

auftritt (siehe Tab. 2). Man erkennt, daß Ca-Ionen bei pH 8,5 und gewöhnlicher Temperatur nur dann nicht in nennenswertem Ausmaß vorhanden sind, wenn auf 1 Ca-Atom etwa 7 „P-Atome Hexametaphosphat“ oder, besser gesagt, etwa 1,25 Mol $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ treffen. Für das Natriumtripolyphosphat müssen zur vollständigen komplexen Bindung eines Ca-Ions mehr, nämlich 10 P-Atome Tripolyphosphat = 3,3 Mol $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ angewandt werden.

Wir halten es auf Grund dieser Tatsachen für richtig, dem Ca-Komplex des Hexametaphosphats die Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{CaP}_6\text{O}_{18}$ zuzuerteilen. Der experimentell gefundene Überschuß von 0,25 Mol $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ dient dazu, die Dissoziation dieses Komplexes $\text{Ca}^{++} + \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{CaP}_6\text{O}_{18} + 2\text{Na}^+$ so weit zurückzudrängen, daß das Löslichkeitsprodukt der Kalkseife nicht überschritten wird. Für den Komplex des $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ gilt dann folgerichtig die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10})_2$, wobei etwa 1,3 Mol $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ im Überschuß notwendig sind, um die im Dissoziationsgleichgewicht vorhandene Ca-Ionenkonzentration auf das nötige Maß herabzudrücken. Dieser größere Überschuß ist so zu deuten, daß der Tripolyphosphatkomplex bei gewöhnlicher Temperatur stärker dissoziiert als der des Hexametaphosphats.

Die so ermittelte Zusammensetzung der Ca-Komplexe gilt zunächst nur für den pH-Bereich von 8—9 und für normale Temperatur. Sie bedarf zudem noch einer weiteren experimentellen Stütze mit Hilfe anderer Methoden. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

Eingeg. 31. Juli 1940.

Nachtrag.

Nach Einsendung unseres Manuskriptes wurde die oben angezogene, damals im 1. Teil vorliegende Veröffentlichung von A. Chwala u. A. Martina durch zwei weitere Artikel ergänzt³⁵⁾, aus denen wir hier einstweilen nur die folgenden interessanten Ergebnisse herausgreifen.

Das erste betrifft das Komplexbildevermögen des Natriumhexameta- und -tripoly-phosphats gegenüber Calcium-

³⁵⁾ Melland Textilber. 21, 464, 526 [1940].

ionen. Während der unmittelbaren Titration mit CaCl_2 (s. o.) keine allzu große Bedeutung zur Bestimmung der „Enthärtungswirkung“ beigemessen wird, soll ein genauer Vergleich des Komplexbildevermögens (von den Verfassern hier „maskierende Wirkung“ genannt) mit Hilfe der Auflösung von Kalkseife nach H. Huber (s. o.) möglich sein. Obwohl Chwala u. Martina ebenso wie Huber die beträchtliche Eigenlöslichkeit des Calciumoleats bei höheren Temperaturen übersehen haben, ihre Werte somit auch nicht ohne weiteres mit den unseren verglichen werden können, kommen die Verfasser (S. 466, Abb. 10) zu fast gleichlaufenden Kurven wie wir. Und zwar finden sie, daß der Calciumoleatwert des Natriumtripolyphosphats unterhalb 80° in zunehmendem Maße schlechter wird als der des Natriumhexametaphosphats, eine Tatsache, die auch wir in unseren vorstehend beschriebenen Versuchen einwandfrei bewiesen haben. Chwala kann also die in seinem Buch vertretene Auffassung, daß das Tripolyphosphat „ein größeres Bestreben, Calcium- und Magnesiumionen in den Anionkomplex überzuführen“, habe als das Hexametaphosphat, schon auf Grund seiner eigenen Versuche nicht länger aufrechterhalten, ganz abgesehen von unserem oben geführten Gegenbeweis. Was nun die genaue Ermittlung derjenigen Temperatur betrifft, bei der das Tripolyphosphat dem Hexametaphosphat bezüglich des Calcium-Komplexbildevermögens gleich kommt, so dürfte die Angabe von Chwala nicht ganz zutreffen; denn nach unseren Versuchen ist das Hexametaphosphat bei 80° zum Auflösen von Calciumoleat noch eindeutig besser. Der wahre Schnittpunkt liegt sicher bei 85—90°. Wenn wir auf die genaue Ermittlung verzichtet haben, so geschah dies im wesentlichen wegen der Schwierigkeiten, über 80° wirklich einwandfreie Werte zu erhalten.

Auch bezüglich des Natriumtetrametaphosphats ist Chwala nunmehr anderer Auffassung. Während er es in seinem Buch mit dem Hexametaphosphat Seite an Seite stellte, und dem Komplexsalz (!) die Formel $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_4$ erteilte, schreibt er nunmehr (S. 528), daß das Natriumtetrametaphosphat kein Calciumbindevermögen besitzt.

Wir bemerken dazu, daß wir Herrn Dr. Chwala bereits am 27. Juni d. J. schriftlich darauf hinwiesen, daß mehrere Angaben seines Buches unzutreffend sind. Unter anderem betonten wir damals, daß das Komplexbildevermögen des Natriumhexametaphosphats entgegen seinen Angaben besser ist als das des Natriumtripolyphosphats, und weiterhin, daß Tetrametaphosphat keinerlei Neigung zur Bildung von Calciumkomplexen besitzt. Ob Herr Dr. Chwala sein Manuskript vor oder nach Erhalt unseres Schreibens abgeschickt hat, entzieht sich einstweilen unserer Kenntnis.

