

RAPPORT No. 9245

TITEL:

DE TOEPASSINGSMOEGELIJKHEID
VAN HET RAMAN-SPECTRUM VOOR
DE ANALYSE VAN KOOLWATER-
STOFMENGSELS.

AUTEUR: A. P. v. d. Vet.

DATUM: 24 maart 1944

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
LABORATORIUM — AMSTERDAM

R a p p o r t No. 9245.

TITEL : DE TOEPASSINGSMOGELIJKHEID
VAN HET RAMAN-SPECTRUM VOOR
DE ANALYSE VAN KOOLWATER-
STOFMENGSELS.

AUTEUR : A.P.v.d.Vet.

GOEDGEKEURD DOOR : J.Smittenberg.

DATUM : 24 Maart 1944.

--	--

: DE TOEPASSINGSMOGELIJKHEID VAN HET RAMAN-SPECTRUM VOOR DE ANALYSE VAN KOOLWATER-STOFMENGSELS.

: A.P.v.d.Vet.

: J.Smittenberg.

: Besproken worden de eigenschappen van Raman-spectra in verband met de kwalitatieve en kwantitatieve analyse van mengsels van chemische verbindingen. Vervolgens worden, op grond van de gegevens van rapport 9244 "P.C.C.Mededeeling No. IV" de spectra behandeld van verschillende groepen van koolwaterstoffen en de spectra van de verschillende groepen onderling vergeleken.

Tenslotte volgt een beschouwing over de Raman-analyse van benzines, mede naar aanleiding van recente onderzoeken van Goubeau en Lell op dit gebied, en van hoogerkokende aardoliefracties.

: Op grond van de tot heden bekende gegevens betreffende de Raman-spectra van koolwaterstoffen en op grond van reeds uitgevoerde onderzoeken, lijkt het zeer wel mogelijk benzines met eindkookpunten tot ca. 150° C, na voorafgaande scherpe rectificatie, met de Raman-spectra tamelijk volledig te analyseren.

CONCLUSIES

Bij de hoogere fracties kan men door gebruik te maken van speciale methodes nog verschillende componenten identificeren en in sommige gevallen wellicht semi-kwantitatief bepalen.

Wat de smeeroliën betreft, is het zeer onwaarschijnlijk, dat men deze uiterst gecompliceerde mengsels d.m.v. het Raman-effect zou kunnen analyseren, ook al heeft men de olie van te voren door rectificatie in nauwe fracties verdeeld en al kan de fluorescentie voldoende onderdrukt worden.

Evenmin is het waarschijnlijk te achten, dat bij smeeroliën d.m.v. het Raman-effect gegevens verkregen zouden kunnen worden omtrent het ringtype (vijf- of zesring, vergroeid of niet-vergroeid, e.d.) of de ketenconfiguratie (lange of korte, vertakte of onvertakte zijketens) etc.

Het heeft echter zin, empirisch na te gaan, of tusschen de fotometercurven van de spectre van smeeroliefracties van uiteenlopend type wellicht karakteristieke verschillen aanwezig zijn, die als grondslag zouden kunnen dienen voor een op Raman-spectra gebaseerde herkenningmethodiek voor bepaalde aardolietypen.

I N H O U D S O P G A V E .

	<u>pagina</u>
INLEIDING.	1
I. EENIGE ALGEMEENE OPMERKINGEN I.V.M. RAMAN-ANALYSE.	2
II. DE RAMAN-SPECTRA VAN DE ALKANEN.	9
III. DE RAMAN-SPECTRA VAN DE CYCLANEN.	12
IV. DE RAMAN-SPECTRA VAN BENZEEN EN HOMOLOGEN.	13
V. DE RAMAN-SPECTRA VAN DE OVERIGE GROEPEN.	14
VI. VERGELIJKING VAN DE SPECTRA VAN DE VERSCHILLENDE GROEPEN VAN KOOLWATER- STOFFEN.	14
VII. RAMAN-ANALYSE VAN BENZINES.	15
VIII. RAMAN-ANALYSE VAN SMEEROLIËN.	22
IX. CONCLUSIES.	22

RAPPORT No. 9245.

LABORATORIUM VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCH-INDUSTRIËLE RECHTSBANK

DE TOEPASSINGSMOGELIJKHEID VAN HET RAMAN-SPECTRUM VOOR DE ANALYSE VAN KOOLWATERSTOFMENGSELS.

INLEIDING.

In rapport 7081, dd. 26 April 1938 gaf D. A. de Regt een overzicht over de literatuur betreffende de Raman-spectra van koolwaterstoffen. Aan de hand van dit overzicht werd nagegaan in hoeverre deze gegevens uitzicht boden op een analysemethode voor mengsels van koolwaterstoffen en voor benzines. De conclusie luidde, dat, mits het mengsel een beperkt aantal componenten bevatte, het zeer wel mogelijk leek het koolwaterstoftype te identificeren. Door middel van andere gegevens, b.v. het kookpunt, is het soms mogelijk de koolwaterstoffen individueel aan te toonen.

Aangezien sedert 1938 het aantal bekende Raman-spectra van koolwaterstoffen weer belangrijk is toegenomen, werd thans opnieuw een overzicht samengesteld en wel uitsluitend van de alkanen, cyclanen, aromaten en van combinaties van deze groepen (zie rapp. 9244 "P.C.C. Mededeeling No. IV"). Ook de literatuurgegevens over kwalitatieve en kwantitatieve analyse van mengsels met behulp van het Raman-effect zijn veel uitgebreider, zoodat het gewenscht was de mogelijkheden opnieuw kritisch te beschouwen. Hierbij is eenvoudigheidshalve uitgegaan van de veronderstelling, dat eventuele olefinische dubbele bindingen in de beschouwde mengsels vóór het onderzoek gehydreerd zijn, zoodat de te onderzoeken mengsels zijn samengesteld uit alkanen, cyclanen, aromaten en uit combinaties van deze groepen.

Op het laboratorium werden onderzoekingen op het gebied van de kwantitatieve Raman-analyse van mengsels van koolwaterstoffen uit het benzinegebied, uitgevoerd door Dr. Beintema. De resultaten van deze onderzoekingen zijn vastgelegd in rapport 8913. Deel I behandelt de meetmethodiek, deel II de intensiteiten van Raman-lijnen in de spectra van mengsels, deel III de kwantitatieve analyse van mengsels van 2.2.4-trimethylpentaan, n-heptaan en methylcyclohexaan en het binnenkort te verschijnen deel IV de kwantitatieve analyse van mengsels van 2.2.3-trimethylbutaan, 2.2-dimethylpentaan, 2.4-dimethylpentaan en cyclohexaan.

I. EENIGE ALGEMEENE OPMERKINGEN I.V.M. RAMAN-ANALYSE.

Daar de trillingsfrequenties van moleculen bepaald worden door de massa's en de ruimtelijke rangschikking der atomen en door de tusschen de atomen heerschende krachten, zijn zij tot op zekere hoogte specifiek voor een bepaald molecuul. Deze eigenschap van de trillingsfrequenties, die b.v. vastgelegd kunnen worden door het opnemen van Raman-spectra, maakt dat zij in vele gevallen, waar chemische en andere physische analysemethoden falen, met succes gebruikt kunnen worden voor de identificatie van verbindingen en tevens, daar de Raman-spectra in eerste benadering additief zijn, voor de kwantitatieve analyse van mengsels.

