

stanz von meist mehr als 50%. Dieser hohe Betrag läßt sich keinesfalls durch die mit den beobachteten Frequenzverschiebungen verknüpften geringen Intensitätsänderungen $\Delta[(\nu_0 \pm \nu_i)^4]$ erklären. Da die Intensität einer Linie empfindlich mit der Änderung $(\partial\alpha/\partial q_i)_0$ der Polarisierbarkeit mit der Kernschwingung verknüpft ist, muß man daher annehmen, daß kleine Änderungen der Kernschwingungen bzw. des Bindungszustandes u. U. eine verhältnismäßig große Änderung der Intensitäten zur Folge haben.

Das auffällige Verhalten des Streuvermögens von Aceton gegenüber Methanol, das bei fast dem gleichen Konzentrationsverhältnis $n_A/(n_A + n_M) \sim 0,2$ ein Minimum besitzt, bei dem auch der größte negative Wert des Volumeneffektes liegt (zwischen 0,2 und 0,3), gibt Anlaß zu dem Schluß, daß das Assoziat Aceton-Methylalkohol vorwiegend aus einem Molekül der ersten und vier Molekülen der zweiten Sorte besteht. Man könnte sich das etwa nach Art der Abb. 8 vorstellen. Dann läßt sich auch das Minimum des Streuvermögens von Aceton gegenüber Methylalkohol bei $n_A/n_M \sim 0,2/0,8$ wohl dadurch erklären, daß der Faktor $(\partial\alpha/\partial q_i)_0$ des Aceton-Moleküls durch dessen „Einbettung“ in Methanolmoleküle im Sinne einer Verkleinerung stärker beeinflusst wird als der entsprechende Faktor der infolge der Assoziation einzeln nicht so stark beeinflussten Moleküle des Methylalkohols.

In Tab. 1 sind die Raman-Schwingungsfrequenzen der Reinsubstanzen und ihre Intensitäten nach den

Angaben von K. W. F. Kohlrausch⁵ (J_K) und den hier durchgeführten Messungen (J_{gem}) angegeben.

In Tab. 1 fällt auf, daß zunächst für die hohen Frequenzen bei Methylalkohol und Aceton eine wesentlich größere Intensität bestimmt wurde, als sie von Kohlrausch nach früheren Messungen anderer Autoren angegeben wird. Da hier die Schwärzungskurve nur in zwei Wellenlängenbereichen bestimmt

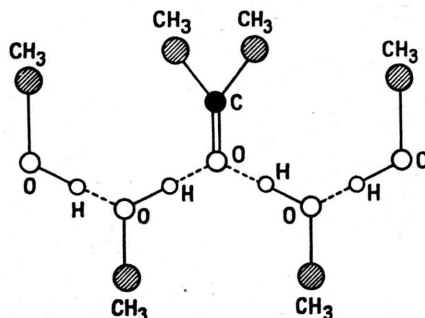


Abb. 8. Assoziation Aceton - Methylalkohol.

wurde, könnte dies auf die nicht genügend berücksichtigte Wellenlängenabhängigkeit der Plattensensibilität zurückzuführen sein. Offenbar aber ist das nicht der einzige Grund, denn es sind in beiden Spektren auch die Intensitätsunterschiede zwischen benachbarten Linien häufig wesentlich größer als die sonst angegebenen Werte, so daß man die Abweichungen zum großen Teil wohl doch auf die früher schon erwähnte unterschiedliche Methode in der Bestimmung der Intensitäten zurückführen muß.

Die qualitative und quantitative Analyse der isomeren Hexachlorcyclohexane mit Hilfe der Raman-Spektroskopie

Von

HORST LUTHER, FRITZ LAMPE

und

JOSEF GOUBEAU, BERNHARD W. RODEWALD

Institut für chemische Technologie
der Technischen Hochschule Braunschweig

Institut für anorganische Chemie
der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. 5a, 34—40 [1950]; eingegangen am 1. Oktober 1949)

Die Raman-Spektren der isomeren Hexachlorcyclohexane in Tetrahydrofuran und Benzol wurden bestimmt. Aus Gemischen von α - und γ -Hexachlorcyclohexan verschiedener Zusammensetzung in den genannten Lösungsmitteln wurden Eichkurven für die Veränderung der Intensitätsverhältnisse von Schlüsselfrequenzen der beiden Isomeren mit der Konzentration aufgestellt. Mit Hilfe dieser Eichkurven wurden technische Proben der Isomeren-Gemische analysiert. Die dabei notwendige Vorbehandlung der Substanzen, der Analysengang und die Endauswertung werden beschrieben. Bei einer Dauer einer Analyse zwischen 12 und 20 Stdn. wurde eine Analysengenauigkeit von $\pm 3-4\%$ absolut erreicht. Die Fehlerquellen werden diskutiert und die Möglichkeiten und Aufgaben einer spektroskopischen Strukturaufklärung der Isomeren behandelt.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

1. Grundlagen der Methode

In einer vorhergehenden Arbeit¹ über die alkalische Zersetzung der Hexachlorcyclohexan-Isomeren wurde unter den Verfahren für ihre Analyse bereits die quantitative Raman-Spektralanalyse erwähnt.