Auf die übrigen Punkte der Arbeit von Chwala u. Martina werden wir andernorts Bezug nehmen.

Eingeg. 15. Oktober 1940. [A. 96.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Raman-spektralanalytische Untersuchung von Kohlenwasserstoffgemischen: Nachweis von Paraffinen und Olefinen mit gerader und verzweigter Kette

Von Dozent Dr. J. GOUBEAU und Frl. V. von SCHNEIDER

Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitäts-Laboratorium Göttingen

Unterstützt von der Max-Buchner-Forschungsstiftung

An Hand von 12 Analysenbeispielen und den Spektren zweier Dodekanen wird die Anwendungsmöglichkeit der Raman-Spektralanalyse¹⁾ zum Nachweis isomerer Paraffine und Olefine nebeneinander aufgezeigt. Die Proben wurden in der üblichen Weise aufgenommen und ausgewertet²⁾. Nur die Analysen 1—4 und 6 mußten bei —50° in einer früher von J. Goubeau u. J. Karweil³⁾ beschriebenen Anordnung untersucht werden. Die Ergebnisse sind für die Proben mit den Kohlenwasserstoffen C_4 — C_5 in Tabelle 1 und mit den Kohlenwasserstoffen C_5 und C_6 in Tabelle 2 zusammengestellt mit den Spektren der möglicherweise in ihnen enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Diese Werte wurden teilweise den besten Messungen der Literatur, teilweise eigenen Neumessungen entnommen, die dieser Arbeit am Schluß angefügt sind. Die CH-Frequenzen über 2000 cm^{-1} sind als analytisch wenig bedeutungsvoll in den Tabellen weggelassen. Abweichungen von den Werten der reinen Kohlenwasserstoffe um mehrere cm^{-1} sind auf Änderungen zwischenmolekularer Kräfte und auf Meßfehler zurückzuführen. Gelegentlich erscheinen auch zwei sehr benachbarte Linien nicht mehr getrennt, so daß deren Mittelwert gemessen wurde. Die in den Klammern

angegebenen Intensitätswerte sind in allen Fällen geschätzt. Um Gehalte ungefähr ermitteln zu können, oder Gehaltsverschiebungen mit Sicherheit zu erkennen, wurden in einigen Fällen genaue Intensitätsbestimmungen mit Hilfe eines Zeißschen Spektrallinien-Photometers durchgeführt. Das dabei benutzte Verfahren wird demnächst in einer ausführlichen Arbeit über die quantitative Raman-Spektralanalyse näher beschrieben und begründet.

Bei den Proben I—IV handelt es sich um Gemische von n-Butan und Methylpropan. Diese beiden Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich sehr stark in ihrem Spektren, so daß n-Butan mit Hilfe seiner stärksten Linie 835 cm^{-1} bis zu Gehalten von 1% mit Sicherheit nachzuweisen ist. Da bei Isobutan die stärkste Linie 795 cm^{-1} mit einer schwachen n-Butanlinie koinzidiert, so müssen die etwas schwächeren Linien 370, 1170 und 1325 cm^{-1} zum Nachweis benutzt werden. Dadurch ist die Nachweisgrenze für Isobutan zu ungefähr 2% anzunehmen. Innerhalb dieser Grenze erwies sich Probe II als reines n-Butan, während die drei übrigen sich als Gemische erwiesen, allerdings mit verschiedener Zusammensetzung. Dies zeigen die gemessenen Intensitätsverhältnisse der beiden Linien 835k/795k: I 0,05, II 3,2, III 0,14 und IV 2,7. Da einem Intensitätsverhältnis 0,0 ein Gehalt 0 an n-Butan entspricht, so besitzt Probe I den geringsten Gehalt an

¹⁾ Vgl. W. Böttger: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, J. Goubeau, Raman-Spektralanalyse, Bd. III 263ff. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1939; diese Ztschr. 51, 11 [1938].

²⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 40, 376 [1938].

Tabelle 1. Raman-Frequenzen der C₂-, C₄- und C₆-Paraffine und C₂- und C₄-Olefine und der Analysen I—IV.

