

3996-30/30/ et al.

222a

005048

Herrn
Prof. Dr. J. Coubeau
Technologisch-Chemisches Institut
der Universität
Göttingen
Hospitalstr. 8/9

76/43

9.3.43

ZG-ZEA Prof. Z/M
Brief-Nr. 2617

2.10.43

Raman-Spektren

Infolge Auslandsreise unseres Herrn Prof. Zerbe und nicht zuletzt auch infolge der Ereignisse in Hamburg in der letzten Zeit, kommen wir leider erst heute dazu, zu Ihren interessanten Untersuchungsergebnissen Stellung zu nehmen und bitten Sie gleichzeitig, diese Verzögerung zu entschuldigen. Ihre Versuchsergebnisse gaben uns recht interessante Fingerzeige, wenn dieselben auch im grossen und ganzen durch das längere Lagern der Proben etwas verwischt sind. Wir haben auch den Eindruck, dass man erst wirklich eindeutige Ergebnisse erhält, wenn man in dem Untersuchungsmaterial durch Fraktionierung soweit als möglich einheitliche Verbindungen anreichert.

Wir sind an Versuchen in dieser Richtung ausserordentlich interessiert, kommen aber leider zurzeit nicht dazu, solche Versuche durchzuführen. Wir wären Ihnen sehr verbunden, wenn wir Ihnen zu gegebener Zeit nochmals Proben zukommen lassen dürften, die dann sicher zu befriedigenden Ergebnissen führen. Wir würden uns gern an den Ihnen entstandenen Unkosten beteiligen und wären Ihnen dankbar, wenn Sie uns mitteilen würden, welchen Betrag wir Ihnen überweisen dürfen.

Heil Hitler!

Rhenania - Ossag

Mineralölwerke Aktiengesellschaft

ZG/ZEA-Whr/

gez. Dr. L. Komeyer

gez. Albrecht

32

AN Herrn Prof. Zerbe
Shellhaus

VON

ZEA-Whr, d. 18. Juni 1943

ORT UND DATUM

IHRE ZEICHEN

IHRE NACHRICHT VOM

UNSERE ZEICHEN

Dr. Ho./K.

005049

BETREFF

Raman-Spektren von Spaltdestillaten.

Die anliegende Notiz über die Raman-Spektren haben wir noch in unseren Akten gefunden. Das Original der Arbeit von Goubeau haben wir vorläufig in Harburg behalten.

In diesem Zusammenhange möchten wir Sie daran erinnern, dass Sie an Goubeau wegen Berechnung der Untersuchung schreiben wollten.

Z E A

W h r



Anlagen

hat Durchschlag erhalten

RHENANIA-OSSAG
MINERALÖLWERKE AKT.-GES.

E/0222
M 8357
6:42

AN Herrn Prof. Gerbe VON IBA Wkr, d. 30. April 1943

STV UND SAISON

IHRE ZEICHEN

IHRE NACHRICHT VOM

UNSERE ZEICHEN

Dr. Ho./K.

005050

BETREFF

Raman -Spektren von Spaltdestillaten.

Nach langer Untersuchungszeit ist nun endlich der Bericht von Goubeau bei uns eingegangen. Zur Erläuterung dieses Berichtes möchten wir nachstehend ausführen:

Die mit V-Nummern bezeichneten untersuchten Benzine waren folgender Herkunft:

V 1159	Betriebsspaltung vom Oktober 1940	
V 1164	"	Destillat bis 100°
V 1165	"	" 100 - 200°
V 1170	"	" 200 - 250°
V 1171	"	Destillationsrückstand >250°
V 1160	Betriebsspaltung vom Mai 1941	
Be		
V 1161	Betriebsspaltung vom August/September 1941	
V 1162	"	E-Raff.
V 1163	"	E-Extrakt.

