durch Verdünnen mit CCl₄ zeigen, wobei die Lage der C=O-Frequenz sich völlig gleich blieb. Die Assoziation der Alkohole läßt sich dagegen im Raman-Effekt schwerer beobachten, da die Frequenzen für die OH-Gruppe meistens durch übermäßige Breite ausgezeichnet sind, wohl als Folge der Assoziation, so daß sie schwer ausmeßbar sind. Trotzdem konnte festgestellt werden, daß die Assoziation sich in einer Erniedri-

²⁸⁾ Atti R. Accad. Italia [7] 1, 758 (1940)

gung der OH-Schwingungen um ungefähr 400 cm⁻¹ bemerkbar macht. Sichere und vor allem auch quantitative Ergebnisse konnten jedoch mit den Ultrarotspektren erzielt werden. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei NH₂-Gruppen. Während die Schwingungen der NH₂-Gruppe normal bei 3300 cm⁻¹ liegen, sinken sie um ungefähr 300 cm⁻¹, wenn der Stickstoff koordinativ vierwertig wird. Da dies auch bei der Wasserstoffbindung der Fall ist, so macht sich diese in derselben Weise bemerkbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich der Raman-Effekt in den 15 Jahren seit seiner Entdeckung zu einem wertvollen Hilfsmittel für die Konstitutionsaufklärung organischer Moleküle entwickelt hat. Ein weiterer Ausbau der experimentellen Technik, vor allem der Polarisationsmessungen sowie der theoretischen Grundlagen, insbesondere der Schwingungsprobleme höheratomiger Moleküle in Verbindung mit einem erweiterten Beobachtungsmaterial, lassen eine Fortsetzung dieser fruchtbaren Entwicklung erwarten.

(Eingegangen am 1. Februar 1943.)

DISKUSSION.

Herr Schultze-Braunschweig: Uns interessiert die Möglichkeit der Anwendung des Raman-Spektrums als d. h. besonders der Olechemie. Dabei drängt sich folgende Frage auf: bedingen die durch die Mesomerie hervorgerufenen Frequenzen nicht eine für analytische Zwecke störende Komplikation? — Sie mögen für die eigentliche Konstitutionsforschung von größter Bedeutung sein, aber in Vielstoffgemischen scheint diese Frequenzen für den Fernestehenden zunächst eine Vielzahl zusätzlicher Linien in das Spektrum hineinzubringen, die die Interpretation zu einer Sache des Spezialisten machen.

Wie wirken sich die bei Kohlenwasserstoffolen bekannten Assoziationen auf das Raman-Spektrum aus? Führen sie zu einer störenden Verbreiterung der Linien?

Herr Goubeau-Göttingen: Der Einfluß der Mesomerie auf das Raman-Spektrum äußert sich nicht in Grenzformeln streuen der Linien, da ja nicht die einzelnen bei homologen Reihen, etwa bei gleich substituierten Benzolen oder Naphthalinen, die mesomere Form immer dieselbe ist, so besitzen sie alle dieselben charakteristischen Schwingungen ihrer Ringssysteme.

Herr Thiesson-Berlin-Dahlem: Anfrage, ob Raman-Spektroskopie geeignet ist zur Analyse gefärbter und fluoreszierender Kohlenwasserstoffgemische in Erdöl.

Herr Goubeau-Göttingen: Wir haben uns im letzten Jahre eingehend mit der Unterdrückung von Tyndall-Effekt und Fluoreszenz beschäftigt und darin soweit Fortschritte erzielt, daß wir von zahlreichen und sehr verschiedenen Ölen auswertbare Raman-Spektren erschließen konnten. Aus diesen konnten dann eindeutige Rückschlüsse auf die Konstitution der Kohlenwasserstoffe des Öls gezogen werden.

Herr Fromherz (gemeinsam mit H. Buoren und L. Thaler-Ludwigshafen): Die Beziehungen zwischen Raman-Spektrum und Konstitution haben eine praktische Anwendung für die Analyse von Aromaten-

gemischen, wie sie z. B. bei der Druckhydrierung von Kohle, bei Friedel-Crafts-Reaktionen usw. anfallen. Die qualitative und quantitative Raman-Analyse solcher Aromatmischungen wird dadurch erschwert, daß mit steigendem Siedepunkt der Aromaten ihre Mannigfaltigkeit immer größer und die Zahl der bekannten Raman-Spektren immer kleiner wird.

Um dem zu begegnen, wurde eine Anzahl von Aromaten synthetisch hergestellt und deren Raman-Spektren neu bestimmt. Im Siedebereich über 160°C wird aber die Zahl der überhaupt in Frage kommenden Aromaten so groß, daß es unmöglich wird, alle wahllos synthetisch herzustellen, um dann irgendwelche auftauchenden unbekannt Raman-Spektren aus der Auswahl zu identifizieren.

Diese Schwierigkeit kann man auf folgende Weise mindern: 1. Aus der Mengenverteilung einer unbekannt Komponente in den einzelnen Fraktionsschnitten (gegeben durch die Intensitätsverteilung der unbekannt Raman-Linien) läßt sich der Siedepunkt der unbekannt Substanz angenähert ermitteln. Er fällt nämlich nahe zusammen mit dem Maximum ihrer Verteilungskurve, wie man aus der Fig. 1, z. B. bei Benzol, Toluol und den Xylenen sehen kann.

2. Mit Hilfe der schon bekannten und neu gemessenen Raman-Spektren von Aromaten erhält man weiterhin einen so guten Einblick in die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen Raman-Spektrum und Art der Substitution im Benzolring, daß man aus dem Charakter des unbekannt Raman-Spektrums — nach vorausgegangen angenäherter Ermittlung des Siedepunktes der zugehörigen Verbindung nach 1 — die Zahl der Möglichkeiten für ihre Konstitution weitgehend einschränken kann und oft einen eindeutigen Hinweis für eine bestätigende Synthese der unbekannt Verbindung erhält.

Um die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zu zeigen, wird in der Fig. 1 ein relativ kompliziertes Beispiel mit 18 Komponenten in einer zwischen etwa 65 und 180°C siedenden Mischung vorgeführt.

Die Mischung wurde in eine Reihe von Fraktionsschnitten zerlegt (bei den höher siedenden Anteilen durch Dreigradfraktionen, in der Figur durch Striche auf der Abzissensachse markiert). Sodann wurde die quantitative Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen ramananalytisch nach der Methode von Goubeau¹⁾ gemessen. Die Meltpunkte wurden der Übersichtlichkeit halber nur bei einigen Komponenten in die Figur eingetragen (bei teilungsglockenkurven fallen ganz oder bis auf wenige Grad mit dem Siedepunkt der betreffenden Komponenten zusammen. Unbekannt waren die Spektren von m-Äthyltoluol und von Hydrinden. Die Identifizierung von m-Äthyltoluol ließ sich ohne weiteres aus der Lage des Verteilungsmaximums ermöglichen, da für diesen Siede-

Herr Stuart-Dresden: 1. Für die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen stehen noch andere Methoden, wie die elektrische und magnetische Doppelbrechung, zur Verfügung. Wir kennen bis heute keine physikalische Größe, die gegen Verzerrung dipololler Moleküle so empfindlich geometrische Form, d. h. den Verzweigungsgrad des Moleküls wiedergibt. Neue Messungen an 8 Isomeren des Octans in unserem Institut ergaben Unterschiede von 50% und mehr.

2. Bei der Diskussion von Raman-Spektren ist zu beachten, daß manche an und für sich inaktive Schwingungen im Raman-Spektrum merklich werden können, weil die Symmetrie des Moleküls durch Temperaturstöße der Nachbarn gestört wird. So besitzt der an und für

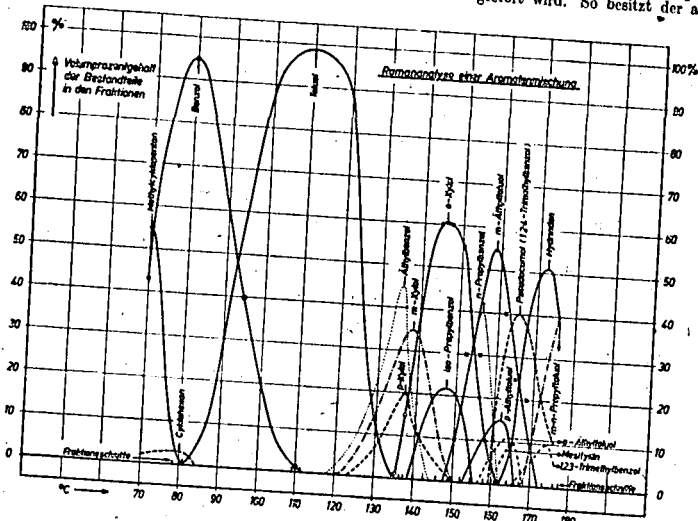


Fig. 1.

bereich keine andere Wahl war; durch Synthese des m-Äthyltoluols und Aufnahme seines Raman-Spektrums wurde die Voraussage bestätigt. Schwieriger war die Zuordnung der in der Umgebung von 175°C liegenden Verteilungskurve zu Hydrinden, da in diesem Bereich mehrere Aromaten siedeten. Die Zuordnung ließ sich aber aus dem Charakter des zugehörigen unbekannt Raman-Spektrums voraussagen und durch Aufnahme des Raman-Spektrums von reinem Hydrinden bestätigen.

Im Laufe der Untersuchung wurden bisher die Raman-Spektren folgender Verbindungen neu aufgenommen; sie werden in kurzem veröffentlicht:

	Kp. °C		Kp. °C
m-Äthyltoluol	160,5	m-tert. Butyl-	187
Hydrinden	177	p- toluol	191 bis 192
o- n-Propyl-	181	2,4- Dimethyl-	186 bis 187
p- toluol	177	2,6- 1-Äthyl-	187
m- Diäthylben-	183	3,4- benzol	187 bis 188
p- zol	179	3,5-	183,5 bis 186
	183	1,2,3,4-Tetra-	
		methylbenzol	202 bis 203

¹⁾ J. Goubeau, Raman-Spektrenanalyse, in W. Böttger, Physikalische Methoden in der analytischen Chemie, Bd. III, S. 203. Akad. Verlagsges., Leipzig 1930.

sich ebene Benzolring in der Flüssigkeit eine merklich statistisch geknickte Gestalt, wobei die Valenzrichtungen abweichen können.

Herr Goubeau-Göttingen: Auf dem Kohlenwasserstoffgebiet ist jeder Effekt begrüßenswert, der eine Unterscheidung der einzelnen Kohlenwasserstoffe ermöglicht. Leider sind viele dieser physikalischen Konstanten nur für die Untersuchung binärer Gemische anwendbar, da sie wegen summierender Messung dieser Konstanten bei höheren Gemischen nicht mehr eindeutig erklärbar sind. Der Vorteil der Schwingungsspektren liegt in der Erkennung der einzelnen Stoffe, auch in Gemischen mit mehr als 2 Komponenten.

Herr Reitz-Graz: I. Zum Begriff der Ringspannung: Das Ansteigen der Pulsationsfrequenz ebener, ausgeglichener Ringe ist eine notwendige Folge der Abnahme des Polygonwinkels $2\alpha_n$ im Ring, entsprechend der Formel

$$\omega^2 = \frac{4f}{m} \cos^2 \alpha_n$$

die für Ringe mit beliebiger Gliederzahl n gilt. Daß sie aber nicht so ansteigt wie die Rechnung erwarten läßt, zwingt zur Annahme, daß die Festigkeit der C-C-Bindung mit wachsender Ringgliederzahl abnimmt (während die der

C-H-Bindung ansteigt), und führt zum Begriff der Ringspannung.

II. Grazer Beobachtungen an Dimethyl- und Dipropylnitrosamin (H. Wittig) bestätigen, daß das Gebiet der N-O-Frequenz unbesetzt ist und daher auf Mesomerie geschlossen werden muß. Die kräftige Linie bei 1400 tritt zwar im Spektrum des Dimethyl-, nicht aber des Dipropyl-derivates auf. Damit ist eine Deutung als charakteristische Linie und eine Berechnung der NO-Federkraft auf dieser Grundlage nicht möglich.

Herr Goubeau-Göttingen: Die Formulierung der Ergebnisse von Herrn Kohlrusch und Mitarbeitern über den Zusammenhang zwischen Ringspannung und Raman-Spektrum ist zu knapp formuliert und kann falsch verstanden werden.

Was die Ausdeutung der Frequenz von 1400 cm^{-1} im Dimethylnitrosamin betrifft als die Schwingung, in der die N=O-Bindung in der Hauptsache beansprucht wird, so kann das Ausbleiben, bzw. die Verschiebung dieser Frequenz im Dipropylnitrosamin nicht als Gegenbeweis gewertet werden. Wir selbst haben im Diäthylnitrosamin eine Verschiebung festgestellt. Da Mesomerie eingetreten ist, so haben wir es nicht mehr mit einer reinen Doppelbindung zu tun, sondern mit einer ungefähren 1/4-fachen Schwingung, wie eine Doppelbindung, angesprochen werden kann. Im Gegenteil, es muß gefordert werden, daß eine Veränderung im Molekül zu einer Änderung dieser Frequenz führt. Weiterhin muß noch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß im veränderten Dimethylnitrosamin der Anteil der beiden mesomeren Formen sich etwas verschiebt und aus diesem Grunde eine Änderung der Frequenz hervorgerufen wird.

Herr Eugen Müller-Frankfurt a. M.: Die Ausführungen von Herrn Goubeau über die Anwendbarkeit des Raman-Effektes in der organischen Chemie klingen sehr optimistisch. Insbesondere dürfte die Identifizierung eines Gemisches isomerer Kohlenwasserstoffe nicht nur bedeutendes theoretisches Interesse haben, sondern auch von erheblicher wehrwirtschaftlicher Bedeutung sein. Inwiefern und mit welchen Fehlergrenzen ist man heute in der Lage, eine quantitative Bestimmung des Anteils verschie-

dener isomerer Kohlenwasserstoffe in einem Treibstoffgemisch mittels des Raman-Effektes durchzuführen?

Herr Goubeau-Göttingen: Ich habe mich in den vergangenen Jahren, vor allem gemeinsam mit Herrn Dr. L. Thaler, eingehend mit der quantitativen Raman-Spektalanalyse befaßt¹⁾. Dabei bedienten wir uns der aus den Schwärzungen mittels der Schwärzungskurve erhaltenen Linienintensitäten, da auf diese Weise der Einfluß des immer vorhandenen kontinuierlichen Untergrundes mit größerer Sicherheit auszugleichen ist. Auf diesem Wege konnten wir eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ erzielen, wenn wir mit Eichkurven arbeiteten. Müßten wir auf solche verzichten, was bei den Schwierigkeiten für die Beschaffung reiner Kohlenwasserstoffe häufig der Fall ist, so muß man mit einem maximalen Fehler von $\pm 5\%$ rechnen. Innerhalb dieser Grenze jedoch lassen sich alle Gemische quantitativ analysieren, die qualitativ erfaßt werden können. Wir haben auf diese Weise Gesamtanalysen von Treibstoffen durchgeführt²⁾. Nach einer Privatmitteilung von Herrn A. Debevo, Lüttich, hat er mit Erfolg die Linienbreitenmessung in die quantitative Raman-Spektalanalyse eingeführt. Die dabei erzielbare Genauigkeit wird von ihm zu 0,4% angegeben.

Herr Eugen Müller-Frankfurt a. M.: Wie groß ist die Empfindlichkeit des Raman-Effektes gegen feinere konstitutionelle Unterschiede, beispielsweise im Falle der α -, β - und γ -Carotine?

Herr Goubeau-Göttingen: Es sind bereits von H. v. Euler und H. Hellström [Ztschr. physikal. Chem. B 15, 342 (1932)] die Raman-Spektren von α - und β -Carotin aufgenommen worden, die in beiden Fällen allerdings nur die Linien der konjugierten Doppelbindungen ergeben haben und keinen Unterschied zwischen beiden Formen. Theoretisch müssen sich die Schwingungsspektren der beiden Formen unterscheiden, aber die Erzeugung der vollständigen Spektren stößt auf technische Schwierigkeiten wegen der starken Absorption. Noch größere Schwierigkeiten bereitet die theoretische Ausdeutung des Spektrums eines solch komplizierten Stoffes.

¹⁾ Beih. Ztschr. Ver. dtsch. Chemiker 41.

²⁾ J. Goubeau und E. Leil, Brennstoff-Chem. 23, 1 (1942).

Jahrg. 75. 1949.

Hefi 1, Seite 65

JOSEF GOUBEAU und ERIKA KÖHLER

**Die Raman-Spektren von Monoalkylbenzolen und
Monoalkylcyclohexanen**

SONDERABDRUCK AUS:

**BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT**

**VERLAG CHEMIE G. M. B. H.
BERLIN**

7. Josef Goubeau und Erika Köhler: Die Raman-Spektren von Monoalkylbenzolen und Monoalkylcyclohexanen.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]
(Eingegangen am 21. November 1941.)

Um die Untersuchung von Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe der Raman-Spektralanalyse¹⁾ auf gesicherter Grundlage durchführen zu können, ist die genaue Kenntnis der Spektren der reinen Kohlenwasserstoffe notwendig. Wir sind derzeit mit einer Zusammenstellung der Raman-Spektren aller Kohlenwasserstoffe, die in Betracht gezogen werden müssen, beschäftigt. Eine große Schwierigkeit dabei bildet die Reinheit der Präparate, da sich alle Verunreinigungen durch Isomere im Spektrum auswirken. Aus diesem Grunde sind Angaben der Literatur häufig unbrauchbar. Wir benutzten deshalb die Darstellung von Monoalkylbenzolen und Monoalkylcyclohexanen durch A. W. Schmidt und Mitarbeiter^{2) 3)}, um die Spektren dieser Kohlenwasserstoffe aufzunehmen. Da die dabei aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten von allgemeinerem Interesse sind, so soll in folgenden darüber berichtet werden.

Die Aufnahmen erfolgten in der üblichen Weise. Die Streugefäße füllten 2 cm. Von jedem Stoff wurde je eine Aufnahme mit e- (4358 ÅE.) und k-Filter (4047 ÅE.) und zwei Aufnahmen ohne Filter ausgeführt, deren Ergebnisse gemittelt wurden. Während alle Kohlenwasserstoffe mit kurzer Seitenkette (ungefähr bis C₇) sehr klare Spektren mit geringem Untergrund lieferten, bereiteten die Stoffe mit längeren Seitenketten, besonders die Cyclohexan-derivate, Schwierigkeiten, teilweise wegen Fluorescenz, besonders aber wegen eines starken Tyndall-Effektes, der auch durch sehr sorgfältige Vorbereitung der Substanz nicht ganz zu beseitigen war. Da ähnliche Schwierigkeiten auch von anderen Autoren⁴⁾ an langkettigen Molekülen beobachtet wurden, so muß dies in der besonderen Struktur dieser Flüssigkeiten begründet sein. Wir vermuten, daß infolge ausgeprägter Nahordnung Micellenbildung eingetreten ist, die einen Tyndall-Effekt auslöst⁵⁾. Die Spektren der Monoalkylbenzole sind in Tafel I, die der Monoalkylcyclohexane in Tafel 3 zusammengestellt. Die Zuordnung der Frequenzen zu bestimmten Schwingungen des Benzolringes erfolgte nach K. W. F. Kohrausch⁶⁾ und Mitarbeitern⁷⁾. Nähere Einzelheiten über Darstellung und Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe sind den Arbeiten von A. W. Schmidt^{2) 3)} zu entnehmen.

Ein Vergleich der Spektren aller Monoalkylbenzole zeigt als auffallendste Tatsache, daß einige charakteristische Frequenzen des monosubstituierten Benzolringes völlig unverändert in allen vorhanden sind. So zeigen die Linien 621, 1002, 1029, 1155 und 1604 cm⁻¹ vom Toluol bis zum Hexadecylbenzol eine mittlere Abweichung von ± 1 cm⁻¹ von obigen Werten. Auch 1202, 1581 und 3057 cm⁻¹ verhalten sich sehr ähnlich, nur weichen hier die Toluolwerte etwas stärker, 9, 5 bzw. 6 cm⁻¹, von den Mittelwerten ab. Diese Schwin-

¹⁾ Vergl. J. Goubeau u. V. v. Schneider, *Angew. Chem.* **53**, 531 [1940], und A. v. Grosse, E. Y. Rosenbaum u. H. P. Jacobson, *Ind. engin. Chem., Analyt. Edit.* **12**, 191 [1941].

²⁾ A. W. Schmidt, G. Hopp u. V. Schoeller, *B.* **72**, 1893 [1939].

³⁾ A. W. Schmidt u. A. Grosser, *B.* **73**, 930 [1940].

⁴⁾ U. a. E. J. Rosenbaum, *Journ. chem. Physics* **9**, 295 [1941].

⁵⁾ Vergl. J. Goubeau u. L. Thaler, *Angew. Chem.* **54**, Beiheft **41** [1941].

⁶⁾ *Physik. Ztschr.* **37**, 58 [1936].

⁷⁾ L. Kahovec u. A. W. Reitz, *Monatsh. Chem.* **60**, 363 [1936].

Tafel I.
Raman-Spektren der Alkylbenzole mit Intensitätsangaben.

