

## Retentionsanalyse und Bestimmung geringer Schmierölgehalte in Kraftmaschinenkondensaten

Von W. SANDKÜHLER, Wärmestelle der Direktionen III/IV der Gelsenkirchener Bergwerks A.-G., Dortmund-Eving.

Die von *Consden, Gordon, Martin* und *Syng* 1943/44 gezeigte und von *Th. Wieland*<sup>1)</sup> geschilderte Retentionsanalyse ist, wie einwandfrei nachgewiesen werden kann, schon 1941 in unserem wasserchemischen Labor der Direktionen III/IV der Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G. auf der Zeche Minister Stein in Dortmund-Eving mit gutem Erfolge zum Nachweis geringer Schmierölgehalte in Kraftmaschinenkondensaten, welche zur Speisung von Hochdruck-Dampfkesseln dienen, benutzt worden. Die Verdienste der genannten Autoren sollen durch diese Feststellung keineswegs geschmälert werden, zumal nur die grundlegende Methodik, nicht aber Analysenart und Ziel die Gleichen sind. Das vom Verf. entwickelte Verfahren entstand 1941 durch Weiterentwicklung bisher benutzter kapillaranalytischer Methoden<sup>2)</sup> ohne Kenntnis der obengenannten Arbeiten.

Von 1940 ab versuchte ich, die geschilderten<sup>2)</sup> kapillaranalytischen Verfahren (Messung der Steighöhe, Tropfenzahl usw.), welche sich alle als zu unempfindlich erwiesen, dadurch empfindlicher zu gestalten, daß ich die Kapillaren immer enger wählte und so bis zum Filtrierpapier vorandrang. Begünstigt wurde dies durch die Tatsache, daß es sich bei den obengenannten Kondensaten in den meisten Fällen um sehr reines Wasser handelt, welches nur durch Spuren von Schmieröl verunreinigt ist. Zum Schluß der Untersuchungen brachte ich je einen Tropfen ölhaltiges Kondensat auf Filtrierpapierstreifen von etwa 7 cm Breite, etwa 20–30 cm Länge in einer Entfernung von etwa 5 cm vom unteren Rande und etwa 3 cm von den seitlichen Rändern auf. Nachdem der Streifen bis zum Verschwinden des feuchten Flecks möglichst schnell an der freien Luft oder über Chlорcalcium getrocknet worden war, wurde er, genau wie aus Bild 4 des *Wielandschen Aufsatzes*<sup>1)</sup> ersichtlich, jedoch mit einem Stativ mit Zahntrieb, senkrecht in eine kleine Jenaer Glasabdampfschale mit etwa 1,0 proz. Anilinfarbenlösung getaucht und die Lösung aufziehen lassen. Dauer etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  h. Um Fälschungen des Resultates zu vermeiden, muß darauf geachtet werden, daß der Papierstreifen völlig frei hängt ohne die Wände der Schale zu berühren, da sonst an den Berührungsstellen infolge Kapillarescheinungen die Farbflüssigkeit schneller aufsteigt, als in der Mitte des Papierstreifens.

Je nach dem Ölgehalt des Probetropfens ergaben sich die gleichen charakteristischen Retentionsbilder, wie in dem *Wielandschen Aufsatz*<sup>1)</sup> (Seite 313, Bild 1, rechte Hälfte), nur mit dem Unterschied, daß im Tropfen selbst natürlich keinerlei Reaktionen auftreten, sondern einzig die aufsteigende Farbschicht vor dem ölhaltigen Tropfen ausbiegt bzw. ihn umfließt. Bei sehr geringen Ölgehalten von 1–5 mg/l, um die es sich meistens handelt, findet dann nach und nach auch ein Einwandern von Farbstoff in den Tropfen selbst statt. Nichtsdestoweniger ist bei sachgemäßer Handhabung das Maß „Unterkante Ölwasserfleck“ (bzw. bei sehr geringen Ölgehalten „Farbfront im Probetropfen“) bis „Oberkante der seitlichen Farbfront“, also die „Lückenhöhe“, ein sehr gutes Kennzeichen für die im aufgebrachten Tropfen enthaltene Ölmenge. Das Schmieröl war anscheinend kolloidal gelöst. Die Proben ergaben einwandfreie Retentionsbilder, derart, daß, je nach Papiersorte, ein Ölgehalt von 1 mg/l einer Lückenhöhe bis schätzungsweise 1 cm, ein Ölgehalt von etwa 5 mg/l einer Lückenhöhe bis zu 3,4 und 5 cm entsprechen kann.

1941 wurden bei meinen Vorversuchen etwa 40 verschiedene Anilinfarben geprüft. Nicht jede Anilinfarbe ist brauchbar. Gut geeignet erwies sich, meiner Erinnerung nach, Agfa Neuococin, danach, mit Abstand, Rhodamin B.