Propan —44°	i-Butan —13°	n-Butan 0°	Tetra- methyl- Methan 10°	i-Pantan 28°	n-Pantan 36°	Propen —48°	Methyl- propen —0°	Buten-1 —5°	Buten-2 cis +1°	Buten-2 trans 3°	I —15° bis 0°	II —15° bis 0°	III —15° bis 0°	IV —15° bis 0°	V 0—30°	VI Treibgas	
					140 (1)		165 (2)			219 (3)					229 (0)	226 (0)	
				228 (1)			237 (0)										
				265 (3)			261 (2)	282 (1)	304 (2)			324 (1)		321 (1)		293 (0)	
		319 (1)	330 (4)		330 (4)		320 (0)									329 (0)	
374 (1)	370 (4)			366 (3)		400 (6)		382 (5)		402 (7)		372 (2)		372 (4)	368 (1)	374 (1)	
				416 (1)											402 (2)	398 (0)	
	437 (1)	428 (5)			464 (5)	467 (2)	432 (3)	432 (5)	437 (2)		507 (7)	439 (1)	432 (2)	434 (2)	431 (3)	429 (2) 426 (3) 435 (2) 466 (1) 500 (1)	
								580 (1)		533 (0) 623 (1)	581 (1)					585 (0) 584 (0)	
					730 (10)					746 (5)						727 (0) 743 (0)	
					762 (10)	763 (3)			777 (0)						760 (1)		
867 (8)		855 (8)		795 (8)		839 (6)		806 (8)			799 (4)	796 (0)	800 (3)	793 (1)		801 (1)	
						866 (4)			850 (4)			830 (1)	838 (3)	836 (2)	837 (4)	834 (3) 837 (3) 852 (0) 872 (3)	
940 (0)			920 (2)	907 (4)	906 (2)	920 (6)	882 (4)	908 (2)	876 (7)	870 (4)			949 (1)	955 (3)	951 (2)	953 (0)	
		953 (2)		953 (3)				972 (1)	978 (4)			968 (3)	976 (1)	966 (2)	982 (2)	980 (1)	964 (1) 1001 (1)
	965 (4)	979 (2)			1012 (3)	989 (0)		995 (1) 1021 (0)	1019 (2)	1018 (5)							
1058 (6)		1056 (6) 1070 (1)		1032 (4)	1028 (3)			1059 (4)	1044 (8)	1043 (2)			1063 (1)	1060 (1)	1058 (4) 1080 (1)	1064 (3) 1060 (0)	
1150 (2)	1144 (3)		1145 (3)	1141 (3)					1166 (0)			1170 (3)		1147 (2)		1143 (2) 1153 (1) 1170 (0) 1251 (0)	
	1170 (4)		1247 (7)	1173 (8)	1166 (1)			1252 (1)	1257 (2)						1153 (2) 1174 (2)	1166 (1)	
1278 (1)		1302 (2)		1264 (1)	1293 (1)	1300 (4)	1297 (8)	1275 (1)	1293 (5)	1287 (8)		1309 (8)	1303 (0)	1305 (3)	1302 (1)	1303 (3)	1275 (1) 1302 (4)
	1325 (3)				1340 (3)			1415 (4)	1367 (4) 1384 (5) 1415 (8)	1376 (0) 1389 (4)	1389 (4)						1333 (1)
1450 (6)	1452 (7)	1445 (10)	1450 (8)	1452 (10)	1439 (10) 1453 (10)			1437 (4) 1460 (4) 1484 (1)	1450 (2)	1462 (7)	1455 (9)	1451 (4)	1451 (2)	1452 (3)	1457 (4)	1449 (4) 1452 (4)	
								1648 (10)		1636 (7)							1647 (3)
									1653 (10)		1663 (8)	1675 (8)					1669 (1)

n-Butan, dann folgen III, IV und schließlich II als reines n-Butan. Die Gehalte lassen sich abschätzen zu 2%, 100%, 10% und 85%.

Probe V, eine Benzinfraktion mit der Siedelage 0—30°, enthält, wie das Fehlen der Doppelbindungsline bei 1600 cm⁻¹ zeigt, nur gesättigte Kohlenwasserstoffe. Deshalb kommen als Gemischbestandteile nur n-Butan, n-Pantan, Iso-Pantan und Tetramethylmethan in Frage. Die Abwesenheit des letzteren Kohlenwasserstoffs innerhalb von 1% ist durch das Fehlen seiner stärksten Linien 730 und 1247 cm⁻¹ gegeben. Den Hauptbestandteil bildet n-Butan, da dessen Linien alle, mit einer einzigen Ausnahme, vorhanden sind. Die Anwesenheit von beträchtlichen Mengen n-Pantan ist durch die mittelstarken Linien 400 und 865 cm⁻¹ gesichert, ebenso die Gegenwart von Iso-Pantan durch die schwache Linie 1340 cm⁻¹. Auf Grund der geschätzten Intensitäten ergibt sich die näherungsweise Zusammensetzung der Probe zu 50% n-Butan, 30% n-Pantan und 20% Isopantan.

Analyse VI ist ein Treibgas mit einem CO₂-Gehalt von 2,1%, einer Dichte von 1,76 und einem mittleren Molekulargewicht von 51,1³⁾.

Die Probe wurde flüssig der Stahlflasche entnommen, durch Natronkalk vom Kohlendioxyd befreit und durch Leiten über Phosphorpentooxyd getrocknet. Zwei Aufnahmen mit 3 und 5 h Belichtungszeit ergaben gut auswertbare Spektren. Die stärksten Linien sind Propan, n-Butan und Propen zuzuordnen, die als Hauptbestandteile des Gemisches anzusprechen sind. Die Anwesenheit der verzweigten Kohlenwasserstoffe Methylpropan und Tetramethylmethan wird durch die Linien 795, 965, 1170 bzw. 330, 730 cm⁻¹ bewiesen. Da die beiden letzten Linien sehr schwach sind, so liegt der Gehalt an Tetramethylmethan an der unteren Grenze der Nachweisbarkeit, also ungefähr 1%. Isobutan ist in etwas größerer Menge vorhanden, da dessen Linien etwas stärker sind. Größere Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe werden durch ihre charakteristischen Linien 1300, 1384, 1415, 1648, 1669 und die in Tab. 1 nicht angeführten hohen CH-Frequenzen 2999 und 3012 cm⁻¹ angezeigt. Nach der Stärke seiner Linien ist Propen in größter Menge vorhanden.