Die Auswahl dieser Benzine war seinerzeit nach folgenden Gesichtspunkten geschehen:

Das Benzin aus der August/September-Spaltung 1941 war das seinerzeit bekannte beste Spaltdestillat. Die Spaltung von Mai 1941 hatte ein Spaltdestillat mit etwas geringerer Qualität ergeben, während das Destillat aus der Spaltung von Oktober 1940 erheblich schlechter war. Eine Destillation dieses letzteren Spaltdestillates hatte in der Fraktion 100 - 200° ein wesentlich besseres Destillat ergeben, als bei den anderen Fraktionen bzw. als das Ausgangsmaterial.

Das Spaltdestillat von August/September 1941 wurde durch Behandlung mit SO₂ in ein sehr gutes E-Raffinat und in einen schlechteren Extrakt zerlegt.

Durchschlag hat erhalten:

Es sollte nun geprüft werden, ob bei den Untersuchungen durch Goubeau diese Unterschiede auch durch die erhaltenen analytischen Zahlen zum Ausdruck kommen. Der Bericht zeigt, dass das

2. Blatt zu dem Schreiben an Herrn Prof. Zerbe von IFA Wkr, vom
30. April 1943 Dr. No. /K.

war in sehr unvollkommenem Masse der Fall gewesen ist. Eigentüm-
licherweise ist das Verhältnis von endständiger zu mittelständiger
Doppelbindung bei allen Benzinsystemen praktisch gleich .

Verhältnis von endständiger zu mittelständiger
Doppelbindung.

	unkorrigiert	korrigiert
V 1159	67/33	72/28
V 1164	77/26	76/24
V 1165	64/36	73/27
V 1170	-	-
V 1171	-	-
V 1160	68/32	71/29
V 1161	75/25	78/22
V 1162	71/29	-
V 1163	75/25	77/23

Unterschiede ergaben sich bei der Bestimmung der Olefine in Volumen-
prozenten, und zwar jeweils unterteilt nach unverzweigten und ver-
zweigten Kohlenwasserstoffen.

	Olefine Vol. %			
	<u>unverzweigt</u>		<u>verzweigt</u>	
	unkorrigiert	korrigiert	unkorrigiert	korrigiert
V 1159	71	86	29	14
V 1164	73	80	27	20
V 1165	84	86	16	14
V 1170	-	-	-	-
V 1171	-	-	-	-
V 1160	73	79	27	21
V 1161	71	90	29	10
V 1162	76	-	24	-
V 1163	67	76	33	24

005052

3. Blatt zu dem Schreiben an Herrn Prof. Gerbe von ZEA W hr, vom
30. April 1943, Dr. Ho./K.

Die gefundenen Unterschiede decken sich jedoch nicht mit den beobachteten Qualitäten der Spaltdestillate, wenn man annimmt, dass das beste Spaltdestillat den geringsten Verzweigungsgrad aufweisen sollte. Zu den Zahlen muss überhaupt bemerkt werden, dass die Differenzen zwischen dem unkorrigierten und korrigierten Wert z.B. beim V 1161 derart hoch werden, dass dem Benzin allein durch diese Korrektur eine ganz andere Qualität zugeschrieben werden muss.

Sehr viel Nutzen wird man also aus den bisher vorliegenden Zahlen nicht ziehen können. Vielleicht werden aber die Zusammenhänge klarer, wenn man einmal Spaltdestillate aus einem wirklich ölfreien Ausgangsmaterial, z.B. dem rumänischen Paraffin oder einem Kontaktparaffin untersucht.

Z E A W h r



TECHNOLOGISCH-CHEMISCHES INSTITUT
DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

005053

Prof. Dr. J. Goubeau

Göttingen, Hospitalstraße ⁸⁷⁹
den 9.3.43

An die
Rhenania-Ossag Mineralölwerke A.G.
H a m b u r g - H a r b u r g
Postschliessfach 195, III.
Hafenstr.