Die Grundlage der Methode bildeten die Arbeiten von Goubeau und Mitarbb.², die die quantitative Raman-Analyse auf der Bestimmung der Intensitätsverhältnisse von Schlüsselfrequenzen aufgebaut hatten.

Die vorbereitenden Arbeitsgänge sind dabei folgende:

1. Aus den Spektren der später im Gemisch zu analysierenden Reinsubstanzen werden Schlüsselfrequenzen ausgewählt, die sich dadurch auszeichnen, daß sie starke Intensität besitzen und daß sie nicht auch in den Spektren der anderen Gemischteilnehmer auftreten.

2. Da die Additivität der Intensitäten in Gemischen zweier oder mehrerer Substanzen meist nicht gewahrt ist, werden die Intensitäten der Schlüssellinien von Eichmischungen der Analysesubstanzen experimentell bestimmt.

3. Die äußeren Aufnahmebedingungen, wie u. a. Energie des Primärlichtes, Temperatur oder Plattenempfindlichkeit, können nicht bei allen Raman-Aufnahmen absolut konstant gehalten werden. Infolgedessen wäre es schwierig, quantitativ vergleichbare Intensitätsmessungen ohne zusätzliche Arbeitsgänge oder empirische Korrekturen durchzuführen. Die Grundlagen dafür haben erst die Vorschläge von Goubeau und Otting³ sowie von Glockler⁴ über die Doppelröhrchen-Methode und das Ranksche Registrierverfahren⁵ gebracht. Dagegen werden die Intensitätsverhältnisse zweier Schlüssellinien je nach prozentualer Zusammensetzung ihres Gemisches untereinander oder zu der Schlüssellinie eines immer in gleicher Menge vorhandenen Lösungsmittels von den äußeren Bedingungen weitgehend unabhängig sein. Die gemessenen Linienintensitäten werden also als Intensitätsverhältnisse in ihrer Abhängigkeit von der prozentualen Zusammensetzung in Eichkurven dargestellt, aus denen über die Intensitätsverhältnisse

von Schlüsselfrequenzen unbekannter Gemische dann die prozentuale Zusammensetzung abgelesen werden kann.

2. Die Reinsubstanzen und ihre Spektren

a) Die Gewinnung. Die Gewinnung und Reinigung der Ausgangssubstanzen wurde bereits in der eingangs erwähnten Arbeit¹ behandelt. Das von Bastiansen und Hassel⁶ beschriebene sogenannte ζ -Isomere mit Schmelzpunkt 145° wurde aus den Chlorierungsprodukten des Hexachlorcyclohexans isoliert. Über das Ergebnis der Raman- und Ultrarotanalyse dieser Substanz, die kein Isomeres der normalen Hexachlorcyclohexane ist, wird später berichtet werden.

b) Die Aufnahmebedingungen. Da die Hexachlorcyclohexane bei ihren Schmelzpunkten über 100° C im Licht der Quecksilberlampe leicht zersetzlich sind, konnten Aufnahmen in der Schmelze nicht gemacht werden. Unter der aus der Kristallisations-Analyse bekannten großen Zahl organischer Lösungsmittel hatten nur das Benzol, das Tetrahydrofuran und das Dimethylformamid⁷ sowohl ein brauchbares Lösungsvermögen für das schwer lösliche β -Isomere als auch brauchbare optische Eigenschaften und eine geeignete Verteilung der Eigenfrequenzen. In der vorliegenden Arbeit wurden Benzol und Tetrahydrofuran benutzt⁸. Sie wurden unter den mehrfach betriebenen Vorsichtsmaßnahmen gereinigt⁸ und extrem getrocknet. Die Reinsubstanzen wurden vor ihrer Lösung gleichfalls noch einmal über Silicagel scharf nachgetrocknet. Eine Trocknung über Phosphorpentoxid war nicht vorteilhaft, die so getrockneten Substanzen zeigten in Lösung unerwünschte Fluoreszenz. Gelöst wurden je nach den Verhältnissen 10–50% der Reinsomeren.