³⁾ Die Probe wurde uns mit obigen Angaben von der Krupp-Treibstoff G. m. b. H., Essen, Werk Wanne-Eickel, übersandt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

Tabelle 2. Raman-Frequenzen von Pentan, allen Hexanen, Methylcyclopentan und den Analysen VII—XII.

n-Pentan 36°	2,2-Dimethyl- butan 50°	2,3-Dimethyl- butan 58°	2-Methyl- pentan 61°	3-Methyl- pentan 64°	n-Hexan 69°	Methylcyclo- pentan 72°	VII 40—70°	VIII 40—70°	IX 58—59°	X 65—66°	XI 68—68,5°	XII 69—70,5°	
140 (1)				220 (1)			177 (0) 212 (0)		219 (1) 246 (0)	212 (1)	105 (2) 210 (2)	205 (0)	
		291 (0)			310 (1) 324 (1)		318 (1) 329 (0)	311 (2) 326 (3)	314 (3) 326 (3)	310 (3) 329 (3)	301 (3) 322 (3)		
330 (4)	335 (0)	346 (0)		381 (0) 395 (0)	387 (1)	308 (4)	372 (2)	369 (2)	388 (1)	371 (3)	371 (4)	372 (3)	
400 (6)					401 (3)	401 (3)	401 (2)	401 (1)		403 (3) 429 (0)	402 (3) 436 (1)	405 (2) 431 (1)	
467 (2)	485 (1)	478 (3) 505 (3)		446 (3)	445 (6)	453 (0)		449 (0)	446 (0)	445 (3)	446 (4)	444 (3)	
	711 (10)	728 (8)	734 (2)	736 (1) 748 (4)	747 (1)	534 (3)		730 (0)	734 (0) 753 (0)	736 (4)	732 (2) 748 (3)	730 (0) 746 (2)	
763 (3)		756 (6)		754 (4) 767 (2)			767 (0)	767 (0)	755 (3)				
839 (5)			817 (5)	819 (3)		842 (3)	821 (3)	816 (3) 815 (4)	781 (0) 817 (4)	778 (1) 819 (4)	783 (0) 844 (0)	814 (3) 842 (1)	
866 (4)	869 (3)	869 (1)	857 (1)		807 (4)		867 (3)	867 (3)	869 (2)	869 (3)	867 (3)	869 (2)	
906 (2)			890 (1)	879 (2)	893 (8)	890 (4)	895 (3)	894 (3)	894 (3)	892 (4)	893 (4)	892 (4)	
989 (0)		927 (3) 942 (3) 955 (1)	955 (3)	966 (2) 988 (2)		966	956 (1)	956 (1)	935 (3) 948 (4)	958 (2) 974 (1)	955 (0) 976 (2)	968 (1) 985 (1)	
1028 (3)	1017 (2)	1033 (2)	1037 (3)	1018 (2) 1038 (4) 1050 (4)	1039 (4)	1002 (0)	Bande 1 1021	1037 (2)	1038 (2)	1037 (4)	1011 (2)	1007 (1)	
1071 (4)	1075 (2)		1070 (1)			1074 (3) 1136 (2)		1076 (2)	1080 (3) 1139 (2)	1076 (2)	1078 (3) 1143 (3)	1078 (3) 1140 (3)	
1141 (3)			1147 (2)					1141 (2)		1150 (3)		1082 (4) 1140 (2)	
1166 (1)		1161 (2)		1157 (1)	1168 (1)		1165 (1)	1166 (1)	1169 (4)		1165 (1)		
	1217 (3)	1198 (2)	1171 (1)	1174 (1)		1196 (1)			1198 (0)		1174 (3)	1198 (0)	
	1251 (2)		1240 (1)				1248 (0)	1236 (0)				1220 (1)	
1300 (4)	1304 (4)	1299 (1)	1298 (3)		1278 (2)	1283 (1)	1301 (3)	1300 (3)	1299 (4)	1300 (4)	1300 (4)	1263 (2)	
		1346 (2)	1338 (3)		1354 (2) 1379 (2)		1347 (1)	1342 (0)	1339 (0)	1340 (4)	1349 (2)	1345 (2)	1345 (2)
								1379 (0)	1378 (0)		1385 (2)		

Daneben muß mindestens noch ein Olefin in größerer Menge vorhanden sein, dem die Linie 1669 cm^{-1} angehört. Nach den übrigen Linien handelt es sich um cis- und trans-Buten-(2), da von cis die Linie 402 und von trans die Linien 219, 507 und 746 cm^{-1} vorhanden sind. Schließlich zeigt die Linie 850 cm^{-1} noch die Gegenwart von Buten-(1) an, während Methylpropen innerhalb der Nachweisgrenze der Linie 1367 cm^{-1} nicht festzustellen war. Auf Grund der gemessenen Linien-Intensitäten, die bei beiden Aufnahmen bemerkenswerte Übereinstimmung aufwiesen, läßt sich die näherungsweise Zusammensetzung des Treibgases wie folgt angeben:

n-Propan.....	20%	Propan.....	20%
n-Butan.....	20%	Buten-(1).....	10%
i-Butan.....	5%	Buten-(2) cis.....	15%
Tetramethylmethan.....	1%	Buten-(2) trans.....	10%
		Methylpropen.....	—%

Bei den Analysen VII und VIII, zwei Benzinfractionen der Siedelage 40—70°, kommen als Gemischbestandteile sämtliche Hexane und n-Pentan in Betracht, da ungesättigte Kohlenwasserstoffe nicht vorhanden sind. Die Spektren der beiden Proben zeigen unter sich sehr große Übereinstimmung. Die stärksten Linien des n-Hexans und n-Pentans sind deutlich vorhanden. Von den verzweigten Hexanen scheiden 2,2- und 2,3-Dimethyl-butan aus, da bei 711 und 930 cm^{-1} keine Linien festgestellt werden konnten. 2- und 3-Methylpentan werden durch ihre Linien 446, 735, 955, 1240, 1338, 1379 cm^{-1} nachgewiesen. Von diesen beiden ist 2-Methylpentan in etwas größerer Menge vorhanden.