	Toluol ¹⁾	Äthyl- benzol ¹⁾	n-Propyl- benzol	n-Butyl- benzol	n-Amyl- benzol	n-Hexyl- benzol	n-Dodecyl- benzol	n-Hexadecyl- benzol
Y	217 (5b)	159 (4) ²⁾	222 (5)	227 (3)	168 (0)	233 (1)	171 (0)	224 (4)
ω_{10}	342 (1)	315 (5)	269 (3)	291 (3)	248 (2)		210 (0)	272 (0)
K			315 (5)				252 (0)	
			349 (0)				303 (0)	
ω_3	522 (5)	489 (4)	487 (5)		405 (1)	345 (0)	344 (0)	404 (1)
				512 (2)	511 (1)	397 (0)	492 (2)	502 (1)
ω_2	623 (4)	557 (3)	586 (3)	580 (1)	572 (1)	516 (0)	592 (0)	585 (1)
Y(CHE)	730 (0)	619 (9)	620 (7)	621 (4)	621 (4)	622 (3)	621 (4)	623 (4)
ω_4	784 (8)	743 (1)	743 (7)	743 (3)	752 (2)	749 (1)	670 (2)	
			788 (3)	780 (2)		782 (1)		745 (3)
			802 (5)					
K	811 (1 ^a)	842 (2)	816 (5)	815 (3)	808 (2)	814 (2)	807 (1)	807 (3)
			839 (1)	838 (0)	843 (1)	848 (0)	845 (0)	831 (3)
			859 (1)	873 (1)	899 (1)	888 (1)	886 (1)	
			890 (5)	891 (1)	935 (0)	905 (0)	905 (0)	894 (2)
					961 (0)			
ω_5	980 (1 ^a)	965 (6)						
	991 (1 ^a)							
	1004 (10)	1000 (10)	1001 (10)	1002 (10)	1003 (10)	1000 (10)	1001 (8)	1003 (10)

ω_{11}	1029 (6)	1028 (8)	1031 (6)	1030 (5)	1030 (5)	1028 (3)	1030 (5)	1030 (5)
8(CHE)	1154 (2)	1064 (6)	1103 (4)	1067 (1)	1062 (1)	1072 (2)	1059 (4)	1059 (4)
8(CHE)	1182 (2)	1155 (6)	1152 (6)	1113 (1)	1076 (1)	1118 (1)	1085 (4)	1085 (4)
ω_4	1210 (5)	1176 (1)	1156 (4)	1156 (2)	1118 (1)	1120 (1)	1124 (2)	1124 (2)
		1200 (10)	1204 (8)	1200 (4)	1158 (2)	1155 (1)	1154 (2)	1154 (2)
K								
		1285 (2)	1297 (1)	1200 (4)	1202 (5)	1198 (4)	1200 (6)	1200 (6)
8(CHE)	1379 (3)	1339 (2)	1334 (1)	1302 (2)	1300 (3)	1257 (0)	1300 (9)	1300 (9)
	1436 (1b)			1334 (1)	1331 (0)	1301 (5)		
ω_2	1452 (5)				1351 (0)	1391 (0)		
	1500 (0)					1440 (7)		
ω_1, ω_2	1586 (1)	1446 (7)	1444 (5)	1437 (4)	1444 (5)		1442 (10)	1442 (10)
	1605 (6)			1447 (4)			1459 (10)	1459 (10)
	1580 (6)	1580 (4)	1580 (2)	1581 (2)	1580 (2)	1582 (2)	1582 (2)	1582 (2)
Y(CHE)	1605 (6)	1605 (9)	1604 (6)	1604 (5)	1604 (5)	1603 (6)	1603 (7)	1603 (7)
			2667 (0)	2667 (0)	2667 (0)	1601 (6)	1603 (7)	1603 (7)
			2730 (0)	2730 (0)	2730 (0)			
	2731 (1 ^a)	2737 (1)	2737 (1)	2726 (1)	2726 (1)	2789 (2)	2716 (5)	2716 (5)
	2869 (3b)	2865 (8)	2863 (7)	2851 (8)	2851 (8)	2856 (10)	2852 (7)	2852 (7)
	2919 (8b)	2897 (6)	2877 (8)	2894 (8)	2887 (8)	2891 (10)	2890 (7)	2890 (7)
		2914 (9)	2913 (9)	2924 (8)	2931 (8)	2926 (10)	2929 (10)	2929 (10)
	2980 (4)	2930 (10)	2936 (9)	2958 (3)	2967 (4)	2964 (4)		
	3003 (1 ^a)	2965 (9)	2971 (6)	2998 (1)	2998 (1)	2998 (0)		
	3035 (4b)	3032 (9)	3005 (1)	3035 (5)	3035 (5)	3035 (3)		
	3056 (10)	3037 (3)	3043 (5)	3057 (9)	3053 (8)	3053 (8)		
	3070 (10 ^a)	3057 (10)	3060 (10)	3057 (9)	3063 (8)	3053 (8)		
							3037 (2)	3037 (2)
							3059 (10)	3059 (10)

^{a)} Dargestellt aus Benzol und Äthylchlorid, gereinigt durch Fraktionieren.
^{b)} Die in den Klammern angegebenen Zahlen sind die geschätzten Intensitätsangaben.

gungen werden also durch die Länge der Seitenkette nicht beeinflusst, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Autoren an monosubstituierten Benzolderivaten⁷⁾ und Phenyläthern¹⁰⁾, deren Ergebnisse den vorliegenden in Tafel 2 gegenübergestellt sind. Die Linie $\omega_4 = 1202 \text{ cm}^{-1}$ wurde darin nicht aufgenommen, da sich diese bemerkenswerterweise bei den übrigen Benzolderivaten als stark abhängig von der Masse des Substituenten herausgestellt hatte. Die Kettenverlängerung wirkt sich bei dieser Schwingung also in keinerlei Weise wie eine Erhöhung der schwingenden Masse aus.

Tafel 2.
Mittelwerte und Intensitäten für die lagenkonstanten Linien des monosubstituierten Benzolrings nach

L. Kahovec u. A. W. Reitz ⁷⁾		M. J. Murray u. F. P. Cleveland ¹⁰⁾		dieser Arbeit		Gesamtmittel	
ω	I	ω	I	ω	I	ω	I
614	4	618	5	621	5	618	5
1001	11	1001	10	1002	10	1001	10
1024	6	1029	7	1029	7	1027	7
1157	4	1156	4	1155	4	1156	4
1178	3	1176	4	1179 ¹¹⁾	2	1178	3
1590	6	1588	6	1581	3	1585	5
		1604	9	1604	8	1604	7
3062	10	3058	9	3057	10	3059	10

Im Gegensatz zu diesen von der Länge der Seitenkette vollständig unbeeinflussten Linien besitzt ω_4 eine merkliche Abhängigkeit davon, die aber bei einer Verlängerung der Kette über 3 C-Atome hinaus ebenfalls aufhört, in Übereinstimmung mit vielen Beobachtungen an anderen Alkylderivaten¹²⁾. Unübersichtlich sind die Änderungen der niedersten Frequenzen γ , ω_{10} und ω_1 . Hier treten augenscheinlich bei der Kettenverlängerung Linienaufspaltungen auf. Trotzdem läßt ω_1 noch deutlich erkennen, daß auch hier die Verlängerung der Kette über 3 C-Atome hinaus keine starken Änderungen der Frequenzen mehr zur Folge hat. Bei γ und ω_{10} sind die Verhältnisse deshalb so kompliziert, weil die Bereiche der beiden Linien ineinander fließen, und weil bei den höheren Alkybenzolen Linienpaare wegen des diffusen Charakters der Linien nicht mehr getrennt beobachtet werden können. Offensichtlich spaltet auch ω_{11} auf in 2 Komponenten, von denen sich die neue Komponente als eindeutig abhängig von der Länge der Kette erweist.

Neben diesen Frequenzen des monosubstituierten Benzolrings, die auch bei den längsten Seitenketten noch die stärksten Linien des Spektrums stellen, treten mit steigender Kettenlänge die Frequenzen der nicht verzweigten aliphatischen Kette in Erscheinung, die nach K. W. F. Kohlrusch¹³⁾ bei 800–840, 890, 1300, 1450 und 2860–2960 cm^{-1} liegen. Besonders deutlich ist die starke Zunahme der Intensität von 1300 cm^{-1} zu bemerken, so daß

¹⁰⁾ M. J. Murray u. F. P. Cleveland, Journ. chem. Physics 9, 129 [1941].
¹¹⁾ Die Linie 1179 cm^{-1} wurde nur in 2 Kohlenwasserstoffen beobachtet; wahrscheinlich wird sie durch die beiden starken benachbarten Linien überdeckt (s. Tafel 1).
¹²⁾ Vergl. K. W. F. Kohlrusch, Naturwiss. 22, 161, 181, 196 [1934]; J. Goubeau, Ztschr. physik. Chem. [B] 80, 45 [1937].
¹³⁾ Der Smekal-Raman-Effekt, Erg.-Bd. 153, Verlag J. Springer, Berlin 1938.

Tafel 3.
Raman-Spektren der Monoalkylcyclohexane mit Intensitätsangaben.

Methylcyclohexan	n-Butylcyclohexan	n-Heptylcyclohexan	n-Dodecylcyclohexan	n-Tetradecylcyclohexan
		134 (1)		
	226 (1)	164 (1)	150 (0)	
		207 (3)	215 (1)	
	276 (3)	252 (3)		
	352 (1)	289 (0)	284 (1)	
403 (2)		333 (1)	339 (0)	
445 (3)		382 (1)		
	443 (2)	409 (1)		
544 (3)	503 (0)	444 (4)	445 (2)	444 (2)
		508 (1)	508 (0)	
		530 (1)	555 (1)	
		659 (1)		
767 (6)		770 (3)		
		794 (2)		
841 (4)		843 (2)	785 (6)	784 (3)
		893 (1)	841 (4)	843 (1)
961 (2)		941 (1)	890 (1)	895 (1)
970 (4)			922 (1)	887 (1)
1032 (4)			966 (1)	
1059 (1)	1033 (6)		1032 (8)	970 (2)
1085 (2)				1030 (4)
	1079 (2)			
	1106 (1)	1077 (4)		
1161 (2)	1157 (3)	1119 (2)	1083 (3)	1069 (2)
1197 (1)	1185 (1)	1153 (1)	1161 (1)	1174 (1)
1244 (2)		1177 (1)		1206 (1)
1262 (4)	1261 (5)			
1303 (2)	1297 (3)	1261 (5)	1264 (5)	1256 (3)
	1347 (3)	1301 (5)	1305 (8)	1297 (5)
1344 (4)	1366 (2)	1344 (3)	1353 (2)	1346 (1)
		1361 (2)	1368 (1)	1370 (1)
1440 (5)				
1456 (5)	1444 (8)	1444 (10)	1445 (8)	1444 (7)
2661 (2)	2671 (1)	2666 (2)	2662 (0)	
2721 (1)	2734 (1)	2728 (2)	2720 (1)	
2850 (8)	2848 (10)	2847 (10)	2847 (10)	
2886 (4)	2892 (8)	2888 (9)	2887 (10)	2849 (2)
2807 (8)	2918 (10)			
2925 (8)	2931 (9)	2927 (10)	2931 (10)	2916 (0)

ihre Intensität direkt zur Bestimmung der Kettenlänge zu benutzen wäre. Alle diese Schwingungen der Kette sind in der Tafel I mit K bezeichnet. Gerade diese Kettenfrequenzen lassen erkennen, daß eine starke Isomerisierung der Seitenkette bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe nicht eingetreten ist.

Die Spektren der Monoalkylcyclohexane weisen gleichfalls eine Reihe lagenkonstanter Linien auf, die sich völlig mit den Befunden anderer Autoren^{14) 15) 16)} für die Grundfrequenzen des monosubstituierten Cyclo-

¹⁴⁾ M. Godchot, E. Canals u. G. Cauquil, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 176 [1932].

¹⁵⁾ B. Grédy, Thèses Paris 1935.

¹⁶⁾ K. W. F. Kohlrusch u. W. Stockmair, Ztschr. physik. Chem. [B] 81, 382 [1936].

hexaariges decken. So zeigen die Linien 444, 780, 842, 1032, 1079, 1161, 1261, 1347 und 1366 cm^{-1} eine mittlere Abweichung von $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Darunter befindet sich auch die Linie 780 cm^{-1} , die sich bei den übrigen Monocyclohexylderivaten als eindeutig abhängig von der Masse des Substituenten erwiesen hatte¹⁸⁾. Auch hier zeigt sich, daß die Verlängerung der Kette sich nicht als Erhöhung der schwingenden Masse auswirkt. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von K. W. F. Kohlrusch und W. Stockmair¹⁹⁾ an Cyclohexylcyanid und Cyclohexylacetylen. Während bei den Benzolderivaten immerhin bei einigen Frequenzen eine systematische Abhängigkeit von der Länge der Seitenkette zu beobachten war, ist bei den Cyclohexanderivaten nichts ähnliches nachzuweisen. Auffallend für alle hier untersuchten Cyclohexanderivate ist das Fehlen der höchsten C—H-Frequenz bei 2960 cm^{-1} , die sonst in allen *n*-Paraffinen als sehr starke Linie auftritt. In den Spektren von *n*-Butyl-, *n*-Heptyl- und *n*-Dodecylcyclohexan sind schwache Linien bei 621 und 1000 cm^{-1} weggelassen, da sie den nichthydrierten Benzolderivaten angehören, die von der Darstellung her noch zu schätzungsweise 1% in den Proben enthalten waren. Vom Tetradecylcyclohexan konnten wir nur noch eine unvollständige Aufnahme erzielen, vom Hexadecylcyclohexan überhaupt keine mehr wegen zu starken Untergrundes. Das bei den Alkylbenzolen über die Kettenfrequenzen Gesagte gilt gleichermaßen für die Cyclohexanderivate.

Diese Gesetzmäßigkeiten in den Spektren der Monoalkylbenzole und Monoalkylcyclohexane sind für die Raman-Spektralanalyse von größter Bedeutung. Sie erlauben die sichere Erkennung von monosubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen in beliebigen Kohlenwasserstoffgemischen, unabhängig von der Länge und Verzweigung der Seitenkette. Da die gleichen Gesetzmäßigkeiten auch für mehrfach substituierte Ringe gelten, wie im folgenden an einem Beispiel noch gezeigt werden kann, so gibt das Raman-Spektrum die sichere Möglichkeit, Ringe und ihre Substitutionsart in Kohlenwasserstoffgemischen zu erkennen und zu bestimmen. Der Nachweis wird durch die Stärke und Schärfe der lagenkonstanten Frequenzen der Ringssysteme sehr begünstigt. Es besteht durchaus die Möglichkeit, die Raman-Spektralanalyse für die „Ringanalyse“ von Ölen¹⁷⁾ zu benutzen. Die dabei auftretende größte Schwierigkeit ist die Erzielung sauberer Spektren; was ja für höhermolekulare Stoffe schwierig, aber nicht unmöglich ist.

Da uns noch zufälligerweise zwei weitere Proben von *n*-Propylbenzol zur Verfügung standen, so nahmen wir deren Spektren zur Kontrolle unserer Ergebnisse auf. Die erste Probe lieferte ein Spektrum, das in den starken Linien vollständig mit dem in Tafel I mitgeteilten übereinstimmte. Bei den schwachen Linien wurden 5 weitere Frequenzen gemessen, die sich mit den stärksten Linien des *o*-Äthyl-toluols deckten, so daß ein mit wenigen Prozenten *o*-Äthyl-toluol verunreinigtes *n*-Propylbenzol vorgelegen hat. Die zweite Probe ergab folgendes Spektrum:

306 (3), 360 (1), 409 (1), 463 (0), 489 (2), [622 (1)], 645 (6), 711 (1), [748 (1)], 782 (0), 807 (7), 837 (7), 863 (1), 895 (1), 936 (1), [1004 (4)], [1035 (3)], 1097 (2), 1125 (0), [1159 (0)], 1183 (3), 1201 (7), 1340 (1), 1380 (2), 1446 (4), 1576 (1), 1615 (7), 2725 (1), 2864 (6), 2920 (9), 2959 (7), 3013 (5), 3032 (4), 3055 (8).

¹⁷⁾ G. R. Schultze u. A.-C. Nicolas, Öl u. Kohle 37, 617 [1941].

Ein Vergleich mit dem Spektrum des *n*-Propylbenzols in Tafel I, das in den Hauptlinien vollständig mit dem Befund von L. Kahovec und A. W. Reitz⁷⁾ übereinstimmt, und das sich zwanglos in die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten für Monoalkylbenzole einfügt, zeigt, daß diesem Präparat ein anderer aromatischer Kohlenwasserstoff zugrunde liegt, in dem ungefähr 10% *n*-Propylbenzol enthalten sind, da dessen stärkste Linien 622, 748, 1004, 1035, 1159 cm^{-1} als schwache Linien auftreten. Auch *iso*-Propylbenzol liegt nicht vor, da dessen Spektrum bekannt ist⁷⁾ und in Übereinstimmung mit allen hier untersuchten Monoalkylbenzolen deren charakteristische Frequenzen besitzt.

Nach den stärksten Linien 645, 807, 837 und 1615 cm^{-1} handelt es sich um ein *p*-ständiges Disubstitutionsprodukt des Benzols, wofür diese Linien charakteristisch sind. Da wir vermuteten, daß *p*-Äthyl-toluol vorlag, so stellten wir uns dieses durch Clemmensen-Reduktion aus *p*-Methyl-acetophenon¹⁸⁾ her. Zunächst nahmen wir das Raman-Spektrum des Ausgangsmaterials auf, um seine Reinheit zu prüfen:

p-Methyl-acetophenon (Präparat Schering-Kahlbaum, reinst, Sdp. 226.5°): 205 (4)*, 269 (8), 350 (6), 404 (2)*, 461 (3), 516 (1)*, 644 (7), 673 (3), 714 (3), 802 (9), 812 (7), 957 (5), [993 (2)]*, 1073 (10), 1184 (8), 1211 (8), 1264 (10), 1303 (2), 1379 (4), 1446 (2), 1507 (5), 1605 (10), 1683 (10), 2920 (8), 3060 (9).

Unser Befund stimmt in allen starken und mittleren Linien mit dem von L. Kahovec und J. Wagner¹⁹⁾ sehr gut überein, während bei den schwachen Linien die mit * bezeichneten neu gefunden wurden. Von diesen gehört wahrscheinlich 993 cm^{-1} einer geringen Verunreinigung durch Acetophenon oder *m*-Methyl-acetophenon an.

Das daraus dargestellte *p*-Äthyl-toluol lieferte folgendes Spektrum:

p-Äthyl-toluol (Sdp.₇₆₀ 161.5–162.0°): 221 (7), 320 (4), 364 (5), 396 (3), 463 (7), 523 (1), 644 (9), 712 (1), 806 (10), 818 (10), 965 (4), 1061 (6), 1104 (2), 1183 (3), 1197 (10), 1322 (3), 1375 (7), 1447 (7), 1577 (0), 1613 (10), 2704 (2), 2731 (3), 2866 (7), 2928 (10), 2963 (8), 3013 (7), 3052 (10).

Es ist das charakteristische Spektrum einer *p*-Verbindung, in dem sich kein Anhaltspunkt für Verunreinigungen durch Äthylbenzol und *m*-Äthyl-toluol findet, mit deren Vorhandensein wegen der Verunreinigung des Ausgangsmaterials unter Umständen zu rechnen war. Ein Vergleich mit dem Spektrum des fraglichen Kohlenwasserstoffs lehrt, daß es sich nicht um *p*-Äthyl-toluol handelt. Dagegen beweist die Gegenüberstellung der Spektren, denen wir noch die Spektren von *p*-Xylol und Cymol anfügen könnten, daß es sich um ein *p*-Substitutionsprodukt handelt, da auch alle diese Ingekonstante Frequenzen besitzen, die für den *p*-disubstituierten Benzolring charakteristisch sind, unabhängig von der Länge der Seitenkette. Aus dem Auftreten der Kettenfrequenzen 863, 895 cm^{-1} darf auf längere Seitenketten des fraglichen Kohlenwasserstoffs geschlossen werden. Die Höhe der aufgespaltenen Schwingung ω_{11} (Tafel I) 1097 cm^{-1} spricht für ein Di-*p*-*n*-propyl-benzol. Eine nachträgliche Kontrolle des Siedepunkts bestätigte diesen Befund. Nach diesem Beispiel kann das Raman-Spektrum sogar zur Aufklärung unbekannter Strukturen von Aromaten herangezogen werden.

¹⁸⁾ O. L. Brady u. J. N. E. Day, Journ. chem. Soc. London 1934, 114.

¹⁹⁾ Proceed. Indian Acad. Sciences 8, 323 [1938].

Hrn. Prof. Dr.-Ing. A. W. Schmidt, München, schulden wir Dank für die freundliche Überlassung der Proben. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die apparative und der Max-Buchner-Forschungstiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

[Jahrg. 75

Dank für
deutschen
Buchner-
t.

VERLAG VON F. BRUNNEN & CO. BREMEN

Jahrg. 78. 1940.

Heft 10, Seite 1063

JOSEF GOUBEAU und ALFRED LÜNING

Das Raman-Spektrum des Glykokolls, seine Ab-
hängigkeit vom pH und seine analytische
Anwendungsmöglichkeit

SONDERABDRUCK AUS:
BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

VERLAG CHEMIE S.M.
B.H.
BERLIN

167. Josef Goubeau und Alfred Lünig: Das Raman-Spektrum des Glykokolls, seine Abhängigkeit vom pH und seine analytische Anwendungsmöglichkeit.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]
(Eingegangen am 5. September 1940.)

Der Nachweis und die Bestimmung von Aminosäuren in ihren Gemischen, wie sie bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen entstehen, ist eine umständliche und zeitraubende Arbeit. Es sollte in der vorliegenden Arbeit überprüft werden, ob Aminosäuren in Gemischen mit Hilfe ihrer Raman-Spektren nachzuweisen sind. Bisher liegt darüber nur eine kurze Bemerkung von N. Wright und W. C. Lee¹⁾ vor, die als ihre Ergebnisse zusammenfassend angeben, daß die Raman-Spektren eine brauchbare Ergänzung der chemischen Analysemethoden für Aminosäuregemische bieten. In Anlehnung an die chemischen Verfahren können auch beim spektralanalytischen Nachweis zwei Wege beschritten werden, die Untersuchung in wäßriger Lösung oder die Untersuchung als Ester. Wir versuchten es zunächst auf dem ersten Wege.