Om te kunnen beoordeelen in hoeverre het Raman-effect van beteekenis zou kunnen zijn voor de analyse van koolwaterstofmengsels dient men te beschikken over de gegevens van spectra van vele zuivere koolwaterstoffen. De punten, waarin de spectra van twee stoffen van elkaar kunnen verschillen zijn:

- a. het aantal frequenties;
- b. de frequentiewaarden;
- c. de intensiteiten der frequenties;
- d. de polarisatietoestand der Raman-lijnen;
- e. de lijnbreedte en -scherpte.

Ad a. Het aantal frequenties komt voor toepassing bij de analyse niet in aanmerking, omdat het niet specifiek is. Tevens dient men, om het aantal te verwachten frequenties te kunnen bepalen, de symmetrie van het molecuul te kennen, en wordt het aantal frequenties door verschillende factoren beïnvloed, zoals ontaarding, te geringe intensiteit, het optreden van combinatie- of boventonen, het optreden van rotatie-isomeren, etc. Wel kan het aantal in verschillende gebieden optredende frequenties, in combinatie met andere gegevens zoals polarisatietoestand, gebruikt worden voor de structuurbeplating.

Ad b. Zoals reeds gezegd werd zijn de frequentiewaarden tot op zekere hoogte specifiek voor een bepaald molecuul, zoodat uit de gegevens betreffende het Raman-spectrum van een mengsel van stoffen veelal reeds direct de kwalitatieve samenstelling is af te lezen, mits men de spectra van de afzonderlijke componenten kent, deze niet te weinig verschillen en het mengsel uit een

niet te groot aantal bestanddeelen is samengesteld.

Ad c. De intensiteiten van de frequenties worden gewoonlijk door visuele schatting van de zwarting die zij op de fotografische plaat hebben teweeggebracht bepaald, zoodat de gegevens subjectief zijn. Vooral bij vergelijking van de spectra van twee verschillende stoffen, die niet door dezelfde waarnemer zijn opgenomen, hebben deze intensiteiten dus uitsluitend orienteerende waarde.

Bij de beoordeeling van de mogelijkheid voor de toepassing bij de kwantitatieve analyse, kan het van belang zijn dat men de intensiteiten in een meer absolute maat kent. Sommige stoffen verstrooien n.l. sterk, andere daarentegen zwak, en het is dus niet altijd zonder meer mogelijk in de afzonderlijke spectra die lijnen aan te wijzen, die voor de analyse geschikt zijn. Het zou dus wenschelijk zijn bij de opnamen de condities zooveel mogelijk constant te houden en de lijnintensiteiten van alle op te nemen spectra door fotometreeren te meten. Absoluut vergelijkbaar zijn de intensiteiten, wanneer het Raman-spectrum van een mengsel van gelijke moleculaire hoeveelheden van twee stoffen gefotometreerd wordt, indien er tusschen de moleculen geen wisselwerking optreedt.

Ad d. Onder den depolarisatiegraad ρ wordt verstaan de verhouding van de intensiteiten van de twee trillingen waarin men het strooilight kan ontbinden en waarvan de eene in het vlak door de invallende primaire lichtstraal en de waarnemingsrichting trilt (σ -component) en de andere daarop loodrecht staat (π -component), dus:

$$\rho = \frac{I_{\sigma}}{I_{\pi}}$$

Bij invallend natuurlijk licht geven totaal symmetrische trillingen in kubische systemen aanleiding tot het optreden van Raman-

lijnen met een depolarisatiegraad $\rho = 0$ en in alle andere gevallen tot het optreden van lijnen met een ρ - waarde $0 < \rho < 6/7$. Is een trilling ook maar t.o.v. één der symmetrie-elementen anti-symmetrisch, of is zij ontaard, dan is de Raman-lijn of geoorloofd en gedepolariseerd ($\rho = 6/7$), of verboden. De polarisatie-eenschappen hangen dus af van de symmetrie van het molecuul.

Over het algemeen is de bepaling van den depolarisatiegraad gecompliceerd en niet zeer nauwkeurig. Deze grootte kan echter soms voor kwalitatieve doeleinden van nut zijn en is wellicht ook in bepaalde gevallen voor grof kwantitatieve doeleinden bruikbaar.

Tot heden werden slechts weinig polarisatiemetingen aan Raman-lijnen van koolwaterstoffen uitgevoerd.

Ad e. Lijnbreedte en -scherpte kunnen eveneens in de kwalitatieve analyse te pas komen. Ook op dit punt zijn de gegevens van de in de literatuur vermelde spectra vaak onvolledig en in alle gevallen subjectief.

Volgens een mondelinge mededeeling van Debeve aan Goubeau¹⁾, heeft hij met goed gevolg de meting van de lijnbreedte gebruikt in de kwantitatieve Raman-analyse. De nauwkeurigheid zou zelfs 0.4 % bedragen.

Tenslotte is het wellicht mogelijk de lijnverschuivingen die soms optreden bij mengsels voor analytische doeleinden te gebruiken.

Voor koolwaterstofmengsels komt deze methode echter niet in aanmerking, daar de verschuivingen alleen merkbaar optreden bij bepaalde mengsels van dipoolstoffen, zoals van water en methanol, aethanol, aceton en dioxaan²⁾

¹⁾ Z. Elektrochem. 49 (1943) 438, discussie.

²⁾ Zie b.v. A. Simon en F. Feher: Z. Elektrochem. 42 (1936) 688.

R.C. Williamson: Phys. Reviews 56 (1939) 848.

Wanneer verschillende moleculen eenzelfde groep of binding bevatten, dan vertoonen de spectra van die moleculen dezelfde karakteristieke frequenties van die groep of binding, voor zoover de betreffende frequenties althans niet door resonantie met dicht er bij liggende andere frequenties verschoven worden of door twee andere frequenties vervangen worden. Doordat echter aan iedere normaaltrilling alle atomen van het molecuul deelnemen, worden de groepfrequenties constitutief beïnvloed en vertoonen specifieke verschillen, welke afhankelijk zijn van den bouw van de rest van het molecuul.

De molecuultrillingen kunnen in eerste instantie verdeeld worden in valentie (ν)-trillingen en deformatie (δ)-trillingen.

Bij de koolwaterstoffen met open keten hebben wij dus te maken met $\delta(\text{CC})$, $\delta(\text{CH})$, $\nu(\text{CC})$ en $\nu(\text{CH})$ frequenties, die in van elkaar gescheiden gebieden te vinden zijn, zoals uit onderzoekingen van Kohlrausch en medewerkers is komen vast te staan. De $\delta(\text{CC})$ trillingen hebben frequenties $< 600 \text{ cm}^{-1}$, de $\nu(\text{CC})$ frequenties liggen tusschen ca. 700 en 1100 cm^{-1} . Het gebied van $1100 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ bevat de $\delta(\text{CH})$ trillingen, en de $\nu(\text{CH})$ frequenties zijn te vinden tusschen 2700 en 3000 cm^{-1} .

Wat de (CH) -frequenties betreft maakt het verschil uit of deze frequenties plaats vinden in de groep CH_3 , CH_2 of CH en of het koolstofatoom d.m.v. een enkele, dubbele of drievoudige binding met het volgende C-atoom verbonden is. De specifieke verschillen in de $\nu(\text{CH})$ frequenties van de alkanen blijken uit de tabellen I en II van rapport 9244¹⁾.

Enige karakteristieke groepfrequenties zijn vermeld in tabel I.

¹⁾ Zie ook P. Ganswen en R. Mecke: Z. Physik 99 (1936) 189.

afname van de absorptie van de Raman-effecten. De afname van de absorptie van de Raman-effecten is afhankelijk van de temperatuur en de dichtheid van de stof. De afname van de absorptie van de Raman-effecten is afhankelijk van de temperatuur en de dichtheid van de stof.