Sehr wesentlich ist das benutzte Filtrierpapier. Es wurden eine ganze Reihe Papiere von Schleicher und Schüll untersucht. Das Papier darf weder zu dick noch zu dünn, weder zu hart noch zu weich sein, es muß glatt und von gleichmäßiger Struktur sein. Vor allem muß es fettfrei sein. Nach Prof. *Soxhle* kann Filtrierpapier bis zu 0,66% Fett enthalten, außerdem andere wasserlösliche organische Stoffe, Hemicellulosen, Pektinsäuren, Pentosane usw.<sup>2,3)</sup>. Tüpfelreaktionspapier eignete sich, soweit erinnerlich, überhaupt nicht. Auch bei Verwendung eines als durchaus brauchbar erkannten Filtrierpapiers können Fehlschläge auftreten, da die Struktur des benutzten Papiers selbst bei nur 7 cm Breite nicht immer homogen ist. Ferner sind meist solche Papiere ungeeignet, bei denen Lösungsmittel und Farbstoff in scharf getrennten Zonen erheblicher Höhe aufziehen, z. B. derart, daß das klare Lösungsmittel, in diesem Falle also Wasser, sich in einer Fronthöhe bis zu 2 cm oder über dem Farbstoff emporhebt. Die Lösungsmittelfront schiebt in solchen Fällen, anstatt auszubuchen, die Ölspur vor sich her aufwärts, bis die Spur nach und nach gänzlich verwischt. Daher kann es u. U. ratsam sein, den Analysenstreifen mit dem Probetropfen soweit in die Farblösung zu tauchen, bis der Flüssigkeitsspiegel der Anilinfarbenlösung den Probetropfen fast tangiert. Natürlich besteht durchaus die Möglichkeit, die aufgetropfte Ölspur dadurch zu verstärken, daß man eine größere Anzahl von Probetropfen, nach erfolgter Zwischentrocknung, immer auf die gleiche Stelle tropft.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 60, 313 [1948].

<sup>2)</sup> Vgl. W. Sandkühler, „Qualitative betriebsmäßige Feststellung geringer Ölmenge in Dampfkondensaten“, Mitt. Vereinig. Großkesselsitzer, Heft 93 v. 15. 8. 1943.

<sup>3)</sup> Fitting-Bonn: Jahrb. wissensch. Botanik 1925, S. 331; 1926, S. 241.

Hier sei darauf hingewiesen, daß Prüfungen des Ölgehaltes eines bestimmten Kondensates sehr gut unter der Hanauer Analysenlampe vorgenommen werden können. Die üblichen hier in Betracht kommenden Zylinderöle fluoreszieren im UV-Licht stark gelblich-weiß, die meisten Filtrierpapiere dunkel-lavendelgrau, so daß sich die Ölspur gut abhebt. Etwas stärker tritt die Ölspur hervor, wenn man in die Streifen nach Aufbringen und Trocknen des Probetropfens die für diese Art der Retentionsanalyse sonst unbrauchbaren Farbstoffe Rubin S und Ponceaurot aufziehen und trocknen läßt. Rhodamin B ist für diese Art der Prüfung nicht so gut geeignet, da es bekanntlich derart stark fluoresziert, daß man den gefärbten Teil des Papierstreifens für glühend halten möchte. Rubin S und Ponceaurot hingegen fluoreszieren in einem tief dunklen, satten, samartigen, schwarz-rotvioletten Ton, von dem sich die gelblich-weiße Ölspur sehr gut abhebt.

Wesentlich sind gleiche Versuchsbedingungen, absolute Sauberkeit (dazu gehört auch unnötiges Berühren des unbenutzten Papiers mit den Fingern und jedesmaliges sorgfältiges Abwischen des zum Auftröpfen benutzten rundgeschmolzenen Glasstabes mit Filtrierpapier!) und vor allem gleichmäßiges Einhalten der Zeiten. Bleibt der Papierstreifen mit dem oder den aufgetropften Probetropfen zu lange liegen, kann es vorkommen, daß sich die Ölspur in dem Papier zu weit verteilt und die Analyse mißlingt. Wie schon früher betont<sup>2)</sup>, besteht die größte Schwierigkeit bei diesen kapillaranalytischen Verfahren in der Probenahme, da in den Aufbewahrungsflaschen sehr leicht Schichtenbildung auftritt, derart, daß in den oberen Schichten der Flaschen der Ölgehalt ungleich höher ist, als in den unteren. Diese Erscheinung tritt um so leichter ein, je größer die Flaschen sind.