Im Gegensatz zu den bisher wichtigsten Anwendungsgebieten der Raman-Spektralanalyse, wie z. B. Terpenen, Kohlenwasserstoffen u. a., treten bei den Aminosäuren besondere Schwierigkeiten auf: Arbeiten in Lösung und damit zusammenhängend Verstärkung von Tyndall-Effekt und Fluoreszenz, besonders unscharfe und verwaschene Linien. Dazu gesellen sich Änderungen im Spektrum in Abhängigkeit vom pH , wie bereits J. T. Edsall²⁾ nachge-

Tafel 1. Raman-Spektrum des Glykokolls bei verschiedenem pH .

pH 13	pH 11.5	pH 10.2	pH 9.4	pH 5.8	pH 1	pH 0.8	pH 0.1	pH 0
	517 m	518 m	517 s	506 m	504 m	502 m	502 ss	504 m
	577 ss	598 ss		581 ss	589 ss	578 ss	572 ss	566 s
657 ss	659 ss			666 ss	671 ss	661 ss	655 ss	651 s
911 m	899 m	899 m	898 m	898 m	900 m	870 m	868 m	870 m
1008 ss	1001 ss	1031 ss	1036 s	1031 s	1031 s	1050 s	1038 ss	1043 s
1106 ss	1111 ss	1103 s	1105 s	1112 ss	1117 ss	1132 ss	1112 ss	1112 s
1185 ss	1173 s	1171 ss						
	1238 ss	1231 ss		1235 ss		1258 ss		1248 ss
1350 s	1334 m	1331 m	1329 m	1327 m	1327 m	1320 s	1312 s	1314 m
1414 m	1407 m	1407 m	1407 m	1407 m	1407 m	1411 m		
1438 m	1434 m	1422 m	1439 s	1439 s	1448 s	1433 m	1432 s	1431 m
				1491 ss	1499 s	1501 ss	1488 ss	1497 s
1600 ss	1616 s	1588 s	1638 ss	1628 s	1615 s	1607 s	1591 s	1602 s
	2924 m	2926 m		1746 s	1746 s	1755 s	1765 s	1734 s
		2966 m		2973 m	2967 m	2968 m	2968 m	2967 m
	3308 s	3319 s		3010 m	3010 m	3011 m	3002 s	2990 s

III I + III I I + II II

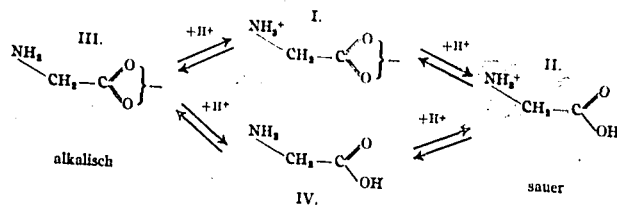
Die Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben; die Intensitäten bedeuten ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark; I, II, III bedeuten die verschiedenen Formen des Glykokolls, die durch die Spektren angezeigt werden (s. Text).

¹⁾ Nature [London] 180, 551 [1937].

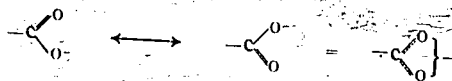
²⁾ Journ. chem. Physics 4, 1 [1936]; 5, 225, 508 [1937]; Cold Spring Harbor Sympos. quantit. Biol. 6, 40 (C. 1940 I, 3910).

wiesen hat. Um eine sichere Grundlage für die Analyse zu besitzen, wurde zunächst die pH -Abhängigkeit des Spektrums der einfachsten Aminosäure, des Glykokolls, untersucht. Eine Auswahl der Ergebnisse, die gut mit den bisherigen Messungen übereinstimmen, enthält Tafel 1.

Die Spektren zeigen bei verschiedenen pH -Graden auffällige Unterschiede hinsichtlich der Frequenzhöhe und der Intensität, die in einigen Fällen bis zum Verschwinden bzw. bis zum Neuaufreten von Linien führen. Diese Verschiedenheit der Spektren läßt sich zurückführen auf die verschiedenen Formen, die das Glykokoll in wäßriger Lösung annehmen kann:



Von diesen vier Formen, die wir in den Kreis unserer Betrachtung einbeziehen müssen, wenn wir von Hydratation und Assoziation absehen, erfordern die Formen I und III eine kurze Erklärung in bezug auf die Carboxylgruppe. Verschiedenartige Untersuchungen an organischen Säuren lehren, daß im ionisierten Zustand der Carboxylgruppe Mesomerie der beiden möglichen Formen vorliegt,



so daß eine Konstitution mit $1\frac{1}{2}$ -facher Bindung des Sauerstoffs und mit dem Sitz der negativen Ladung zwischen den Sauerstoffatomen resultiert. In stark saurer bzw. stark alkalischer Lösung sind die reinen Formen II bzw. III zu erwarten, während sonst Gemische mehrerer Formen nebeneinander wahrscheinlich sind. Damit deckt sich vollständig der Befund der Spektren. Nur in saurer Lösung vorhanden sind die Linien 1491, 1743 und 3004 cm^{-1} . Von diesen sind zwei ganz eindeutig bestimmten Molekülschwingungen zuzuordnen, 1743 cm^{-1} einer C:O-Doppelbindung²⁾, 3004 cm^{-1} einer Wasserstoffbindung an einem koordinativ vierwertigen Stickstoff⁴⁾. Beides ist charakteristisch für die Form II. Ausschließlich in alkalischer Lösung sind die Linien 1173, 1407, 2926 und 3310 cm^{-1} anwesend. Davon gehört 3310 cm^{-1} zu der Schwingung eines Wasserstoffatoms an einem koordinativ dreiwertigen Stickstoff⁴⁾, wodurch die Gegenwart der NH_2 -Gruppe sichergestellt ist. Weiterhin ist das Verschwinden der C:O-Doppelbindungslinie 1743 cm^{-1} im alkalischen Gebiet sehr aufschlußreich, da dadurch der Übergang der Carboxylgruppe in die mesomere Form des Carboxyl-Ions in Erscheinung tritt.

¹⁾ K. W. F. Kohlrusch, Der Smokal-Raman-Effekt, Ergänzungsband, Verlag J. Springer, Berlin 1938, S. 166.
²⁾ M. u. R. Freymann, Proceed. Indian Acad. Sci. 8, 301 [1938]; J. Goubeau, Ztschr. physik. Chem. (B) 46, 237 [1940].

Als Frequenzen dieser Resonanzkonstitution kommen die im alkalischen Gebiet neu auftretenden Linien 1173 und 1407 cm^{-1} in Frage. Zur Klärung der Frage, welche der beiden Linien der Valenzschwingung entspricht, wurden an dem einfacheren Formiat- und Acetat-Ion Rechnungen durchgeführt. Das Formiat-Ion wurde als ein symmetrisches Dreimassmolekül mit einem Winkel von 122° betrachtet. Aus seinen Hauptschwingungen 503 und 1350 cm^{-1} errechnen sich dann die Bindekräfte $f_{\text{C-O}} = 10.4 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$ und die Winkelkraft $d = 0.56 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$. Die gefundene C-O-Bindekraft liegt zwischen den Werten der Einfachbindung 4.86 und der Doppelbindung $12.9 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$, ein eindeutiger Hinweis auf die Mesomerie. Mit Hilfe der R. M. Badgerschen Regel, die kürzlich von G. B. M. Sutherland⁵⁾ theoretisch begründet wurde, läßt sich aus der Bindekraft der Abstand C—O im Formiat-Ion zu 1.26 ÅE. errechnen, in bester Übereinstimmung mit röntgenometrischen Werten⁶⁾. Durch Benutzung desselben Valenzwinkels und der Bindekräfte des Formiat-Ions errechnen sich die Frequenzen des mesomeren Acetat-Ions zu 509, 980 und 1495 cm^{-1} , die gegenüber den gemessenen Werten 475, 928 und 1414 cm^{-1} gleichmäßig 7–8% zu hoch liegen. Trotzdem darf dies Ergebnis als eine volle allgemeine beim Übergang zu kohlenstoffreicheren Verbindungen, wie z. B. Äthan—Propan, Methylalkohol—Methyläther u. a., die aus den Bindekräften der einfacheren Verbindungen berechneten Frequenzen der kohlenstoffreicheren Verbindungen zu hoch gefunden werden, weil in den letzteren eine Verringerung der Bindekräfte eintritt. Beim Glykokoll selbst läßt sich keine genaue Rechnung mehr durchführen. Auf Grund zahlreicher Erfahrungen an Raman-Spektren⁷⁾ darf jedoch der Schluß gezogen werden, daß in Analogie zum Formiat- und Acetat-Ion die Linie 1407 cm^{-1} der Valenzschwingung des mesomeren Glykokoll-Ions zugehört. Die Linie 1173 cm^{-1} stellt demnach eine Deformationsschwingung dar. In stark saurer bzw. in stark alkalischer Lösung liegen also nach dem spektralen Befund ausschließlich die Formen II bzw. III vor.

Im dazwischenliegenden pH -Bereich muß mit der gleichzeitigen Anwesenheit mehrerer der vier möglichen Formen gerechnet werden. Das Fehlen der für die Form III charakteristischen Linien 2924 und vor allem 3308 cm^{-1} zeigt die Abwesenheit dieser Form bei einem $pH < 10$ an. Da jedoch die für die ionisierte Carboxylgruppe charakteristische Frequenz 1407 cm^{-1} bis zu $pH 1$ vorhanden ist, so muß in diesem Bereich Form I anwesend sein. Andererseits ist wegen der Frequenz 1746 cm^{-1} unter $pH 6$ die Anwesenheit der Formen II und IV möglich. Von diesen beiden muß jedoch IV ausgeschlossen werden, da die für sie charakteristische Frequenz des koordinativ dreiwertigen Stickstoffs bei 3300 cm^{-1} nicht aufzufinden war. Es muß aber hier darauf hingewiesen werden, daß alle Schlüsse, die sich auf die Abwesenheit einer Linie gründen, nur innerhalb der Fehlergrenze des Verfahrens Gültigkeit haben, die für die breiten und schwachen Linien der NH_2 -Gruppe ungünstig liegt. Trotzdem darf aus den Messungen gefolgert werden, daß im neutralen Medium bevorzugt das Zwitter-Ion (I) vorhanden ist, in Übereinstimmung mit den Berechnungen der Dissoziationskonstanten des Glykokolls von N. Bjerrum⁸⁾.

³⁾ G. Albrecht u. R. B. Corey, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 1087 [1939].
⁴⁾ Journ. chem. Physics 8, 161 [1940].
⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. 104, 147 [1923].

die sich am besten mit der Annahme einer großen Konzentration des Zwitter-Ions vereinbaren lassen, und den röntgenographischen Befunden von G. Albrecht und R. B. Corey⁵⁾ am festen Glykokoll, welche die ausschließliche Anwesenheit der Form I ergaben. Aus der Gesamtheit der Messungen kann also gefolgert werden, daß bei pH 11.5 und höher die reine Form III vorhanden ist, während die reine Form II bei einem $pH < 1$ vorliegt. Das Zwitter-Ion (I) findet sich nahezu ausschließlich im pH -Bereich 7—9. In den Zwischengebieten liegen jeweils Gemische zweier Formen vor. Für die Anwesenheit der Form IV konnte kein Nachweis erbracht werden.

Mit diesem Befund stimmen auch die beobachteten Verschiebungen der übrigen Linien des Spektrums überein. Besonders deutlich zeigt dies die Hauptvalenzschwingung bei ungefähr 900 cm^{-1} , für die folgende Werte gemessen wurden: pH 11.5 und darüber: $914 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ (Form III)⁶⁾, pH 1—10: $899 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (Form I), pH 1 und darunter: $869 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (Form II). Die entsprechende Frequenz der Propionsäure 845 cm^{-1} ändert sich beim Übergang zum Natriumpropionat im gleichen Sinn und um nahezu den gleichen Betrag, so daß der Übergang zur Resonanzkonstitution der Carboxylgruppe eine Erhöhung der Hauptvalenzschwingung auslöst. Auch das dieser Anordnung sehr ähnlich gebaute Nitroäthan besitzt eine verhältnismäßig hohe Frequenz 875 cm^{-1} . Neben dieser Hauptschwingung weisen noch einige andere Linien ähnlich charakteristische Verschiebungen auf, wie z. B. 504—518, 1314—1334 cm^{-1} u. a. Besonders auffallend ist der Sprung der CH-Frequenz beim Übergang von Form I in III, 2968—2925 cm^{-1} , eine Schwächung der CH-Bindung anzeigend, die ihrerseits wiederum auf eine Verstärkung der C—N-Bindung zurückzuführen ist. Schließlich weist noch die C:O-Frequenz einen charakteristischen Gang auf, der durch Assoziations-Effekte, die wir hier vernachlässigen können, hervorgerufen wird. Die geringfügigen Änderungen der übrigen Linien lassen auf eine minimale Beeinflussung der zugehörigen Schwingungen durch die Änderungen im Molekülbau schließen.

Bei Analysen wird am zweckmäßigsten entsprechend den gewonnenen Kenntnissen ein pH -Bereich ausgewählt, in dem nur eine Form des Glykokolls vorliegt, da dies für die Linienstärke und Linienbreite am günstigsten ist. Aus den im Versuchsteil näher angegebenen Gründen bereiten stark alkalische Lösungen besonders große technische Schwierigkeiten, so daß für analytische Zwecke stark saure Lösungen sich am besten eignen. Neutrale Lösungen sind wegen des möglichen Vorhandenseins mehrerer Formen, was besonders in Gegenwart verschiedener Aminosäuren zu befürchten ist, weniger brauchbar. Zur genauen Analyse ist selbstverständlich die Kenntnis der Spektren der übrigen Aminosäuren und ihrer pH -Abhängigkeit erforderlich, um Linien-Koinzidenzen mit Sicherheit zu erkennen. Da diese Spektren zur Zeit nur zum Teil bekannt sind, so lassen sich die aufgenommenen Spektren von Eiweißhydrolysaten nur zum Nachweis von Glykokoll verwenden. Der Gehalt an dieser Aminosäure war für die beiden untersuchten Eiweißstoffe sichergestellt. Die erhaltenen Spektren sind in Tafel 2 dem Spektrum des Glykokolls bei gleichem pH gegenübergestellt.

Nach allen bisher bekannten Aminosäure-Spektren dürfen bei einem pH 0 die Linien 504 und besonders 868 cm^{-1} als beweisend für die Anwesenheit von Glykokoll angesehen werden. Da diese Linien in beiden Hydrolysaten

⁵⁾ Die gesamten gemessenen Zahlenwerte befinden sich in der Diplomarbeit von A. Lüning, Göttingen.

Tafel 2. Raman-Spektren der Hydrolysate von Gelatine und Pepton.

Gelatine pH 0	Pepton 1. pH 4.5	Pepton 2a pH 0.1	Pepton 2b pH 0	Glykokoll pH 0.1
		392 ss	400 ss	
	501 ss	504 ss	472 ss	504 m
	581 sss	588 ss	501 s	572 ss
701 ss		614 ss	631 ss	651 s
	748 ss		688 ss	
867 ss	819 ss	831 ss	811 ss	
	904 ss	878 s	865 ss	868 m
947 s		915 ss	918 ss	
	1052 ss	990 ss		
	1111 ss	1052 ss	1040 s	1043 s
		1130 s	1124 ss	1112 ss
		1179 ss	1173 ss	
		1252 ss	1239 ss	1248 ss
		1306 ss	1324 s	1312 m
		1336 s		
1424 s		1364 ss		
1533 s		1441 ss	1430 s	1432 m
1614 s		1506 ss		1497 s
1741 m	1611 s	1603 s	1612 s	1602 s
	1749 st	1753 st	1752 ss	1734 s
2973 s	2934 m			
3000 s		2960 m	2974 m	2968 m
	2989 s	3004 s	3000 s	3002 s

aufzutreten, so darf der spektralanalytische Nachweis von Glykokoll als gelungen bezeichnet werden. Auch die pH -Abhängigkeit der Frequenz 868 cm^{-1} beweist, daß es sich um die entsprechende Linie des Glykokolls handelt. Neben diesen Linien sind, besonders im Pepton, noch weitere Linien vorhanden, die anderen Aminosäuren zuzuschreiben sind. Auch diese können bei voller Kenntnis der Aminosäure-Spektren zur Identifizierung weiterer Aminosäuren benutzt werden. Aus diesen wenigen Vorversuchen darf der Schluß gezogen werden, daß ein spektralanalytischer Nachweis der Aminosäuren möglich ist. Nähere Angaben über die Nachweisgrenze des Verfahrens, seine quantitative Seite usw. lassen sich bei der Besonderheit der Verhältnisse erst nach Bearbeitung eines größeren Versuchsmaterials machen.

Beschreibung der Versuche.

Die Aufnahme und die Auswertung der Spektren erfolgte in der üblichen Weise. Die 14 untersuchten Glykokoll-Lösungen wurden aus nochmals umkrystallisiertem Glykokoll p. a. hergestellt. Sowohl für die Krystallisation, als auch für die Lösungen wurde 2-mal destilliertes Wasser angewandt, außerdem reinste Lauge und destillierte Salzsäure. Besondere Schwierigkeiten verursachte die vollständige Beseitigung von Tyndall-Effekt und Fluoreszenz, da die sonst übliche und wirksamste Reinigung durch Destillation nicht anzuwenden war. Das Ziel wurde durch verschiedenartige Filtration erreicht. Im neutralen und sauren Gebiet führte die Filtration durch eine Schicht Tierkohle und einen Jenaer Glasfiltertegel Nr. 4 zu Lösungen, welche ohne jegliches Hilfs-

mittel (Filter oder fluoreszenzlöschende Substanz) klare, gut auswertbare Spektren liefern. Im alkalischen Gebiet mißlang diese Filtration, da, wie schon J. T. Edsall¹⁾ beobachtete, eine Braunfärbung eintrat. Eine Ultrafiltration mußte wegen der Unbeständigkeit der Filter gegenüber Lauge ausscheiden. Ebenfalls erfolglos war eine Filtration über feingepulvertes Glykokoll. Zum Ziel führte schließlich eine langsame Filtration durch einen engporigen Porzellanfilter (Legel A 2). Die so erhaltenen Lösungen gaben bei Filteraufnahmen mit den Quecksilberlinien k, bzw. e brauchbare Spektren. Besonderes Augenmerk mußte auf die Entfernung kleinster Luftbläschen gerichtet werden, die einfach und sicher durch längeres Evakuieren der Lösung im Aufnahmegefäß unter gelegentlichem Klopfen erreicht wurde.

Die pH-Messungen wurden mit einem Jonometer ausgeführt. Die über dessen Meßbereich 1–13 hinausgehenden Werte wurden auf Grund der angewandten Säure geschätzt.

Die Eiweißhydrolysate wurden aus Gelatine und einem käuflichen Pepton nach E. Fischer mit Salzsäure bzw. Schwefelsäure erhalten. Zunächst wurden sie durch mehrmaliges Aufkochen mit Tierkohle entfärbt. Alle bei den Glykokoll-Lösungen wirkenden Filtrationsmethoden ergaben keine verwertbaren Lösungen. Bei den Versuchen mit Ultrafiltern versagten auch noch alle Filter einschließlich der „Ultrafeinfilter fein“²⁾. Erst die Verwendung der „Ultrafeinfilter feinst“ führte zu der gewünschten Klarheit der Lösungen. Die noch vorhandene Fluoreszenz konnte nach den Angaben von N. Wright und W. C. Lee³⁾ durch Zusatz von Kaliumjodid als Fluoreszenzlöcher soweit herabgedrückt werden, daß sich saubere und brauchbare Spektren ergaben. Mit gleicher Wirksamkeit konnte auch Kallumrhodanid als Fluoreszenzlöcher angewandt werden, das bei einer auszuführenden quantitativen Analyse den Vorteil besitzt, daß dessen Linien gleich als Bezugsschwärzungen zu verwenden sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige apparative Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ Die Bezeichnungswiese entspricht den Angaben der Membranfilter A.-G., Göttingen.

Märkische Druckanstalt W. Hentschel K.-G., Berlin N 66

JOSEF GOUBEAU und OTTO GOTT

**Die Raman-Spektren einiger Rhodanverbindungen
und die Struktur der Rhodanid-Gruppe**

*

SONDERABDRUCK AUS:
**BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT**

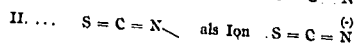
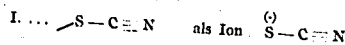
VERLAG CHEMIE G.M.
B.H.
BERLIN

24. Josef Goubeau und Otto Gott: Die Raman-Spektren einiger Rhodanverbindungen und die Struktur der Rhodanid-Gruppe.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]
(Eingegangen am 8. Januar 1940.)

An Hand der Raman-Spektren verschiedener Verbindungen der Cyanat-Gruppe konnte nachgewiesen werden, daß die Struktur dieser Gruppe weitgehend vom Bindungspartner abhängig ist¹⁾, bei polarer Bindung, also im Ion, liegt die Oxynitril-Form vor, während bei unpolarer Bindung die Carbimid-Form bevorzugt ist. In komplexen Quecksilbercyanaten konnten beide Isomeren dargestellt und chemisch²⁾ und spektroskopisch identifiziert werden. Mesomerie war nicht zu beobachten.

Im folgenden soll über eine entsprechende Untersuchung der Rhodanid-Gruppe berichtet werden. Von den möglichen Strukturen dieser Gruppe kommen nach allen bisherigen Erfahrungen an ähnlichen Molekülen und auf Grund des chemischen Verhaltens nur die beiden gestreckten Konfigurationen I und II in Frage.



