

**Nur für den Dienstgebrauch**

**G 11-1**

**000437**

# **Deutsche Luftfahrtforschung**

**Forschungsbericht Nr. 1859**

**Erweiterung des FKFS-Schnellverfahrens  
zur Bestimmung des Bleitetraäthylgehaltes von Kraftstoffen**  
Widmaier

Verfaßt bei

**Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren  
an der Technischen Hochschule Stuttgart**

**Zentrale für wissenschaftliches Berichtswesen  
der Luftfahrtforschung des Generalluftzeugmeisters (ZWB)  
Berlin-Adlershof**

000438

### **Zur Beachtung!**

Dieser Bericht ist bestimmt für die Arbeiten im Dienstbereich des Empfängers. Der Bericht darf innerhalb dieses Dienstbereichs nur an Persönlichkeiten ausgehändigt werden, die aus dem Inhalt Anregungen für ihre Arbeiten zu schöpfen vermögen.

Verwendung zu Veröffentlichungen (ganz oder teilweise) sowie Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstbereichs des Empfängers ist ausgeschlossen.

Der Bericht ist unter Stahlblechverschluß mit Patentschloß zu halten.

Erweiterung des FKFS-Schnellverfahrens zur Bestimmung des Bleitetraäthylgehaltes von Kraftstoffen.

Übersicht:

Das FKFS-Bleibestimmungsverfahren mittelsalkoholischer Jod-Jodkaliumlösung bereitet bei Kraftstoffen, die Ungesättigte und Peroxyde sowie Harze enthalten, Schwierigkeiten, worauf des öfteren schon hingewiesen wurde<sup>1)</sup>. Obwohl solche Kraftstoffe für den Flugbetrieb nicht in Frage kommen, ist es bei Verwendung an der Front doch wichtig, daß sämtliche Beutekraftstoffe sehr schnell hinsichtlich ihres Bleitetraäthylgehaltes untersucht werden können.

Zu diesem Zwecke sind im Institut in letzter Zeit eingehende Versuche mit verschiedenen Kraftstoffen durchgeführt worden. Diese Versuche, die im folgenden beschrieben werden, lassen erkennen, daß eine allgemeine Anwendung des FKFS-Bleibestimmungsverfahrens - vor allem im Frontlaboratorium - möglich ist.

Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Institutsleiter:

*W. Kamm*  
W. Kamm

- 1) O. Widmaier: Dtsch. Luftf.-Forsch. FB Nr. 1194  
" " " " " " FB Nr. 1252  
" " " " " " FB Nr. 1382

Jahrbuch der Deutschen Luftfahrtforschung  
1941 II S. 453.

Gliederung:

1. Einleitung.
2. Abscheidung der jodempfindlichen Bestandteile mit Schwefelsäure.
  - a) Einfluß der Einwirkungszeit der Schwefelsäure auf das Bleitetraäthyl im Kraftstoff.
  - b) Jodaufnahme von Grundkraftstoffen nach der Behandlung mit Schwefelsäure.
3. Einfluß des Wassergehaltes des Kraftstoffes.
4. Einfluß des Kaliumjodids in der alkoholischen Jodlösung.
5. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die chemischen Umsetzungen zwischen Bleitetraäthyl und Jod.
6. Einfluß der Temperatur auf die Jodreaktion mit Bleitetraäthyl.
7. Besondere Merkmale der FKFS-Bleibestimmung.
8. Arbeitsvorschrift für die allgemeine Anwendung des FKFS-Bleibestimmungsverfahrens.
9. Zusammenfassung.