Leider wurde das vollständige Laboratorium mit gesamtem Inhalt, u. a. auch alle Versuchsprotokolle, Chromatogramme usw. im weiteren Verlaufe des Krieges durch Bombenwurf vernichtet, so daß weitere Einzelheiten nicht mehr mitgeteilt werden können. Es steht außer Frage, daß dieses elegante Verfahren noch entwicklungsfähig ist. Unsere Versuche werden wegen der hohen wirtschaftlichen Bedeutung der Untersuchungen nach erfolgter Neuerstellung des Labors binnen kurzem wieder aufgenommen.

Eingeg. am 11. Mai 1949. [A 213]

## Verseifung von Nitropenta (Pentaerythrit-tetranitrat) zur Gewinnung von Pentaerythrit

Von Dr. O. SCHMIDT, Aschau b. Kraiburg a. Inn

In dieser Zeitschrift 60, 334 [1948] wurde das Ergebnis von Arbeiten, die Dr. H. Fischer über die Rückgewinnung von Pentaerythrit aus dem Sprengstoff Nitropenta ausgeführt hatte, veröffentlicht.

*Fischer* suspendierte 1 Mol Nitropenta in  $450 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  und ließ dann unter bestimmten Bedingungen 4 Mol  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $960 \text{ g Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) in  $1000 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  gelöst zuließen. Die Dauer der Verseifung betrug  $2\frac{3}{4}$  h, die Ausbeute 69,9% der Theorie; der Fp des nach Einengen gewonnenen Pentaerythrits lag bei 240–245°. Zur allgemeinen Erklärung des an sich komplizierter verlaufenden Prozesses führte er die Gleichung  $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4 + 2\text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4 + 4\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$  an, die eine  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung bestätigte.

Der hohe  $\text{Na}_2\text{S}$ -Verbrauch und das Entstehen von  $\text{H}_2\text{S}$ , das im Betrieb immer unerwünscht ist, geben den Anstoß zu neuen Verseifungsversuchen.

Der Verfasser kam schließlich zu folgender vorteilhafteren neuen Arbeitsweise:

2 Mol  $\text{Na}_2\text{S}$ , als  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  angewendet und nach dem festgestellten  $\text{Na}_2\text{S}$ -Gehalt mengenmäßig berechnet, wurden in  $500 \text{ g H}_2\text{O}$  gelöst. In die ca. 60–70° warme Lösung wurde nach und nach 1 Mol Nitropenta (316 g) trocken im Laufe einer Stunde eingetragen. Die Lösung schäumte bei jeder Nitropenta-Zugabe unter lebhafter Gasentwicklung ( $\text{NH}_3$ -Geruch, kein  $\text{H}_2\text{S}$ ) leicht auf, ohne jedoch dadurch oder durch die Wärmeentwicklung Schwierigkeiten zu bereiten. Man konnte den Reaktionsablauf leicht durch entsprechendes Abklingenlassen nach der Nitropenta-Zugabe leicht regeln. Die Reaktion geschah, um Wasserverluste zu vermeiden, am Rückflußkühler. Nach völligem Eintragen des Nitropenta wurde noch eine Stunde am Rückflußkühler zum leichten Sieden erhitzt. Das Nitropenta löste sich im Verlauf des Prozesses auf, die Flüssigkeit wurde bis auf sehr geringe, zu vernachlässigende Schwefel-Ausscheidungen klar und zeigte orangegelbe Farbe. Sie wurde heiß filtriert (um sie völlig klar zu erhalten, was ohne weiteres durch ein gewöhnliches Filter bewirkt wurde) und sodann in einer Porzellanschale bis zur beginnenden Pentaerythrit-Krystallisation eingedampft, was nach Abdampfen von etwa  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  der Flüssigkeitsmenge der Fall war. Die nach dem Erkalten reichlich erhaltenen Krystallmasse wurde sogleich abgenutscht und mit wenig Wasser abgedeckt. Die Ausbeute an Pentaerythrit betrug 101,1 g = 74% der Theorie. Fp 249–250°.

Die gesamte Wasser-Zusatzmenge war also auf ca.  $\frac{1}{3}$  reduziert, die  $\text{Na}_2\text{S}$ -Menge um die Hälfte.  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung fand überhaupt nicht statt. Das Letztere bestätigte dann auch der Betrieb. Vakuumdestillation konnte, wegen der geringeren abzudampfenden Wassermengen, unterbleiben.

Die an sich wohl interessante Theorie dieses Reduktions- und Verseifungsprozesses konnte infolge fehlender Einrichtungen und auch aus Zeitmangel leider nicht mehr geklärt werden. Nach den gemachten Beobachtungen und der dem Verf. zugänglichen Literatur dürfte sich die Reaktion wie folgt abspielen:  $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4 + 6\text{Na}_2\text{S} + 11\text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} + 4\text{NH}_2\text{OH} + \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ . Unter dem