Diese beiden Formen finden sich in den zwei Reihen der Ester des Rhodanwasserstoffs verwirklicht. Die Struktur I der normalen Rhodanide und II der Isorhodanide oder Senföle wurde durch klassische Untersuchungen der organischen Chemie sichergestellt und später durch Parachor-³⁾ und Dipol-Messungen⁴⁾ bestätigt. Dem Rhodan-Ion im Kaliumrhodanid wurde von A. Langseth, J. R. Nielsen und J. U. Sørensen⁵⁾ auf Grund des Raman-Spektrums die Form I zugeschrieben mit der negativen Ladung am Schwefelatom. Aus den daraus berechneten Kraftkonstanten $f_{\text{S-N}} = 14.6$ und $f_{\text{S-O}} = 5.34$ dyn/cm, die von den sonst üblichen Werten für $f_{\text{S-O}} \sim 3.0$ und $f_{\text{O-N}} \sim 17.0$ dyn/cm stark in Richtung auf die Werte der entsprechenden Doppelbindungen $f_{\text{S-O}} \sim 7.5$ und $f_{\text{O-N}} \sim 12.0$ dyn/cm abweichen, zogen J. W. Linnet und H. W. Thompson⁶⁾ den Schluß, daß Mesomerie der beiden möglichen Formen I und II vorliegt.

Zur Ergänzung und Vervollständigung dieser Befunde wurden die Raman-Spektren einiger weiterer Rhodanverbindungen aufgenommen. In Tafel I ist das bisher unbekannte Spektrum des Methylsenföles mit den Spektren von Äthylsenföle und Methyl- und Äthylrhodanid zusammengestellt. Als Linien der Isorhodangruppe dürfen die Linien bei 1080 und 2100 cm^{-1} betrachtet werden. Aus dem Auftreten von zwei Linien bei 2100 cm^{-1} hatte A. Dadiou⁷⁾ aus heute nicht mehr gültigen und auch von ihm nicht mehr vertretenen Gründen auf die Anwesenheit einer dreifachen Bindung in den Senfölen geschlossen und unter anderen auch eine ringförmige Struktur

¹⁾ J. Goubeau, B. 68, 912 [1935].

²⁾ L. Birckenbach u. H. Kolb, B. 68, 895 [1935].

³⁾ W. Perschke, B. 62, 3054 [1929].

⁴⁾ E. Bergmann u. M. Tschudnowsky, Ztschr. physik. Chem. (B) 17, 102 [1932].

⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) 27, 100 [1934].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1399.

⁷⁾ Monatsh. Chem. 57, 437 [1931].

diskutiert. Die Erweiterung unserer Kenntnisse der Frequenzen eines derartigen Systems erklärte später das Auftreten einer Linie bei 2100 cm^{-1} , auch bei einer Anordnung der Atome, wie sie von der organischen Chemie bei den Senfölen angenommen wurde. Einer besonderen Erklärung bedarf lediglich die Aufspaltung dieser Linie. Diese läßt sich auf eine zufällige Fermi-Entartung zurückführen, indem $2\omega_1 = \omega_2$ ist ($2 \times 1087 = \frac{1}{2} (2106 + 2218)$ bzw. $2 \times 1069 = \frac{1}{2} (2107 + 2183)$).

Tafel 1.
Raman-Spektren von Methyl- und Äthyl-Senföl und Methyl- und Äthyl-Rhodanid.

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{S}^1)$	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}^1)$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}^1)$
384 (2)		189 (10)	164 (4)
			328 (2)
645 (7)	645 (8)	455 (1)	
	689 (0)	675 (7)	626 (5)
796 (2)		697 (5)	
935 (3)		769 (0)	
1069 (6)	1087 (6)		967 (4)
1283 (1)		1252 (00)	1112 (2)
1340 (3)	1314 (0)	1318 ($\frac{1}{2}$)	
1454 (4)	1418 (8)	1430 (1)	1440 (2)
	1491 (1)		
2107 (3)	2106 (4)	2153 (10)	2152 (7)
2183 (2)	2218 (4)	2821 (00)	
2878 (4)			
2914 (3)	2933 (8)	2940 (10)	2934 (6)
2945 (10)	2985 (4)	3015 (4)	2970 (3)
2986 (4)			

Besonderes Interesse beansprucht die freie Säure. Da die Aufnahmen des festen Rhodanwasserstoffes bei -50° nur einige sehr zweifelhafte Linien ergaben, aus denen kein eindeutiger Schluß zu ziehen war, so wurden Lösungen des Rhodanwasserstoffes in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Während die Ergebnisse in Tetrachlorkohlenstoff leicht auszudeuten sind, neben unveränderten Linien des Lösungsmittels lassen sich die Linien des Rhodanwasserstoffes gut erkennen, treten in Äther starke Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln und Säuren ein, die eine weitgehende Veränderung des Spektrums von Äther zur Folge haben. Nach G. Briegleb und W. Lauppe⁹⁾ ist dies bei Chlor- und Bromwasserstoff auf die Bildung von Oxan-Verbindungen zurückzuführen. Auch beim Rhodanwasserstoff liegen ähnliche Verbindungen vor, da auch hier das Spektrum des Äthers stark verändert ist und keine Linie der N-H- oder S-H-Bindung aufgefunden werden konnte. Deshalb sind die Ergebnisse in äther. Lösungen in Tafel 2 den Spektren des reinen Äthers und von äther. Lösungen von Chlor- und Bromwasserstoff gegenübergestellt. Daraus ergeben sich als Linien der Rhodanid-

⁹⁾ L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrusch; Ztschr. physik. Chem. (B) 37, 421 [1937].
¹⁰⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) 37, 260 [1937].

Gruppe die Frequenzen 801 und 2017 cm^{-1} . Während die zweite Linie vollständig einwandfrei ist, können gegenüber der Linie 801 cm^{-1} Bedenken bestehen. Bestimmend für ihre Zuordnung zur Rhodan-Gruppe ist ihre hohe Intensität, da weder Äther noch die Lösungen der Halogenwasserstoffe eine ähnlich starke Linie in dieser Gegend besitzen. Die mittlere Linie des Äthers 840 cm^{-1} ist in der Chlorwasserstoff-Lösung bereits merklich geschwächt und in der Bromwasserstoff-Lösung gerade noch zu beobachten. Da sich in den Spektren die Rhodanwasserstoff- und Bromwasserstoff-Lösung sonst weitgehend ähnlich sind, entsprechend der auch bei anderen Eigenschaften festgestellten großen Ähnlichkeit der Rhodanid-Gruppe mit Brom¹⁰⁾, so kann die Linie 801 cm^{-1} nicht der Oxan-Verbindung, sondern der Rhodanid-Gruppe zugeordnet werden. Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff ergaben die Frequenzen 848 und 2038 cm^{-1} für den Rhodanwasserstoff; ähnliche Werte lieferte auch eine Lösung in Schwefelkohlenstoff.

Tafel 2. Raman-Spektren von Diäthyläther und Lösungen von Chlor-, Rhodan- und Brom-Wasserstoff in demselben

Äther	Äther + HCl ¹⁰⁾	Äther + HNCS	Äther + HBr ¹⁰⁾
	327 (1)	323 (4)	303 (1)
438 (4)	418 (2)	433 (4)	406 (5)
493 (0)	491 (3)	483 (1)	470 (1)
		687 (2)	678 (1)
798 (0)	767 (2)		
840 (3)		801 (6)	
927 (1)	823 (2)		830 (0)
1026 (1)	955 (2)	922 (4)	920 (0)
	997 (3)	1012 (1)	996 (4)
1148 (3)	1058 (1)	1085 (2)	1071 (1)
1270 (2)			1137 (0)
1355 (0)	1270 (3)	1267 (2)	1263 (1)
1455 (3)			
1478 (0)	1450 (7)	1448 (4)	1459 (6)
		2017 (4)	
2692 (1)			
2730 (0)			
2806 (2)			
2866 (8)	2878 (1)	2860 (2)	2866 (0)
2930 (10)	2942 (10)	2922 (8)	2940 (10)
2978 (4)	2981 (10)	2968 (8)	2984 (10)

In Tafel 3 sind die Frequenzen der Rhodanid-Gruppe in den wichtigsten bisher untersuchten Verbindungstypen und die daraus ermittelten Bindekräfte und Atomabstände zusammengestellt. Zum Vergleich sind noch die aus den normalen Bindekräften berechneten Frequenzen angeführt, die also den beiden Grenzformen I und II, und zwar der Ionenform entsprechen.

¹⁰⁾ L. Birckenbach u. K. Huttner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 190, 1, 27, 38 [1930].

Tafel 3. Frequenzen, Bindekräfte und Atomabstände verschiedener Rhodanverbindungen.

	ω_1	ω_2	f_{S-O}	f_{C-N}	r_1	r_2
⁽¹⁾ S-C≡N.....	590	2190	3.0	17.0	1.82	1.16
Methylrhodanid	697	2153	4.5	13.0	1.69	1.21
Quecksilberrhodanid	715	2104	4.7	15.2	1.67	1.18
Kaliumrhodanid	747	2066	5.3	14.6	1.64	1.19
Bariumrhodanid	776	2053	5.8	13.9	1.61	1.20
Rhodanwasserstoff in Äther	801	2017	6.3	13.3	1.59	1.21
Rhodanwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff	848	2038	7.2	13.1	1.56	1.21
Methylsenföf	1087	2162	7.8	13.6	1.54	1.21
⁽²⁾ S=C=N.....	860	2010	7.5	13.0	1.55	1.21

Mit Ausnahme der beiden Ester sind alle Bindekräfte mit Hilfe der Ansätze für ein gestrecktes Dreimassenmolekül berechnet¹¹⁾. Eine Zusatzkraft f_{12} , die höchstens geschätzt werden könnte, wurde nicht angenommen, da für die Zwecke der vorliegenden Arbeit vergleichbare Werte vollständig genügen. Für Kalium- und Barium-Rhodanid und die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gelten die benutzten Ansätze weitgehend. Dagegen bedeuten sie beim Quecksilberrhodanid und auch bei der äther. Lösung des Rhodanwasserstoffs nur eine Näherung an die tatsächlichen Verhältnisse, da die Gruppe in diesen beiden Fällen sicher nicht in reiner Ionenbindung vorliegt, sondern in einer Übergangsform zur Elektronenbindung. Die Kraftkonstanten der Ester wurden unter der vereinfachenden Annahme eines gestreckten Viermassenmoleküls berechnet. Beim Methylrhodanid ergaben sich aus den Frequenzen 675, 697 und 2153 cm^{-1} neben den in Tafel 3 angeführten Kräften für die Bindung $\text{CH}_3\text{-S}$ $f_{C-S} = 3.9$ dyn/cm, beim Methylsenföf aus 645, 1087 und 2162 cm^{-1} für die $\text{CH}_3\text{-N}$ -Bindung $f_{C-N} = 4.7$ dyn/cm. Die Vernachlässigung der Winkelung der Moleküle bedeutet eine Unsicherheit der f -Werte, die beim Rhodanid größer ist als beim Senföf, da der Winkel am Schwefel stärker von 180° abweicht, wie auch die starke Deformationsschwingung 189 cm^{-1} erkennen läßt, die beim Methylsenföf fehlt.

Zur Sichtbarmachung des Zusammenhangs zwischen Bindekraft und Atomabstand sind in Tafel 3 die nach einer Beziehung von R. M. Badger¹²⁾ berechneten Atomabstände angeführt.

$$r_1 = 1.48 (1/f_{S-O})^{1/4} + 0.79; \quad r_2 = 1.48 (1/f_{C-N})^{1/4} + 0.58$$

Die Konstanten dieser Gleichungen wurden in Abweichung von R. M. Badger aus bekannten Daten für Atomabstände und Bindekräfte ermittelt. Sie ergaben für alle kontrollierbaren Fälle Übereinstimmung mit experimentell gemessenen Werten.

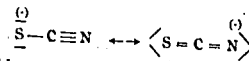
Nach Tafel 3 entsprechen die Bindekräfte im Methylsenföf und im Rhodanwasserstoff der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung den Werten, die für die Struktur II zu erwarten sind. Beachtenswert und auffällig im Gegensatz zur Cyanat-Gruppe ist jedoch die Tatsache, daß sich die Werte der Bindekräfte der übrigen Verbindungen keineswegs mit den für Struktur I zu erwartenden Werten decken. Es finden sich nur solche, die zwischen den Werten der Strukturen I und II liegen. Nach allen bisherigen Erfahrungen

¹¹⁾ K. W. F. Kohlrusch, Der Snekal-Raman-Effekt. Erg.-Bd. 64 usw., 127 usw., J. Springer, Berlin 1938.

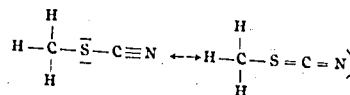
¹²⁾ Journ. chem. Physics 2, 128 [1934]; 3, 710 [1935].

muß dies als Mesomerie verschiedener elektromerer Formen gedeutet werden, die nach B. Eistert¹³⁾ formuliert werden können:

für das Ion



für das Methylrhodanid



Die freie Säure besitzt demnach in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung die Struktur II, innerhalb der Fehlergrenze ohne erkennbare Mesomerie. In äther. Lösung und ähnlich wohl in allen anderen polaren Lösungsmitteln, tritt Mesomerie auf, da sich die Bindekräfte in Richtung gegen die Struktur I ändern. Würde ein tautomeres Gemisch vorliegen, so müßten die nahezu unveränderten Linien der Formen I und II nebeneinander vorkommen, je nach dem Lösungsmittel mit wechselndem Intensitätsverhältnis. Bei chemischen Umsetzungen mesomerer Substanzen können Reaktionsprodukte der beiden Grenzformen in wechselndem Verhältnis auftreten, je nach deren Reaktionsgeschwindigkeiten. Damit finden die sich stark widersprechenden Angaben über die Umsetzung des Rhodanwasserstoffs ihre volle Erklärung. So erhielten L. Birckenbach und K. Kraus¹⁴⁾ bei der Anlagerung an Cyansäure ausschließlich das Carbamidsäure-isorhodanid, während M. S. Kharash, E. M. May und F. R. Mayo¹⁵⁾ bei der Anlagerung an Isobutylen ein Gemisch von tertiärem Butylrhodanid (32%) und tertiärem Butyl-isorhodanid (62%) fanden. Schließlich erhielten F. C. Palazzo und G. Scelsi¹⁶⁾ bei der Einwirkung von Diazomethan auf eine äther. Lösung von Rhodanwasserstoff ausschließlich Methylrhodanid, was vielfach als Beweis für die Struktur I des Rhodanwasserstoffs herangezogen wurde. In diesem Fall überwiegt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit der stärker sauren Form I, so daß die alleinige Bildung des Methylrhodanids verständlich wird, trotz des Vorliegens von Mesomerie. Auch die Polymerisationserscheinungen des Rhodanwasserstoffs, die M. Battagay und E. Hégaži¹⁷⁾ zur Annahme eines tautomeren Gemisches führten, lassen sich durch Mesomerie erklären. Nach diesen beiden Autoren bestehen Anhaltspunkte, daß bei höherer Temperatur eine Annäherung an die reine Form II erfolgt, wofür auch das Verhalten der Ester und des Ammoniumrhodanids spricht, die sich bei ungefähr 180° in die Form II umwandeln. Diese Frage soll experimentell nachgeprüft werden. Für die Struktur des festen Rhodanwasserstoffs läßt sich aus den wenigen, sehr zweifelhaften Linien höchstens das Vorliegen einer polymeren Form ableiten, da die beiden Frequenzen der Rhodanidgruppe in der gleichen Richtung wie beim Methylsenföf verschoben sind, was eine unpolare Bindung an eine andere Atomgruppe andeutet.

¹³⁾ Tautomerie und Mesomerie. F. Enke, Stuttgart 1938.

¹⁴⁾ B. 71, 1492 [1938].

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 59, 1580 [1937].

¹⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 28 I, 659 [1908].

¹⁷⁾ Helv. chim. Acta 16, 999 [1933].

Tafel 3. Frequenzen, Bindekräfte und Atomabstände verschiedener Rhodanverbindungen.

	ω_1	ω_2	f_{S-O}	f_{C-N}	r_1	r_2
^(c) S-C=N.....	590	2190	3.0	17.0	1.82	1.16
Methylrhodanid.....	697	2153	4.5	13.0	1.69	1.21
Quecksilberrhodanid.....	715	2104	4.7	15.2	1.67	1.18
Kaliumrhodanid.....	747	2066	5.3	14.6	1.64	1.19
Bariumrhodanid.....	776	2053	5.8	13.9	1.61	1.20
Rhodanwasserstoff in Äther.....	801	2017	6.3	13.3	1.59	1.21
Rhodanwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff.....	848	2038	7.2	13.1	1.56	1.21
Methylsenföl.....	1087	2162	7.8	13.6	1.54	1.21
^(c) S=C=N.....	860	2010	7.5	13.0	1.55	1.21

Mit Ausnahme der beiden Ester sind alle Bindekräfte mit Hilfe der Ansätze für ein gestrecktes Dreimassenmolekül berechnet¹¹⁾. Eine Zusatzkraft f_{12} , die höchstens geschätzt werden könnte, wurde nicht angenommen, da für die Zwecke der vorliegenden Arbeit vergleichbare Werte vollständig genügen. Für Kalium- und Barium-Rhodanid und die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gelten die benutzten Ansätze weitgehend. Dagegen bedeuten sie beim Quecksilberrhodanid und auch bei der äther. Lösung des Rhodanwasserstoffs nur eine Näherung an die tatsächlichen Verhältnisse, da die Gruppe in diesen beiden Fällen sicher nicht in reiner Ionenbindung vorliegt, sondern in einer Übergangsform zur Elektronenbindung. Die Kraftkonstanten der Ester wurden unter der vereinfachenden Annahme eines gestreckten Viermassenmoleküls berechnet. Beim Methylrhodanid ergaben sich aus den Frequenzen 675, 697 und 2153 cm^{-1} neben den in Tafel 3 angeführten Kräften für die Bindung $\text{CH}_3\text{-S}$ $f_{C-S} = 3.9$ dyn/cm, beim Methylsenföl aus 645, 1087 und 2162 cm^{-1} für die $\text{CH}_3\text{-N}$ -Bindung $f_{C-N} = 4.7$ dyn/cm. Die Vernachlässigung der Winklung der Moleküle bedeutet eine Unsicherheit der f -Werte, die beim Rhodanid größer ist als beim Senföl, da der Winkel am Schwefel stärker von 180° abweicht, wie auch die starke Deformationsschwingung 189 cm^{-1} erkennen läßt, die beim Methylsenföl fehlt.

Zur Sichtbarmachung des Zusammenhangs zwischen Bindekraft und Atomabstand sind in Tafel 3 die nach einer Beziehung von R. M. Badger¹²⁾ berechneten Atomabstände angeführt.

$$r_1 = 1.48 (1/f_{S-C})^{1/2} + 0.79; r_2 = 1.48 (1/f_{C-N})^{1/2} + 0.58$$

Die Konstanten dieser Gleichungen wurden in Abweichung von R. M. Badger aus bekannten Daten für Atomabstände und Bindekräfte ermittelt. Sie ergaben für alle kontrollierbaren Fälle Übereinstimmung mit experimentell gemessenen Werten.

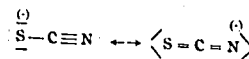
Nach Tafel 3 entsprechen die Bindekräfte im Methylsenföl und im Rhodanwasserstoff der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung den Werten, die für die Struktur II zu erwarten sind. Beachtenswert und auffällig im Gegensatz zur Cyanat-Gruppe ist jedoch die Tatsache, daß sich die Werte der Bindekräfte der übrigen Verbindungen keineswegs mit den für Struktur I zu erwartenden Werten decken. Es finden sich nur solche, die zwischen den Werten der Strukturen I und II liegen. Nach allen bisherigen Erfahrungen

¹¹⁾ K. W. F. Kohlransh, Der Smekal-Raman-Effekt. Erg.-Bd. 64 usw., 127 usw., J. Springer, Berlin 1938.

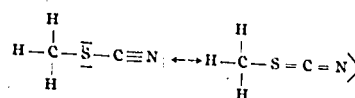
¹²⁾ Journ. chem. Physics 2, 128 [1934]; 3, 710 [1935].

muß dies als Mesomerie verschiedener elektromerer Formen gedeutet werden, die nach B. Eistert¹³⁾ formuliert werden können:

für das Ion



für das Methylrhodanid



Die freie Säure besitzt demnach in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung die Struktur II, innerhalb der Fehlergrenze ohne erkennbare Mesomerie. In äther. Lösung und ähnlich wohl in allen anderen polaren Lösungsmitteln, tritt Mesomerie auf, da sich die Bindekräfte in Richtung gegen die Struktur I ändern. Würde ein tautomeres Gemisch vorliegen, so müßten die nahezu unveränderten Linien der Formen I und II nebeneinander vorkommen, je nach dem Lösungsmittel mit wechselndem Intensitätsverhältnis. Bei chemischen Umsetzungen mesomerer Substanzen können Reaktionsprodukte der beiden Grenzformen in wechselndem Verhältnis auftreten, je nach deren Reaktionsgeschwindigkeiten. Damit finden die sich stark widersprechenden Angaben über die Umsetzung des Rhodanwasserstoffs ihre volle Erklärung. So erhielten L. Birckenbach und K. Kraus¹⁴⁾ bei der Anlagerung an Cyansäure ausschließlich das Carbamidsäure-isorhodanid, während M. S. Kharash, E. M. May und F. R. Mayo¹⁵⁾ bei der Anlagerung an Isobutylene ein Gemisch von tertiärem Butylrhodanid (32%) und tertiärem Butyl-isorhodanid (62%) fanden. Schließlich erhielten F. C. Palazzo und G. Scelsi¹⁶⁾ bei der Einwirkung von Diazomethan auf eine äther. Lösung von Rhodanwasserstoff ausschließlich Methylrhodanid, was vielfach als Beweis für die Struktur I des Rhodanwasserstoffs herangezogen wurde. In diesem Fall überwiegt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit der stärker sauren Form I, so daß die alleinige Bildung des Methylrhodanids verständlich wird, trotz des Vorliegens von Mesomerie. Auch die Polymerisationserscheinungen des Rhodanwasserstoffs, die M. Battegay und E. Hégazi¹⁷⁾ zur Annahme eines tautomeren Gemisches führten, lassen sich durch Mesomerie erklären. Nach diesen beiden Autoren bestehen Anhaltspunkte, daß bei höherer Temperatur eine Annäherung an die reine Form II erfolgt, wofür auch das Verhalten der Ester und des Ammoniumrhodanids spricht, die sich bei ungefähr 180° in die Form II umwandeln. Diese Frage soll experimentell nachgeprüft werden. Für die Struktur des festen Rhodanwasserstoffs läßt sich aus den wenigen, sehr zweifelhaften Linien höchstens das Vorliegen einer polymeren Form ableiten, da die beiden Frequenzen der Rhodanidgruppe in der gleichen Richtung wie beim Methylsenföl verschoben sind, was eine unpolare Bindung an eine andere Atomgruppe andeutet.