Die Aufnahmen wurden in Zeißschen, Steinheilischen und Spezial-Raman-Apparaturen gemacht. Eingestrahlt wurde in Tetrahydrofuran vorwiegend mit der blauen Quecksilberlinie (Hg E bei 4357 Å), in Benzol vorwiegend mit der violetten Quecksilberlinie (Hg K bei 4047 Å). Die Belichtungszeiten schwankten bei Verwendung von Agfa-Spektralplatten, blau-ultrapid, je nach verwendeter Apparatur und eingesetztem Filter, in weiten Grenzen zwischen 2 und 20 Stdn. Entwickelt wurde mit Standardlösungen unter definierten Bedingungen. Die Schwärzungen wurden auf dem Zeißschen Schnell- und dem Spektrallinien-Photometer gemessen. Die resultierenden Intensitäten wurden über die mit Stufenblendenkondensoren bestimmten Schwärzungskurven ermittelt. Von den Gesamtintensitäten der Schlüsselfrequenzen wurden die

¹ H. Luther, H. Koelbel, E. Ruschenburg u. F. Lampe, Z. Naturforschg. 4b, 133 [1949].

² J. Goubeau u. L. Thaler, Beih. Angew. Chem. 1941, 41.

³ W. Otting, Diss. Göttingen 1947.

⁴ G. Glockler u. Yo-Yun Tung, J. chem. Physics 15, 112 [1947].

⁵ D. H. Rank u. R. V. Wiegand, J. opt. Soc. America 36, 325 [1946]; M. R. Fenske u. Mitarb., Analyt. Chem. 19, 700 [1947].

⁶ O. Bastiansen u. O. Hassel, Acta chem. scand. 1, 683 [1947], Research 2, 248 [1949].

⁷ N. R. Trenner, R. W. Walker, B. Arison u. R. P. Buhs, Analyt. Chem. 21, 285 [1949].

⁸ K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Leipzig 1943.

* Die Versuche mit Benzol wurden vorwiegend im Institut für Chemische Technologie der T. H. Braunschweig, die Versuche mit Tetrahydrofuran vorwiegend im Institut für Molekülspektroskopie im Allg. Chem. Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

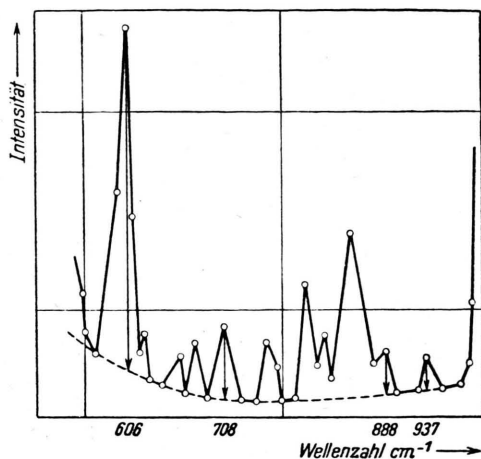


Abb. 1. Linienschwärzungen eines Raman-Spektrums von 2 g γ -Hexachlorcyclohexan in 17 cm³ Benzol zwischen 600 und 900 cm⁻¹.

Untergrundintensitäten abgezogen und die Intensitätsverhältnisse der Schlüssellinien gebildet (Abb. 1).

c) Die Spektren der Reinsubstanzen. Im folgenden sind die Spektren des α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Isomeren und des als Lösungsmittel benutzten Tetrahydrofurans wiedergegeben. Sie sind Mittel von jeweils mindestens 3 Aufnahmen in Tetrahydrofuran (K- und E-Filter) und 3 Aufnahmen in Benzol (K- und E-Filter) (Tab. 1), die Intensitäten wurden in der üblichen Skala zwischen 0 (schwach) und 10 (sehr stark) abgeschätzt. Tab. 2 gibt die für die Aufstellung der Eichkurven verwendeten Schlüsselfrequenzen in Tetrahydrofuran und in Benzol wieder.

3. Die Spektren der Gemische und die Eichkurven

Für technische Zwecke steht verständlicherweise der Gehalt eines isomeren Gemisches an der γ -Komponente im Vordergrund des Interesses. Die quantitative Methode wurde daher nicht für alle Isomeren, sondern vorerst nur für das α -, γ -, und δ -Hexachlorcyclohexan ausgearbeitet. Dabei war die Methodik in Tetrahydrofuran eine andere als in Benzol, um durch vergleichende Messungen methodische Fehler möglichst weitgehend auszuschalten.

a) Die Versuchsbedingungen und die Auswertung in Tetrahydrofuran. Folgende Gemische der reinen α - und γ -Komponente wurden in getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst:

$\alpha : \gamma = 10$	$: 0$	Gew.Tle.
$\alpha : \gamma = 8$	$: 2$	" "
$\alpha : \gamma = 6,66$	$: 3,33$	" "
$\alpha : \gamma = 5$	$: 5$	" "
$\alpha : \gamma = 2$	$: 8$	" "
$\alpha : \gamma = 0$	$: 10$	" "

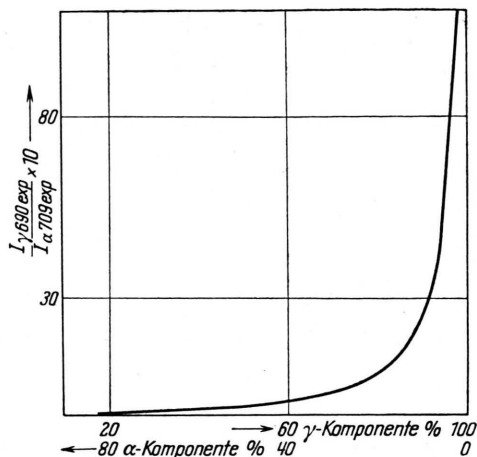


Abb. 2. Eichkurve I zur Bestimmung des γ -Hexachlorcyclohexans in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.