Groep	Valentie frequentie in cm^{-1}	Molecuul	Groep	Valentie frequentie in cm^{-1}	Molecuul
C-H	2700 - 3000	R-CH ₃	C=C	~ 1658	R.HC:CH.R cis
C-H	3000 - 3100	C≡CH	C=C	~ 1674	R.HC:CH.R trans
C-H	~ 3310	R.C≡CH	C=C	~ 1676	R ₂ C=CR
C-C	ca. 700-1100 ^{x)}	open keten	C=C	~ 2118	RC≡CH
C-C	~ 1642	R.HC:CH ₂	C=C	~ 2235	R.C≡CR'

x) Kohlrausch geeft als grenzen 750-1100 cm^{-1} ; 2,4-dimethylpentaan; 3,3-dimethylpentaan, 2,2,3-trimethylbutaan en 3-methyl-3-ethylpentaan hebben echter een frequentie bij ca. 690 cm^{-1} (zie tabel II., rapport 9244).

Het gebied van 2700-3000 cm^{-1} is voor de Raman-analyse van ondergeschikte betekenis. Weliswaar zijn de intensiteiten van de in dit gebied liggende lijnen groot, doch de gevoeligheid van de fotografische plaat is daar juist geringer, wanneer het spectrum afgeleid is van de Hg e-lijn ($\lambda = 4358$) als primaire lijn. Tevens is de wederzijdsche storing groot en de dispersie daar ter plaatse kleiner. Tenslotte kan nog opgemerkt worden, dat de tusschen 2700 en 3000 cm^{-1} liggende frequenties in den regel breed zijn en gestoord worden door eenige primaire lijnen. Ook wanneer de spectra afgeleid worden van de primaire lijn 4047 komen de (CH) frequenties in een ongunstig gebied te liggen.

Wanneer de spectra van alle in een mengsel aanwezige componenten bekend zijn, kan men nagaan of het in principe mogelijk is een dergelijk mengsel met behulp van het Raman-effect te analyseeren. Hierbij dient onderscheid gemaakt te worden tusschen het aantoonen van de afzonderlijke bestanddeelen, dus de kwalitatieve analyse, en de kwantitatieve analyse. Wanneer het er alleen om gaat de verschillende componenten in het mengsel aan te toonen, dan neemt men het spectrum van het mengsel op, meet het uit op een comparateur en vergelijkt het met de spectra van de zuivere

1) K.W.F.Kohlrausch: "Der Smekal-Raman-Effekt" Erg.Bd. pag. IX.

componenten, waarbij men niet alleen let op de frequentiewaarden, maar tevens op de relatieve intensiteit der lijnen. Het spreekt vanzelf, dat bij een gegeven oplossend vermogen van de spectrograaf de eigen breedte en de scherpte der lijnen een rol speelt. Zijn alle lijnen smal en scherp, dan kunnen dicht bij elkaar liggende lijnen nog goed uitgemeten worden; zijn de lijnen daarentegen breed en diffuus, dan geven twee op kleinen afstand van elkaar liggende frequenties een breede band, waarin de afzonderlijke lijnen niet te onderscheiden zijn.

Ook kunnen de Raman-frequenties die afgeleid zijn van b.v. van de f-lijn van het kwikspectrum ($\lambda = 4348 \text{ \AA}$) storend werken. Daar echter de intensiteit van de Hg f-lijn veel kleiner is dan die van de Hg e-lijn ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$), zijn de van de f-lijn afgeleide frequenties veel minder intensief en komen alleen als zwakke lijnen voor naast sterke die van de e-lijn zijn afgeleid.

In de praktijk heeft men meestal te maken met door rectificatie verkregen fracties van onbekende samenstelling; deze fracties kunnen koolwaterstoffen bevatten van verschillend type. Het spectrum van het mengsel wordt dan vergeleken met de spectra van die koolwaterstoffen, die men op grond van o.a. de kookgrenzen van de fractie in het mengsel kan verwachten. Men dient dus de beschikking te hebben over een groot aantal spectra van zuivere koolwaterstoffen.

Het aantal componenten, dat kwalitatief naast elkaar is aan te toonen, is afhankelijk van de samenstelling van het mengsel en hoewel zoals reeds gezegd werd de principieele mogelijkheid van een dergelijke analyse vaak van tevoren is vast te stellen, kan alleen het experiment uitsluitsel hieromtrent geven.

Bij de kwantitatieve analyse heeft men behalve met de reeds genoemde moeilijkheden, nog te maken met de scheidingscherpte van den microfotometer, waarmede de lijnintensiteiten bepaald worden.

tel. speilt te...
 Wanneer twee lijnen op het oog gescheiden zijn, dan wil dat nog niet zeggen dat de fotometercurve inderdaad twee toppen vertoont. De intensiteitsmeting wordt dan bijlicht bij een liggende frequenties gestoord. De wederzijdsche storing die twee lijnen op elkaar uitoefenen, is afhankelijk van den afstand tusschen beide lijnen, van hun intensiteiten en van het lijnprofiel en is bij een gegeven afstand en intensiteit het kleinste voor scherpe en smalle lijnen.

Het spreekt vanzelf, dat de intensiteitsmeting het minst gestoord wordt, wanneer de lijn waarvan men de intensiteit wenschte te kennen zeer sterk is en de storende frequentie zwak.

Als meetlijnen voor de kwantitatieve analyse zijn in principe het meest geschikt de sterke en liefst scherpe lijnen. Het is echter niet steeds mogelijk deze lijnen voor de analyse te gebruiken, in verband met storende frequenties. Wanneer echter de storingen relatief klein zijn, is het mogelijk hierop te corrigeeren; de nauwkeurigheid van de analyse wordt hierdoor echter ongunstig beïnvloed.

Uit het bovenstaande volgt, dat het beoordeelen van de mogelijkheid van een kwantitatieve analyse moeilijker is dan van een kwalitatieve analyse. Om toch een indruk te krijgen kan men b.v. een gebied aangeven aan weerszijde van de meetlijn, waarbinnen zich geen lijnen van andere componenten kunnen bevinden zonder dat zij de intensiteitsmeting storen. Voor den op het Laboratorium gebruikten spectrograaf kan dit gebied volgens Dr. Beintema geschat worden op $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$. In de meeste gevallen kan men alleen langs experimenteelen weg beslissen of de samenstelling van een mengsel van stoffen met behulp van het Raman-effect te bepalen is. Wat de experimenteelen moeilijkheden betreft, zij verwezen naar rapport 8913 van de hand van Dr. Beintema.

II. DE RAMAN-SPECTRA VAN DE ALKANEN.

(Zie rapport 9244, fig. 1 en 2, tabel I en II).

Uit figuur 1 (rapport 9244) blijkt, dat de $\delta(C-C)$ frequenties bij de onvertakte alkanen dalen met toenemende ketenlengte. De plaats van deze frequenties kan dus een aanduiding geven omtrent de ketenlengte. De intensiteit van de betreffende trillingen is echter laag. Tevens zijn de spectra slechts bekend tot en met C_{12} ; wanneer de $\delta(C-C)$ frequenties voor langere ketens nog dalen, dan komen zij in een gebied, waar door de hoge intensiteit van de primaire lijn het uitmeten zeer onnauwkeurig wordt en hiermede wordt de identificatie bemoeilijkt¹⁾. Bovendien zullen deze frequenties met toenemende ketenlengte steeds minder dalen. Beteekenis voor de kwantitatieve analyse hebben zij niet. De spectra van de vertakte alkanen zijn in het gebied van $300-500\text{ cm}^{-1}$ veel meer bezet dan die van de alkanen met onvertakte keten (vooral vanaf C_8). Bij de octaanisomeren komen bovendien frequenties voor tusschen 500 en 600 cm^{-1} . Ook het gebied van $700-800\text{ cm}^{-1}$ bevat bij de vertakte alkanen veel meer frequenties en eveneens het gebied tusschen 900 en 1000 cm^{-1} . De frequentie tusschen 1130 en 1140 die de rechte ketens vertoont (vanaf C_5) ontbreekt bij de vertakte ketens, waar het gebied tusschen 1150 en 1200 weer frequenties bevat. De spectra van de rechte ketens hebben, uitgezonderd die bij 1300 cm^{-1} , geen lijnen tusschen 1200 en 1400 cm^{-1} , welk gebied bij de vertakte alkanen wel bezet is.

