

Analyse von Gemischen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Raman-Spektroskopie*

Von E. LÜSCHER

Applied Research Laboratories, Lausanne

Noch heute stellen die qualitative Identifikation wie die quantitative Bestimmung von Gemischen verschiedener Kohlenwasserstoffe für den Analytiker erhebliche Anforderungen. Im folgenden ist eine Methode zur Analyse solcher Gemische mittels der RAMAN-Spektroskopie besprochen.

Bei der Durchsicht der typischen RAMAN-Linien erkennt man, daß die Depolarisationsfaktoren verschiedener aromatischer Verbindungen wesentlich verschiede-

den von den Depolarisationsfaktoren aliphatischer Verbindungen (Paraffine) sind. RANK et al.¹ und kürzlich STAMM et al.² benutzen diese Tatsache zur photometrischen Schnellbestimmung von Paraffin-Naphtene-Gemischen. KEMP und ANDERMANN³ erweiterten die Methode von RANK et al.¹ zur Messung des Depolarisationsfaktors in RAMAN-Spektren.

Für die Untersuchungen wurde ein direkt-auswertendes RAMAN-Gerät (RAMAN-Quantometer) der Applied Research Laboratories verwendet⁴. Dieses Gerät ist mit

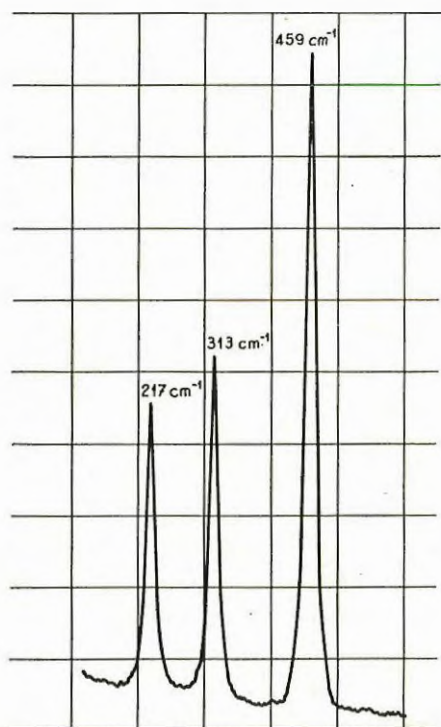


Abb. 1. Tetrachlorkohlenstoff, senkrechter Polarisator

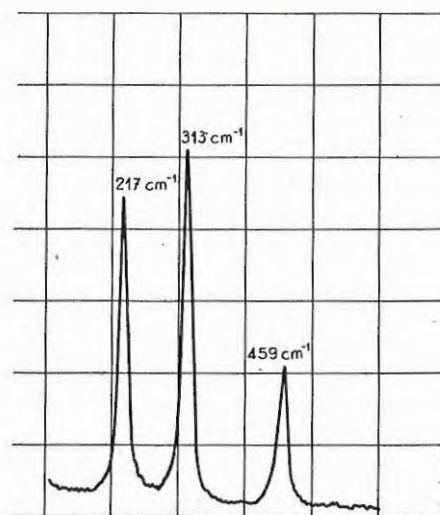


Abb. 2. Tetrachlorkohlenstoff, paralleler Polarisator

*Auszug aus einem Vortrag, gehalten anlässlich des IV. Internationalen Kolloquiums für Spektroskopie in Münster (Westfalen).

¹ D. H. RANK und R. E. KAGARISE, J. Opt. Soc. Amer. 40, 89 (1950).

² R. F. STAMM, C. F. SALZMANN und T. MARINER, J. Opt. Soc. Amer. 43, 124 (1953).

³ J. W. KEMP und G. ANDERMANN, ARL-Com., June 1953.

⁴ E. LÜSCHER, Chem. Rdsch. 6, Nr. 11 (1953).

der gegenwärtig lichtstärksten Quecksilberlampe Typ «Toronto» ausgerüstet⁶. Der Spektrograph ist ein Dreiprismengerät mit einer Apertur von $f/3$. Zur Anregung wurde die Quecksilberlinie von 4358 Å verwendet. Das einfallende Licht wird durch Polaroidzylinder, die die Proberöhre umgeben, polarisiert.