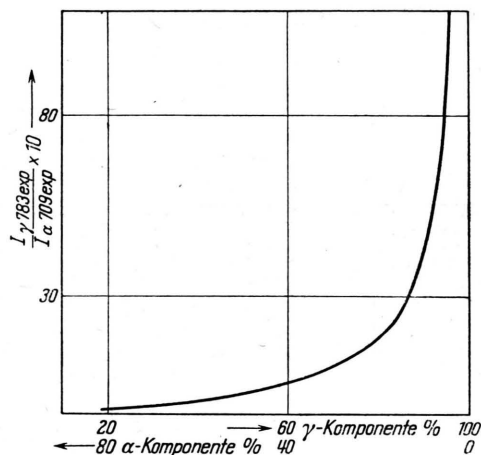


Abb. 3. Eichkurve II zur Bestimmung des γ -Hexachlorcyclohexans in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.

Die Lösungen wurden unter Anregung durch die blaue Hg-Linie (E) ramanspektroskopiert, die Spektren photometriert, die Intensitäten der Schlüsselfrequenzen 708 cm⁻¹ für α und 689 bzw. 785 cm⁻¹ für γ bestimmt und die Intensitätsverhältnisse 708/689 und 708/785 gebildet, wobei die Intensitäten stets auf $I_{708} = 10$ bezogen wurden. Die sich er-

gebenden Werte $I_{\gamma} = \frac{I_{\gamma \text{ exp}} \times 10}{I_{\alpha \text{ exp}}}$ wurden in einem Diagramm als Ordinaten über der Konzentration aufgetragen. Die erhaltenen Eichkurven geben die Abb. 2 und 3 wieder.

b) Die Versuchsbedingungen und die Auswertung in Benzol. Während in Tetrahydrofuran die Intensitäten der Schlüsselfrequenzen der zu analysierenden Substanzen auf einander be-

α Ra UR	β Ra UR	γ Ra UR	δ Ra UR	ϵ Ra UR	Tetrahydro- furan*
152(1)	145(1)		144(1)		
228(1)	230(1)	229(1)	226(1)	228(1)	212 ($1/2$)
245(1)	266(2)	253(1)	255(1)	247(1)	
284(4)		287(1)			278 (2)
308(2)	305(3)		302(3)		
	332(1)	326 (2)			
340(2)		344(4)		356(1)	
	357(1)		358(1)		
372(1)	374(2)				
398(3)	392(2)	392(2)			
415(1)			411 ($1/2$)	431(0)	
		421(1)	425 ($1/2$)		
438(1)		442 ($1/2$)	438 ($1/2$)		
454(2)	458 ($1/2$)		474(1)	524(1)	
480(1)					
526(1)?		484(2) 486	538(1)	548	
				563	
554(3)	553(2)	535(1)	557(2)	556(3)	
576(1)		558(2)	572(1) 568		
619 ($1/2$)	617(1)	573(1)	629 ($1/2$)	645(0)	588 (1b)
656(3)	657(1)?	666 st			
675(1)	670(2)	676(1) 688 s?			
		689(2)			
708(5)			714(0)? 692		
	730(1)			714(0) 715 st	
		749 sst		755(1)	
760(2) 764 st	755(1)	776 m	756(2 d) 757 sst		
795(3) 786 sst	790(2b)	787 m	793(2) 774 sst		
795 sst		814 m		796(2) 791 st	
857(2) 858 st	856(2)	858(1)			
		887(2) 890 st	861 m	907(0) 918 m	
914(1) 926 st	908 ($1/2$) 905 st		922 ($1/2$)	951(0) 937 sst	911 (8)
954 sst		919(1)	1037(1) 926 st		
1039 ($1/2$) 1046 s	1027(2)	937(2) 953 st			
1106 st		1011 m		1001 m	983 (2)
		1031(1) 969 m		1084(0) 1025	1028 (3)
1263(1) 1203 s		1099(1) 1036 m	1092 ($1/2$)? 1032 m		1077 (2)
1223 st		1048 st	1215(1) 1078 st		1172 (1)
1261 m		1247 ($1/2$) 1107 m	1295 ($1/2$) 1104 m		1231 (3)
1371(0)? 1312 m		1348(1) 1220 m	1350(1) 1214 m		
1344 m					
		1244 m	1238 st		
		1230 st	1281 m		
		1258 st	1304 m		
			1325 st		
		2645(0) 1344 m			1448 (3)
		2692(0)			1483 (4b)
2867(1)					2718 (2)
					2870 (3)
	2967 s		2967 m	1459	2932 (2 b)
2988(0)		2967 st		2967 st	2975 (5)

Tab. 1. Die Raman-Spektren der isomeren Hexachlorcyclohexane.