Bei diesen beiden Proben wurde durch genaue Intensitätsmessung die Änderung des Mischungsverhältnisses von verzweigten zu geraden Paraffinen geprüft. Da keine Eichmischungen zur Verfügung standen, so konnten nur Konzentrationsverschiebungen mit Sicherheit erfaßt werden, nicht aber die Konzentrationen. In Tab. 3 sind die Intensitäten einiger Linien der beiden Proben zusammengestellt, bezogen auf die in allen Kohlenwasserstoffen nahezu gleich starke Linie 1038 cm^{-1} = 100.

Tabelle 3.
Gemessene Intensitäten in den Proben VII und VIII,
bezogen auf $1038 \text{ cm}^{-1} = 100$, ihre Unterschiede und prozentualen Änderungen und die zu erwartenden Intensitätsverschiebungen beim Übergang von n-Hexan in iso-Hexane (Gemisch 2- und 3-Methylpentan) bzw. in n-Pentan.

Linie	Probe VII	Probe VIII	ΔJ	ΔJ in %	Änderung der Intensität beim Übergang von n-Hexan in i-Hexane		n-Pentan
					i-Hexane	n-Pentan	
767	29,8	31,6	+ 1,8	+ 6	+ 1		+ 3
818	94,6	79,9	-14,7	-16	+ 2,5	-3	
867	81,1	78,3	-2,8	-4	-3,5	± 0	
895	122	93,4	-28,6	-19	-7,5	-8	
956	32,4	40,0	+ 7,6	+ 23	+ 3	± 0	
1038	100	100	—	—	-0,5	-1	
1080	141	145	+ 4	+ 3	-3,5	-1	
1140	113	82,5	-30,5	-27	-2,0	-1	

Die in Tab. 3 angegebenen Intensitätsänderungen beim Übergang von n-Hexan in iso-Hexane und n-Pentan sind aus den geschätzten Intensitätswerten der Literatur entnommen, und gelten also nur näherungsweise. Die Zunahme der Intensi-

tät der Linie 956 cm^{-1} , die nur den iso-Hexanen angehört, beweist jedoch eindeutig eine Zunahme der Konzentration dieser Kohlenwasserstoffe, in der Größenordnung von ungefähr 20% der ursprünglich vorhandenen Menge; eine Abnahme der n-Hexan-Konzentration in der gleichen Größenordnung ergibt sich aus der Schwächung der Linien 895 cm^{-1} . Mit diesem Befund steht das Verhalten der übrigen Linien im großen und ganzen in Übereinstimmung, so daß sich Probe VIII als reicher an verzweigten Kohlenwasserstoffen herausstellte. Unter Benutzung der gemessenen Intensitäten und der geschätzten Intensitäten der reinen Kohlenwasserstoffe ergeben sich die Zusammensetzungen der beiden Proben näherungsweise zu

	n-Hexan %	n-Pentan %	i-Hexane %
VII	40	30	30
VIII	30	30	40

Probe IX ist eine iso-Hexan-Faktion, Siedelage 58—59°⁴⁾. Die Abwesenheit von Olefinen ist durch das Fehlen einer Linie in der Gegend von 1600 cm^{-1} gesichert, die Abwesenheit von normalen Paraffinen (n-Pentan und n-Hexan) durch das Fehlen der Linie 400 cm^{-1} . Auch 2,2-Dimethyl-butan und 3-Methylpentan sind nicht nachzuweisen. Das Spektrum ergibt die Gegenwart von 2,3-Dimethyl-butan ($282, 504, 869, 935$ und 1198 cm^{-1}) und 2-Methyl-pentan ($323, 782, 894, 1076 \text{ cm}^{-1}$). Die beiden Kohlenwasserstoffe sind zu ungefähr gleichen Teilen in dem Gemisch enthalten.

Probe X—XII sind drei verschiedene Fraktionen eines käuflichen Hexans aus Petroleum. Von den darin möglicherweise enthaltenen Kohlenwasserstoffen scheiden 2,2- und 2,3-Dimethyl-butan aus, da deren starke Linien 505 und 711 cm^{-1} nicht nachzuweisen waren. In der ersten Fraktion sind enthalten 2-Methyl-pentan ($782, 955, 1238 \text{ cm}^{-1}$), 3-Methyl-pentan ($470, 966, 988, 1018, 1379 \text{ cm}^{-1}$), n-Hexan ($310, 368, 401, 867, 1136 \text{ cm}^{-1}$) und auch Methylcyclopentan ($427, 534, 842, 1196 \text{ cm}^{-1}$). Die Linien des 2-Methylpentans sind in der letzten Fraktion vollständig verschwunden, während die Linien des 3-Methyl-pentans stark geschwächt sind. Dagegen wachsen die Intensitäten der Linien des Methylcyclopentans mit steigendem Siedepunkt der Fraktion stark an. Die Gegenwart dieses Ringkohlenwasserstoffes äußert sich auch in den hohen Brechungsexponenten der Fraktionen (Tab. 5). Genauer treten die Konzentrationsänderungen in den gemessenen Intensitätsverhältnissen hervor (Tab. 4).

Tabelle 4.
Intensitätsverhältnisse.