Ihre Zeichen: ZEA Dr.Ho/Hi 354

Unser Zeichen: 76/43

Endlich ist es mir möglich Ihnen in der Anlage den Bericht über unsere Untersuchungen Ihrer Spaltdestillate zu senden. Ich bitte die lange Verzögerung zu entschuldigen. Sie ist einmal darauf zurück zu führen, dass ich bis vor ganz kurzer Zeit bei meinen Arbeiten fast ausschliesslich auf meine eigene Arbeit angewiesen war, zum anderen darauf, dass die Spaltdestillate uns immer wieder vor neue Probleme in Bezug auf die Aufnahmetechnik stellten. Ich hoffe, dass Ihnen trotz dieser Verzögerung unsere Ergebnisse von einigem Werte sind. Ich habe sie nach verschiedener Richtung hin ausgewertet und Ihnen die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt.

Die Schwierigkeiten bei den Aufnahmen der Proben liegen nach unseren Erfahrungen vor allem in der verhältnismässig leichten Veränderlichkeit Ihrer Produkte, so dass es das zweckmässigste wäre, sie möglichst rasch aufzunehmen. Wir haben die Erfahrung gemacht, dass längeres Stehenlassen immer ungünstige Ergebnisse hervorruft. Sollten Sie Interesse an weiteren Untersuchungen haben, so müsste dieser Punkt in erster Linie berücksichtigt werden. Vielleicht wäre auch eine gewisse Stabilisierung der übersandten Proben durch Zusatz von Polymerisationsverhindernden Stoffen möglich. Weiterhin möchte ich Ihnen mitteilen, dass meine Arbeitsbedingungen durch grosszügige Unterstützung soweit gefördert worden sind, dass für den Fall weiterer Übersendungen von Proben mit einer raschen Erledigung der Untersuchungen zu rechnen ist.

Heil Hitler!

Goubeau

B e r i c h tÜber die raman-spektralanalytische Untersuchung von
9 Spaltdestillaten.

Da die meisten Proben nach Ankunft in Göttingen gefärbt, teilweise sogar stark gefärbt waren, so mussten die Proben zwecks Befreiung von den stark färbenden Verunreinigungen durch Destillation gereinigt werden. In der Mehrzahl der Fälle gelang es nahezu farblose Destillationsprodukte zu erhalten, die sehr klare und gut auswertbare Spektren ergaben. Einzelne Proben wurden um Zersetzung bzw. Polymerisation zu vermeiden im Vakuum destilliert. Bei einigen Proben trat durch stärkere Gelbfärbung eine teilweise Absorption im Blauen ein, wodurch die niederen Raman-Frequenzen nicht zu beobachten waren. Von V1171 konnten wir trotz aller Versuche kein brauchbares Spektrum erhalten. In der Tabelle sind die Spektren der einzelnen Proben enthalten, die Raman-Linien sind in cm^{-1} angegeben, die Zahlen in Klammern bedeuten die mit dem Auge geschätzten Intensitäten der Linien.

Bei einem Überblick erweisen sich die Spektren der verschiedenen Proben in ihrem Grundtypus sehr ähnlich. Die starken Linien 1440 - 1460 und die Linien 2730 und 2850 - 3000 sind charakteristisch für Kohlenwasserstoffe überhaupt. Daneben sind als stärkste Linien diejenigen vorhanden, die für endständige an der Doppelbindung, unverzweigte Olefine charakteristisch sind: 436, 631, 912, 1296, 1416, 1642, Und zwar decken sich die Linien ziemlich weitgehend für die Stoffe Hexen-1, Hepten-1 und Okten-1: 360(st), 400(s), 430(m), 630(m), 760(s), 820, 850, 870, 890, 910, (alle m - st), 990(s), 1110(m), 1220(m), 1295(ss) 1415(st), 1642(ss). Diese Olefine sind als Hauptbestandteile in den Gemischen enthalten.