Lösungs- mittel	α	β	γ	δ	ϵ
Tetrahydro- furan	708	730	689, 785	474, 629	524, 645
Benzol . . .	708	730	689, 887, 937	474, 629	524, 645

Tab. 2. Schlüsselfrequenzen für die Analyse der isomeren Hexachlorcyclohexane.

zogen wurden, wurden sie in Benzol auf die Schlüsselfrequenz des Lösungsmittels bei 606 cm^{-1} bezogen. Dementsprechend wurde jeweils die gleiche Menge

Benzol (17 cm^3) vorgelegt und in ihm 2 g des in seiner Zusammensetzung variierenden Gemisches zugesetzt. Für die Bestimmung von α - und γ -Isomeren wurden die Intensitäten 606 (Benzol), 708 (α), 887 (γ_1), 937 (γ_2) cm^{-1} bei Anregung durch die violette Hg-Linie K gemessen. Für die Eichkurven wurden die Intensitätsverhältnisse I_{606}/I_{708} für α ; I_{606}/I_{887} für γ_1 und I_{606}/I_{937} für γ_2 aufgetragen (Abb. 4—6).

* Vgl. R. Lombard, Bull. Soc. chim. France (5) 14, 523 [1947].

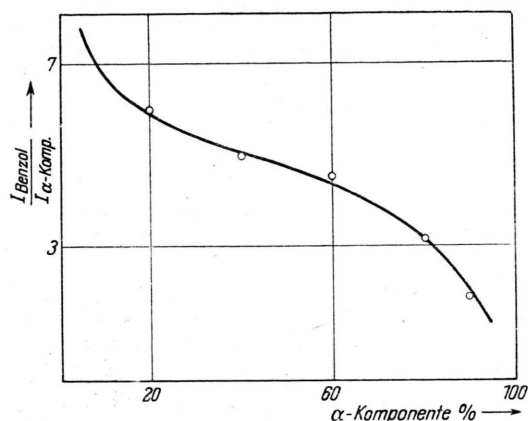


Abb. 4. Eichkurve zur Bestimmung des α -Hexachlorcyclohexans in Benzol als Lösungsmittel.

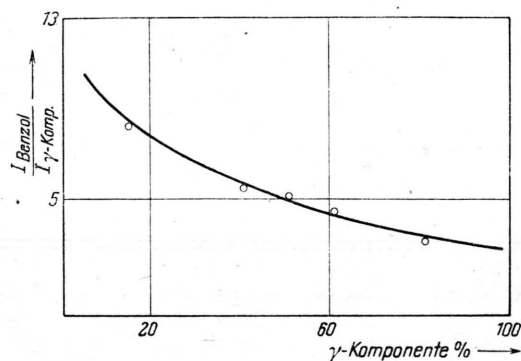


Abb. 5. Eichkurve I zur Bestimmung des γ -Hexachlorcyclohexans in Benzol als Lösungsmittel.

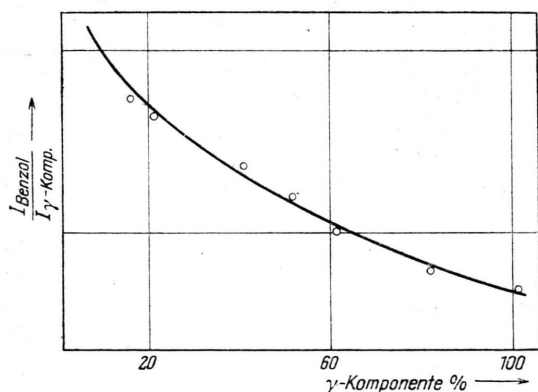


Abb. 6. Eichkurve II zur Bestimmung des γ -Hexachlorcyclohexans in Benzol als Lösungsmittel.

4. Gang einer technischen Analyse

Aus der Erfahrung einer großen Reihe durchgeführter technischer Analysen hat sich vorläufig folgender Analysengang ergeben.

	α	β	γ	δ
Temperatur °C . .	20	20	20	20
Substanzmenge g .	4	1	2	2
Al ₂ O ₃ — Menge g .	52	52	26	26
Benzollösung cm ³ .	100	100	50	50
Benzolnach- waschung cm ³ . . .	2 × 50	2 × 50	2 × 25	2 × 25
Verluste g	0,28	0,1	0,90	1,1
Verluste %	7	10	18	22

Tab. 3.