Der Bericht umfasst:

13 Seiten mit  
6 Zahlentafeln

Abteilungsleiter:

*P. Riekert*

P. Riekert

Bearbeiter:

*O. Widmaier*

O. Widmaier

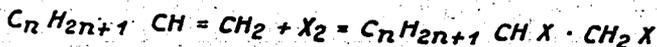
Stuttgart, den 15. August 1943

1. Einleitung.

Mit Beginn des Krieges wurde vom Reichsluftfahrtministerium mit großer Dringlichkeit die Entwicklung eines Schnellverfahrens zur Bestimmung des Bleitetraäthylgehaltes von Kraftstoffen gefordert. Dieser Forderung ist das Institut nachgekommen und konnte bereits im Frühjahr 1940 ein Schnellverfahren herausgeben<sup>1)</sup>. Dieses Verfahren ergab für die üblichen Flugkraftstoffe den Bleigehalt mit guter Genauigkeit, für manche Benzinararten, die ungesättigte und zur Harzbildung neigende Kohlenwasserstoffe enthielten, war jedoch der Streubereich noch zu groß.

Die Streuwerte sind darauf zurückzuführen, daß bekanntlich Jod nicht nur mit Bleitetraäthyl, sondern auch zum Teil mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen Reaktionen eingeht.

Diese Reaktionen sind erklärlich, wenn man sich beispielsweise die chemischen Eigenschaften der Olefine und die Reaktionsmöglichkeiten der Halogene vor Augen hält. Während Chlor und Brom sich glatt an Äthylenkohlenwasserstoffe anlagern, erfolgt bei Jod nur teilweise eine Anlagerung. Es tritt dabei mit den mit X bezeichneten Halogenen folgende Reaktion ein:



Durch eine derartige Jodanlagerung werden dann zu hohe Bleiwerte gefunden.

Die Nebenreaktionen können dadurch verlangsamt und in den meisten Fällen ausgeschaltet werden, daß zu einer äthylalkoholischen n/10-Jodlösung soviel Kaliumjodid gegeben wird, wie zur Bildung von Jod-Jodkalium notwendig ist. Die Vergrößerung des Jodmoleküls zum Jod-Jodkalium-Molekül bewirkt eine räumliche Hinderung der Reaktion mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wodurch die Anlagerung des Jods an das Bleitetraäthyl bevorzugt wird.

Umgekehrt können auch zu niedere Bleiwerte gefunden werden und zwar in Gegenwart von oxydierend wirkenden Stoffen, wie z.B. Wasserstoffperoxyd oder organischen Peroxyden. Diese Oxydationsprodukte machen aus dem in der alkoholischen Jodlösung enthaltenen Kaliumjodid Jod frei.

Um möglichst alle Fehlerquellen bei der Bleibestimmung in den verschiedenartigen Kraftstoffen, die an der Front vorkommen zu erfassen und auszuschalten, wurden die möglichen Einflüsse auf die Genauigkeit der Bleibestimmung nach dem FKPS-Verfahren untersucht und eine neue Vorschrift ausgearbeitet, die diese Möglichkeiten berücksichtigt.

## 2. Abscheidung der jodempfindlichen Bestandteile mit Schwefelsäure.

Die im Kraftstoff enthaltenen für das FKPS-Jodverfahren schädlichen Olefine und Aromaten werden mit konzentrierter Schwefelsäure abgeschieden, damit das Jod sich nur an Bleitetraäthyl anlagert. Bei der Reaktion mit den Olefinen und Aromaten ist aber auch gleichzeitig eine teilweise Umsetzung von Bleitetraäthyl in Bleisulfat möglich.

Nach zahlreichen Versuchen mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration wurde gefunden, daß Schwefelsäure bis zu 70 % Konzentration bei kurzer Einwirkungsdauer keinen merklichen Einfluß auf das Bleitetraäthyl ausübt. Mit der 70%igen Schwefelsäure wurden dann die beschriebenen Versuche durchgeführt.

### a) Einfluß der Einwirkungszeit der Schwefelsäure auf das Bleitetraäthyl im Kraftstoff.

Zur Festlegung der Einwirkungszeit wurden die Kraftstoffe 15,30 und 120 s lang mit 70%iger Schwefelsäure behandelt und die ermittelten Bleitetraäthylwerte mit den nach dem Sulfatverfahren von Ulrich<sup>2)</sup> gefundenen verglichen. Aus Zahlentafel 1 geht hervor, daß die Schwefelsäure während einer Schüttelzeit bis zu 30 s kein oder eine vernachlässigbare Menge an Bleisulfat bildet. Es wurde daraufhin eine Schüttelzeit von 20 s festgesetzt.