Der Linien	Gemessen			Geschätzt aus den reinen Kohlenwasserstoffen für ein Mischungsverhältnis 1 : 1
	65,5—69°	68—68,5°	69—70,5°	
734 2-Methylpentan	0,90	0,10	—	2 : 4
867 n-Hexan	0,43	0,21	0,14	4 : 4
751 3-Methylpentan	0,25	0,37	0,55	3 : 4
867 n-Hexan	0,25	0,37	0,55	3 : 4

Aus diesen Intensitätsverhältnissen und den geschätzten Intensitäten der reinen Kohlenwasserstoffe läßt sich in großer Annäherung die Konzentration der einzelnen Kohlenwasserstoffe ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Gleichzeitig sind die aus dieser Zusammensetzung sich ergebenden Brechungsexponenten den experimentell bestimmten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der beiden Brechungsexponenten zeigt, daß dieses Näherungsverfahren wenigstens größenordnungsmäßig richtig arbeitet und deshalb ohne weiteres zur ungefähren Gehaltsbestimmung angewandt werden darf. Es soll jedoch an dieser Stelle nochmals betont sein, daß alle

Tabelle 5.
Prozentgehalte und Brechungsexponenten der Proben X, XI und XII.

	2-Methylpentan	3-Methylpentan	n-Hexan	Methylcyclopentan	n_D^{20} ber.	n_D^{20} gef.
X	1,3717	1,3765	1,3752	1,4101	—	—
X	25%	17%	45%	13%	1,3790	1,3792
XI	11%	11%	55%	23%	1,3830	1,3825
XII	—	5%	54%	41%	1,3895	1,3899

⁴⁾ Für die Übersendung dieser Probe danken wir der I. G. Farbenindustrie, Ammoniakwerk Leuna.

quantitativen Angaben dieser Arbeit nach diesem Verfahren geschätzt sind, da zu einer quantitativen Raman-Spektralanalyse Eichmischungen notwendig sind, die für diese Gemische nicht vorlagen.

Die Darstellung von n-Dodekan und 5-Äthyl-dekan durch K. Ziegler, H. Grimm u. R. Willer⁵⁾ wurde benutzt, um an Hand der Spektren dieser beiden Kohlenwasserstoffe zu prüfen, wie weit sich isomere Kohlenwasserstoffe mit höheren Kohlenstoffzahlen noch spektralanalytisch unterscheiden lassen⁶⁾. In Tab. 6 sind die Ergebnisse mit den Messungen von

Tabelle 6.

Raman-Frequenzen von			
n-Undekan ⁴⁾ Kp. ₂₀ 73,1°	n-Dodekan ⁷⁾ Kp. ₂₀ 90°	n-Dodekan ⁴⁾ Kp. ₂₀ 104,6° Mittel aus 6 Aufnahmen, davon 3 mit Filter	5-Äthyl-dekan ⁴⁾ Kp. ₂₀ 94,7° Mittel aus 7 Aufnahmen, davon 4 mit Filter
228 (3)	203 (3b) 234 (2b)	151 (2) 204 (5) 235 (6)	148 (0) 224 (3) 252 (6)
245 (4sb)	391 (0)	400 (6)	306 (2) 404 (2) 455 (1)
409 (1)	401 (0)	494 (0)	499 (0) 516 (1)
495 (0)	—	522 (0)	754 (3) 770 (6)
716 (0)	728 (0)	726 (1)	818 (4)
784 (0)	776 (1/4) 808 (0)	776 (1) 805 (2)	850 (6)
828 (3b)	840 (3)	843 (7)	800 (8)
868 (3)	849 (1)	867 (5)	905 (6)
883 (3)	892 (8)	892 (8)	1044 (6)
930 (1/2)	927 (0)	922 (3)	1064 (7)
964 (0)	956 (1)	961 (5)	1064 (8)
1015 (1b)	1030 (2)	1027 (5b)	1084 (6)
1074 (6b)	1074 (5d)	1079 (8)	1145 (7)
1132 (4)	1132 (3)	1132 (8)	1198 (3)
1300 (8b)	1301 (7b)	1302 (10) 1336 (1)	1302 (8)
1368 (0)	1375 (0)	1367 (2)	1374 (2)
1441 (8b)	1445 (10b)	1439 (10)	1440 (10)
1455 (8b)	—	1453 (10)	1457 (10)
2722 (5b)	2723 (2b)	2725 (8b)	2730 (7)
2853 (15b)	2850 (15b)	2851 (12)	2860 (12)
2893 (12b)	2871 (13)	2889 (15b)	2902 (10)
2928 (12b)	2929 (11)	2928 (10)	2935 (8)
2959 (9)	2956 (6b)	2962 (9)	2962 (10)

K. W. F. Kohlrausch u. F. Köppel⁷⁾ an n-Undekan und n-Dodekan zusammengestellt. Zunächst ergibt sich eine gute Übereinstimmung unserer Werte mit den Messungen von Kohlrausch, wenn von einigen Abweichungen bei sehr schwachen und sehr breiten Linien abgesehen wird. Ein Vergleich von n-Undekan und n-Dodekan lehrt, daß sich nicht verzweigte Paraffine mit hohen Kohlenstoffzahlen in den Spektren kaum mehr unterscheiden. Charakteristische Unterschiede treten nur bei den niedrigsten Deformationsschwingungen auf, worauf schon Kohlrausch aufmerksam machte. Vergleicht man damit das Spektrum des 5-Äthyl-dekans, so zeigen sich ähnliche Veränderungen im Spektrum wie bei den Spektren der n- und iso-Hexane oder Heptane: die Frequenzen zwischen 700 und 800 cm^{-1} , die in den normalen Paraffinen nur sehr schwach sind, werden stärker und zahlreicher, die in allen n-Paraffinen sehr lagekonstanten Linien 867 und 1132 cm^{-1} verändern ihre Lage (850 und 1145 cm^{-1}), schließlich findet sich bei 1198 cm^{-1} eine Linie in einem Gebiet, das in allen n-Paraffinen frei von Linien ist. Es besteht also auch noch bei Dodekanen die Möglichkeit, im Raman-Spektrum gerade und verzweigte Isomere zu unterscheiden und nebeneinander nachzuweisen. Da jedoch die Linien schwächer und breiter werden mit steigender Kohlenstoffzahl, so wird die Nachweisgrenze dadurch nach der ungünstigen Seite beeinflußt und dürfte ungefähr bei 5% liegen.