Zur Entfernung störender kernchlorierter Produkte wird die Probe mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Der Rückstand wird vom Wasser abfiltriert, auf trockenem Filterpapier abgedrückt und unter mäßigem Vakuum über Kieselgel 48 Stdn. getrocknet. Anschließend werden 2 g Substanz in 20 cm³ des gewünschten Lösungsmittels gelöst, nachdem der Gesamtgehalt an Hexachlorcyclohexanen durch die Messung des abspaltbaren Chlors¹ bestimmt worden ist. Ein evtl. Rückstand kann aus Verunreinigungen oder nicht gelöster β -Komponente bestehen. Er wird in einer Parallelprobe bestimmt. Besteht er tatsächlich aus β -Hexachlorcyclohexan, so kann entsprechend der Löslichkeit von 1,12 g β -Komponente in 100 g Benzol bei 20° C und 14,8 g β -Isomeren in 100 g Tetrahydrofuran bei 20° C der Gehalt an β direkt angegeben werden.

Die meist noch gefärbte Lösung wird — unter Feuchtigkeitsabschluß (CaCl₂-Röhrchen) — durch eine trockene Schicht Aluminiumoxyd nach Brockmann (bei 360° und 5 mm 5 Stdn. ausgeheizt) von 18 mm Durchmesser und 10 mm Höhe (entspr. etwa 2,6 g Al₂O₃) filtriert und dabei meist völlig entfärbt. Die auftretenden Substanzverluste insgesamt werden in der vorstehend erwähnten Parallelprobe bestimmt.

Die Verluste an den einzelnen Isomeren können nach den Angaben der Tab. 3 annähernd berücksichtigt werden. Für die in ihr verzeichneten Werte wurden die Reinstsubstanzen unter den in Tab. 3 wiedergegebenen Bedingungen durch eine Säule Aluminiumoxyd von 18 mm Durchmesser und 200 mm Höhe (52 g Al₂O₃) gesaugt. Anschließend wurde mit Benzol zweimal nachgewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Substanzverlust durch Rückwägung festgestellt.

Entsprechend den höheren Konzentrationen an Substanz bei kleinerer Adsorbensmenge können also durch die Reinigung am Aluminiumoxyd etwa 2,5% der tatsächlich vorhandenen γ -Komponente verlorengehen. Bis zu γ -Gehalten von 50% liegt dieser Fehler auf jeden Fall innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen der Methode.

Aus Tetrahydrofuran sind die färbenden Begleitstoffe der Analysesubstanzen nicht so gut an Aluminiumoxyd adsorbierbar wie aus Benzol. Hier muß die Schichthöhe teilweise größer gewählt werden. Aber auch bei größerer Aluminiumoxydmenge ist dieses der Aktivkohle vorzuziehen, da die Adsorbierbarkeit der Hexachlorcyclohexane an Aktivkohle größer ist.

Das Adsorbens wird bei nicht allzu starker Belastung durch verfärbende Begleitstoffe zweimal mit je 2 cm³ Lösungsmittel nachgewaschen. Die Verdampfungsverluste an Lösungsmittel bei diesen Arbeitsgängen betragen 5 bis

10 cm³. Die gereinigte Lösung wird in ein Raman-Röhrchen gebracht und auf die an ihm angebrachte Strichmarke für 17 cm³ aufgefüllt.

Aufnahme des Spektrums, Entwicklung und Photometrierung der Platte werden in bekannter Weise durchgeführt. Abb. 7 gibt die Photometerkurve eines Gemisches wieder.

Es ist zu beachten, daß die Eichkurven in Tetrahydrofuran für Anregung im Blau und in Benzol für Anregung im Violett gelten.

Mit den jeweilig sich ergebenden Intensitätsverhältnissen der Schlüssellinien kann schließlich in die Eichkurven eingegangen werden, um den Gehalt an den betreffenden Isomeren festzustellen.

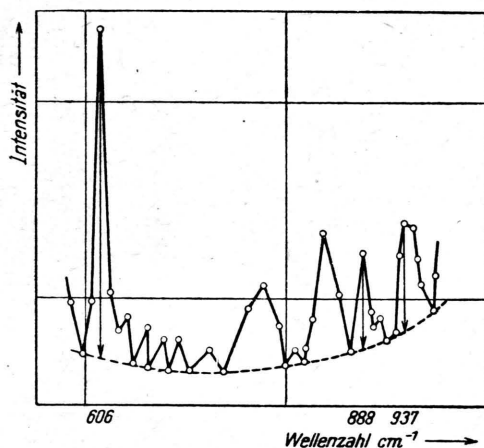


Abb. 7. Linienschwärzungen des Raman-Spektrums eines normalen technischen Hexachlorcyclohexanproduktes.