Tusschen de afzonderlijke alkanen bestaan echter wel individueele verschillen, zie b.v. de zeer sterke frequentie 711 ($10b$) van 2.2-dimethylbutaan en 682 (8) van 3-methyl-3-aethylpentaan. In deze beide gevallen betreft het symmetrisch gebouwde moleculen, de sterke frequenties zijn afkomstig van symmetrische trillingen.

In de navolgende tabel II zijn alle isomere heptanen gerangschikt naar opklimmend kookpunt met het doel om na te gaan of een dergelijk mengsel met behulp van het Raman-spectrum te analyseren zou zijn. Hiertoe zou het mengsel eerst door rectificatie in eenige fracties gesplitst moeten worden (zie tabel II). Achter ieder isomeer zijn de frequenties vermeld die in principe voor de analyse in aanmerking komen.

¹⁾ Hoever zich de ondergrond van de primaire lijn uitstrekt is een lampkwestie. Bij een kwartslamp van het fabrikaat Gallois ligt de grens tot waar nog juist gemeten kan worden op ca. 110 cm^{-1} van de Hg-e-lijn, bij een gloeikathodelamp van Esco-Electric is het gebied waarbinnen geen metingen meer verricht kunnen worden nog iets grooter.

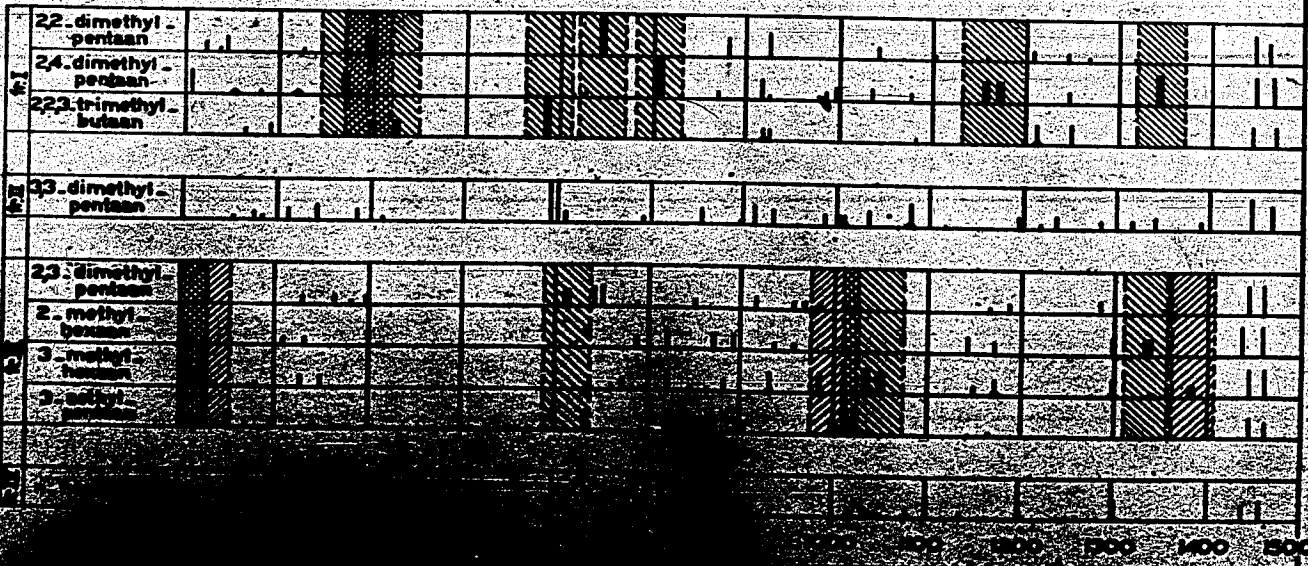
TABEL II.

Fractie	Componenten	Kpt. ° C 760 mm	Voor de analyse in aanmerking komende Raman-frequenties
I	2.2-dimethylpen- taan	79.1	496(4) 746(10)
	2.4- " " " "	80.6	469(5) 807(10) 1157(5) + 1173(5) 1344(7)
	2.2.3-trimethyl- butaan	80.9	524(4) 688(10)
II	3.3-dimethyl- pentaan	86.1	—
III	2.3-dimethylpen- taan	89.8	712(4)
	2-methylhexaan	89.9	306(4) 1336(4)
	3-methylhexaan	91.9	328(4) 1034(6) + 1051(5) 1382(3 d)
	3-ethylpentaan	93.4	1000(3 d)
IV	n-heptaan	98.40	—

In figuur 1 zijn de gedeelten der spectra opgenomen, die de voor de analyse bruikbare frequenties bevatten.

FIG. 1

DE RAMAN-SPECTRA VAN DE 9 ISOMERE HEPTANEN



... van 1 cm⁻¹ gemeten kan worden op een 100 cm⁻¹ van de y-lijn, dit een afwijking van 100 cm⁻¹. De afwijking is het gebied waarin geen metingen...

De lijnen die voor de kwantitatieve analyse in aanmerking komen zijn breder weergegeven dan de overige lijnen; tevens is het gebied, waarbinnen lijnen van andere componenten storend kunnen werken, gearceerd.

In tabel III zijn voor iedere meetlijn die lijnen van andere componenten aangegeven die binnen dit gebied gelegen zijn.

TABEL III.

Fractie I		
Component	Meetlijn	Gestoord door:
2,2-dimethylpentaan	496(4) 746(10)	niet gestoord 728(2) van 2,4-dimethylpentaan
2,4-dimethylpentaan	469(5) 807(10) 1157(5) + 1173(5) 1344(7)	460(1) en 446(1) van 2,2,3-trimethylbutaan niet gestoord niet gestoord niet gestoord
2,2,3-trimethylbutaan	524(4) 688(10)	niet gestoord 687(1) van 2,4-dimethylpentaan
Fractie III		
2,3-dimethylpentaan	712(4)	732(5) van 3-ethylpentaan; 735(1 d) van 3-methylhexaan
2-methylhexaan	366(4) 1336(4)	307(1) van 3-ethylpentaan; 328(4) van 3-methylhexaan 1340(1 d) en 1356(1 d) van 3-methylhexaan; 1353(1) van 2,3-dimethylpentaan
3-methylhexaan	328(4) 1034(6) + 1051(5) + 1382(3 d)	306(4) van 2-methylhexaan; 307(1) en 351(1) van 3-ethylpentaan 1038(1) van 3-ethylpentaan; 1015(1) van 2,3-dimethylpentaan niet gestoord
3-ethylpentaan	1000(3 d)	984 (5 d) van 3-methylhexaan; 984(2) en 1013(1) van 2,3-dimethylpentaan