Schließlich wurden noch zur vollen Auswertung der Spektren des Treibgases die Spektren von Buten-(2) und Methyl-propen aufgenommen. Das Gemisch von cis- und trans-Buten-(2) wurde aus sekundärem Butylalkohol und Phosphorpentoxid dargestellt⁸⁾ und durch Fraktionieren

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 542, 90 [1939].

⁶⁾ Prof. Dr. K. Ziegler danken wir herzlichst für die Überlassung der beiden Proben.

⁷⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 26, 209 [1934].

⁸⁾ C. Harries, Liebigs Ann. Chem. 363, 181 [1911].

Tabelle 7. Raman-Spektrum von Buten-(2).

cis Buten-(2) ^{a)}	Trans-Buten-(2) ^{b)}	Buten-(2) Mittel aus 4 Aufnahmen
304 (2)	219 (3)	165 (0) 230 (2)
402 (7)		287 (0) 394 (7)
581 (1)	507 (7)	504 (7)
685 (1)		
881 (7)	746 (5)	739 (4)
978 (4)	870 (4)	870 (8) 966 (6)
1018 (5)		
1044 (4)	1043 (2)	1035 (3) 1137 (0)
1207 (8)		1257 (7)
1389 (4)	1309 (8)	1305 (8)
1462 (7)	1389 (4)	1389 (7)
1669 (8)	1455 (9)	1450 (8) 1494 (2) 1603 (7)
2671 (1/2)	1681 (8)	1676 (7)
2715 (1/2)		
2758 (1/2)	2739 (2)	2755 (1)
2813 (1/2)		
2877 (6)	2867 (5)	2858 (8) 2885 (5)
2991 (10)	2926 (10)	2916 (10)
2979 (6)	2965 (4)	2943 (8) 2970 (5)
3034 (8)	3011 (2)	3002 (5) 3020 (8)

gereinigt. In Tab. 7 sind unsere Ergebnisse mit denen von H. Gershonowitz u. E. B. Wilson^{c)} an den getrennten Isomeren wiedergegeben.

Abgesehen von einer ungefähr gleichbleibenden Frequenzdifferenz von $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ und einigen sehr schwachen Linien, stimmen unsere Aufnahmen vollständig mit denen von Gershonowitz u. Wilson überein, wobei sich unser Buten-(2) als ein ungefähr gleichzeitiges Gemisch von cis- und trans-Buten-(2) herausstellte.

Das Methylpropen wurde durch Überleiten von Isobutylalkohol über Tonerde bei 250—300° dargestellt^{d)} und ebenfalls durch Fraktionieren gereinigt. Als Mittel von drei Aufnahmen ergab sich folgendes Spektrum: 261 (4), 382 (7), 432 (8), 694 (1), 806 (10), 882 (7), 995 (2), 1059 (7), 1252 (1), 1275 (1), 1367 (6), 1384 (7), 1418 (10), 1437 (6), 1460 (6), 1484 (1), 1653 (9), 2727 (7), 2856 (7), 2890 (8), 2906 (10), 2929 (9), 2972 (8), 2986 (10), 3076 (10).

Die Untersuchung wurde mit Hilfe der Max-Buchner-Forschungsstiftung ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Für die Bereitstellung von Apparaten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, ebenso Prof. Dr. L. Birkenbach, Clausthal, für die leihweise Überlassung des benutzten Spektrallinien-Photometers. *Eingeg. 4. Juni 1940. [A. 79.]*

^{a)} J. chem. Physics 6, 247 [1938].

^{b)} C. C. Coffin u. O. Maas, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III [3] 21, 33 [1927].

RUNDSCHEU

Reichsakademie der Wissenschaften.

Die Akademien von Berlin, Göttingen, Heidelberg, Leipzig, München und Wien, bisher zusammengeschlossen im Reichsverband der deutschen Akademien der Wissenschaften, Vorsitzender Ministerialdirektor a. D. Prof. Dr. Vahlen, sind nach Genehmigung durch Reichsminister Rust, auf ihren Wunsch zu einer Reichsakademie der Wissenschaften vereinigt worden, um eine Vertiefung der den Akademien übertragenen wissenschaftlichen Gemeinschaftsaufgaben zu ermöglichen. (32)

Forschungsdienst des Reichsnährstandes in Osteuropa.

Zwischen dem Obmann des Forschungsdienstes des Reichsnährstandes, der gleichzeitig Leiter der Fachgliederung „Landbauwissenschaft und allgemeine Biologie“ ist, Prof. Dr. Konrad Meyer, und den zuständigen Vertretern der bulgarischen und rumänischen Landwirtschaftswissenschaft sind Vereinbarungen getroffen worden, nach welchen die persönlichen Beziehungen der wissenschaftlichen Träger der verschiedenen Länder durch gegenseitige Einladung zu Studienreisen und Vorträgen sowie durch Entsendung von Stipendiaten, durch Zeitschriftenaustausch und dgl. vertieft werden sollen. (34)

Preisausschreiben der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung¹⁾.