Durch den langsamen Anstieg der Eichkurven für Tetrahydrofuran im Gebiet kleiner γ -Konzentrationen liegt das Optimum ihrer Anwendbarkeit zwischen 25 und 90% γ -Komponente. In Benzol dagegen liegt dieses Optimum zwischen 5 und 50%, d. h. also, die beiden Bestimmungsmethoden ergänzen sich gut.

Die Fehlerquellen der gesamten Methode liegen bei technischen Produkten besonders in der Verfärbung und in auftretender Fluoreszenz, die starke Untergrundschwärzungen und damit schlechte und unsichere Photometrierbarkeit verursachen.

In sehr gut vorgetrockneten Proben bewirkt 1% Nitrobenzol eine gute Fluoreszenzlösung, beeinflusst aber auch die Streuintensität und die Eigenabsorption der Proben in unübersichtlicher Weise. Bei Anwesenheit geringster Wasserspuren ist seine Wirkung gering oder führt sogar zu sofortigen oder durch das Quecksilberprimärlicht ausgelösten Verfärbungen der Substanz, die besonders im Blau absorbieren.

Für den größten Teil technischer Analysen kann unter Berücksichtigung der verlustbringenden Vorbehandlungsmethoden und der vorstehend diskutierten aufnahmetechnischen Schwierigkeiten mit einer Analysengenauigkeit von $\pm 3-4\%$ (absolut) gerechnet werden.

In besonders ungünstigen Fällen gelang es, durch Destillation bei $10^{-2}-10^{-3}$ Torr ohne beobachtbare Zersetzungserscheinungen die Proben so weit vorzureinigen, daß brauchbare Aufnahmen entstanden.

Natürlich wurde versucht, die Brauchbarkeit der Methode für technische Proben — für Testgemische steht sie, wie mehrere Analysen ergaben, außer jedem Zweifel —, durch Vergleichsmethoden zu überprüfen. Im Ultrarot treten durch Begleitsubstanzen ähnliche Schwierigkeiten auf, wie sie N. R. Trenner und Mitarbb.⁷ vor kurzem diskutiert haben. Dabei wurden allerdings kernchlorierte Produkte durch die Wasserdampfbehandlung in unserem Falle weitgehend entfernt. Über die Spektren möglicherweise vorhandener Heptachlorverbindungen, die zu merklichen Fehlern Anlaß geben können, wird später zu berichten sein. Das α -Heptachlorcyclohexan besitzt Streulinien in der Nähe der Schlüsselfrequenzen des γ -Isomeren.

Die Gegentestung des Verfahrens durch Tierversuche ergab in einzelnen Fällen das interessante Resultat, daß durch noch nicht im einzelnen bestimmbare Begleitsubstanzen, die der spektroskopischen Analyse wahrscheinlich durch die Vorbehandlung verlorengehen, die Wirkung des γ -Isomeren erhöht werden kann, so daß scheinbar mehr γ -Komponente vorhanden ist, als sich spektroskopisch nachweisen läßt. Wirkungsabschwächungen im Tiertest scheinen gleichfalls vorhanden zu sein, doch ist das dafür vorhandene Material noch nicht eindeutig.

Der Zeitbedarf einer quantitativen Analyse ist wie folgt zu spezifizieren:

- | | |
|---|-----------|
| 1. Vorbehandlung der Substanz | 4 Std. |
| 2. Belichtungszeit je nach Stärke der Primärlichtquelle | 1—20 Std. |
| 3. Entwickeln, Trocknen, Ausmessen, Photometrieren der Platte | 5 Std. |
| 4. Auswertung der Ergebnisse | 2 Std. |

Unter 12 Std. dürfte also die Zeit für eine Analyse kaum zu drücken sein. Dabei macht es wenig aus, ob eine oder mehrere Komponenten bestimmt werden sollen.

5. Die Struktur der Isomeren

Die Ergebnisse modellmäßiger Betrachtungen über die Zahl der möglichen isomeren Hexachlorcyclohexane, die sich sowohl von der Sessel- als auch von