¹³⁾ Tautomerie und Mesomerie. F. Enke, Stuttgart 1938.

¹⁴⁾ B. 71, 1492 [1938].

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 59, 1580 [1937].

¹⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 88 I, 659 [1908].

¹⁷⁾ Helv. chim. Acta 16, 999 [1933].

In den Salzen, einschließlich des Quecksilbersalzes — vom Silbersalz konnten keine verwertbaren Spektren erhalten werden —, liegen dagegen Strukturen vor, die eine starke Annäherung an die Form I bedeuten. Eine vollständige Übereinstimmung mit den erwarteten Bindekräften tritt allerdings in keinem Falle ein, so daß auch bei den Salzen, also beim Rhodan-Ion, Mesomerie angenommen werden muß. Dabei ist jedoch zu betonen, daß bei der Beurteilung einer vorhandenen Mesomerie die Größe der Bindekraft f_{0-N} von größerer Bedeutung ist, da sich die übrigen Bindekräfte, z. B. H, C, N, Cl, Br, J, immer etwas erhöhen, wenn an die Stelle einer Methylgruppe die Cyangruppe tritt¹¹⁾. Soweit die Bindekräfte des Methylrhodanids wegen der vereinfachten Rechenweise einen Schluß zulassen, liegt auch dort nicht die reine Form I vor. Mesomerie wird auch durch die Umwandlung bei 180° in die Form II wahrscheinlich, woraus auf eine Verlagerung des Schwerpunktes in Richtung gegen Struktur II bei höherer Temperatur geschlossen werden darf. Vielleicht sind auch die abweichenden Werte des Bariumrhodanids (Tafel 3) auf höhere Temperaturen während der Aufnahme zurückzuführen.

Der Vergleich mit der Cyanat-Gruppe zeigt als wesentlichen Unterschied gegenüber der Rhodan-Gruppe den Mangel einer Mesomerie. Bei der Cyanat-Gruppe können die beiden Formen streng getrennt beobachtet werden, ihr Auftreten ist an eine bestimmte Art der Bindung geknüpft, die aus den Frequenzen berechneten Bindekräfte entsprechen ziemlich genau den reinen Formen I und II; bei der Rhodan-Gruppe dagegen zeigen die Bindekräfte alle möglichen Werte zwischen den Formen I und II. Dieser Unterschied muß im Charakter des Sauerstoff- und Schwefelatoms begründet sein, der sich vor allem in der Polarisierbarkeit äußert. Die Gegenwart des Sauerstoffatoms in der Cyanat-Gruppe bedingt eine Starre des Elektronengebäudes, eine geringe Verschiebbarkeit desselben, so daß die beiden möglichen stabilen Anordnungen höchstens ineinander umklappen können, wenn die Bindungsverhältnisse es erfordern, Zwischenzustände sind dadurch unmöglich gemacht.

Für die Elektronenanordnung und Struktur der beiden Ionen spielt die Elektronen-Affinität eine wichtige Rolle. Da in der Cyanat-Gruppe das Sauerstoffatom sicher mit Abstand die größte Elektronen-Affinität besitzt, so wird das Elektron des Ions bevorzugt dort gebunden. Wegen der geringeren Elektronen-Affinität des Stickstoffs kommt Struktur II kaum in Frage. Schließlich ist eine Mesomerie durch die Starre des Elektronengebäudes verhindert. Beim Rhodan-Ion dagegen ist die Elektronen-Affinität des Schwefels gegenüber der des Sauerstoffs merklich verringert (vergl. die Halogene), so daß der Unterschied zwischen Schwefel und Stickstoff nicht mehr so groß ist wie zwischen Sauerstoff und Stickstoff. Dadurch besitzen beide Formen näherungsweise gleiche Stabilitäten. Dazu tritt die stärkere Polarisierbarkeit des Schwefels, so daß Mesomerie eintritt, bei der beide Formen ungefähr gleich anteilig sind. Deshalb wurde sogar für das Rhodan-Ion eine Anordnung mit einer Drei- und Fünf-Elektronenbindung in Vorschlag gebracht⁹⁾. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen zeigt auch das Selenocyan-Ion Mesomerie, während die Halogenocyane mit der großen Elektronen-Affinität der Halogene normale Werte für $f_{0-N} = 16.8$ dyn/cm aufweisen¹¹⁾.

Sind die Gruppen an ein organisches Radikal oder Wasserstoff gebunden, so ist in beiden Fällen die Struktur II die stabilere, beim Cyanat sind nur Ester

dieser Form bekannt, beim Rhodanid wandeln sich die Ester der Form I unter Wärmeabgabe in Form II um. Die Nichtexistenz des normalen Esters beim Cyanat, bzw. dessen Existenz beim Rhodanid kann bedingt sein durch das leichtere Umklappen der Cyanatgruppe, oder wahrscheinlicher durch das Auftreten von Mesomerie, die einen Ausgleich der inneren Spannung innerhalb der Gruppe ermöglicht und so das Umklappen verhindert.

Beschreibung der Versuche.

Die benutzten Einrichtuugen zur Aufnahme und Auswertung der Spektren sind bereits ausführlich an anderen Stellen beschrieben worden¹⁾. Die bei den nachfolgenden Ergebnissen hinter den Frequenzen in Klammern angegebenen Intensitäten und Eigenschaften bedeuten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, sss = äußerst schwach und zweifelhaft; b = breit, ab = sehr breit, d = diffus.

Methylselenöl: Handelsprodukt, mehrfach destilliert, Schmp. 35°; die Aufnahme erfolgte bei 50° im geschmolzenen Zustand.
645 (st, ab), 689 (ss), 1087 (m), 1314 (ss, d), 1408 (st), 1491 (ss), 2105 (s), 2218 (s), 2933 (st), 2985 (s).

Rhodanwasserstoff: Die Probe wurde uns freundlicherweise von Hrn. Prof. Birckenbach zur Verfügung gestellt, der über die Darstellung des Produktes an anderer Stelle berichtet hat¹⁰⁾; die beiden Aufnahmen des festen, farblosen Produktes bei -60° ergaben nur äußerst schwache, schwer vermeßbare Linien.
735 (sss), 980 (sss), 2120 (sss).

Rhodanwasserstoff in Äther: Aus der vorhergehenden Probe wurde mit reinstem über Natrium getrockneten Äther eine ungefähr 50-proz. Lösung hergestellt; zwei Aufnahmen bei Zimmertemperatur ergaben klare, gut auswertbare Spektren.
323 (m), 433 (m), 483 (ss), 687 (s), 801 (st), 922 (m), 1012 (ss), 1085 (s), 1267 (s), 1448 (m), 2017 (m), 2860 (s), 2922 (sst), 2968 (sst).

Rhodanwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff: Die ungefähr 10-proz. Lösungen wurden erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Aufschlammung von Silberrhodanid in Tetrachlorkohlenstoff und nachfolgende Filtration; zwei Aufnahmen bei Zimmertemperatur ergaben neben den unveränderten Linien des Tetrachlorkohlenstoffs:

848 (s), 2038 (ss), 3590 (sss).

Rhodanwasserstoff in Schwefelkohlenstoff: Die 5-proz. Lösung wurde in der gleichen Weise wie die vorhergehende dargestellt; eine Aufnahme ergab neben den Linien des Schwefelkohlenstoffs:

870 (ss), 2099 (sss), 3430 (sss).

Quecksilberrhodanid: Das aus wädr. Lösung umkristallisierte Produkt wurde im festen Zustand aufgenommen.

261 (st), 336 (s), 715 (s), 2104 (st).

Dem Direktor des Chemischen Instituts der Bergakademie Clausthal, Hrn. Prof. Dr. L. Birckenbach, danken wir für die Überlassung der Probe von reinem Rhodanwasserstoff und für die Bereitstellung von Institutsmitteln für die in seinem Institut ausgeführten Aufnahmen. Die übrigen Aufnahmen wurden durch eine großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Deutsche Druckanstalt W. Hentschel K.-G., Berlin N 65

Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins.

III. Das RAMAN-Spektrum des Hydrazins.

Von

J. Goubeau.

(Eingegangen am 7. 12. 39.)

Das RAMAN-Spektrum des flüssigen Hydrazins wurde bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Erregerlinien aufgenommen. Es konnte eine Reihe neuer Linien aufgefunden werden, die zum Teil mit Ultrarotbanden übereinstimmen, zum anderen aber der Assoziation des Hydrazins zugeschrieben werden müssen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Frequenzen, ihrer Lage im Hydrazinhydrat und dessen wässriger Lösung wurde versucht, den Einfluß der Assoziation auf die Schwingungen zu erkennen.

Einleitung.

Eine Neuaufnahme des RAMAN-Spektrums von wasserfreiem Hydrazin war wünschenswert, um für die Festlegung des Molekülmodelles im Zusammenhang mit der Berechnung der Auswahlregeln durch K. SCHÄFER¹⁾ und den Ultrarotmessungen von W. FRESENIUS und J. KARWEIL²⁾ möglichst genaue Unterlagen zu besitzen. Zum anderen lag ein eigenartiger Befund von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH³⁾ vor an der Linie 1620 cm^{-1} des Hydrazins, wonach diese nur in Filteraufnahmen mit 4358 \AA als Erregerlinie stark zu beobachten ist, während sie mit ungefiltertem Licht von 4047 \AA gar nicht und von 4358 \AA nur noch schwach erregt wird. Da dieser Befund nur schwer erklärbar ist, so sollte er gleichzeitig überprüft werden. Schließlich bot sich noch die Möglichkeit, den früher an Alkoholen⁴⁾ festgestellten Einfluß der Assoziation auf das RAMAN-Spektrum auch am Hydrazin zu untersuchen.

Experimentelles.

Darstellung und Reinigung des angewandten Hydrazins sind bereits bei W. FRESENIUS und J. KARWEIL⁵⁾ beschrieben. Es wurde

¹⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1930) 409 (abgekürzt I). ²⁾ W. FRESENIUS und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) 44 (1930) 1 (abgekürzt II).
³⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 86.
⁴⁾ J. GOUBEAU, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 45. ⁵⁾ FRESENIUS und KARWEIL, loc. cit. Herrn Dr. W. FRESENIUS danke ich auch an dieser Stelle freundlichst für die Überlassung der Hydrazinprobe.

im Vakuum in das ungefähr 8 cm³ fassende Beobachtungsgefäß destilliert und eingeschmolzen. Während aller ausgeführten Belichtungen, auch denen bei erhöhter Temperatur, zeigte es keinerlei Zersetzungserscheinungen. Da die Frequenzen der stärksten Linien sich vollständig mit den Werten der bisherigen Autoren deckten, so konnte auf Kontrollmessungen an einem zweiten Präparat verzichtet werden.

Die Aufnahmen wurden mit Hilfe der RAMAN-Lampe von C. Zeiß, den zugehörigen Filtern und dem Spektrographen für Physiker mit der Kamera $f=12$ cm ausgeführt. Als vollständig genügende Belichtungszeit erwies sich 2 Stunden, da eine 7stündige Aufnahme keine neuen Linien mehr erbrachte. Bei den Filteraufnahmen mußte ungefähr drei- bis fünfmal länger belichtet werden. Die Ausmessung der Spektren erfolgte erstmalig mit einem ABBE-Komparator. Dieser war mit einer Projektionseinrichtung versehen, die ein bequemes und sicheres Auswerten gestattete. Scharfe Linien lassen sich mit einer Genauigkeit von 0,001 mm ausmessen, was 1 cm^{-1} entspricht. Die Umrechnung auf Wellenzahlen erfolgte mit Hilfe der HARTMANNschen Dispersionsformel, deren Brauchbarkeit an den Spektren von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff erprobt wurde.

Zur Beobachtung der Spektren bei höheren Temperaturen war das Beobachtungsgefäß in der RAMAN-Lampe von einem Heizmantel aus Glas umgeben, der von den Dämpfen von Äther, Chloroform bzw. Wasser durchströmt war. Ein merklicher Lichtverlust war mit dieser Vorrichtung nicht verbunden, so daß auch bei diesen Aufnahmen 2 Stunden Belichtungszeit genügten.

Die Spektren des reinen Hydrazins waren durchweg sehr klar und besaßen wenig Untergrund, weshalb sie sehr gut zu vermessen waren. Dagegen zeigten alle Aufnahmen von Mischungen mit Wasser ziemlich starke Untergründe, die sich auch durch wiederholte Destillationen der Proben nicht entfernen ließen. Eine auffallende Tatsache ist die auch für RAMAN-Spektren große Breite aller Linien von 25 bis 40 cm^{-1} , die bei den sehr schwachen Linien zu großen Meßfehlern Anlaß gab.

Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Aufnahmen bei Zimmertemperatur unter verschiedenen Anregungsbedingungen mit den Ergebnissen von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁾ zusammengestellt.

¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.

Tabelle 1. RAMAN-Frequenzen des Hydrazins bei gewöhnlicher Temperatur unter verschiedenen Anregungsbedingungen.

L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH	Erregung ohne Filter 3 Aufnahmen $\frac{1}{2}$, 2, 7 Std.	Erregung mit der Linie 4358 Å 2 Aufnahmen 5, 9 Stunden	Erregung mit der Linie 4047 Å 1 Aufnahme 12 Stunden
174 (00)	102 (1)	102 (1)	99 (1)
583 (00) 703 (00)	513 (1)	514 (0)	
876 (4b)	752 (0) 807 (2) 876 ± 13 (0) 930 (0) 997 (1)	747 (0) 707 (1) 877 ± 11 (5) 947 (1) 903 (0)	800 (0) 875 (4)
1108 (5b)	1107 ± 17 (8) 1192 (1) 1328 (0)	1107 (7) 1107 (0) 1304 (1)	1100 (0) 1215 (0)
1620 (3b)	1616 ± 21 (5) 2848 (00) 2885 (00) 2971 (0) 2994 (1) 3044 (00) 3078 (1)	1620 ± 20 (4)	1622 (3)
3181 (10b)	3181 (10) 3238 (0)	3184 (3) 3244 (1)	3183 (8) 3245 (4)
3263 (7b) 3332 (7b)	3262 (10) 3327 (0)	3270 (3) 3326 (3)	3260 (8) 3331 (7)

Bei den Filteraufnahmen, besonders bei der Erregung mit 4047 Å, fehlen die schwächsten Linien, da trotz der verlängerten Belichtungszeiten nicht die Intensitäten zu erreichen waren, die denen einer zweistündigen Aufnahme ohne Filter entsprachen. Die geringe Intensität der Linien bei 3000 cm^{-1} bei der Erregung mit 4358 Å ist bedingt durch die geringe Empfindlichkeit der verwandten Platten in diesem Spektralbezirk.

Um die Zusammengehörigkeit von RAMAN-Linien und Ultrarotbanden, die vom gasförmigen Hydrazin stammen, mit Sicherheit festzustellen, wurden einige Aufnahmen an flüssigem Hydrazin bei höherer Temperatur ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Außerdem sind noch die Ergebnisse von zwei Aufnahmen an verdünnten benzolischen Lösungen (ungefähr 5%) von Hydrazin bei 80° wiedergegeben. Da Benzol ein dipolloses Lösungsmittel ist, so darf angenommen werden, daß darin die Hydrazinmoleküle sich in einem Zustand befinden, ähnlich wie im Gas.

Tabelle 2. Schwingungsspektrum des Hydrazins unter verschiedenen Temperaturbedingungen.

15° 6 Auf- nahmen	35° 2 Auf- nahmen	60° 2 Auf- nahmen	100° 2 Auf- nahmen	80° benzolische Lösung 2 Auf- nahmen	Ultraschall- banden dampf- förmig
101 (1)		97 (1)	95 (1)		
513 (1)	99 (1)	521 (0)			
749 (0)		744 (0)	761 (00)		
802 (2)		803 (0)			
876 (6)	875 (6)	873 (0)	872 (6)		815 (2)
943 (1)	938 (0)	963 (1)	936 (00)		850 (2)
995 (1)	1017 (1)	998 (1)	988 (0)		930 (10)
1108 (8)	1105 (8)	1104 (8)	1100 (8)	1082 (2)	965 (10)
1199 (0)					1082 (1)
1316 (1) ¹⁾					1165 (0)
1618 (5)	1614 (5)	1616 (5)	1614 (5)		1282 (3)
					1585 (7)
					2215 (2)
2848 (00)					
2885 (00)					
2971 (0)	2968 (00)		2949 (0)		
2994 (1)	2984 (1)		2905 (0)		
3044 (00)	3032 (00)	3010 (00)			
3078 (1)	3072 (1)	3075 (1)	3085 (1)		
	3121 (1)	3128 (1)	3139 (0)		
3182 (10)	3180 (10)	3183 (10)	3186 (10)		
3241 (6)	3241 (6)	3242 (6)	3248 (6)		3160 (1)
3265 (10)	3266 (10)	3266 (10)	3264 (10)	3284 (2)	3255 (10)
3328 (9)	3332 (9)	3332 (9)	3333 (9)	3363 (2)	3285 (10)
					3360 (2)

Die Frequenzen der drei aufgefundenen Linien stimmen tatsächlich innerhalb der Fehlergrenze mit den Frequenzen des Ultraschallspektrums überein. Leider decken sich die übrigen starken RAMAN-Linien des Hydrazins mit starken Benzollinien, so daß sie nicht aufgefunden werden konnten.

Zum Studium des Einflusses der Assoziation auf das Spektrum wurden noch einige Spektren von verschiedenen Mischungen von Hydrazin mit Wasser aufgenommen, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Besonders hinzuweisen ist auf die Linie 887 cm^{-1} in den Gemischen von reinem Hydrazin und dessen Hydrat (1:0.33). Diese Linie ist außerordentlich breit, 861 bis 913, besitzt aber keine sym-

¹⁾ Die Linie 1316 cm^{-1} ließ sich nur in Filteraufnahmen eindeutig bestimmen, da $1316\text{ (e)}=3085\text{ (k)}$ und $1316\text{ (k)}=1109\text{ (i)}$ ist. Aus diesem Grunde ist sie in den Aufnahmen bei höheren Temperaturen nicht angegeben, da diese alle ohne Filter ausgeführt wurden.

Tabelle 3. RAMAN-Spektren verschiedener Mischungen von Hydrazin mit Wasser.

1:0	1:0.33	1:1	1:3 ¹⁾	1:4	1:8	1:16
101 (1)	98 (1)	97 (1)				
	141 (0)	169 (00)				
513 (1)						
	595 (00)					
749 (0)	723 (00)					
802 (2)	816 (00)					
876 (6)	887 (4)	899 (4) ²⁾	913 (4)	922 (3 d?)	948 (2)	
943 (1)	982 (00)	975 (00)		961 (0)		
995 (1)	1034 (00)	1036 (00)		1090 (9)	1092 (00)	
1108 (8)	1111 (6)	1114 (6)	1116 (6)	1117 (5)	1115 (4)	1128 (0)
1199 (0)						
1316 (1)						
1618 (5)	1622 (5)	1624 (4)	1619 (4)	1619 (3)	1624 (2)	1623 (0)
2848 (00)						
2885 (00)						
2971 (0)						
2994 (1)	2987 (00)					
3044 (00)						
3078 (1)	3071 (00)					
	3121 (0)	3121 (00)		3112 (00)		
3182 (10)	{3177 (8)}	{3183 (8)}	3209 (3)	3204 (6)	3156 (4)	3180 (2)
	{3201 (8)}	{3201 (8)}			3214 (4)	3235 (2)
3241 (6)	3257 (2)					
3265 (10)	3277 (10)	3279 (10)	3284 (8)	3287 (8)	{3287 (8)}	3206 (3)
3328 (9)	3341 (8)	3343 (8)	3349 (6)	3353 (6)	{3301 (8)}	3266 (3)
					3353 (6)	3356 (3)

metrische Verteilung ihrer Schwärzung um ihren Mittelwert bei 887 cm^{-1} , sondern zeigt eindeutig eine tiefste Schwärzung bei 898 cm^{-1} . Es hat den Anschein, als würde die Linie des reinen Hydrazins bei 876 cm^{-1} und die des reinen Hydrates bei 899 cm^{-1} ungestört nebeneinander liegen.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie Tabelle 1 zeigt, konnten eine Reihe von neuen Linien des Hydrazins sichergestellt werden. Dies ist im Hinblick auf eine möglichst genaue Erkenntnis der Molekülstruktur von großer Bedeutung, wie die Auswahlregeln der verschiedenen möglichen Hydrazinmoleküle in I beweisen. Mit Hilfe der Auswahlregeln, des Ultraschallspektrums und des RAMAN-Spektrums konnte in II die windschiefe Form des Hydrazins als die wahrscheinlichste erkannt werden. Wenn wir von der weiter unten noch zu besprechenden Tatsache der im RAMAN-Spektrum überzähligen Linien absehen, so stimmen alle anderen experimentellen Daten vollständig mit diesem Molekülmodell

¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.