Uit de in tabel III verzamelde gegevens blijkt, dat fractie I vermoedelijk zeer goed, d.w.z. het Raman-spectrum kwantitatief te analyseren zal zijn. Voor elke component is een meetlijn te vinden, die niet door lijnen van andere bestanddeelen van het mengsel gestoord wordt. Men kan hier dus volstaan met het

bepalen van de verhouding der verstrooiende vermogens van de in het mengsel aanwezige moleculen bij één enkele mengverhouding en hiermede de ijkcurve berekenen, uitgaande van de veronderstelling, dat de verhouding der verstrooiende vermogens voor verschillende mengverhoudingen gelijk is. Bij juiste interpretatie van de meetresultaten zijn ook de gestoorde lijnen voor de analyse bruikbaar. Het is dus mogelijk verschillende onafhankelijke waarden te vinden, die dan gemiddeld kunnen worden. Fractie III is hoogst waarschijnlijk minder eenvoudig te analyseren, daar alle lijnen, die voor de analyse in aanmerking komen, op één uitzondering na, gestoord worden, en wel in verschillende gevallen door tamelijk sterke lijnen. Het gehalte aan 3-aethylpentaan zal het minst nauwkeurig te bepalen zijn, in de eerste plaats omdat de meetlijn diffuus is en in de tweede plaats omdat de meting o.a. gestoord wordt door de lijn 984 van 3-methylhexaan, welke tamelijk sterk is en eveneens diffuus.

De nauwkeurigheid van de kwantitatieve analyse van fractie III is dus zeker kleiner dan die van fractie I.

III. DE RAMAN-SPECTRA VAN DE CYCLANEN.

(zie rapport 9244, fig. 3, tabel III).

Cyclopropaan en homologen vertoonen frequenties bij ca. 3000 cm^{-1} en tusschen 3000 en 3100 cm^{-1} . Het cyclopentaan- en methylcyclopentaanspectrum bevat deze frequenties niet, van de overige cyclopentaan-homologen is het gebied boven 1500 cm^{-1} niet onderzocht. Bij cyclohexaan en homologen werd voor methylcyclohexaan een frequentie $> 3000\text{ cm}^{-1}$ waargenomen en verder voor phenylcyclohexaan. In het laatste geval is deze frequentie echter afkomstig van de phenylgroep.

Cyclopropaan en homologen vertoonen tusschen 475 en 525 cm^{-1} geen frequenties, uitgezonderd 1-methyl-2-aethylcyclopropaan. De di-gesubstitueerde cyclopentanen hebben in dit gebied alle 1 en in sommige gevallen 2 lijnen, uitgezonderd 1-methyl-2-propylcyclopentaan-cis. De spectra van cyclohexaan en homologen bevatten tusschen 475 en 525 cm^{-1} in sommige gevallen één zwakke frequentie.

De lijnendichtheid in de buurt van 900 cm^{-1} is voor cyclopentaan en homologen het grootst.

Cyclopropan en homologen vertoonen 1 of 2 lijnen tusschen 1200 en 1225 cm^{-1} , uitgezonderd cyclopropan zelf.

De tweevoudig gesubstitueerde cyclopentaan-homologen hebben een frequentie bij ca. 1190 cm^{-1} , uitgezonderd 1,2-dimethylcyclopentaan-trans. Verder is het gebied van 1100 - 1200 cm^{-1} bij de cyclopentanen meer bezet dan bij de cyclopropanen en cyclohexanen. Bij de cyclohexanen treedt echter geen specifieke frequentie op bij ca. 1200 cm^{-1} . Het aantal frequenties tusschen 1250 en 1350 cm^{-1} is bij de cyclopentanen en cyclohexanen groter dan bij de cyclopropanen.

IV. DE RAMAN-SPECTRA VAN BENZEEN EN HOMOLOGEN

(Zie rapport 9244, fig. 4, tabel IV).

Monosubstitutieproducten: De frequentie 606 ($6\frac{1}{2} d$) van benzeen verschuift bij de monosubstitutieproducten naar hogere waarden, gemiddeld naar ca. 620 cm^{-1} . De frequentie 992 (10) verschuift eveneens naar hogere waarden en wordt vervangen door twee frequenties, welke gemiddeld bij ca. 1002 en 1030 liggen.

Bij ca. 740 cm^{-1} wordt een frequentie gevonden welke ten naaste bij een constante waarde heeft en die in het benzeenspectrum ontbreekt. Verder zijn karakteristiek voor de monosubstitutieproducten de lijnen bij ca. 1155 en ca. 1200 cm^{-1} (in het benzeenspectrum 1177 ($2\frac{1}{2} d$), ca. 1450, 1581, 1603 en 3057 cm^{-1}).

In het spectrum van phenylbenzeen wordt aangetroffen een sterke lijn bij 1281 cm^{-1} , terwijl de lijnen bij 1200 cm^{-1} en 1450 cm^{-1} ontbreken.

Meervoudig gesubstitueerde benzeenhomologen: De karakteristieke frequenties van de enkelvoudig gesubstitueerde benzeenhomologen zijn hier grotendeels afwezig. De sterke frequentie bij ca. 1000 cm^{-1} van de monosubstitutieproducten komt alleen voor in de spectra van m-xyleen, m-diphenylbenzeen, 1,3,5-trimethylbenzeen en 1-methyl-3-isopropylbenzeen, i.h.a. dus alleen bij de metasubstituenten. De lijn bij ca. 1030 cm^{-1} is in deze gevallen veel minder intensief. Karakteristiek is voor alle spectra een frequentie bij ca. 1378 cm^{-1} , welke bij de monosubstitutie-

producten, uitgezonderd toluen, ontbreekt. Ook ontbreekt deze lijn in de spectra van o,m en p-diphenylbenzeen, welke een frequentie bezitten tusschen 1275 en 1290 cm^{-1} . De para-substituenten bevatten minder lage frequenties. De substituenten staan hier ver van elkaar en kunnen dus niet t.o.v. elkaar trillen.

V. DE RAMAN-SPECTRA VAN DE OVERIGE GROEPEN.

(Zie rapport 9244, fig. 5, 6, 7, 8, tabel V, VI, VII en VIII).

In de spectra van de gemengd alifatisch-aromatische verbindingen worden de frequenties van de monogesubstitueerde benzeenhomologen grootendeels weer teruggevonden. De spectra van de moleculen met gecondenseerde ringen zijn niet essentieel verschillend van die van de aromaten. De karakteristieke frequenties bij 620 en 1000 cm^{-1} ontbreken, daarentegen treedt er een karakteristieke frequentie op bij ca. 1375 cm^{-1} , welke ook voorkomt in de spectra van de meervoudig gesubstitueerde benzeenhomologen.

VI. VERGELIJKING VAN DE SPECTRA VAN DE VERSCHILLENDE GROEPEN VAN KOOLWATERSTOFFEN.

Het verschil tusschen de spectra van de alkanen en cyclopropanhomologen bestaat hoofdzakelijk in de specifieke frequenties bij ca. 1200 cm^{-1} en tusschen 3000 en 3100 cm^{-1} , welke bij de cyclopropanhomologen wel optreden, bij de alkanen echter afwezig zijn. De oorzaak van het optreden van de frequenties bij ca. 1200 cm^{-1} is te zoeken in de ringspanning. Deze frequentie ligt bij de cyclopentanen bij lagere waarden en is afwezig bij de cyclohexanen. Tusschen de spectra der alkanen en cyclohexanen bestaan geen essentiele verschillen. Wel zijn er eenige gebieden aan te wijzen die bij de cyclopentanen en cyclohexanen meer lijnen bevatten dan bij de alkanen en omgekeerd. De verschillen tusschen alkanen en cyclanen enerzijds en aromaten anderzijds zijn veel duidelijker. Bij de aromaten treden n.l. steeds frequenties op bij ca. 1600 cm^{-1} en in het gebied van 3000 - 3100 cm^{-1} . In het laatstgenoemde gebied hebben de cyclopropanhomologen weliswaar ook frequenties, doch deze koolwaterstoffen komen in de benzine niet voor. De cyclanen en alkanen missen tevens de specifieke frequentie bij ca. 620 cm^{-1} van de monogesubstitueerde benzeenhomologen. Vanzelfsprekend komen de genoemde

frequenties wel voor bij phenylcyclopropan, diphenylcyclopropan en phenylcyclohexaan.