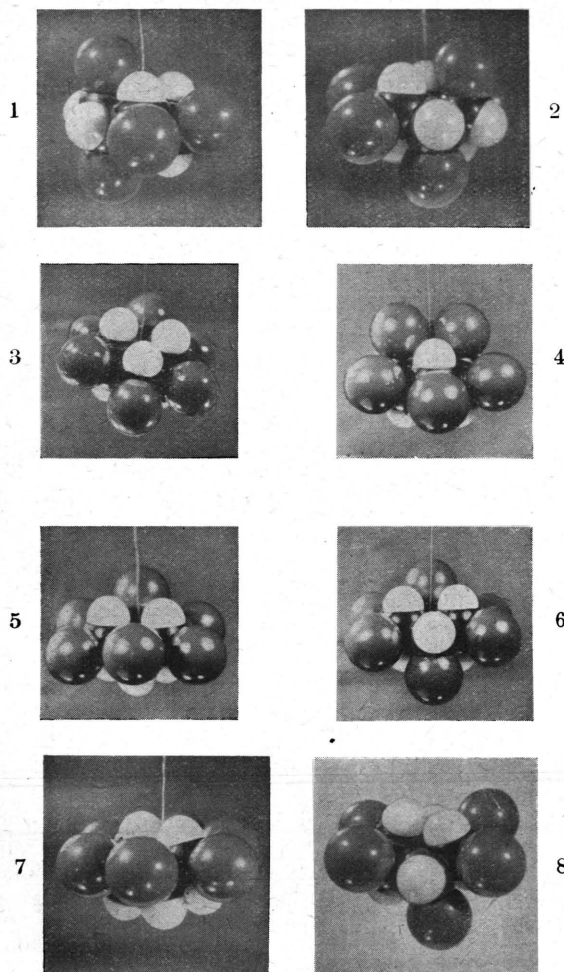


Abb. 8. Stuart-Modelle der bekannten Hexachlorcyclohexane. 1 u. 2 = α -, 3 = β -, 4 = γ -, 5 = δ -, 6 = ε -Komponente (Sesselformen). 7 u. 8: Alte Auffassung der ε -Komponente (Wannenformen).

der Wannenform ableiten können, sind besonders übersichtlich von Kauer und Mitarbb.⁹ dargestellt worden. Ihre Zuordnung der einzelnen Strukturen zu den bekannten Isomeren war nur für die β -Kom-

⁹ K. C. Kauer, R. B. Du Vall u. F. N. Alquist, Ind. Engng. Chem. 39, 1335 [1947].

¹⁰ G. W. van Vloten, Ch. A. Kruissing, B. Streijk u. I. M. Bijvoet, Nature [London] 162, 771 [1948]; W. C. McGrone, Analyt. Chem. 21, 882 [1949].

¹¹ E. Hetland, Acta chem. scand. 2, 678 [1948].

¹² H. Luther, Braunschweig 1949, unveröffentlicht.

Bild Abb. 8	Iso- meres	Stellung der Cl-Atome						Raman- Frequenz	UR- Frequenz
1	α_1	k_2	ε_3	ε_5	k_8	k_{10}	k_{12}	28	14
2	α_2	ε_3	k_6	k_8	k_{10}	k_{12}	ε_1	19	13
3	β	k_2	k_4	k_6	k_8	k_{10}	k_{12}	26	16
4	γ	k_2	k_4	ε_5	ε_7	ε_9	k_{12}	21	17
5	δ	k_1	k_3	k_5	ε_9	k_{12}	k_2	13	14
6	ε	ε_3	k_6	k_8	ε_9	k_{12}	k_2		

Tab. 4. Modelle der isomeren Hexachlorcyclohexane.

ponente voll bewiesen. Gestützt auf eigene Untersuchungen und die Ergebnisse van Vlotens¹⁰ änderten Bastiansen und Hassel⁶ (1949) die bisherigen Zuordnungen ab. Ihre Vorstellungen, die in Abb. 8 mit den Stuart-Modellen verdeutlicht und in Tab. 4* zusammengestellt sind, entsprechen auch den Dipolmomenten und Spektren besser als die bisherigen.

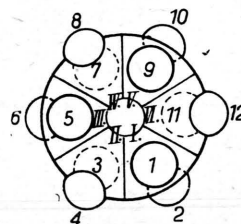


Abb. 9.

Nach den Modellen besitzen das β - und ε -Isomere die höchste Symmetrie; sie sollten das Dipolmoment Null und die linienärmsten Spektren besitzen. In Übereinstimmung mit Hetland¹¹ ergibt sich für die beiden genannten Isomeren das Dipolmoment Null¹²; wie Tab. 4 zeigt, sind ihre Raman- und Ultrarot-Spektren tatsächlich die linienärmsten.

Eine eingehende kritische Besprechung der Spektren im Hinblick auf strukturelle Fragen soll einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Den HHrn. Dr. H. Koelbel und Dr. E. Ruschenburg, Forschungslaboratorium Homberg der Chem. Werke Rheinpreußen, dankt der eine von uns (Lampe) für ihr förderndes Interesse.

* Nach Bastiansen und Hassel (Tidsskr. Kjemi Bergves. 8, 96 [1946]) sind in der Molekülebene liegende Atome mit k, senkrecht zu ihr liegende mit ε bezeichnet. Die Zählung der Tab. 4 beginnt, der schematischen Darstellung der Abb. 9 folgend, jeweils bei der in den Bildern vorn stehenden Gruppe.