

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

358

Leuna Werke, den 16.12.42

**Analytisches Laboratorium
Me 24a**

00799

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Laboratoriumsmitteilung

Nr. 159 XIV / 42

Verfasser Rast

Titel Nachweis von Inhibitor R und S in Schmierölen.

Jan. A. Rast
 A. Kuntzsch
 B-K
 Jan. Rast
 2.1.43

S34/I-G-49



Expl. Nr.: 1

Leuchtbildung, am 16. Dezember 1942

v. u. u.

Nachweis von Inhibitor R und S in Schmierölen.

Zusammenfassung:

Um den Nachweis zu ermöglichen, ob ein Schmieröl mit Inhibitor R oder S versetzt ist oder nicht, wurde eine Probe ausgearbeitet. Sie beruht darauf, dass das Zinn des Inhibitors mit Natriol nachgewiesen wird. Dessen Arbeitsvorschrift wird angegeben.

Verteiler:

Er. 1	Dir. Dr. Herold
2	Dr. Zorn
3	A. B. S.
4	Vorfasser
5	Reserve

Nachweis von Inhibitor R und S in Schmierölen.

Von Herrn Dr. Zorn war uns die Aufgabe gestellt worden, eine Reaktion auszuarbeiten, welche den Entscheid ermöglichen sollte, ob ein bestimmtes Schmieröl mit unserem Inhibitor R oder S versetzt ist oder nicht. Ein wesentlicher Teil der Aufgabe war, dass dieser Nachweis mit primitivsten Mitteln unter feindlichen Verhältnissen auszuführen sein sollte.

Inhibitor R und S sind Stoffe, welche Zinn in phenolartiger Form gebunden enthalten; ausserdem enthalten sie Schwefel. Diese Stoffe werden im Verhältnis 1:5000 dem Schmieröl zugesetzt. Da das Molekül ziemlich gross ist, ist die schliessliche Zinnkonzentration ca 1:50000.

Es bestanden von vornherein die Möglichkeiten, nämlich a) das Zinn, b) den Schwefel und c) das Phenol nachzuweisen (eine Kupplungstabelle ist in beiden Inhibitoren noch frei). Der Nachweis des Schwefels wurde als zu unspezifisch nicht bearbeitet; alle diese Öle enthalten Schwefel in Sparen. Der Nachweis des Phenols wurde versucht, jedoch gegen den des Zinns wieder zurückgestellt.

Aufschluss.

Für den Aufschluss des Öle kamen zwei Methoden in Betracht, a) Verbrennung in Sauerstoffstrom oder b) Ausziehen mit Salzsäure. Als das weitaus einfachere - besonders da man mit nicht ganz kleinen Einwaagen arbeiten muss - hat sich das letztere erwiesen. Das Ausziehen geschieht durch Schütteln mit verd. Salzsäure (1:1) im Scheidetrichter. Zur Erhöhung der Löslichkeit wird das Öl auf ca. 80° erwärmt und mit $\frac{1}{3}$ seines Volumens Monochlorbenzol verdünnt.

Reaktion.

Der empfindlichste und sicherste Zinnnachweis ist der mit Toluoldithiol ("Dithiol") $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{SH})_2$ also dem Thioderivat des Homobrenzkatechins. Das Reagens wird von Merck geliefert. Es ist eine farblose Kristallmasse, die bei gelinder Wärme schmilzt, in Wasser unlöslich und in Alkohol löslich ist. Es gibt mit Zinn einen roten Niederschlag, etwa von der Farbe des Nickeldimethylglyoxims; dieser Niederschlag bildet sich in salzsaurer Lösung. Blei und Eisen stören nicht, wohl aber Niob, Kobalt und Kupfer. Durch Zusatz von etwas

Gummiarabionallösung kann man den Niederschlag als beständige, kolloide Suspension erhalten. Die Reaktion wurde angegeben von Clark (Analyt., 61, 242) und zuletzt bearbeitet von Stone für den Nachweis von Zinnspuren in Bier (Ind. u. Ing. Chem. Analyt. Mit. Nov. 1941, S. 791). Stone versetzt das Bier, schliesst die erhaltenen SnO_2 -Spuren durch Schmelzen mit einem Gemisch von Zyankalium und Soda (1:3) in Porzellantiegel auf, verjagt die Blausäure durch Erwärmen mit verd. Salzsäure und versetzt die salzsaure Lösung mit ^{den} VCl_3 und etwas Gummiarabionallösung, worauf kurz erwärmt wird. Die entstehende roserote Trübung wird durch Vergleichen mit bekannten Zinnmengen geschätzt.