De cyclopentanen bezitten een specifieke frequentie bij ca. 1200 cm^{-1} ; deze ontbreekt bij de alkanen, maar is bij verschillende homologen van benzeen eveneens aanwezig.

Bij de moleculen met gecondenseerde ringen ontbreekt de specifieke frequentie bij ca. 1378 cm^{-1} van de meervoudig gesubstitueerde benzeen-homologen. Deze frequentie komt, zoals reeds werd gezegd, evenmin voor bij de monosubstitutieproducten van benzeen. Overigens zijn tusschen deze beide groepen geen specifieke verschillen aan te wijzen.

VII. RAMAN-ANALYSE VAN BENZINES.

Recente onderzoekingen op dit gebied zijn uitgevoerd door Goubeau ¹⁾). Volgens zijn ervaring is het met de door hem gebruikte apparatuur nog mogelijk mengsels met 10 componenten kwalitatief te analyseeren, terwijl mengsels met 5 bestanddeelen in alle gevallen met zekerheid kwantitatief te analyseeren zouden zijn.

Voor het analyseeren van benzines werden deze eerst door rectificerende destillatie in fracties verdeeld. Hierbij werd bewust een rectificatiekolom gebruikt met weinig schotels, om een inzicht te krijgen in de mogelijkheden van de Raman-analyse. Tabel IV geeft één van de analyses van Goubeau weer. In deze tabel, welke aan het artikel van Goubeau en Lell ontleend is, werd nog achter iedere koolwaterstof het kookpunt bij 750 mm vermeld. Met H wordt bedoeld "Hauptbestandteil", gehalte naar schatting 30 % en hooger, N = "Nebenbestandteil", gehalte ca. 5 - 30 %, en S = "Spur", gehalte ca. 1-5 %.

Uit deze tabel blijkt inderdaad, dat de rectificatie slecht was. Het best komt dit wel tot uiting in fractie I (kookgrenzen 28 - 48 ° C) waarin 2-methylpentaan, methylcyclopentaan en benzeen voorkomen, waarvan de kookpunten resp. 60.2, 71.9 en 80.1 bedragen. Benzeen komt zelfs als "Nebenbestandteil" voor. De fracties werden alle even groot gekozen. Bij de fracties boven 110° C werden alleen die koolwaterstoffen aangegeven, waarvan de aanwezigheid met zekerheid vastgesteld kon worden.

Deze analyse is hoofdzakelijk als kwalitatieve analyse bedoeld, de geschatte samenstelling van iedere

¹⁾ J. Goubeau en E. Lell: Brennstoff-Chemie 23 (1942) 1.
J. Goubeau: Z. Elektrochem. 49 (1943) 438.

fractie geeft tevens een indruk omtrent de hoeveelheden waarin de verschillende componenten in de benzine voorkomen.

Het is interessant om eens na te gaan, of deze fracties nu ook kwantitatief te analyseren zouden zijn. Hierbij is vooropgesteld, dat de spectra van de samenstellende bestanddeelen bekend zijn en dat men tevens over de benodigde ijkcurven beschikt. Hiertoe zijn in figuur 2 de spectra van de componenten van fractie 3 weergegeven en in figuur 3 die van de fracties 9 en 10.

DE RAMAN-SPECTRA VAN DE COMPONENTEN VAN FRACTIE 3 (TABEL II)
VAN EEN SEMI-QUANTITATIEVE BENZINEANALYSE VAN GOUBEAU & LELL

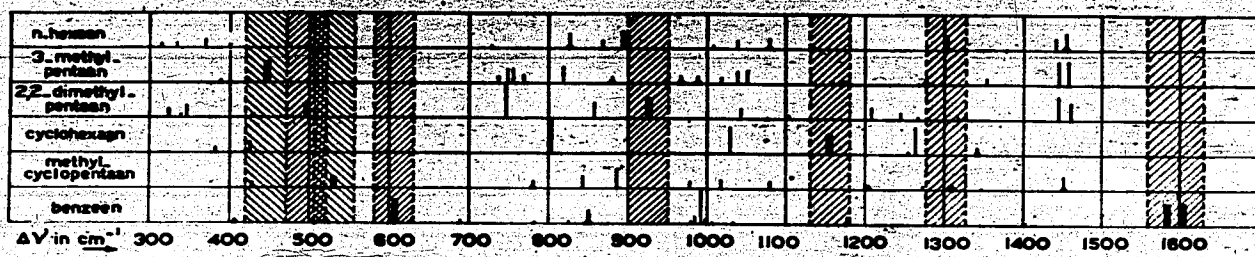
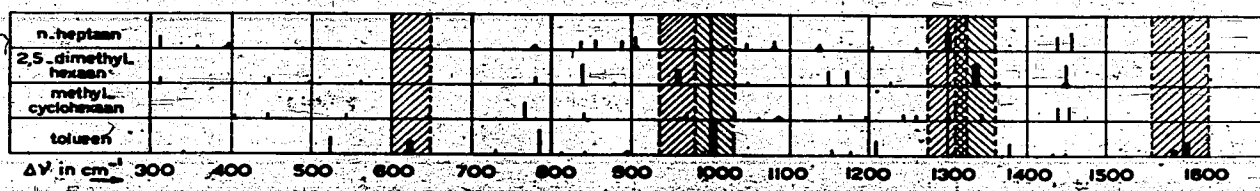


FIG. 3

DE RAMAN-SPECTRA VAN DE COMPONENTEN VAN FRACTIES 9 EN 10 (TABEL II)
VAN EEN SEMI-QUANTITATIEVE BENZINEANALYSE VAN GOUBEAU & LELL



Uit figuur 2 blijkt, dat de volgende lijnen in principe voor kwantitatieve analyse van fractie 3 in aanmerking komen: (zie bl. 13, onder tabel IV).

Deze analyse is bedoeld om de hoeveelheden van de verschillende componenten in de benzine te bepalen.

TABEL IV.

SEMI-KWANTITATIEVE BENZINE-ANALYSE VAN
GOLBEAU EN LELI.