überoin. Die Identität der Ultrarotbanden des Gases und der RAMAN-Linien der Flüssigkeit wurde eindeutig durch die Verschiebung der RAMAN-Linien bei höherer Temperatur und in benzolischer Lösung bewiesen, die wie Tabelle 2 zeigt, in Richtung auf die Ultrarotbanden liegen, mit Ausnahme der Frequenz 3182 cm^{-1} . Einige andere Abweichungen sind auf Meßfehler beim Bestimmen der Wellenzahlen sehr schwacher Linien zurückzuführen.

Ein besonderes Interesse beansprucht nach den Befunden von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁾ die Frequenz 1618 cm^{-1} des Hydrazins, da die Intensität dieser Linie von der Anregungsart abhängig sein soll. Diese schwer erklärbare Tatsache konnte bei den Aufnahmen der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Die Linie 1618 cm^{-1} wurde sowohl in den Filteraufnahmen mit 4358 und 4047 Å als auch in den ungefilterten Aufnahmen in der zu erwartenden Intensität aufgefunden. In den letzteren Aufnahmen war sie von e , k , o , p und q angeregt. Da sich die Linie zwanglos als Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe deuten läßt, entsprechend der Frequenz 1450 cm^{-1} in Kohlenwasserstoffen, so sind damit auch alle Schlußfolgerungen der beiden Autoren hinfällig. Anlaß zu dieser Täuschung gab die große Nähe von kräftigen Linien, einmal der Quecksilberlinie 4339 Å , zum anderen der starken Linien 3328 (k); in der starken Schwärzung der Umgebung dieser Linien ging die Linie 1618 cm^{-1} ganz unter bzw. erschien stark geschwächt. Tatsächlich läßt sich in den von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁾ veröffentlichten Photometerkurven eine schwache Andeutung der Linie 1618 (k) erkennen, während man bei 1618 (e) ziemlich sicher erkennen kann, daß sie in gleicher Intensität vorhanden ist, wie die ungefähr gleich starke Linie 876 cm^{-1} .

An Stelle der 12 RAMAN-Linien, die nach den Auswahlregeln der windschiefen Form des Hydrazins zukommen (I), wurden 20 Linien aufgefunden, wenn wir von der Grundlinienverbreiterung absehen, die bei ungefähr 100 cm^{-1} eine ziemlich scharfe Grenze besitzt. Selbst wenn von den äußerst schwachen Linien (0 und 00) abgesehen wird, bleiben immer noch 14 Linien, gegenüber 12 erlaubten. Fermi-Aufspaltungen, Ober- und Kombinationstöne kommen nicht in Frage. Ebenso sind Verunreinigungen auszuschließen, da die Reinheit des Präparates durch Schmelzpunktsbestimmung sichergestellt ist und da keine der Linien den naheliegendsten Verunreinigungen zugeordnet werden kann.

¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.

Diese überzähligen Linien können zurückgeführt werden auf das gleichzeitige Vorliegen von zwei verschiedenen Molekülformen des Hydrazins oder aber auf Assoziation, indem nicht Einzelmoleküle, sondern Molekülkomplexe vorliegen, wodurch die Zahl der möglichen Schwingungen erhöht wird. Von den beiden Möglichkeiten ist der zweiten der Vorzug einzuräumen, da eine Reihe von Tatsachen für eine starke Assoziation beim Hydrazin spricht, so der hohe Siedepunkt des Hydrazins, der nahezu identisch ist mit dem Siedepunkt des Hydrazinhydrates, eines Doppelmoleküls, die hohe Viskosität, die Molwärme¹⁾ u. a. Demnach wurde nicht das Schwingungsspektrum des freien Hydrazins gemessen, sondern des assoziierten. Damit im Zusammenhang taucht sofort die Frage auf: Wieweit ist das Spektrum durch die bei der Assoziation wirksamen zwischenmolekularen Kräfte bedingt und wieweit lassen sich aus dem gemessenen Spektrum Rückschlüsse auf das Spektrum des freien, ungestörten Hydrazins ziehen?

Nach allen bisher gemachten Erfahrungen äußert sich die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte auf das Schwingungsspektrum in verschiedener Weise. In den meisten Fällen treten Linienverbreiterungen und Frequenzverschiebungen als Folge von geringen Änderungen der Bindekräfte und der Symmetrie auf. Unter besonderen Umständen können jedoch auch tiefgreifende Änderungen in den Bindekräften und Symmetrieeigenschaften eintreten, die dann weitgehende Veränderungen im Spektrum hervorrufen, wie Verschwinden von Linien bzw. Auftreten von neuen Linien²⁾. Würde nun beim Hydrazin durch die Assoziation ein ganz neues Molekül mit stark geändertem Schwingungsspektrum entstehen, so müßte daraus der Schluß gezogen werden, daß das Hydrazinhydrat, also das mit Wassermolekülen assoziierte Hydrazin, wiederum ein ganz anderes Spektrum aufweist als das freie Hydrazin, das mit sich selbst assoziiert ist, da ja in beiden Fällen dann ganz verschiedenartige Molekülkomplexe vorliegen. Die große Ähnlichkeit der Spektren der beiden Stoffe und der nahezu kontinuierliche Übergang zwischen ihnen in den Mischungen, dürfen als sicherer Hinweis angesehen werden, daß das Spektrum des Hydrazins durch zwischenmolekulare Kräfte, die bei der Assoziation wirksam werden, nicht wesentlich geändert wird. Man darf demnach mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit das im

¹⁾ A. EUCKEN und H. KROME, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 175.

²⁾ A. SIMON und G. SCHULZE, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 313.

Ultraschall und RAMAN-Effekt erhaltene Schwingungsspektrum als das des freien Hydrazins betrachten, von diesem unterschieden durch Frequenzverschiebungen in der Größenordnung von ungefähr 50, höchstens 100 cm^{-1} und durch einige zusätzliche Linien, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen an Wasser, Methylalkohol u. a. Wie die Ultraschallspektren der Ameisen- und Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen beweisen, gilt dies auch für stöchiometrisch assoziierte Moleküle, denen wahrscheinlich auch das Hydrazin zuzuordnen ist¹⁾.

Es war nun bei der Zuordnung der Frequenzen zu den verschiedenen Schwingungen des Moleküls zunächst die Aufgabe zu lösen, welche RAMAN-Linien sind durch die Assoziation bedingt. Aufschluß darüber geben vor allem die Stärke der Linien im RAMAN-Effekt und im Ultraschall und die Größe der Frequenz- und Intensitätsänderungen durch Temperaturerhöhung und durch Zumischen von Wasser. Alle Linien, die im RAMAN- und Ultraschallspektrum gleichzeitig mit einer Intensität vom mindestens 1 auftreten, das sind bereits 11, müssen als Grundschwingungen betrachtet werden. Die letzte der 12 möglichen Grundschwingungen wird mit diesen 11 eine geringfügige Änderung der Frequenz und Intensität durch Temperaturänderung und Zumischen von Wasser gemeinsam haben. Nach Tabellen 2 und 3 trifft dies für die Linie 749 cm^{-1} zu. Dadurch erscheint das in II angegebene Zuordnungsschema der Grundschwingungen gesichert, und es bleiben als Linien, die sehr wahrscheinlich durch Assoziation hervorgerufen sind, die Frequenzen 101, 513, 1199, 2848, 2885, 2971, 2994, 3044 und 3078 cm^{-1} .

Die Grundlinienverbreiterung 101 cm^{-1} , für alle anisotropen Flüssigkeiten charakteristisch, ist ihrem Ursprung nach unsicher; sie wird entweder Rotationen²⁾ oder Gitterschwingungen der quasi-kristallinen Flüssigkeit³⁾ zugeschrieben, hängt eng mit dem flüssigen Zustand zusammen und darf nicht als RAMAN-Linie im üblichen Sinn aufgefaßt werden. Der Zusammenhang der Linien 513 cm^{-1} mit der Assoziation ist schon durch die niedrige Frequenz sehr nahe liegend und wird durch ihr Verschwinden bei höherer Temperatur und durch ihre sehr starke Verschiebung beim Übergang zum Hydrat (+ 82 cm^{-1}) als solche gesichert. Ähnliches gilt auch für die Linie 1199 cm^{-1} und für die Liniengruppe von 2848 bis 3078 cm^{-1} . Diese

¹⁾ R. HOFSTADTER und Mitarbeiter, J. chem. Physics 6 (1938) 531, 534.

²⁾ C. S. VENKATESWARAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 8 (1938) 448.

³⁾ E. GROSS und M. VUKS, J. Physique Radium 6 (1935) 457; 7 (1936) 113.

letztere ermöglicht einen Einblick in den Mechanismus der Assoziation.

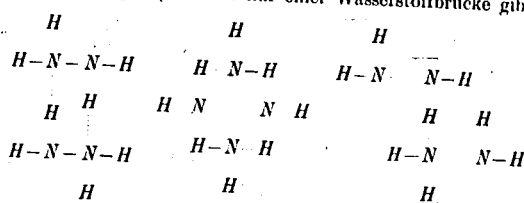
Nach allen bisherigen Erfahrungen ergeben Stickstoffverbindungen Frequenzen im Bereich unter 3100 cm^{-1} , wenn koordinativ vierwertiger Stickstoff vorliegt¹⁾. Daß dies auch für Hydrazinverbindungen gilt, zeigen die in Tabelle 4 wiedergegebenen Spektren des Hydrazinium-chlorids in wässriger Lösung nach J. E. EDSALL²⁾ und des festen Hydrazinium-dichlorids nach R. ANANTHAKRISHNAN³⁾, die dem Spektrum des reinen Hydrazins gegenübergestellt sind.

Tabelle 4. RAMAN-Spektren von Hydrazinverbindungen mit koordinativ vierwertigem Stickstoff.

Hydrazin	Hydrazinium-chlorid in Lösung $[\text{NH}_2-\text{NH}_2]^+$	Hydrazinium-dichlorid fest $[\text{NH}_2-\text{NH}_2]\text{Cl}_2$
101 (1)		
513 (1)		
749 (0)		
802 (2)		
876 (6)	965 (4)	1024 (10)
943 (1)		
995 (1)		
1108 (8)	1109 (2)	
1199 (0)		
1316 (1)	1274 ($\frac{1}{2}$)	
	1419 (1)	
	1530 ($\frac{1}{2}$)	1519 (3)
1618 (5)	1630 (3)	1594 (1)
		2009 (1)
		2544 (3)
	2692 (0)	2610 (2)
		2660 (1)
		2735 (3)
2848 (00)		2805 (1)
2885 (00)		2865 (2)
		2937 (2)
2971 (0)	2983 (2)	2980 (2)
2994 (1)		
3044 (00)		3030 (0)
3078 (1)		3075 (0)
3182 (10)		3183 (00)
3241 (6)	3219 (3)	
3265 (10)		
3328 (9)	3300 (1)	

¹⁾ J. E. EDSALL, J. chem. Physics 4 (1936) 1; 5 (1937) 225. M. und R. FREY-MANN, Proc. Ind. Acad. Sci. 8 (1938) 301. ²⁾ J. E. EDSALL, loc. cit. ³⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 5 (1937) 87.

Alle diese zwischen 2000 und 3100 cm^{-1} liegenden Wasserstofffrequenzen des koordinativ vierwertigen Stickstoffes sind diffus und von geringer Intensität, Eigenschaften, die auch die entsprechenden Linien im Spektrum des Hydrazins besitzen, so daß aus diesen Linien auf die Anwesenheit von koordinativ vierwertigem Stickstoff im flüssigen Hydrazin geschlossen werden muß. Dieser läßt sich sehr einfach durch das Vorhandensein von Wasserstoffbindungen zwischen den einzelnen Hydrazinmolekülen erklären, wobei es neben den von W. FRESENIUS und J. KARWEIL¹⁾ angegebenen Möglichkeiten auch noch die Verknüpfung mittels nur einer Wasserstoffbrücke gibt.



Schematische Andeutung verschiedener Assoziationsmöglichkeiten von Hydrazinmolekülen.

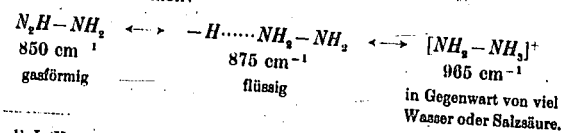
Ob nur eine der möglichen Verknüpfungen vorliegt und welche, das läßt sich aus den wenigen Assoziationslinien nicht ableiten. Die Möglichkeit einer festen Bindung bei der Assoziation ist ja schon durch die große Ähnlichkeit von Hydrazin und Hydrazinhydrat ausgeschlossen. Man darf eher das gleichzeitige Vorkommen aller möglichen Kombinationen annehmen, wobei die schwache Bindung zwischen den einzelnen Molekülen durch die thermische Bewegung dauernd gelöst und wieder anderweitig geknüpft wird, eine Tatsache, die durch die Austauschreaktionen bestätigt wird. Es liegen demnach keine feste Bindungen zwischen den Molekülen vor, sondern eine Mesomerie aller kanonischen Strukturen. Dabei lehren die Tatsachen, daß die Auswirkungen dieser Resonanzerscheinungen auf das RAMAN-Spektrum des Hydrazins in Gegenwart von Hydrazin und Wasser ähnlich sind. Auf dieser Grundlage läßt sich auch die auffallende Breite aller Linien des Hydrazins wahrscheinlich machen, da durch diesen dauernden Bindungswechsel nicht alle Moleküle im gleichen energetischen Zustand sich befinden, sondern einer MAX-

¹⁾ W. FRESENIUS und J. KARWEIL, loc. cit.

wellschen Verteilung entsprechen, wobei sich die einzelnen Zustände im RAMAN-Spektrum durch geringe Unterschiede in den Frequenzen ($\pm 20 \text{ cm}^{-1}$; siehe Tabelle 1) unterscheiden. Dies wird erhärtet durch die kontinuierliche Änderung aller Frequenzen des Hydrazins bei Änderung der zwischenmolekularen Kräfte durch Temperaturänderung und durch Zumischen von Wasser.

Ähnlich wie bei früheren Untersuchungen an Alkoholen ergab sich auch beim Hydrazin eine verschiedenartige Auswirkung der Assoziation auf die einzelnen Linien des Spektrums. So erhöht sich die Frequenz der Linie 850 cm^{-1} mit Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte (Wasserstoffbindungen), also bei Temperaturerniedrigung und bei stärkerer Mischung mit Wasser und nähert sich mit zunehmender Verdünnung dem Wert 965 cm^{-1} des Ions $[\text{NH}_2-\text{NH}_2]^+$ (Tabelle 4). Ganz anders verhalten sich die NH-Frequenzen über 3000 cm^{-1} . Diese verringern mit fallender Temperatur ihre Frequenz und erreichen im reinen Hydrazin bei Zimmertemperatur ihre tiefsten Werte. Das Mischen mit Wasser bewirkt dagegen eine Erhöhung, kompensiert also die Wirkung der Hydrazinmoleküle. Die übrigen Linien verhalten sich bei Temperaturänderung ähnlich wie die Linie 850 cm^{-1} , sie besitzen bei tieferen Temperaturen höhere Frequenzen. Dagegen verhalten sie sich bei Wasserzusatz sehr verschieden (Tabelle 3).

Da bei der Schwingung mit der Frequenz 850⁻¹ nach II die N-N-Bindung am stärksten beansprucht wird, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Frequenzerhöhung dieser Linie bei Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte der Schluß gezogen werden, daß damit eine Erhöhung der Bindekraft zwischen den Stickstoffatomen verbunden ist, worauf schon L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁾ an Hand der Spektren von Hydraziniumchlorid und -dichlorid (Tabelle 4) hingewiesen haben. Der bei allen Versuchen deutlich in Erscheinung tretende kontinuierliche Übergang in den Spektren spricht für Resonanzerscheinungen, zwischen den einzelnen möglichen Grenzformen:



¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.

Bei dieser Linie 850 cm^{-1} liegt die Wirkung von Temperaturerniedrigung und Wasserzusatz, wie erwartet, in der gleichen Richtung, denn sowohl bei einer Temperaturerniedrigung ist eine Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte zu erwarten, wie auch beim Ersatz des Hydrazins durch Wasser, wie ein Blick auf die Reihe HF , H_2O , NH_3 und CH_4 zeigt.

Aus der Frequenzverringerng der NH -Schwingungen mit fallender Temperatur darf auf eine Schwächung der NH -Bindungen geschlossen werden, die begreiflich wird, wenn man berücksichtigt, daß ein Teil der von den Wasserstoffatomen ausgehenden Kräfte zur Bindung an ein zweites Molekül benötigt wird, also nicht mehr in ihrer ursprünglichen Stärke gegenüber Stickstoff wirksam sein können. Wird nun ein Teil der Hydrazinmoleküle durch Wassermoleküle ersetzt, so werden sich diese bevorzugt an der Wasserstoffbindung beteiligen, wie viele Erfahrungen lehren, so daß der Anteil der NH -Bindungen an der Wasserstoffbindung mit steigender Anzahl der Wassermoleküle immer geringer wird. Damit entfällt dann auch die Schwächung der NH -Bindungen und tatsächlich lassen sich in der stark mit Wasser versetzten Hydrazinlösung für die NH -Schwingungen die gleichen Werte beobachten wie im Ultrarot oder in der verdünnten benzolischen Lösung. Entsprechend dem oben ausgeführten muß dann bei den OH -Schwingungen eine starke Erniedrigung der Frequenz eintreten, die sowohl beim Wasser wie bei den Alkoholen bekannt ist. Vielleicht liegt in der niedrigsten Frequenz bei 3180 cm^{-1} in den wässrigen Hydrazinlösungen die veränderte OH -Frequenz vor, die ihrer Lage nach identisch wäre mit den Schwingungen der OH -Gruppen im Eis, also im stark assoziierten Wasser.

Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Besonderen Dank schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung durch Apparate.

Göttingen, Allgemeines Chemisches Institut der Universität.

DOCUMENTS & STATEMENTS
OBTAINED FROM WALTHER
OSTWALD & ASSOCIATES,
HEPPENHEIM, GERMANY.

(22 ITEMS.)

DOCUMENTS AND STATEMENTS OBTAINED FROM
WALTHER OSTWALD AND ASSOCIATES,
HEPPENHEIM, GERMANY

1. Memorandum, W.F. Faragher to M.R. Mandelbaum.
 2. Questionnaire on Fuels and Lubricants.
 3. Letter, Ostwald to Faragher, 31 Aug. 1945.
 4. Answers to Questionnaire, Item 2.
 5. Bibliography of Recent Automotive Literature.
 6. Work of K.W. Ostwald on Efficiency of Autobahns and Operation of Automobiles on Low Grade Fuels.
 7. Discussion of Internal Combustion Engines with Special Reference to Hot Bulb Motors by Walther Ostwald.
 8. Short Statement on the Work of Fritz Ostwald.
 9. Short Statement on German Oil Shales.
 10. Record of Meeting of Faragher, Horne, and W. Ostwald.
 11. Research Work of Dr. Hans Heymann, Darmstadt.
 12. Research Program of the Ostwalds.
 13. Short Statement on Mercedes-Benz Passenger Car with Bosch Fuel Pump.
 14. English Summary of the Work of the Ostwalds.
 15. Motors, Men, Beasts, and Plants, by W. Ostwald.
 16. Article in Automobil-Revue, 27 Dec. 1944.
 17. Apparatus for Protection of Tanks against Land Mines, by W. Ostwald.
 18. Theory of Street Spacing, by P. Brauer, Munich.
 19. Julius Robert Mayer and His Mission.
 20. Combustion in Motors, by W. Ostwald, Reprint from Petroleum Zeitschrift, 9 June 1937.
 21. Road Condition Recorder, by K.W. Ostwald.
 22. The Bulldog Motor (Hot Bulb)
-

Item 1

5 September 1945.

For : Dr. Mendelbaum.
From : W.F. Faragher.

Before coming to Europe on our mission, I had considered Walter Oswald as one of the leading research men in Germany on problems relating to motor fuels and lubricants. Inquiries made during trips into Germany brought forth no information about his location and indicated that he had not been interrogated.

When in Munich on the latest trip, I learned that Oswald is living in Neppenheim, which is on a road to the west of N 3, just south of Weinheim. This means, of course, that Oswald is within easy access of Heidelberg. Accordingly, I asked Dr. Pier's group to arrange to have Oswald meet our group at Dr. Pier's home.

The interrogation brought out, to my mind, that Oswald has ^{v2/u} reliable information on fuels and oils. He prepared a document for us, answering many of the questions we had submitted in a long list to Penzig, Milke, Kadmer, Schaub, Hagemann and others. Besides, Oswald has done important work on the performance of cars on the autobahns. He has two sons, one an automotive engineer, the other a research physicist. The group have perfected apparatus for measuring and recording vibrations, swaying, spring action, etc.

In addition the son who is a physicist has invented a pneumatic diaphragm pump for motor cars that injects all fuels, including residual oils, at speeds up to 5000 R.P.M., and motor performance is said to be

fully satisfactory. A car was available for demonstration, but we had no opportunity to investigate.

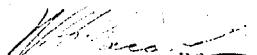
In addition, this same son was prominent in the researches concerning the fueling of motors for Germany's latest model of submarine torpedoes. He was studying fuel feed, and developed a stroboscopic method for determining the character of ~~the~~ ^{fuel} of fuel.