Ausser diesen α -Olefinen, die an der Doppelbindung unverzweigt sind, müssen jedoch noch andere Olefine vorhanden sein, da neben der Linie 1642 immer noch ein Trabant gefunden wurde, dessen Lage zwischen 1654 und 1666 cm^{-1} schwankt. Aus den bekannten Spektren von Olefinen, die wir vor allem in letzter Zeit sehr eingehend untersucht haben, ergibt sich, dass für eine endstän-

digen, aber verzweigten Doppelbindung ($H_2C=CR_1R_2$) die Doppelbindungslinie bei 1650 liegt, für eine in der Kette liegende, unverzweigte Doppelbindung ($HR_1C=CR_2H$) für cis-Konfiguration bei 1658, für trans-Konfiguration bei 1674 cm^{-1} , während die Doppelbindungslinie eines drei- und vierfach substituierten Äthylens bei 1668 liegt. Da diese Linien teilweise sehr nahe zusammenliegen, so werden sie von der bei uns gewöhnlich benutzten Kamera nicht mehr getrennt beobachtet, sondern fallen zusammen. Aus der Lage des Trabanten von 1642 cm^{-1} darf nun geschlossen werden, dass α -ständige, an der Kohlenwasserstoffdoppelbindung verzweigte Olefine und solche mit der Doppelbindung in der Kette in cis-Stellung als hauptsächlichste Nebenbestandteile in Frage kommen.

Da nun wahrscheinlich die Eigenschaften der Spaltdestillate von dem Mischungsverhältnis der verschiedenen Olefinarten abhängen, so versuchten wir diese aus den Raman-Spektren zu ermitteln. Zu diesem Zwecke machten wir nochmals eine Aufnahmereihe von allen Spaltdestillaten mit der mittleren Kamera unseres Spektrographen, die eine grössere Dispersion besitzt und eine Trennung der einzelnen Doppelbindungslinien und ihrer Photometrierung erlaubt.

Bei dieser Wiederholung gelang uns auch eine Aufnahme der Probe Vll70 nicht wieder und Vll62 gab nur eine schlechte Aufnahme mit sehr dunklem Untergrund.

Trotz grösserer Dispersion liegen die Linien der verschiedenen Olefine immer noch so nahe beisammen, dass die Photometrierung Schwierigkeiten bereitet durch die gegenseitige Beeinflussung. Wir haben nun die Auswertung der Photometerkurven in zweierlei Weise durchgeführt, einmal unter der sicher nicht richtigen Annahme, dass sich die Linien nicht gegenseitig beeinflussen (bezeichnet: mit gleichem Untergrund) und ein zweites Mal haben wir versucht den Untergrund ~~den Untergrund~~ der Hauptlinie 1642 cm^{-1} auf die übrigen Linien auszuschalten (bezeichnet: mit korrigiertem Untergrund). Dabei haben wir die an anderen Beispielen gesammelten Erfahrungen benutzt. Demnach stellen die Intensitäten, die sich aus dem unkorrigierten Untergrund berechnen, ein vollständig willkürfreies Versuchsmaterial dar. Die jedoch daraus berechneten Konzentrationen sind, was die α -ständigen, unverzweigten Olefine anlangt zu niedrig und für

alle anderen Olefinarten zu hoch. Die Werte jedoch mit korrigierten Untergrund sind nicht ganz willkürfrei, da die konstruierte Untergrundlinie trotz aller Erfahrungen nicht ganz willkürfrei ist. Nachdem wir jedoch bei allen Spektren gleich verfahren sind, dürften sich doch zum mindesten vergleichbare Werte für die Konzentrationen der einzelnen Olefinarten ergeben haben, d.h. das Steigen und Fallen der einzelnen Konzentrationen beim Vergleich der Proben entspricht in Wirklichkeit solchen. Aus diesen Daten haben wir dann noch das Verhältnis von endständigen zu mittelständigen Doppelbindungen berechnet. Die Reihenfolgen der Proben, die sich für die nicht korrigierten und korrigierten Werte ergibt, weichen nur wenig voneinander ab.

Weiterhin haben wir noch aus den Linien das Verzweigungsverhältnis berechnet, einmal für die α -ständigen Doppelbindungen und einmal für die β -ständigen Doppelbindungen. Bei den Proben 1159, 1160, 1161 und 1162 scheint das Verzweigungsverhältnis bei den α - und β -ständigen Doppelbindungen ungefähr gleich zu sein, während es bei 1164 und 1165 verschieden zu sein scheint.

Auch aus den Linien 1300, 1380 und 1415 kann ein Unterschied in den Spaltdestillaten abgelesen werden. Wir haben zunächst jedoch von einer quantitativen Auswertung dieser Linien abgesehen.