Fractie No.	Kooktraject P. C	Alkanen	Cyclanen	Aromaten
1	28-48	n-pentaan 36.0 H	cyclopentaan 49.3 N	benzeen 80.1 N
		methylbutaan 27.9 H	methylcyclopentaan 71.9 S	
		2-methylpentaan 60.2 S		
2	48-65	n-hexaan 68.7 H	cyclopentaan 49.3 N	benzeen 80.1 N
		2-methylpentaan 60.2 N	methylcyclopentaan 71.9 N	
		3-methylpentaan 63.2 N		
		2,3-dimethylbutaan 58.0 S		
		2,2-dimethylbutaan 49.7 S		
3	65-71	n-hexaan 68.7 H	methylcyclopentaan 71.9 N	benzeen 80.1 H
		3-methylpentaan 63.2 N	cyclohexaan 80.8 N	
		2,2-dimethylpentaan 79.1 S		
4	71-76	n-hexaan 68.7 N	methylcyclopentaan 71.9 N	benzeen 80.1 H
		2,2-dimethylpentaan 79.1 S	cyclohexaan 80.8 N	
		2,2,3-trimethylpentaan 109.9 S		
5	76-79	2,2,3-trimethylpentaan 109.9 S	methylcyclopentaan 71.9 S	benzeen 80.1 H
			cyclohexaan 80.8 H	
6	79-85	2,2,3-trimethylpentaan 109.9 S	cyclohexaan 80.8 H	benzeen 80.1 H
		n-heptaan 98.4 S	methylcyclohexaan 100 S	
7	85-92	2-methylhexaan 89.9 S	cyclohexaan 80.8 H	benzeen 80.1 H
		n-heptaan 98.4 N	methylcyclohexaan 100 N	tolueen 110.7 N
8	92-96	2-methylhexaan 89.9 S	cyclohexaan 80.8 N	benzeen 80.1 N
		3-methylhexaan 91.9 S	methylcyclohexaan 100 H	tolueen 110.7 N
		3-methylpentaan 93.4 S		
		n-heptaan 98.4 N		
9	96-100	n-heptaan 98.4 N	methylcyclohexaan 100 H	tolueen 110.7 H
		2,5-dimethylhexaan 109.3 S		
10	100-102	n-heptaan 98.4 N	methylcyclohexaan 100 H	tolueen 110.7 H
		2,5-dimethylhexaan 109.3 S		
11	102-105	n-heptaan 98.4 N	methylcyclohexaan 100 H	tolueen 110.7 H
		2,2,3-trimethylpentaan 109.9 S		
12	105-109	n-heptaan 98.4 N	methylcyclohexaan 100 H	tolueen 110.7 H
		2,3-dimethylhexaan 115.6 S		

(n) waarschijnlijk bedoeld 2,2,3-trimethylbutaan, kpt. 76.0 mm 80.9 (zie ook fractie 11).

Vervolg tabel IV.

WETenschappelijk Instituut voor de Scheikunde

L. J. VAN DER WOUDE

Fractie		Alkanen		Cyclanen		Aromaten	
No.	Kooktraject ° C						
13	109-121	2,3-dimethyl- hexaan	115,6 S	methylcyclohexaan	100 S	tolueen	110,7 H
				dimethylcyclo- hexaan (m)	122 N	xylaan (o, m, p)	ca. 140 N
14	121-132	n-octaan	125,6 N	dimethylcyclo- hexaan (o, m)	ca. 124 N	tolueen	110,7 N
						xylaan(o, m, p)	ca. 140 H
15	132-143	n-octaan	125,6 N	dimethylcyclo- hexaan (o, m)	ca. 124 N	xylaan(o, m, p)	ca. 140 H
						aethylbenzeen	56,1 S
16	143-156			cyclohexaande- rivaten	H	xylaan (o, m, p)	H

n-hexaan : 1302 (4 b)
 3-methylpentaan : 445 (6)
 2,2-dimethylpentaan : 496 (4); 926 (6)
 methylcyclopentaan : 530 (2 1/2)
 cyclohexaan : 1155 (5 1/2)
 benzeen : 606 (6 1/2 d); 1584 (6 1/2) +
 1605 (6 1/2).

Op zichzelf is de sterke frequentie 746(10) van 2,2-dimethylpentaan het meest geschikt. Zij wordt echter gestoord door 4 lijnen van 3-methylpentaan en wel 736(2); 748(4), 754(4) en 767(2). Wanneer de fotometercurve van deze 4 lijnen overeenkomt met die van een zeer breede band, dan kan de lijn bij 746 cm⁻¹ vermoedelijk toch als meetlijn gebruikt worden, door op de intensiteit van de breede band te corrigeren. Evenzoo zou experimenteel uit te maken zijn of de lijn 803(10) van cyclohexaan hier als meetlijn gekozen kan worden.

Van de bestanddeelen van deze fractie zijn 2,2-dimethylpentaan en benzeen waarschijnlijk het nauwkeurigst te analyseeren. Voor elk der beide componenten zijn twee meetlijnen te vinden, die niet door lijnen van andere componenten gestoord worden. Ook voor methylcyclopentaan is een niet gestoorde meetlijn te vinden, de intensiteit van deze lijn is echter betrekkelijk laag.

De lijnen, die voor de kwantitatieve analyse van de fracties 9 en 10 in aanmerking komen, zijn:

(zie fig. 3):

- n-heptaan : 1301(5-b); 1301(5-b)
- 2,5-dimethylhexaan: 958(4-b); 1335(6)
- methylcyclohexaan : ---
- tolueen : 623(3½); 1004(10); 1587(1½) + 1605(3½).

De fracties 9 en 10 zijn dus vermoedelijk niet volledig kwantitatief te analyseeren, daar voor methylcyclohexaan geen geschikte meetlijn te vinden is.

Uit deze beide voorbeelden blijkt reeds wel, dat het aantal componenten, dat kwantitatief naast elkaar te analyseeren is, afhankelijk is van de samenstelling.

Voor de kwantitatieve analyse dient dus het aantal componenten per fractie zoo klein mogelijk te zijn. Om dit te bereiken dient een scherpe fractionneering te worden toegepast met een rectificatiekolom met b.v. 40 of 60 schotels. Het bezwaar van dergelijke apparaturen is, dat de hold-up tamelijk groot is, wat de nauwkeurigheid van de analyse nadeelig beïnvloedt. Ook heeft men hierbij rekening te houden met het optreden van constant kokende mengsels en met binaire mengsels die op grond van den vorm van de kookfiguur moeilijk te scheiden zijn. Zoo vertoonen b.v. de systemen n-heptaan-tolueen en n-hexaan-benzeen in de T-X-x figuur zeer nauwe en tamelijk vlak verlopende kooklussen aan den kant van het alkaan, zoodat b.v. bij rectificatie van een mengsel van n-heptaan en tolueen, steeds tolueen in de heptaanfractie aanwezig is. Bij de benzines is het, tot een toptemperatuur van ca. 150° C mogelijk de aromaten langs anderen weg te bepalen. Wanneer n.l. de kookgrenzen juist gekozen worden, kunnen benzeen, tolueen en de xylenen in opeenvolgende fracties ondergebracht en het gehalte vervolgens door analytische extractie bepaald worden. Voor de analyse van de alkanen en de cyclanen kan dan het Raman-effect toegepast worden. Een dergelijke methode is echter nogal omslachtig en daardoor tijdrovend.

De fracties 9 en 10 bevatten n-heptaan, 2,5-dimethylhexaan, methylcyclohexaan en tolueen; in het gebied van 90-110° C zijn echter ook nog te verwachten 1,2-dimethylcyclopentaan, (waarvan in benzines volgens onze ervaringen en volgens de literatuur van het Bureau of Standards voornamelijk de trans-vorm voorkomt), en aethylcyclopentaan.

Boven een toptemperatuur van ca. 150° C is deze methode zeker niet meer toe te passen wegens het (groot aantal) aromaten dat de fracties kunnen bevatten.