The group said further that they had important information on some aspects of ~~utilizing~~ ^{land} land mines.

Perhaps you will wish to bring some of these subjects to the attention of appropriate groups.

I asked Wa. Oswald to expand considerably on outline of their work done during the war, to be picked up later by some investigators.

In addition, I asked for a full description of work done on oil shale and shale oil. This material should be picked up later and should serve as a basis of an interrogation with the group, so that a final report can be prepared.


W.F. Paraghet.

PS. I am inclosing some papers that Wa. Oswald gave me. One of them is a ^{list} little "wooly", of the promoter type, but my opinion is that all this group are important investigators.

AVIATION FUELSFuel Rating Methods.

- 1) How are aviation fuels rated in a) small scale engines?
b) full scale S.C. aero engines?
c) Multicylinder main engines?
- 2) What relative importance is attached to rich mixture and weak mixture performance?
- 3) How is rich mixture performance measured?
- 4) How is weak mixture performance measured?
- 5) What work is in hand for the development of fuels having improved weak mixture characteristics?
- 6) To what extent is the C.F.R. Research, or similar method used, and why?
- 7) What degree of inter-correlation is obtained between small scale engines, single cylinder full scale aero engines, and multicylinder main engines?
- 8) What flight tests have been carried out to assess the antiknock requirements of fuels?
- 9) What developments have taken place in knockmeters for fuel rating purposes?
- 10) What reference fuels are used a) under 100 octane number, or corresponding rating?
b) over 100 octane number?

German Aviation Fuels.

- 1) To what specifications are C-3, B-4 and A-3 fuels produced?
- 2) What is the reason for the high aromatic content of the German C-3 Fuel, and for its excessive margin of rich mixture performance? For what planes is this type of fuel specified?
- 3) From what components are C-3 fuels blended at the blending points?
- 4) What trouble has been experienced with fuels containing small amounts of water?
- 5) What difficulties have been experienced with highly aromatic fuels? (Effect on synthetic rubber, etc.)
- 6) How important is gum stability considered? What gum inhibitors are used?
- 7) What trouble has been experienced with vapour lock due to excessive fuel volatility, and also to dissolved air? How were these troubles overcome?
- 9) To what extent are cracked fuels used for aviation purposes?
- 10) What work has been done on the development of safety type fuels?
- 11) What engine studies have been carried out on the effect of engine factors, such as valve overlap, etc., on fuel performance, particularly at weak mixtures?

- 12) What general methods are used for cold starting, and to what extent were special priming fuels used, and of what components did these consist?
- 13) To what extent was "run-out" fuel used in an effort to combat cold corrosion?

Anti-Knock Additives.

- 1) What factors decided the amount of lead to be incorporated in aviation fuels?
- 2) What attempts have been made to increase the amount of TEL beyond the present amount.
- 3) What experience has been obtained on spark plug fouling, exhaust valve corrosion, etc.? What effect has TEL on overhaul periods? Has any connection been found between type of oil, and cylinder head deposits?
- 4) What difficulties have been experienced with lead deposition in storage and what inhibitors, if any were developed to cure this? Was any special test devised to evaluate lead stability?
- 5) What laboratory methods are used to determine lead content of a fuel?
- 6) What work has been carried out on alternative anti-knock agents?
- 7) What work has been done on the development of new lead evacuants, and in what percentage of theoretical are they used?
- 8) What experience has been obtained with water injection, or other supplementary booster fuel?
- 9) Has any trouble been experienced due to cold corrosion as a result of the use of leaded fuels, and what steps were taken to combat such effects?

Detonation Research.

- 1) What work has been done, and is in hand on the rationalization of factors controlling detonation, and on the fundamentals of combustion, e.g. Muhlner experiments?
- 2) What experimental work has been carried out on pure hydrocarbons?
- 3) What work has been done to investigate pre-ignition, and on the development of pre-ignition ratings of fuels?

Gas Turbine Fuels

- 1) What specifications are laid down for a) Gas Turbine Fuels
b) Flying Bomb Fuels
c) Rocket Fuels.
- 2) What special requirements are necessary for these fuels and how have these requirements been met?
- 3) What developments are under way in connection with fuels for these types of engines?

...nes?
...ere engines?
...in engines?
...e and weak

...ing improved

...ethod used, and

...small scale
...d multicylinder

...e antiknock

...r fuel rating

...ber, or

...r?

...duced?

...ne German
...e performance?

...ding points?

...g small

...omatic fuels?

...hibitors are

...to excessive
...ese troubles

...ses?

...pe fuels?

...of engine
...e, parti-

MOTOR FUELS

- 1) What specifications were adhered to for military purposes, particularly in respect of knock rating, gum content and stability, vapour pressure, and what methods of test were applied. What changes in specification have occurred during the war, with dates of such changes?
- 2) Were any difficulties experienced when vehicles were operated on fuels with the higher lead concentration, such as the new tank fuel which was introduced towards the end of 1944 (2 1/2-2-3/4 m; n./I.C.)? Was there any reason for eliminating entirely added aromatics from some of these blends? Was any change made either in composition or proportion of lead scavengers added to the Ethyl mix?
- 3) What was the composition of the various types of automotive gasolines, and on the main basic components? What happened to the Fischer-Tropsch gasoline, and what was the source of the large quantities of unsaturates normally included in the blended gasoline?
- 4) What effect did the cessation of Roumanian supplies have on the general position for motor spirit, and to what extent was Roumanian gasoline used in motor and aviation fuels?
- 5) Was the general idea to work to a given octane number in blending these fuels, using Benzol and/or TEL as the adjusting agents, reducing the latter when more Benzol was available?
- 6) To what extent has Methanol and Ethanol been used as a blending agent for internal civilian consumption, for use in non-military vehicles in occupied territories, and for military purposes? What factors have led to the small use made of these blending agents for the latter purpose?
- 7) What quality of Aromatic blend component was used, i.e. was all the toluene extracted from the Benzol, and what happened to the higher aromatics?
- 8) What disposal arrangements were made for Estonian shale gasoline, and was any difficulty experienced in its use as a motor gasoline constituent? What test, if any, were made to establish its suitability as a flying bomb fuel, particularly from the point of view of corrosion?
- 9) To what extent have alternative fuels such as producer gas, acetylene, etc. been used for civilian and military purposes? What technique has been employed with these fuels?
- 10) What methods, if any are used to determine road octane number, and how do the results correlate with test engine data?
- 11) What bench tests are carried out on fuels and lubricants performance, and what type of operation (e.g. full power continuous, or cyclic) is found to correlate best with actual operation?
- 12) How is wear in an engine measured?

purposes, parti-
 and stability,
 plied. What
 ar, with dates of

 are operated on
 the new tank
 2 1/2-2-3/4 m;
 tirely added
 made of ther in
 to the Ethyl mix?

 automotive gaso-
 ened to the
 of the large
 blended gaso-

 s have on the
 ent was Roumanian

 oor in blending
 ng agents,

 as a blending
 non-military
 purposes? What
 nding agents

 , i.e. was all
 pend to the

 shale gasolne,
 motor gasoline
 sh its suits-
 point of view

 er gas,
 purposes? What

 ne number, and

 ants performan-
 inuous, or
 tion?

DIESEL FUELS (AUTOMOTIVE, AVIATION & MARINE)

- 1) What is the status of research on aircraft diesel engines?
- 2) What specifications are laid down for aviation diesel fuels, and what work is in hand on special fuels for aviation diesels?
- 3) What work is in hand on special fuels for aviation diesels?
- 4) From what components and how is K.1 fuel made?
- 5) To what extent is the octane or cetane number considered an adequate measure of ignition qualities? How are they measured? What is the octane number requirement of average aviation, automotive and marine diesel engines?
- 6) What work has been done on combustion and ignition accelerators, and to what extent are they used?
- 7) What work has been done on cold starting aids, and what is the normal cold starting procedure?
- 8) What filtering systems are used for diesel fuels?
- 9) How is low pour point obtained, especially in conjunction with high cetane number?
- 10) What general research has been carried out on combustion in diesel engines?
- 11) What types of diesel fuels are used in a) submarines
b) motor ships of all types
c) land vehicles
- 12) What is the composition of the type of submarine fuel heavier than water?
- 13) What is the reason for the use of very light diesel fuels, almost in the kerosene range, for some types of small motor vessels?
- 14) What importance is attached to boiling range, and has any relationship been worked out between specific gravity, aniline point and boiling range, with cetane number? What importance is attached to aniline point?
- 15) To what extent are diesel fuels from petroleum, brown coal, shale and Fischer Tropesch processes used?
- 16) What is the significance of the phenol content present in some diesel oils?

FUEL OILS

- 1) What types and to what specifications are used for a) heavy industrial
b) light industrial
c) Marine?
- 2) What experimental work has been carried out on combustion of fuels under boilers?
- 3) What main types of fuel oil burners are used?
- 4) To what extent are fuels of non-petroleum origin used?
- 5) Are coal suspensions used to any extent?
- 6) Has any difficulty been experienced on the compatibility of the various fuel oils from different sources?
- 7) Has any trouble been experienced due to the entrainment of gases in fuel oils?

LUBRICANTS

A. Aviation

- 1) What general types of aviation oils are used, from what sources are they obtained, and why were these sources chosen?
- 2) What refining methods are used for aviation oils? to what extent are solvent refined oils incorporated in aviation oils?
- 3) To what extent are synthetic oils used in the blending of aviation oils, and what advantages, if any, result?
- 4) To what extent is Voltol used in aviation oils? What are the reasons why it is or is not extensively used? What effect has Voltol on V.I. or pole height?
- 5) Are the advantages of the incorporation of detergent type additives recognized, and have these additives been developed for use in aviation oils?
- 6) Are viscosity-temperature susceptibility improvers of the Cpa noi-Gemisch polyisobutene type used in aviation oils?
- 7) Have additives of any other type been used in aviation oils, if so, what are they, and what results are obtained by their use?
- 8) What troubles have been experienced with a) oil frothing
b) ring sticking
c) bearing corrosion
and what remedies have been found?
- 9) Have any particular combinations of bearing metals given trouble with any particular oils, and if so, how were the troubles overcome?
- 10) What engine tests are carried out on an oil before it is accepted for aviation use, and by what methods are the merits of a given oil assessed? If small scale engines are used for oil testing, how do they correlate with main engine performance?
- 11) Has any connection been found between condition of valves and spark plugs on leaded fuels, and type of oil?
- 12) What laboratory tests are considered most important, and has any laboratory procedure been evolved which ties in closely with actual behaviour in an engine?
- 13) How many hours running are normally carried out between overhauls?
- 14) To what extent are oil filters and/or centrifuges used on aircraft engines and what types are used.
- 15) Has any trouble been experienced with sludge deposition in oilways, etc., and if so, what remedies have been applied?
- 16) Has any trouble been experienced with scuffing of reduction gears and what remedies have been applied?
- 17) What lubrication system and lubricant are used on the flying bomb, including ancillary equipment, Gyro, etc.?
- 18) What type of aviation oils are used in jet propelled aircraft, i.e. turbines, rocket propelled missiles, etc., and what special properties are required? What temperature extremes are met in such devices? By what methods are low pour point oils obtained, if required? Is more than one lubricant necessary?
- 19) Are diluents employed with aviation oils, if so, to what extent, and why? What diluents are used?

B. Automotive.

- 1) To what specifications are lubricants for petrol engines and high speed diesel engines produced, and what relative importance is assigned to the various properties?
- 2) What are the chief sources of motor oils? What crudes are used, what refining methods, and to what extent are synthetic oils incorporated?
- 3) Are engine tests carried out before approval, and if so, what are they?
- 4) What laboratory oxidation tests, or sludge tests are used and how do they correlate with performance in an engine?
- 5) To what extent is Voltol used in motor oils? Is it more commonly used in motor oils than aviation oils, and if so, why? What particular advantages in engine cleanliness, viscosity index, etc. have been found with Voltol?
- 6) Are detergents other than Voltol used in a) petrol engines
b) diesel engines
- 7) Is trouble experienced with ring-sticking in diesel engines, and if so what palliatives are used?
- 8) What type of filters are used in mechanically propelled vehicles? If chemical type filters are used, is any trouble experienced with them?
- 9) What mileage is normally recommended between sump drainings?
- 10) What inspections are carried out on used oils, and how do the various types of oil compare on used oil condition?
- 11) What additives are used as pour point depressors, V.I. improvers, anti-oxidants, antiwear additives, anti-corrosion additives, and film strength improvers?
- 12) To what extent are fatty oils used in motor lubricants? What kind of fatty oils are used, and what advantage have they?
- 13) Were any lubrication difficulties experienced with producer gas equipment (both wood and coal types), bottled gas, or acetylene driven vehicles?

C. Marine.

- 1) What lubricating oils are specified for use with marine diesel equipment?
- 2) What oils are used in steam turbine driven vessels? Are additives of any kind incorporated (anti-corrosion etc.)
- 3) To what extent are compounded cylinder oils used, and what are the compounding agents employed?
- 4) To what specifications are stern-tube greases manufactured, and what compounding agents are employed?
- 5) For what uses are aqueous emulsions of oil, with the addition of mottan wax employed?

D. Transmission Lubricants.

- 1) What lubricants are recommended and specified for tank gear boxes, and car and truck gear boxes of normal and synchromesh types?

On what sources
osen?
to what extent
oils?
nding of aviation
hat are the
t effect has
ent type addit
eloped for use
of the
n oils?
tion oils, if
y their use?
othing
ticking
corrosion
given trouble
oubles over-
it is accepted
n of a given
il testing,
valves and
and has
closely with
een overhauled
ed on air-
tion in
plied?
ction gears
e flying
aircraft,
at special
e met in
obtained,
hat extent,

- 2) To what extent are Voltolised oils and compounded oils used for tank gear boxes? What compounding agents are employed?
- 3) To what extent are additives of the nitrogen types, chlorine type, etc., used in oils for gear boxes?
- 4) In what proportion are straight tooth, spiral bevel, hypoid, and worm gears used in rear axles, and what oils are specified in each type?
- 5) What additives are used in extreme pressure oils?
- 6) To what extent are compounded oils (fatty oil compounded) used for rear axle lubrication?
- 7) What type of oil seals are used?
- 8) What temperature extremes are encountered in the different types of axle?

E. Hydraulic, Recoil and Buffer Oils.

- 1) To what extent are pure mineral oils used for this purpose? What specifications apply with particular reference to V.I., pour point, etc.? From what crudes are they made and by what refining methods?
- 2) To what extent are non-mineral oils used for this purpose? How much castor oil is used for this purpose?
- 3) What solvents such as diacetone alcohol, methyl carbinol, etc. are used?
- 4) To what extent are water and glycerol used in hydraulic fluids?
- 5) What work has been done on non-inflammable hydraulic oils?
- 6) What oil seals are used, and has any trouble been experienced as a result of interaction between seals and fluids?
- 7) To what extent are compounded mineral oils used, and why?

F. Railroad Lubricants.

- 1) What oils are used for steam cylinder lubrication (satd. and superheat) valves, axle boxes, etc., and what compounding agents are used, and why?
- 2) What type of crudes are preferred for this purpose? What asphaltene content is usual in such oils?
- 3) Are any special oils used in the lubrication of diesel locomotives, and what additives, if any, are employed?

G. Industrial Lubricants.

- 1) What types of oil are used in steam turbine lubrication? Are many troubles experienced with corrosion, emulsification, and if so, how are they combatted? What additives are used, if any? What is the average life of a steam turbine oil?

engines and
ive impor-
des are used,
hetic oils
if so, what
re used and
s?
more commonly
why? What
ity index,
engines
engines
engines,
aled vehic-
ble experien-
rainings?
now do the
1. improvers
ditives,
ts? What
they?
roducer
e, or acc-
ne diesel
re additives
what are
ured,
ddition
gear
romesh
3 -

ed oils used
e employed?
pes, chlorine
vel, hypoid,
s are speci-
s?
compounded) used
different
is purpose?
ces to V.I.,
and by what
purpose? How
arbinol, etc.
raulic fluids?
lic oils?
experienced
is?
and why?
(safd. and
ounding agents
? What as-
essel loco-
tion? Are
ation, and
ssd, if any?

- 2) What types of oils are used for transformers? What electrical tests, if any, are carried out? Are any additives employed?
- 3) To what extent are mineral, non-mineral, compounded oils, and aqueous emulsions used in quenching? What types are preferred for small and large objects?
- 4) What types of cutting oils are used? To what extent are sulphurised and compounded oils used? Are corrosion inhibitors added, and if so, what are they?
- 5) What types of slushing oils are used? What additives are employed to give anti-corrosion properties?
- 6) From what sources are textile oils refined? What research has been done on carvogenicity?
- 7) What oils are used for clock and instrument lubrication, especially for aviation use. What compounding agents are used?
- 8) What is "Radiol", and for what uses is it employed?
- 9) What is the composition of compounded light machine oils?

F. Greases.

- 1) To what extent are barium and aluminium soap greases used?
- 2) What fats are used for greases, and what substitutes have been employed?
- 3) To what extent are waxes, especially montan wax used in grease manufacture?
- 4) What types of greases are used for high temperature applications?
- 5) For what reason and to what extent are greases used in shock absorbers for aeroplane landing gear?
- 6) What material is employed for ship launching purposes?

General

- 1) To what extent are aqueous emulsions used in industrial lubrication?
- 2) Has this type of lubricant ever been employed in engines of any type?
- 3) By what processes is Voltel made?

Stamm 3

Wa. Ostwald-VDI
Heppenheim a. d. Bergstrasse
Postfach: Frankfurt/Main 100 71

Heppenheim a. d. Bergstr., den 31. August 1945
(Hans Dorn (Möberg))

S.-Z.: O/B.
betr.:
Ihr An.:
Ihr Bl. v.:

Herrn
Oberst Faragher
z. Zt. Heidelberg
=====
Steubenstrasse 34

Sehr geehrter Herr Oberst!

Entsprechend Ihrer gestrigen Anordnung überreiche ich, Ihnen

- 1.) Fragebogen II (zweite Hälfte der Beantwortung Ihres Fragebogens, - betreffend Schmieröle), -
- 2.) Ausführliche Fassung des Ihnen gestern vorgetragenen Programms mit 8 Anlagen, -
- 3.) Kurzbericht über Oelschiefer (als Anlage 5 des Programms), -
- 4.) Kurzbericht über den Mercedes-Benz-Diesel-Motorwagen, -
- 5.) einige Schriftstücke und Sonderdrucke lege ich zur allgemeinen Unterrichtung bei.

Mit dem Ausdruck besonderer Hochachtung

Ihr sehr ergebener *Hochachtung*

Anlagen

S t a t e m e n t
=====

As to the long questionnaires I beg to state that I have not been an official during this war, nor have I been in the production sector. I am only a scientific and technical man, working on research.

So I am not acquainted with the specifications and other secrets of the German air force and motor authorities.

What I casually know in respect to the questions I mention afterwards. Also I give a list of some recent books in German language perhaps of use.

A n s w e r s

F u e l s
=====

Aviation fuels

- 1.) As far as I know in all three.
- 6.) I do not believe so, - only motor method.

German aviation fuels

- 4.) I believe accumulation of ice following changes of temperature. I do believe that aviation fuels were especially dried.
- 12.) Warming by hot air (e. g. by propan, - liquid gas).

Anti-knock Additives

- 1.) I believe first of all the ignition plugs.
- 2.) preparing of the isolating stones of the ignition plugs out of alumina (sintered corund).
- 8.) I do not know anything about water injection with air force, - but of course with hot bulb motors in trekkers. In automobile motors ^{water} injection has not given good results, - owing to lubricating difficulties and to difficulties with water stone on the ignition plugs (when ordinary water was used).

Detonation research

- 2.) IG Oppau (Singer etc.), - Willfang (Oel und Kohle).

Gas turbine fuels

- 2.) Good viscosity in deep temperatures (-40 - -60 Grad Celsius). These - 2.

with shale oil were to be got by mixing! Mixing two oils with bad cold viscosity can lead to a mixture with very good cold viscosity.

Motor fuels

- 2.) Ignition plugs.- Aromatics are knocking at high temperatures. Morgentahler of the German Tel-Co will know more.
- 3.) Fischer-Tropsch-gasolines were made by cracking.
- 5.) I do believe so. Automobile motors in Germany have all a motor-OZ of 74.
- 6.) Before the war aethanol has been used in a large scale,- anhydrous and in 10 - 20 %. In the war aethanol was used for other purposes,- and methanol without aethanol is giving difficulties (vapor lock, difficult starting etc.)-Also all fuels containing alcohol are apt to make difficulties by forming two layers and by the different quality of the dirt in the strainer.
- 7.) I do believe that all toluene was taken away and the higher aromatics put back to the benzene, so that the boiling curve of the BV (av. boil. pt. near 100 Grad C.) was reached.
- 8.) Estonian shale gasoline has given, I believe, difficulties by sulfur corrosion (Zeidler, Neue Wege der Verwertung des Oelschiefers, Reval 1933)
- 9.) Acetylene has hardly been used in Germany,- but in the Suisse (together with methanol as an anti-knock-agent),- and some in Norway and Suede.
Liquid gas (propan and butan) has been used in a large scale.
Town gas (high compressed) and methan (from the coke ovens, also by fermenting waste waters of the towns) have been used in a smaller scale.
These fuels and also producer gas have not been for military use, only 1944 this began to change.
The technique of producer gas was poor. There was much organizing, but little real work. In Switzerland, Hollandia, Suede and Norway the technique of producer gas was better. Progresses were forbidden. Men who knew better were put away.
- 10.) I do not know of recent experiments. My own were some years before the war.
- 12.) Ordinary by measurements of dimensions.- But by measuring quantity and composition of the ashes of a lubricating oil one easily can find out the temperature which is dangerous for a given motor and

given oil. Below the dangerous temperatur of the oil the percentage of ashes in the oil is increasing proportionate to the driven kilometers. As soon as the dangerous temperatur of the lubricating oil is reached, the percentage of ashes in the oil is increasing rapidly.