2) W. Ulrich: Über eine Schnellmethode zur Bestimmung des Bleitetraäthylgehaltes in Kraftstoffen, Öl und Kohle Bd. 14 (1938) S. 131.

000441

b) Jodaufnahme von Kraftstoffen nach der Behandlung mit Schwefelsäure.

Zur Feststellung der Wirksamkeit der 70%igen Schwefelsäure wurde bei einer Reihe von Kraftstoffen die Jodaufnahme vor und nach Behandlung mit Schwefelsäure bestimmt. Besonders deutlich ist die Einwirkung der Schwefelsäure - wie Zahlentafel 2 zeigt - bei rumänischem Benzin und Spaltbenzin. Im allgemeinen werden durch die 70%ige Schwefelsäure nur gewisse Harzanteile und die höhermolekularen Olefine entfernt, wodurch eine sehr geringe Volumenveränderung des Kraftstoffes eintritt. Diese Volumenveränderung des Kraftstoffes braucht nicht berücksichtigt werden, da - wie spätere Versuche zeigen - entsprechend der Abnahme der Kraftstoffmenge auch das Bleitetraäthyl zerstört wird. Beachtlich ist, daß die dem Leunabenzin zugesetzten Olefine, nämlich Kaprylen und Hexylen durch die 70%ige Schwefelsäure nicht abgeschieden werden, aber auch kein Jod aufnehmen und damit bei der Bleibestimmung keine Störung verursachen. Es ist also anzunehmen, daß nur die im Kraftstoff vorhandenen Harzanteile und hochmolekularen Olefine die Jodaufnahme bewirken.

An der mehr oder weniger starken Einwirkung der Schwefelsäure ist sofort die Jodempfindlichkeit der Kraftstoffe zu erkennen, was durch entsprechende Braunfärbung sichtbar wird. Bei geringer Braunfärbung werden 10 cm<sup>3</sup>, bei starker Braunfärbung 50 cm<sup>3</sup> 70%ige Schwefelsäure verwendet.

3. Einfluß des Wassergehaltes des Kraftstoffes.

Die Kraftstoffe zeigen je nach ihrer chemischen Zusammensetzung eine unterschiedliche Wasseraufnahmefähigkeit, die besonders bei folgenden Kraftstoffen zu berücksichtigen ist: Schwerbenzin, rumänisches Benzin, Synthesebenzin und Spaltbenzin. Wird dies nicht getan, so wird der Bleitetraäthylgehalt des Kraftstoffes - wie aus Zahlentafel 3 hervorgeht fast immer zu niedriger gefunden. Es ist deshalb notwendig, den zu untersuchenden Kraftstoff nach Behandlung mit Schwefelsäure und Wasser mit Natriumsulfat gut zu trocknen. Nachdem der Kraftstoff getrocknet ist, wird der Bleitetraäthylgehalt richtig gefunden. Die unterschiedliche Wirkung des Wassers bei den einzelnen Kraftstoffen ist ebenfalls aus Zahlentafel 3 ersichtlich.

#### 4. Einfluß des Kaliumjodids in der alkoholischen Jodlösung.

In der alten Vorschrift zum FKPS-Bleibestimmungsverfahren wird eine mit Kaliumjodid gesättigte Äthylalkoholische Jodlösung vorgeschrieben. Es wird nun geprüft, welche Menge an Kaliumjodid in der alkoholischen Jodlösung mindestens vorliegen muß, um eine vollständige Umsetzung des Bleitetraäthyls in vorgeschriebener Zeit zu bewirken.