Es sind folgende zwei Aufgaben zur Bearbeitung gestellt:

1. Es sind die Träger des Fischigseins der Butter chemisch zu kennzeichnen.
2. Müssen für den Korrosionsschutz von Eisen und Leichtmetallen bestimmte Anstriche einen völligen Luft- und Feuchtigkeitsabschluß herbeiführen, oder ist zumindest eine gewisse Durchlässigkeit für Wasser, Ionen und Gase erwünscht?

Der Preis für die Lösung dieser Aufgaben beträgt je 2000 RM. Nähere Bedingungen sind bei der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung, Geschäftsführung, Münster i. Westf., Piusallee 7, zu erfahren. (35)

Forschungsstelle für Leichtbaustoffe

Zur Förderung der Leichtbetonherstellung und zur Untersuchung seiner Verwendungsmöglichkeiten, insbesondere im Wohnungsbau, wurde diese Forschungsstelle in Berlin-Charlottenburg, Berliner Straße 4—9, errichtet, als deren Leiter Oberregierungsrat B. Wedler bestellt wurde. (54)

Berichtigung.

Eine deutsche landwirtschaftliche Hochschule im Protektorat. Unter dieser Überschrift hatten wir auf Seite 481 die Notiz gebracht, daß die landwirtschaftliche Abteilung der deutschen Hochschule in Prag, die in Tetschen-Liebwerd liegt, in eine landwirtschaftliche Hochschule umgewandelt worden sei. Um einem Mißverständnis vorzubeugen, sei darauf aufmerksam gemacht, daß Tetschen-Liebwerd im Sudetenland liegt und nicht im Protektorat. (22)

¹⁾ Siehe auch die Ankündigung anlässlich des Berichtes über die Hauptversammlung der Gesellschaft, diese Ztschr. 53, 300 [1940].

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Dr. Karl Merck, Darmstadt, Teilhaber der Firma E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt, Leiter der Fachgruppe Chemie im NSBDT und Vorsitzender des VDCh, wurde das Kriegsverdienstkreuz verliehen.

Dr. L. Haitinger, Wien, früher Mitarbeiter von Auer von Welsbach und Direktor der „Österreichischen Gasglühlichtgesellschaft“, feierte am 23. Oktober seinen 80. Geburtstag.

Geh. Rat Prof. Dr. med. Dr. phil. h. c. E. Rost, Heidelberg, früherer langjähriger Leiter des Physiologisch-Pharmakologischen Laboratoriums des Reichsgesundheitsamtes Berlin, Ehrenmitglied der Deutschen Pharmakologischen Gesellschaft, feierte am 24. Oktober seinen 70. Geburtstag.

Dr. O. Stange, Köln-Bayenthal, langjähriger früherer Direktor der I. G. Farbenindustrie A.-G., Elberfeld und Leverkusen (Zwischenprodukten- und Alizarin-Abteilung), Mitglied des VDCh seit 1898, feierte am 3. November seinen 70. Geburtstag.

Verliehen: Dr. G. Gollnow, Berlin, Mitglied des VDCh, auläufig der Internationalen Wasser-Ausstellung in Lüttich 1939 eine Goldmedaille in Klasse 4 und eine Ehrenurkunde in Klasse 3 für die Konstruktion eines neuen Leitfähigkeitswassermeßgerätes zur Messung an Ort und Stelle. — Die Ehrengabe der Deutschen Apothekerschaft an: Dr. Esdorn, Dozent für Botanik an der Universität Hamburg; Prof. Dr. L. Kofler, Ordinarius für Pharmakognosie an der Universität Innsbruck. — Anläßlich des 40jährigen Bestehens des Hamburger Tropeninstituts die „Bernhard-Nocht-Medaille für Verdienste um die Tropenmedizin“ an: Prof. Dr. W. Kikuth, Leiter des Chemotherapeutischen Instituts „Bayer“ des I. G. Werkes Elberfeld, der soeben beauftragt wurde, an der Medizinischen Akademie in Düsseldorf die Tropenmedizin in Vorlesungen und Übungen zu vertreten; Prof. Dr. H. Schmidt, W.-Vohwinkel; Prof. Dr. W. Schulemann, Ordinarius für Pharmakologie an der Universität Bonn; Geh. Reg.-Rat Dr. P. Uhlenhuth, Prof. für Hygiene und Bakteriologie, Freiburg/Br.

Ernannt: Dr. phil. habil. R. Klement, Dozent für anorganische Chemie an der Universität Frankfurt a. M., zum außerplanm. Professor. — Dr. W. Machu, Wien, in der Fakultät für technische Chemie an der T. H. zum Dozenten neuer Ordnung.

Gestorben: August Künker, Heidelberg-Rohrbach, Mitbegründer der Guttalin-Fabrik (Ölschuhcreme) F. Künker, Mannheim, jetzt Bensheim a. d. B., bis 1937 Inhaber eines selbständigen Chemisch-technischen Laboratoriums, Mitglied des VDCh seit 1901, am 23. Oktober im Alter von 82 Jahren.

Berichtigung. Auf S. 396 wurde berichtet, Dr. H. W. Bersch, T. H. Braunschweig, sei in der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften beauftragt worden, die analytische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten. Die Notiz wurde dann auf Seite 460 in einer zweiten Fassung wiederholt, wonach Dr. H. Werner, T. H. Braunschweig, beauftragt wurde, in der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften die Analytische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten. Beide Notizen sind in dieser Fassung irrig. Es muß heißen:

Dr. H. W. Bersch, Apotheker und Assistent am Pharmazeutischen Institut der T. H. Braunschweig, hat den Auftrag erhalten, in der Abteilung Pharmazie die analytische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.