Beim Nacharbeiten der Reaktion fanden wir zweierlei: 1) dass das Zinn in zweiwertiger Form vorliegen muss; bei vierwertiger versagt sie, 2) dass zu stark salzsaure Reaktion (z.B. 1+1) die Empfindlichkeit beeinträchtigt; zu heftig stampft man die Salzsäure in der unten angegebenen Weise ab. Aber auch zu schwach saure Reaktion ist unglücklich.

Bei der Arbeitsweise von Stone kommt das Zinn sicher in den zweiwertigen Zustand, da der KCN -Aufschluss das Zinn zu Metall reduziert, das dann in Salzsäure gelöst wird. In Inhibitor R und S liegt das Zinn schon in zweiwertiger Form vor. Doch muss man eine Oxidation beim Anziehen verhindern. Ein Zusatz von etwas Natriumhypophosphit zur Salzsäure hat sich als vorteilhaft erwiesen, Eisen (Ferrum reduktum) war unbrauchbar.

Reagentien.

Stone verwendet 0,25 g Tolnoldithiol in 200 ccm 95%igen Alkohol, wozu er noch 10 ccm Thio glykolsäure (Merkaptoessigsäure, $\text{SH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) setzt. Letztere hat den Zweck, die leicht durch Sauerstoff eintretende Oxidation des Dithiols zu verhindern. Wir konnten diesen Stoff bisher nicht einsetzen, da wir ihn nicht hatten, haben aber die Erfahrung gemacht, dass die alkoholischen Lösungen des Dithiols tatsächlich sehr leicht verderben (nach 1-2 Tagen waren sie unbrauchbar), besonders wenn die Hilfskräfte nicht gewohnt sind, immer sofort wieder den Stopfen aufzusetzen; damit muss man aber rechnen. Ich halte es für das sicherste und gleichzeitig sparsamste, das Dithiol in Schmelzpunktkapillaren einzuschmelzen (je etwa 2 mm³

und für jeden Versuch eine derselben in Reagenzglas (dickwandig) mit einem dicken Glasstab zu zerdrücken und etwas Alkohol dazuzugießen.
Gummilösung. 10 g Gummiarabicum in 100 ccm Wasser, das 0,1 g Phenylmercurioacetat enthält, lösen, dann warm filtrieren. Die Lösung schimmelt nicht. Salzsäure konz. 50 g, Wasser 50 g, Natriumhypophosphit 2 g.

Kalilauge. Starke Lauge (1:1) und Kongopapier.

Ausführungsvorschrift.

In einem Jenaer Becherglas wägt man 100 g des zu untersuchenden Öls ab, erhitzt auf 30° und fügt 30 ccm Monochlorbenzol hinzu, das vorher ebenfalls erwärmt wurde. Die Mischung schüttelt man in einen spitzen 250 ccm-Scheidetrichter, gibt 15 ccm warme hypophosphithaltige Salzsäure zu und schüttelt 1 Minute kräftig. Dann hängt man ihn zum Absetzen in einen Stativring; es dauert etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Dann lässt man die wässrige Schicht (untere Schicht) direkt auf ein kleines Faltenfilter ab und sammelt die filtrierte Lösung in einem 10 ccm Messzylinder. Sie wird dann mit der Kalilauge etwas abgestumpft. Man gibt von dieser zu, und zwar auf je 5 ccm Filtrat 1,5 ccm Kalilauge (1:1). Man überzeugt sich durch Tupfeln auf Kongopapier, dass die Flüssigkeit noch stark sauer ist.

Nun wirft man 1 Schmelzpunktröhrchen Dithiol (ca. 2 mm^3) in ein dickwandiges Reagenzglas, zerdrückt es mit einem dicken Glasstab und gibt ca. 1 ccm reinen Alkohol (94%ig), 5-10 ccm des abgestumpften Filtrats und 2 ccm Gummilösung hinzu. Dann wird das Reagenzglas 3 Minuten auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Es entsteht eine blasse rote Färbung, wenn das Öl mit Inhibitor versetzt und eine weissliche dagegen, wenn das nicht der Fall war.

Statt in einem dickwandigen Reagenzglas kann man das Röhrchen Dithiol auch in einer sauberen kleinen Reibschale mit dem Pistill zerdrücken und mit ca. 1 ccm Alkohol überfüllen; man nimmt dann ein gewöhnliches Reagenzglas.

Es wurde bei den bisher untersuchten Ölen die Beobachtung gemacht, dass die nicht mit Inhibitor versetzten Öle nach dem Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure zur Trennung im Scheidetrichter ungleich mehr Zeit verbrauchten (einige Stunden) als die mit Inhibitor versetzten.