Het zal vaak voorkomen, dat men geen ijkcurven ter beschikking heeft. Voor dergelijke gevallen geven Goubeau en Lell een vereenvoudigende methode aan, welke berust op het bepalen van de intensiteitsverhouding van de meetlijnen van de kwalitatief aangevoerde stoffen, waarna de concentratieverhoudingen bepaald worden door gebruik te maken van de geschatte intensiteiten van de betreffende lijnen in de spectra van de zuivere componenten. De geschatte intensiteiten werden ontleend aan de literatuur of door eigen waarneming gevonden. Het behoeft geen betoog, dat deze werkwijze aanzienlijk minder nauwkeurige uitkomsten oplevert dan de exacte methode. In de eerste plaats zijn de geschatte intensiteiten subjectief, zoodat er ook vaak geen overeenstemming bestaat tusschen de gegevens van verschillende auteurs. Het is dus raadzaam, indien mogelijk, voor alle bestanddeelen gegevens van denzelfden auteur te gebruiken. Ook wanneer dit mogelijk is, laat de nauwkeurigheid van de analyse nog te wenschen over. Verschillende stoffen verstrooien n.l. niet even sterk en men zou dus de spectra van de verschillende componenten op volkomen identieke wijze opgenomen moeten hebben om er een eenigszins juiste intensiteitsverhouding tusschen de meetlijnen uit te kunnen afleiden. Wanneer men echter niet de beschikking heeft over ijkcurven kan men langs dezen weg althans een semi-kwantitatieve analyse uitvoeren.

En tweede fout, die men kan maken, bestaat volgens Goubeau in de veronderstelling van een constante verhouding der verstrooiende vermogens bij verschillende mengverhoudingen, welke veronderstelling ook voor koolwaterstofmengsels niet juist zou zijn.

Zooals Dr. Beintema ¹⁾ echter heeft aangetoond, zijn de lijnintensiteiten in mengsels van koolwaterstoffen voor elke mengverhouding additief.

De nauwkeurigheid der vereenvoudigde analyse wordt door Goubeau, op grond van de analyses van ternaire mengsels, geschat op ca. 13%. Dit is echter zeker te optimistisch, daar volgens de ervaring van Dr. Beintema en volgens eigen ervaring de nauwkeurigheid van de exacte methode te schatten is

¹⁾ Rapport 8913 II "De intensiteit der lijnen in Raman-spectra van mengsels".

op gemiddeld $\pm 2\%$, ook wanneer men meer dan één meetlijn gebruikt, van de mengsels eenige opnamen maakt en deze twee of driemaal fotometreert.

Nog moeilijker wordt de analyse wanneer het mengsel stoffen bevat, waarvan de spectra niet bekend zijn, zooals b.v. bij aromatenmengsels die boven ca. 160° C koken. Het gaat er dan om eerst de bekende spectra uit het mengspectrum te lichten en daarna uit de overblijvende lijnen gegevens te vinden, die kunnen leiden tot de verdere identificatie van de overige componenten. Fromherz, Bueren en Thaler¹⁾ gaan voor dergelijke mengsels als volgt te werk: Het mengsel wordt eerst gefractionneerd en de intensiteitsverdeling nagegaan van lijnen van niet door het spectrum te identificeren stoffen over de opeenvolgende fracties. Het kookpunt van de onbekende bestanddeelen is dan bij benadering te bepalen door het gehalte van de bestanddeelen van het mengsel in de fracties uit te zetten tegen het kookpunt, dat ongeveer samenvalt met het maximum dezer verdeelingscurve. Met behulp van de bekende spectra van aromaten kan men vervolgens de betrekking nagaan tusschen spectrum en aard der substitutie. Op deze wijze kan men dus uit het karakter van het spectrum van de onbekende verbinding, na voorafgaande bepaling van het kookpunt, het aantal constitutiemogelijkheden beperken en tenslotte de verbinding zelf door synthese en opname van het spectrum identificeren.

Uit bovenstaande blijkt wel dat hoe hoger het kookpunt, hoe moeilijker de analyse. Een zorgvuldige rectificatie in een goede kolom is dus wel een eerste vereischte en ook dan nog is het mogelijk dat men niet alle componenten van de hoger kokende fracties kan identificeren. Wellicht is in deze gevallen nog iets af te lezen uit de fotometercurve van de mengspectra. Zoals reeds eerder werd opgemerkt, is de lijnendichtheid van de verschillende groepen van koolwaterstoffen in sommige gebieden verschillend. Dit uit zich in de fotometercurve en uit de gegevens hiervan is misschien een kencijfer voor de betreffende fracties te vinden, waarna men den aard van de benzines kan vastleggen.

¹⁾ J. Goubeau: Z. Elektrochem. 49 (1943) 438, discussie.

VIII. RAMAN-ANALYSE VAN SMEEROLIËN.

In de eerste plaats zullen de experimenteele moeilijkheden bij smeeroliën grooter zijn, daar de kans op fluorescentie zeer groot is. Vooral de naphtaleen- en anthraceengroep vertoonen fluorescentie. Van het primair spectrum moeten dus de ultraviolette lijnen en blauwviolette lijnen door filteren verwijderd of op zijn minst sterk verzwakt worden. Verder moet men nagaan of de toevoeging van stoffen als b.v. nitrobenzeen de fluorescentie voldoende verzwakt, waarbij men echter moet bedenken dat nitrobenzeen zelf door een langen belichtingstijd fotochemisch wordt aangegrepen. Ook is de scheiding van smeeroliën in nauwe fracties veel moeilijker uitvoerbaar en kan het aantal componenten per fractie zeer groot zijn, zoodat het zeker niet mogelijk is een volledige analyse uit te voeren.

Wat men van een smeerolie zou willen weten is, wat het cyclische deel betreft, het ringtype, het aantal ringen per molecuul, de substituenten (lange of korte zijketen, vertakt of onvertakt), etc. Het lijkt echter zeer onwaarschijnlijk, dat men hieromtrent uit de gegevens van het Raman-spectrum conclusies zou kunnen trekken.

Men zou kunnen trachten op dezelfde wijze als reeds beschreven werd, uit de fotometercurven een kencijfer voor de fracties af te leiden en uit deze kencijfers het type van de smeerolie te bepalen.

Door Dr. Beintema zullen van eenige karakteristieke smeeroliefracties Raman-spectra worden opgenomen met het doel om na te gaan of dergelijke fracties bruikbare spectra opleveren en tevens of de met deze fracties verkregen gegevens reeds een meer definitief oordeel omtrent de bruikbaarheid van de methode voor het gestelde doel toelaten.

IX. CONCLUSIES.

Op grond van de tot heden bekende gegevens betreffende de Raman-spectra van koolwaterstoffen en op grond van reeds uitgevoerde onderzoeken lijkt het zeer wel mogelijk benzines met eindkookpunt tot ca. 150° C, na voorafgaande scherpe rectificatie, d.m.v. de Raman-spectra tamelijk volledig te analyseeren.

Bij de hoogere fracties kan men door gebruik te maken van speciale methodes nog verschillende componenten identificeren en in sommige gevallen wellicht semi-kwantitatief bepalen.

Wat de smeeroliën betreft is het zeer onwaarschijnlijk, dat men deze uiterst gecompliceerde mengsels d.m.v. het Raman-effect zou kunnen analyseren, ook al heeft men de olie van tevoren d.m.v. rectificatie in nauwe fracties verdeeld en al kan de fluorescentie voldoende onderdrukt worden. Evenmin is het waarschijnlijk te achten, dat bij smeeroliën d.m.v. het Raman-effect gegevens verkregen zouden kunnen worden omtrent het ringtype (vijf- of zesring, vergroeid of niet-vergroeid, enz.) of de ketenconfiguratie (lange of korte, vertakte of onvertakte zijketens) etc.

Het heeft echter zin, empirisch na te gaan of tusschen de fotometercurven van de spectra van smeeroliefracties van uiteenlopend type, wellicht karakteristieke verschillen aanwezig zijn, die als grondslag zouden kunnen dienen voor een op Raman-spectra gebaseerde herkenningmethodiek voor bepaalde aardolietypen.

LABORATORIUM
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ.
A.P.v.d.Vet.

AMSTERDAM, 24 Maart 1944
P/114.
Bedr.No. 0/1900/0040
K 7651