Abb. 1 zeigt die Linien 217 cm^{-1} , 313 cm^{-1} , 459 cm^{-1} von Tetrachlorkohlenstoff bei senkrechter Polarisation und Abb. 2 bei paralleler Polarisation. Da die Meßgenauigkeit wesentlich von der zu messenden Intensität abhängt, wurden bei paralleler Polarisation Messungen zur Feststellung der Reproduzierbarkeit ausgeführt. Die Resultate sind in Tab. 1 dargestellt:

Tab. 1

Intensität	Mittlere Abweichung	Datum
0,1080	- 0,0019	27. 4. 53
0,1120	+ 0,0021	27. 4. 53
0,1118	+ 0,0019	27. 4. 53
0,1087	- 0,0012	5. 5. 53
0,1124	+ 0,0025	5. 5. 53
0,1092	- 0,0007	5. 5. 53
0,1094	- 0,0005	7. 5. 53
0,1090	- 0,0009	7. 5. 53
0,1075	- 0,0024	7. 5. 53
Durchschnitt = 0,1099 $\pm$ 0,0047		

Die Intensität wurde in Einheiten des Streukoeffizienten ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) gemessen. Die Standardabweichung beträgt 4,3 %. Da das einfallende Hg-Licht wegen der helikoidalen Konstruktion der Lichtquelle nicht genau parallel einfällt, muß eine Korrektur vorgenommen werden. Die Literaturangaben für Depolarisationsfaktoren sind außer für Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nicht gesichert, weshalb die Korrekturkurve lediglich mit diesen beiden Verbindungen bestimmt wurde. In Tab. 2 sind die Resultate für die gemessenen Depolarisationsfaktoren dargestellt.

Tab. 2

	Linie	Meßwert	Effektiver Wert (Literatur)	Literaturangabe
CCl_4	217 cm^{-1}	1,01	0,85	BENDER ⁶
	313 cm^{-1}	1,01	0,85	BENDER ⁶
	459 cm^{-1}	0,223	0,013	DOUGLAS ⁷
CHCl_3	262 cm^{-1}	1,00	0,84	BENDER ⁶
	366 cm^{-1}	0,350	0,13	DOUGLAS ⁷
	668 cm^{-1}	0,245	0,026	DOUGLAS ⁷

⁶ J. W. KEMP, J. L. JONES und R. W. DURKEE, J. Opt. Soc. Amer. 42, 811 (1952).

⁶ D. BENDER und P. A. LYONS, J. Chem. Physics 18, 438 (1950).

⁷ A. E. DOUGLAS und D. H. RANK, J. Opt. Soc. Amer. 38, 281 (1948).

Die Arbeitskurve ist in Abb. 3 aufgezeichnet. Vergleichshalber sind die Werte von Toluol eingetragen.

Die analytische Anwendung der Depolarisationsmethode wurde bei der Bestimmung von Methylcyclopentan in Gegenwart von 2,2,4-Trimethylpentan geprüft. Gearbeitet wurde im Bereich zwischen 888 cm^{-1} und 901 cm^{-1} . Abb. 4 und 6 zeigen die beiden Spektren dieses Gebiets bei unpolarisiertem Licht und die Abb. 5 und 7 die Spektren bei senkrecht polarisiertem Licht. Die Intensitäten der 891 cm^{-1} -Linie von Methylcyclopentan wurden bei 896 cm^{-1} gemessen. Die Meßresultate sind in Tab. 3 aufgeschrieben:

Tab. 3

Methylcyclopentan		
ohne Polarisator	0,1505	SKE
rechtwinklig polarisiert . . .	0,0693	SKE
2,2,4-Trimethylpentan		
ohne Polarisator	0,0807	SKE
rechtwinklig polarisiert . . .	0,0239	SKE

Die Intensitäten sind durch das lineare Gleichungssystem bestimmt:

$$I_o = K_1 C_1 + K_2 C_2,$$

$$I_r = K_1 p_1 C_1 + K_2 p_2 C_2,$$

wobei I_o : Intensität ohne Polarisator

K_i : Konstante Faktoren

p_i : Polarisationsfaktor für rechtwinklige Polarisation

C_i : Konzentrationen der Probe 1 und Probe 2

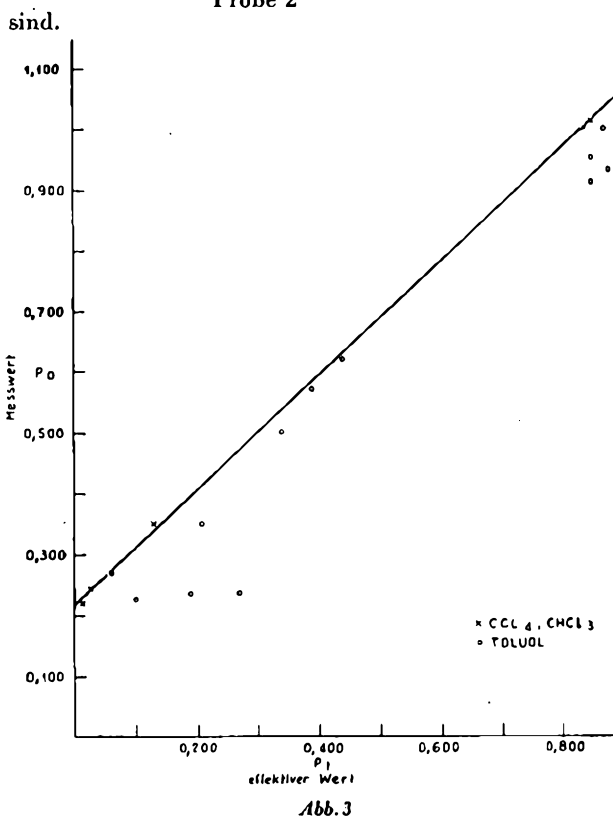


Abb. 3

Nachfolgend wurden die Intensitäten für ein Gemisch von 50,8% 2,2,4-Trimethylpentan und 49,2% Methylcyclopentan bei 896 cm^{-1} ohne und mit rechtwinkligem Polarisator gemessen. Die Spektren sind in Abb. 8 und 9 wiedergegeben. Aus den Intensitäten wurden rückwärts