Wie Zahlentafel 4 zeigt, werden mit der alkoholischen Jodlösung ohne Kaliumjodid viel zu hohe Bleitetraäthylwerte gefunden. Auch die Jodlösungen mit 0,1 0,5 und 1,0 Gew.-% Kaliumjodid geben noch zu hohe Bleitetraäthylwerte. Erst die Jodlösung mit 1,5 Gew.-% Kaliumjodid liefert gute Bleitetraäthylwerte; allerdings Mitten schon 1,25 Gew.-% ausgereicht, da 0,25 Gew.-% Kaliumjodid als Rückstand verblieben. Größere Mengen an Kaliumjodid wirken sich für die Bleitetraäthylbestimmung nicht nachteilig aus.

#### 5. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die chemischen Umsetzungen zwischen Bleitetraäthyl und Jod.

Obwohl Jod in organischen Lösungsmitteln im allgemeinen langsam reagiert und die Reaktion mit Bleitetraäthyl durch Schütteln gesteigert werden kann, hat sich gezeigt, daß schon durch einfaches Stehenlassen des Reaktionsgemisches das im Kraftstoff enthaltene Bleitetraäthyl sich quantitativ mit Jod in kurzer Zeit umsetzt<sup>3)</sup>. Die Versuchsergebnisse sind in Zahlentafel 5 zusammengestellt.

Außer der Vereinfachung bringt das einfache Stehenlassen bei besonders jodempfindlichen Kraftstoffen eine größere Genauigkeit. Dies kann besonders klar bei den Proben: Rumänisches Benzin und Spaltbenzin gezeigt werden. Während für die beiden Benzine beim Schütteln die Werte von 0,0974 bis 0,1019 Vol.-% bzw. von 0,0972 bis 0,1009 Vol.-% streuen, erhält man beim Stehenlassen Streuwerte von nur 0,0997 bis 0,1002 bzw. 0,0989 bis 0,0996. Selbst wenn das Grundbenzin nach der Behandlung mit 70%iger Schwefelsäure noch etwas Jod aufnimmt, so ist doch die Streugrenze für die Bleiwerte bei ein und derselben Verbleiung gering.

3) Diese Vereinfachung wurde von der RLM-Untersuchungsstelle Unterpfaffenhofen vorgeschlagen.

## 6. Einfluß der Temperatur auf die Jodreaktion mit Bleitetraäthyl.

Besondere Beachtung verdient die Einhaltung der Temperatur, bei der die Anlagerung von Jod an Bleitetraäthyl vorgenommen wird; sie muß zwischen 15 und 20° C liegen.

Zahlentafel 6 zeigt, daß bei Temperaturen unter 10° C die Bleiwerte zu nieder, bei Temperaturen über 20° C zu hoch ausfallen. Es ist also unbedingt erforderlich, daß die vorgeschriebene Temperatur eingehalten wird.

## 7. Besondere Merkmale der FKFS-Bleibestimmung.

Bei der Vielzahl der durchgeführten Bleiuntersuchungen hat sich gezeigt, daß die bei der Titration zugegebene Stärke bei manchen Kraftstoffen kleine Unterschiede hervorruft, die wohl auf die Anlagerungsfähigkeit des Jods an kolloide Körper zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde wird in letzter Zeit die Titration ohne Stärke durchgeführt. Auch die Titrationszeit ist möglichst kurz zu halten, da während der Titration u.U. noch etwas Jod an das Grundbenzin angelagert werden könnte.

Kurz zusammengefaßt sind folgende Punkte zu beachten:

- a) Die Temperatur des Kraftstoffes soll zwischen 15 und 20° C liegen.
- b) Die 70%ige Schwefelsäure darf nur 20 s auf den Kraftstoff einwirken.
- c) Die alkoholische Jodlösung muß mindestens 1,25 Gew.-% Kaliumjodid enthalten.
- d) Die Jodlösung ohne Schütteln genau 6 min auf den Kraftstoff im Dunkeln einwirken lassen.
- e) Nach Möglichkeit ohne Stärke titrieren.
- f) Die Titration möglichst schnell durchführen.

## 8. Arbeitsvorschrift für die allgemeine Anwendung des FKFS-Bleibestimmungsverfahrens.

- a) Alkoholfreie Flugkraftstoffe A 3, B 4, und C 3.