Ganiban

Konzentrationsverhältnisse.

unverzweigt + verzweigt

I. bei den α -ständigen Olefinen:

	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165
unkorrigiert	2,2	1,95	2,00	2,9	2,0	2,4	8,1
korrigiert	11,0	5,5	12,0		3,8	4,1	11,2
Mittel:	6,6	3,7	7,0	(2,9)	2,9	3,3	9,7

II. bei den mittelständigen Doppelbindungen:

	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165
unkorrigiert	3,1	1,29	5,0	4,0	3,4	4,4	2,9
korrigiert	2,5	1,80	4,3		1,87	4,0	2,3
Mittel:	2,8	1,5	4,7	(4,0)	2,63	4,2	2,6
Gesamtmittel:	4,7	2,6	5,8	3,5	2,8	3,7	6,1

Reihenfolge nach dem Verzweigungsgrad.

α -ständig		mittelständig		Gesamtmittel	
1.)	1163	1.)	1160	1.)	1160
2.)	(1162)	2.)	1165	2.)	1163
3.)	1164	3.)	1163	3.)	(1162)
4.)	1160	4.)	1159	4.)	1164
5.)	1159	5.)	(1162)	5.)	1159
6.)	1161	6.)	1164	6.)	1161
7.)	1165	7.)	1161	7.)	1165

Tabelle der Intensitäten.

005058

a) mit gleichem Untergrund.

	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165
1642	5,06	2,08	1,06	3,95	3,52	4,09	3,86
1650	2,35	1,06	0,54	1,35	1,78	1,71	0,51
1658	2,28	0,77	0,32	1,35	0,90	1,49	1,08
1668	0,86	0,64	0,10	0,45	0,55	0,36	0,60
1674	0,55	0,07	0,12	0,45	0,27	0,21	0,68

b) mit korrigiertem Untergrund.

	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165
1642	5,06	2,14	1,14		3,51	4,09	3,47
1650	0,48	0,38	0,10		0,92	1,01	0,33
1658	1,10	0,56	0,10		0,61	1,10	0,80
1668	0,60	0,37	0,07		0,50	0,32	0,41
1674	0,43	0,08	0,17		0,27	0,24	0,18

Bezogen auf 1642 cm^{-1} = 1,00

a) mit gleichem Untergrund.

	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165
1642	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1650	0,46	0,51	0,51	0,34	0,51	0,42	0,13
1658	0,45	0,37	0,30	0,34	0,26	0,36	0,28
1668	0,17	0,31	0,19	0,11	0,16	0,09	0,16
1674	0,11	0,03	0,11	0,11	0,08	0,05	0,18

b) mit korrigiertem Untergrund.

	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165
1642	1,00	1,00	1,00		1,00	1,00	1,00
1650	0,09	0,18	0,09		0,26	0,25	0,10
1658	0,22	0,26	0,09		0,17	0,27	0,23
1668	0,12	0,17	0,06		0,14	0,08	0,12
1674	0,09	0,04	0,15		0,08	0,06	0,05

Tabelle der Konzentrationen in Vol. %
berechnet aus den Intensitäten.

a) mit gleichem Untergrund.

Olefine	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165
α -unverzweigt	46	45	50	53	50	52	57
α -verzweigt	21	23	25	18	25	22	7
β -unverzweigt cis	20	17	15	18	13	19	16
β -verzweigt	8	14	4	6	8	5	9
β -unverzweigt trans	5	1	5	6	4	3	10

b) mit korrigiertem Untergrund.

Olefine	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165
α -unverzweigt	66	60	72		61	61	67
α -verzweigt	6	11	6		16	15	6
β -unverzweigt cis	14	16	6		10	16	15
β -verzweigt	8	10	4		8	5	8
β -unverzweigt trans	6	2	11		5	4	3

Verhältnis von endständiger zu mittelständiger Doppel-
bindung.