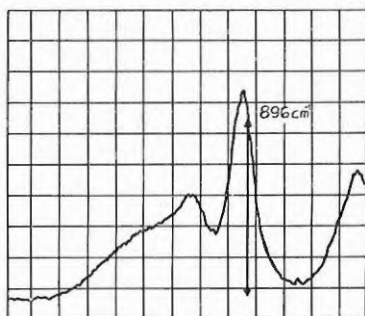


Abb. 4

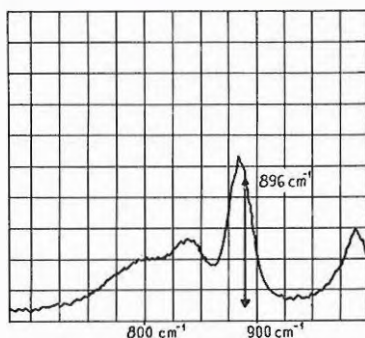


Abb. 5

Abb. 4 und 5. Methylcyclopentan

Abb. 4 ohne Polarisator, Abb. 5 mit senkrechtem Polarisator

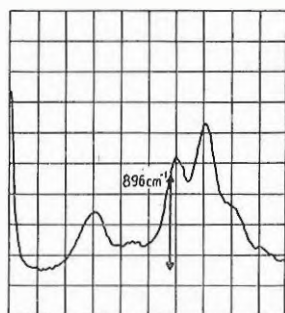


Abb. 6

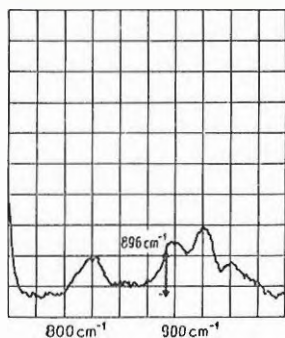


Abb. 7

Abb. 6 und 7. Trimethylpentan

Abb. 6 ohne Polarisator, Abb. 7 mit senkrechtem Polarisator

die Konzentrationen bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 4 dargestellt.

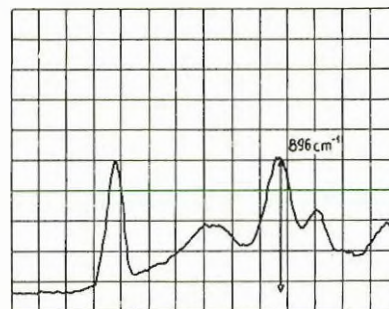


Abb. 8

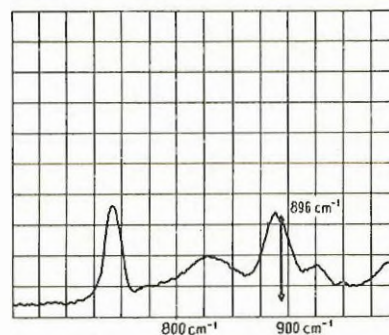


Abb. 9

Abb. 8 und 9. Gemisch 50,8 % 2,2,4-Trimethylpentan und 49,2 % Methylcyclopentan

Abb. 8 ohne Polarisator, Abb. 9 mit senkrechtem Polarisator

Tab. 4

	Konzentrationen		Fehler
	effektive	experimentelle	
2,2,4-Trimethylpentan .	50,8 %	51,7 %	+ 1,8
Methylcyclopentan. . .	49,2 %	48,3 %	- 1,8

Bei der Messung wurde ein Primärspalt von $150\text{ }\mu$ und ein Sekundärspalt von $50\text{ }\mu$ verwendet.

Die Registriergeschwindigkeit betrug 20 cm^{-1} pro Minute, und die Zeitkonstante war 12 Sekunden.

Die gleiche Methode wurde auf ein Dreistoffgemisch von 33,3% Tetrachlorkohlenstoff, 33,3% 2,2,4-Trimethylpentan und 33,3% Methylcyclopentan zur Bestimmung der Konzentration der beiden letzteren Komponenten angewendet. Aus den Messungen wurde 2,2,4-Trimethylpentan zu 29,3% und Methylcyclopentan zu 35,2% bestimmt.

Die oben beschriebene Methode zeigt, daß sie für ein Gemisch von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit Erfolg angewendet werden kann. Für ein Dreistoffgemisch ist der Fehler gerade noch an der Grenze der Zulässigkeit.