25 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden auf 15 bis 20° C gebrachten Kraftstoffes sind mit einer Pipette in einen 100 cm<sup>3</sup> fassenden Jodzählkolben abzumessen. Nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> durch Blindwert

eingestellter n/10 alkoholischer Jod-Jodkaliumlösung (in 1 l wasserfreiem Äthylalkohol sind 12,7 g analysenreines Jod und 12,5 g analysenreines Kaliumjodid gelöst) laßt man das Gemisch genau 6 min vor Licht geschützt stehen und titriert den Jodüberschuß ohne Stärkelösung mit Hilfe einer Mikroburette mit n/10-Natriumthiosulfatlösung möglichst schnell zurück.

Die verbrauchte Menge an n/10 alkoholischer Jodlösung, mit 0,0391 multipliziert, ergibt den Bleitetraäthylgehalt in Volumen-Hundertteilen.

b) Alkoholfreie Kraftstoffe mit einer Jodzahl größer als 10.

50 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Kraftstoffes werden in einem Schüttelzylinder je nach Braunfärbung mit 10 bis 50 cm<sup>3</sup> 70%iger Schwefelsäure (bei starker Braunfärbung mit 50, bei geringerer Braunfärbung mit 10 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure) genau 20 s kräftig geschüttelt. Die Schwefelsäure wird sofort nach Einstellung der Trennschicht abgelassen und der Kraftstoff zweimal mit Wasser gut nachgewaschen; der Schliff des Schüttelzylinders ist ebenfalls mit Wasser schwefelsäurefrei zu machen. Der wasserhaltige Kraftstoff wird im Schüttelgefäß mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, was vielfach erst durch kräftiges Schütteln zu erreichen ist. Der vollkommen wasserfreie Kraftstoff ist dann nach a) zu prüfen.

c) Alkoholhaltige Kraftstoffe.

Alkoholhaltige Kraftstoffe sind zunächst durch Ausschütteln mit Wasser vom Alkohol zu befreien und dann nach a) bzw. b) zu prüfen.

9. Zusammenfassung.

Bei allgemeiner Anwendung des FKFS-Bleibestimmungsverfahrens auf alle vorkommenden Kraftstoffe ist der zu untersuchende Kraftstoff zunächst mit 70%iger Schwefelsäure zu behandeln und nach gründlichem Auswaschen mit Wasser mit wasserfreiem Natriumsulfat gut zu trocknen. Sodann läßt man die Reaktion zwischen Bleitetraäthyl und Jod ohne zu schütteln vor sich gehen.

Diese neue Prüfweise macht das FKFS-Bleibestimmungsverfahren im besonderen für fahrbare Frontlaboratorien zur Untersuchung von Beuterkraftstoffen geeignet. Trotz der Erweiterung des Verfahrens dauert eine Bleibestimmung nur etwa 15 min.

Zahlentafel 1

Einfluß der Einwirkungszeit 70%iger Schwefelsäure auf das Bleitetraäthyl (BTA) im Kraftstoff.  
 BTA-Gehalt nach dem FKFS-Schnellverfahren in Vol.-%.

Kraftstoff- Bezeichnung	Abgemessene Menge an BTA in Vol.-%	BTA-Gehalt nach Ulrich in Vol.-%	Schüttelzeit 15 s mit Schüttelzeit 30 s		Schüttelzeit 120 s
			mit 50 cm <sup>3</sup> n. 10 cm <sup>3</sup>	n. 50 cm <sup>3</sup> n. 10 cm <sup>3</sup>	
Rum. Benzin	0,1	0,0995	0,1065	0,0988	0,0985
Synthese-Benzin	0,1	0,1002	0,100	0,1022	0,0950
Isooktan	0,1	0,0993	0,1001	0,0978	0,0982
Fahrzeug-Benzin	-	0,0224	0,0242	0,0227	0,0219
Leung-Benzin	0,1	0,0989	0,0985	0,0989	0,0980
Alkylat-Benzin	0,1	0,1001	0,1005	0,1001	0,0997
Hydrier-Benzin	0,1	0,1002	0,1017	0,1017	0,0970
B4-Kraftstoff	-	0,1205	0,1205	0,1197	0,1017
C3-Kraftstoff	-	0,1230	0,1228	0,1225	0,1210
					0,1224
					0,1208

Zahlentafel 2.