	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165
a) unkorrigiert							
end/mittel	67/33	68/32	75/25	71/29	75/25	77/26	64/36
	2.	3.	5.	4.	5.	7.	1.
	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165
b) korrigiert	72/28	71/29	78/22		77/23	76/24	73/27

Spektrum der Proben.

005060

V1160	V1161	V1162	V1163	V1164	V1165	V1170
165(8)	161(2)					
263(1)	168(1)				168(4)	
286(1)	272(0)				284(1)	
307(1)	317(0)				300(3)	
360(4)	364(0)	361(4)	361(1)	359(4)		364(0)
393(2)		379(2)	391(4)	391(4)		
437(3)				427(4)		434(0)
470(3)0	484(1)		444(0)	449(1)		
			504(1)	486(2)		509(0)
	552(0)	545(2)		532(1)		
	591(1)	607(2)		557(2)		600(0)
616(4)				605(1)		
641(4)	632(1)	641(2)	629(4b)	628(6)		
	673(0)			687(2)		
705(2)		712(3)		683(1)	687(2)	
	721(1)			716(2)		
785(2)	764(0)		721(1)			
820(7)		756(2)	762(1)	762(3)		
836(3)	820(2)		784(2)			
893(8)	846(1)	821(3)	816(4)	821(10)		
910(8)	898(3)	843(1)				
	919(1)	911(6)	899(7b)	894(2)	892(2)	893(1)
	966(1)			909(12)	913(1)	
994(7)	999(2)	990(4)	962(3)		934(0)	
1005(2)			991(12)	994(5)		
1029(2)		1028(3)	1005(3)		1004(1)	
			1016(3)			
1065(6)	1060(2)	1077(3)	1030(4)		1036(1)	
			1067(5)	1056(6)	1061(1)	1062(1)
				1074(8)		
1106(7)	1105(2)	1110(4)	1108(6)	1105(7)		
	1164(1)					1101(2)
1172(2)		1175(1)		1178(3)		1151(0)
1216(4)	1213(1)	1220(3b)	1220(3)	1228(2)		1188(1)
1219(3)	1247(1)	1243(3)				1228(1)
1290(15)	1289(11)	1289(4)	1283(12)	1286(14)	1276(2)	
1303(15)	1299(11)	1297(20)			1295(10b)	1296(7)
1381(5)	1375(1)		1300(12)	1300(14)		
1416(10)	1412(6)	1383(1)	1377(4)	1377(2)		1368(2)γ
1439(15)	1437(1)	1418(4)	1416(8)	1414(7)	1415(6)	
1457(15)	1463(1)	1438(5)	1436(20)	1437(15)	1438(10)	1439(9)
		1458(4)	1462(20)	1457(15)	1466(10)	
			1541(2)		1507(1)	1525(1)
			1576(0)		1548(1)	
			1610(2)	1572(1)		
1643(20)	1606(1)		1642(20)	1641(20)	1643(16)	1641(20)
1654(7)	1642(14)	1644(8)	1666(1)	1655(5)	1657(6)	1661(4)
	1659(4)	1662(3)	1702(0)			
						1734(1)
						2505(2)
	2725(1)			2721(2)		
2732(3)				2738(2)	2738(2)	2711(3)
2855(20)	2858(20)	2852(4)	2844(20)	2853(8)	2855(10)	2854(20)
2873(20)	2885(15)		2873(20)	2874(8)	2874(12)	
2898(20)	2885(15)		2896(20)		2906(18)	

01501

Spektren der Proben (2. Blatt)

V1159	V1160	V1161	V1162	V1163	V1164	V1165	V1170
2913(20)	2916(15)		2916(20)	2912(9)	2916(18)		2912(20)
2937(20)	2937(20)	2939(4)	2935(8)	2936(9)	2937(20)	2938(9)	
2963(10)	2964(10)	2962(2)	2959(5)	2960(4)	2964(6)	2964(4)	
3000(20)	3000(20)	2994(3)	3001(15)	3000(8)	3000(11)	3003(5)	2910(8)
			3053(15)				
3082(15)	3081(8)	3081(4)	3085(15)	3078(10)	3080(10)	3080(10)	3068(4)