Diesel fuels

- 5.) The CaZ is measured in the IG Diesel or similar devices. This figure is considered to be not an adequate measure of ignition qualities. Ordinary diesel fuels and diesel motors have ignition willingnesses of about 40 - 50 CaZ.
- 6.) I do not know anything new in this respect. Fischer "cogasin" (diesel fuel CaZ about 100) is used to bring coal tar oil (CaZ about 10) to CaZ 40 or 50.
- 7.) Starting by glowing plugs (electric heated), hot air, gasolin, ~~hot air~~.
- 8.) Warming, gravity, felt, glas wool, Hele Shaw filters etc..
- 9.) Usually by mixing.
- 10.) IG Oppau and a good many other.
- 11.) About the same. There is no order in diesel fuels in Germany
- 12.) I do not know. But it would seem easy to mix such a fuel by using a heavy coal tar oil.
- 13.) Even gasoline has been used in diesels, - owing to want of higher boiling oils.
- 14.) Boiling range is neglected (cf. 13), - anilin point not much used, - not even CaZ. - Relationships of the asked quality have been worked out by Marder.
- 15.) All are used. The figures I do not know.
- 16.) Probably only want of taking them away. Brown coal oils contain a good many of phenols resp. cresols.

Fuel oils

- 4.) A great many of coal tar oil and brown coal tar oil is used.
- 5.) No, - as far as I know.
- 6.) Coal tar oils give slowly soft sediments (anthracen and the like). By mixing with petroleum or similar oils e.g. cogasin - such sediments sometimes come more and more quickly.
- 7.) Not to my knowledge.

Wa. Ostwald
Heppenheim / Bergstr
Haus Dowa (Malberg)

Colonel Faracher

Fragebogen II

A. Aviation

- 1.) Man musste wohl in erster Linie nehmen, was man bekam, - wobei natürlich paraffinische oder wenigstens naphthenische Oele bevorzugt wurden.
- 2.) Lösungsverfahren (Vacuum Oel AG.) wurde bevorzugt, - aber auch wohl noch primitive Schwefelsäurewäsche (Süddöl, Eisingen) angewendet.
- 3.) Der Umfang ist mir unbekannt. Ich glaube, dass synthetische Oele in grösserem Umfange benutzt wurden. Synthetische Oele haben hervorragenden Viskositäts-Index.
- 4.) Der Umfang ist mir unbekannt. Voltol, - über das Näheres und Literatur z. B. in Kadmer "Schmierstoffe und Maschinenschmierung", 2. April. 1941 Seite 228, zu finden ist - verbessert die Schmierfähigkeit erheblich.
- 5.) - 7.) mir unbekannt.
- 8.) Besonders Ringstecken. Ringstecken dürfte in erster Linie auf einer kritischen Temperatur der Ringe beruhen, deren Ueber- oder Unterschreitung das Ringstecken verringert. Konstruktive Aenderung am Kolben dürfte also häufig gegen Ringstecken helfen.
- 9.) - 18.) mir unbekannt.
- 19.) Soweit mir bekannt nur behelfsmässig und Flugzeugkraftstoff.

Allgemeines

Ueber Flugzeugschmierung dürfte Dr. von Philippovich, Adlershof, über Schmierung überhaupt Dr. Kadmer, München, besonders gut Bescheid wissen. Dr. von Philippovich war der Leiter von Schmiertagungen und hat wissenschaftliche Berichte darüber herausgegeben.

B. Automotive

- 1.) - 4.) mir unbekannt.
- 5.) Voltol-Zusatz kommt in Kraftwagen-Oelen häufig vor (Shell-Oele).
~~Bestimmte~~ Da Verklebungen, Ringstecken usw. bei Fahrzeugmotoren weniger bedenklich sind, als bei Flugmotoren, und solche Vorkommnisse auf Voltol zurückgeführt werden, hat man bei Fahrzeugmotoren weniger Bedenken.

- 6.) Geblasenes Rizinusöl usw.. Auch Kolloidgraphit (Kollag, Oildag usw.) kann man ja, wenn man will, als Netzmittel ansehen.
- 7.) Ja. Allgemeine Heilmittel sind mir nicht bekannt.
- 8.) Chemische Filter werden nicht verwendet. Textilfaser oder Spaltfilter ist üblich,- auch selbstreinigendes Spaltfilter.
- 9.) Bei verschiedenen Kraftwagen und von verschiedenen Oelfirmen recht verschiedene Vorschriften. Üblich sind 2 - 3 000 km.
- 10.) Herr K e t t e r e r von der "Südöl" oder Prof. Dr. G r ä f e , Dresden, wird hierüber besonders gut Auskunft geben können.
- 11.) Derartige Zusätze werden nicht deklariert, aber, wie ich glaube, benutzt
- 12.) Nur als kleine Zusätze zu Mineralschmierölen, z. B. geblasenes Rizinusöl. Pflanzliche Öle haben besonders gute Schmierfähigkeit, auch bei sehr hohen Temperaturen,- führen aber zu unlöslichen Verharzungen. Deshalb benutzt man sie nur mehr für Rennwagen.
- 13.) a) Flaschengas lässt die Lebensdauer von Motorschmieröl stark ansteigen. Das Öl bleibt sehr sauber und schmierfähig.
b) Azetylgas (nasses aus Karbidentwicklern) lässt das Öl zu Schaum- und Emulsionsbildung neigen, was auf mitgerissenem Kalkstaub beruht.
c) Sauggas schädigt das Öl sehr stark, was auf mitgerissenen Verunreinigungen der verschiedensten Art beruht. Bei Anthrazit spielen Schwefel und Kohlensäure, bei Holz und Braunkohle Teer eine besondere Rolle. Der Aschegehalt von Motorschmieröl steigt bei Sauggasbetrieb sehr rasch. Häufiger Ölwechsel ist nötig. Durch bessere Gasreinigung würde längere Lebensdauer von Schmieröl und Motor erreichbar sein.

C. Marine

- 1.) - 4.) mir unbekannt.
- 5.) Die wässrigen Emulsionen dürften als Dampfzylinderschmiermittel benutzt worden sein.

D. Transmission lubricans

- 1.) Geheimgehaltene Zusammensetzungen. In den Shell-Erzeugnissen, wie ich glaube, ja.
- 2.) Mir unbekannt.

- 3.) Nicht deklariert, aber, wie ich glaube, ^{solche} vom Phosphortyp.
- 4.) In der Regel Hypoid.
- 5.) Wahrscheinlich Phosphor und Schwefel.
- 6.) Mir unbekannt.
- 7.) Simmerring von der Firma F r e u d e n b e r g in Weinheim (Bergstr.)
- 8.) Man vermeidet nach Möglichkeit Temperaturen über handwarm, d. h. über 60 - 70°.

E. Hydraulic

- 1.) Mir unbekannt.
- 2.) Geheimmischungen, meist wohl aus Rizinusöl mit Alkohol.
- 3.) - 5.) Mir unbekannt.
- 6.) Simmerring. Ueber diese Fragen kann Herr S i m m e r, Weinheim, am besten Auskunft geben. Die Simmerringe werden mit Lippen aus sehr verschiedenen Werkstoffen hergestellt (Bäna-Sorten).
- 7.) Mir unbekannt.

F. Railroad

- 1.) - 3.) Mir unbekannt.

G. Industrial

- 1.) Mir unbekannt.
- 2.) Vorschriften sind z. B. von den Verbänden der Elektrizitätswerke veröffentlicht.
- 3.) Härteflüssigkeiten sind sehr verschieden. Es handelt sich um eine ganze Geheimweisheit.
- 4.) Schneidöle und Schneidemulsionen sind sehr verschieden. Schwefelung ist häufig. Rosthemmende Zusätze, wie Phosphate, auch Soda und anderes kommen vor.
- 5.) - 9.) Mir unbekannt.

H. Greases.

- 1.) - 6.) Näheres ist mir unbekannt.

I. General

- 1.) Wässrige Emulsionen wurden im ersten und auch jetzt im zweiten Weltkrieg häufig benutzt, - besonders für Dampfzylinderschmierung. Näheres darüber z. B. in der Zeitschrift "Öl und Kohle". Auch muss die Shell darüber nähere Auskunft geben können.
- 2.) Besonders Dampfmaschinen.
- 3.) Voltol^{wird} in Deutschland durch die Shell als Konzentrat hergestellt. Das Verfahren ist ja alt und beruht auf Glimmentladung. Wissenschaftlich vollständig erforscht ist es, soweit mir bekannt, noch nicht. Der Stand der deutschen Kenntnis findet sich in etwa in Kadmer "Schmierstoffe und Maschinenschmierung", Seite 228.

-.-.-.-.-

Allgemein möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass über die Theorie der Schmierung die vielleicht wichtigsten beiden Experimentalarbeiten von Dr. H o l m , Siemens, und Dr. P i e t s c h aus dem Heidebrookkreis herrühren. Die erste Arbeit erbringt den Nachweis, dass nicht die Topographie der Oberfläche massgebend ist, sondern Verschiebungen in der Oberfläche stattfinden, - also wohl gegenseitige Benetzung der Metalle. Die andere bringt die Bedeutung der Filmhaftung und der Zeit für die Abnutzungsvorgänge bei der Schmierung in der Erkenntnis um eine Stufe weiter.

Für den Kraftstoffteil des Fragebogens möchte ich nachtragen, dass folgende Herren über viele der gestellten Fragen gut Bescheid wissen dürften: Dr. C h a r p e n t i e r vom Zentralbüro für Mineralöl GmbH., Dr. K o n r a d vom Zentralbüro für Mineralöl G. m. b. H., Dr. M ü l l e r vom Heereswaffenamt, Dir. C. O. O s t w a l d von der Reichskraftsprit-Gesellschaft (mein jüngerer Bruder).

M. Müller

Heppenheim, 31. Aug. 1945
O/B,

Neue deutschsprachige Literatur von voraussichtlichem Interesse,
welche in Heppenheim vorliegt

1. Allgemeines

- 1.) "Kurzes Lehrbuch der Technologie der Brennstoffe" von Prof. Dr. W. J. Müller und Dozent Dr. E. Graf, 2. Aufl. von Dr. Ernst Graf, Wien 1945

2. Kraftstoffe

- 1.) "Kraftstoff-Fibel" von Dr.-Ing. Erich Herwig Kadmer (liegt gedruckt vor, ist aber nicht öffentlich erschienen).
- 2.) "Kraftstoffhandbuch" von Dr.-Ing. Franz Jantsch.

3. Treibgas

- 1.) "Treibgasfibel" von Gottfried Riedel und Eduard Schida.

4. Sauggasbetrieb

- 1.) "Generator-Jahrbuch 1942", zwei verschiedene Ausgaben.
- 2.) "Der Fahrzeug-Generator, Einbau und Betrieb" von Loesekrug und Riedel.
- 3.) "Bericht über die Winterprüfungsfahrt mit Generatorkraftfahrzeugen" von Prof. List, Dr. Rammler, Dipl.-Ing. Loesekrug und Dipl.-Ing. Zumpfe.
- 4.) "Das Buch vom Generator" von Weber.
- 5.) "Fahrzeuggeneratoren" von Dr.-Ing. F. Jantsch.
- 6.) "Der Gasgenerator" von W. Kroll.
- 7.) "Hochleistungsgaserzeuger" von Finkbeiner.

5. Schmierung

- 1.) "Selbewartung" von Wirtschaftsgruppe Elektrizitätsversorgung usw.
- 2.) "Erdöl, Schmierstoffe und Maschinenschmierung" von Pauck
- 3.) "Schmierstoffe und Maschinenschmierung", 2. Aufl., von Kadmer
- 4.) "Bericht über die Schmierstofftagung 1942"

Stem 61

Betr.: Arbeiten von Karl W. OSTWALD, Diplom-Ingenieur des Maschinen- und Automobilbau-Faches

A. Untersuchungen über die "Wirtschaftlichkeit von Autobahnen"

Im Auftrage des Generalinspektors für das Deutsche Strassenwesen wurden in Zusammenarbeit mit Obering. Dr. Ostwald, Dipl.-Phys. Fritz Ostwald und den Herren der Automobilindustrie über 2 Dutzend deutsche Kraftfahrzeuge auf ihre Wirtschaftlichkeit in den sogen. "Vergleichsfahrten auf Autobahn und Reichsstrasse" untersucht. Die Ergebnisse der ersten fünf Fahrzeuge sind in dem Sonderheft 10 der Schriftenreihe der "Strasse", Verlag Volk und Reich, zusammengefasst. Die Ergebnisse der restlichen Fahrzeuge sind noch nicht veröffentlicht.

An Fahrzeugen wurden u. a. gemessen:

LKW	PKW	Kräder
Krupp 7,5 to, 2 Tkt, Diesel, 165 PS	Adler 2,5 Ltr. Stromform	Zündapp 0,6 Ltr. 28 PS
Krupp 7,5 to, Diesel, mit Anhänger	Merc.-Benz, 3,2 Ltr. 78 PS	NSU 0,35 Ltr. 18 PS
MAN 7,5 to, Diesel, 150 PS	Merc.-Benz, 1,7 Ltr. m. versch. Generatoren	DKW 0,35 Ltr. 11,5 PS, 2 Tkt
Opel 3 to, 75 PS	Opel 1,3 Ltr. 28 PS	DKW 0,25 Ltr. 9 PS, 2 Tkt
Opel 3 to, m. Anh.	DKW 0,6 Ltr. 18 PS 2 Tkt	Triumph 0,25 Ltr. 8,5 PS 2 Tkt
Ford V 8, 3 to, 90 PS	Volkswagen 1,1 Ltr.	NSU 0,2 Ltr. 8,5 PS
Ford BB, 3 to, mit Lambert-Generator		DKW 0,1 Ltr. 3 PS, 2 Tkt
Ford BB, 3 to, mit Zeuch-Generator		NSU 0,1 Ltr. 3 PS
Merc.-Benz 3,7 to, 100 PS, Diesel		Fichtel & Sachs 0,1 Ltr. 2,75 PS, 2 Tkt
Merc.-Benz 8 to, 120 PS, Diesel		Fichtel & Sachs 0,06 Ltr. 1,5 PS, 2 Tkt

Von den Ergebnissen sei erwähnt, dass ausser einem neuen Bewertungsindex, der "Transportziffer", herauskam, dass bei gleicher Transportleistung der Autobahnbetrieb bis zu 40,5 % Flüssigkraftstoffeinsparung oder 47 % Zeiteinsparung ermöglicht. Ausserdem stellte sich die Unwirtschaftlichkeit von Leerfahrten bei Lastkraftwagen besonders drastisch heraus.

B. Verfahren zur Schnellmessung der Unebenheit von Autobahn und normalen Strassen.

In Auftrage des Generalinspektors für das Deutsche Strassenwesen wurden neue Verfahren zur Schnellmessung von Strassen entwickelt. Bisherige Verfahren benötigten beispielsweise für die Strecke Berlin - München mit einer Arbeitskolonne über ein Jahr. Das neue Gerät misst dieselbe Strecke mit einer Arbeitskraft vom fahrenden Kraftfahrzeug aus in 9 Stunden automatisch, und registriert ausser den Unebenheiten gleichzeitig durch Kreiselgerät die Prozente der Steigungen und Gefälle, die Querneigung, Höhenlage, die Übergangsbögen der Kurven etc. (Sonderdruck aus Heft 22/23, 1941, der "Strasse" anbei).

C. Benzin- und dieselölfreier Kraftfahrzeugbetrieb mit Festkraftstoffen

Erwähnt seien:

- 1.) Der Zusatz von Teeröl zum mit Holzkohle oder Holzkohlenbrikette betriebenen Generator, der dadurch "verbunntes" Generatorgas mit höherem Heizwert und damit höherer Leistung ergibt.
- 2.) Generatorblock-Konstruktion (4-Schrauben-Montage), um rasch von Benzin auf Generatorbetrieb oder umgekehrt wechseln zu können. Diese Vorschläge wurden mit bestem Erfolg von dem Chefkonstrukteur der Royal Co., Zürich, Herrn Adolph Ditting, verwirklicht. Der Generator wird in Serie hergestellt.
- 3.) Bube-Generator.
Die Vorschläge von Herrn Dr. Bube, mit dem Generator-Abgas durch steuerbare Reichgasproduktion eine vorübergehende Heizwerterhöhung und damit Höherleistung der Maschine zu erzielen, wurden ebenfalls an Herrn Ditting nach Zürich gegeben.
- 4.) Entwicklung der Kraftwäsche.
Um Leistung und Lebensdauer der Motoren bei Generatorbetrieb zu erhöhen, wurden verschiedene Systeme der Kraftwäsche (Prof. Kirschbaum, Prof. Spannhake, Obering. v. Ostwald, Obering. Karnisch) geprüft. Generatorgas wird hierbei in bespülten Ventilatoren gleichzeitig entnebelt und zwecks Aufladung unter ~~Unter~~ Druck gesetzt.

gez. K. W. Oswald.

Heppenheim, 30. Aug. 1945

Wa. Ostwald
Heppenheim / Bergstr
Haus Down (Maiberg)

Stm 7

Schweizer Bau-Zeitung.

Neuordnung der Tatsachen der motorischen Verbrennung?

Von Wa. Ostwald.

In die motorische Verbrennung und ihre mannigfaltigen Erscheinungsformen hat man sich im Laufe der letzten Jahrzehnte stark vertieft, zahlreiche Tatsachen ermittelt und tiefe Einsichten gewonnen. Es hat den Anschein, wie wenn es mit Hilfe der so gewonnenen Einzelkenntnisse möglich sei, in überraschendem Umfange Ordnung in die Mannigfaltigkeit der Erscheinungsformen der motorischen Verbrennung zu bringen. Diese Ordnung bezieht sich gleicherweise auf die technologische Beschaffenheit der motorischen Verbrennung, wie auf ihren physikalisch-chemischen Ablauf. In technologischer Hinsicht gibt es drei Arten der motorischen Verbrennung, nämlich

- a.) Verbrennung eines homogenen Gemisches (Otto-Verbrennung),
- b.) inhomogene Verbrennung,
 - 1) Verbrennung durch in (abnehmendem) Luftüberschuss einspritzenden Kraftstoff (Diesel-Verbrennung),
 - 2) Verbrennung durch in (abnehmendem) Kraftstoff-(Dampf)-Überschuss einströmende Luft (Glühkopf-Verbrennung).

Hinsichtlich des physikalisch-chemischen Ablaufs der motorischen Verbrennung ist zu sagen, dass sich die Gegensätzlichkeit der in Oktanzahlen gemessenen Klopfestigkeit und der in Cetanzahlen gemessenen Zündwilligkeit gemäss der Umrechnungsformel von W i l h e l m W i l k e

$$O.Z. = 120 - 2 Ca.Z.$$

immer mehr bestätigt, sodass Klopfestigkeit und Zündwilligkeit oder Klopfreudigkeit und Zündunwilligkeit sich immer mehr als zwei verschiedene Seiten der gleichen Sache herausstellen, - nämlich der Empfindlichkeit eines Kraftstoff-Luft-Gemisches auf Temperatur und Druck. Einen solchen Kraftstoff, der im Gemisch mit Luft bei örtlicher Entflammung eine Flammenwand wandern lässt, gleichgültig wie hoch Temperaturen und Drucke sein mögen, den nennt man "klopfest", und der ist "zündunwillig". Umgekehrt ist ein solcher Kraftstoff besonders "klopfreudig" oder besonders "zündwillig", welcher sich insofern als besonders empfindlich auf Temperatur und Druck bei Mischung mit Luft erweist, als schon mässig hohe Temperaturen und Drucke ihn zur Selbstentzündung, insbesondere zum selbsttätigen Abbrennen oder sogar Detonieren des unverbrannten Gemischrestes bringen. Hiernach leitet ein, dass Klopfestigkeit und Zündwilligkeit tatsächlich und logisch antipodale Begriffe sind, und ausserdem, dass es Grenzwerte für Klopfestigkeit und Klopfreudigkeit, Zündunwilligkeit und Zündwilligkeit geben

MUSS.

muss, dass in anderen Worten die zahlenmässigen Grenzen dieser beiden Begriffe logisch gegebene Festwerte der Natur und nicht willkürlich bestimmte Normpunkte sind.

Das klingt alles recht überraschend und ist im Grunde doch nichts anderes als eine schlichte Zusammenfassung wohlbekannter Tatsachen.

Was zunächst die 3 Sorten der motorischen Verbrennung anlangt, so ist es ohne weiteres klar, dass vom Standpunkte der stereo-metrischen Stoffführung aus andere Möglichkeiten gar nicht bestehen, zwei Stoffe (Kraftstoff und Luft) miteinander reagieren zu lassen, als dass man entweder A und B vor der Entzündung miteinander mischt, oder die Reaktion unter Einführung von A in einen Ueberschuss von B oder von B in einen Ueberschuss von A bewirkt.¹⁾ Dieses sind aber die 3 behaupteten Arten der motorischen Verbrennung.

Genau diese gleichen 3 Arten der motorischen Verbrennung findet man aber wieder, wenn man rein induktiv die Kennzeichen der vorhandenen wirklichen Motoren inbezug auf die motorische Verbrennung zusammenstellt, wie dies in Tabelle 1 geschah.

Tabelle 1:

¹⁾ Vgl. z.B. Wa. Ostwald "Ueber die Lenkbarkeit der motorischen Verbrennung", Oepi-Veröffentlichung 6 (1937), - "Petroleum" XXXIII, 9.6.37, Heft 23, - wo auch die Sonderfälle Gegenstrom, Gleichstrom und Stufen-Anwendung behandelt sind.