Einfluß 70%iger Schwefelsäure auf die Jodaufnahme der Kraftstoffe.

Benzinprobe	Angewandte Menge $H_2SO_4$ $cm^3$	Aufnahme von n/10-Jodlösung vor Behandlung mit $H_2SO_4$ $cm^3$	nach Behandlung mit $H_2SO_4$ $cm^3$
Rumänisches Benzin	50	0,61	0,05
Spaltbenzin	50	0,10	0,03
Synthesebenzin	10	0,13	0,06
Leuna-Benzin	10	0,06	0,02
Alkylat-Benzin	20	0,01	0,00
Z-Kraftstoff		0,00	0,00
Hydrier-Benzin	10	0,07	0,00

Zahlentafel 3

Einfluß des Wassers im Kraftstoff auf die Bleitetraäthylbestimmung.

Kraftstoff-Bezeichnung	Theoret. Bleitetraäthylgehalt Vol.-%	Gefundener Bleitetraäthylgehalt in Kraftstoff mit Wasser gesättigt	in Kraftstoff mit $Na_2SO_4$ getrocknet.
Iso-Oktan	0,1	0,0993	0,0989
Schwerbenzin	0,1	0,0903	0,0978
Rumän. Benzin	0,1	0,0919	0,1024
Leuna-Benzin	0,1	0,0966	0,0985
Synthesebenzin	0,1	0,0809	0,1028
Spaltbenzin	0,022	0,0172	0,0215
Fahrzeugbenzin	0,0224	0,0160	0,0192

000444

Zahlentafel 4

Einfluß des Kaliumjodids (KJ) in der alkoholischen Jodlösung auf die  
Eicitetetraäthylbestimmung.

Kraftstoff- Bezeichnung	Theoret. ETh-Gehalt Vol-%	Gefundener Eicitetetraäthylgehalt in Vol.-% Verwendete Jodlösung enthält:				
		0,1 Gew.-% KJ	0,25 Gew.-% KJ	0,5 Gew.-% KJ	1,0 Gew.-% KJ	1,5 Gew.-% KJ
Rum. Benzin	0,1	0,1294	0,1242	0,1056	0,1036	0,1009
Iso-Oktan	0,1	0,1067	0,1045	0,1001	0,0999	0,0985
Synthese- Benzin	0,1	0,1142	0,1094	0,1024	0,0985	0,0989
Leuna-Benzin	0,1	0,1067	0,1048	0,0993	0,0989	0,0989

Zahlentafel 5

Bleitetraethylbestimmung unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Kraftstoff- Bezeichnung	Theoret. BTM-Gehalt Vol.-%	Temperatur ° C	Gefundener Bleitetraethylgehalt in Vol.-%	
			bei 5 min Schüttelzeit	bei 6 min Stehenlassen
Is-o-Ktan	0,1	20	0,0985	0,1002
" "	0,1	20	0,0999	0,0998
" "	0,1	20	0,1009	0,0998
Rum-Benzin	0,1	20	0,1019	0,1002
" "	0,1	20	0,0989	0,0997
" "	0,1	20	0,0974	0,0997
Leuna-Benzin	0,1	20	0,0989	0,0995
" "	0,1	20	0,0975	0,0995
" "	0,1	20	0,0993	0,0992
Spalt-Benzin	0,1	20	0,0972	0,0996
" "	0,1	20	0,1009	0,0989
" "	0,1	20	0,0992	0,0989
Synthese-Benzin	0,1	20	0,1003	0,1004
" "	0,1	20	0,1009	0,1008
" "	0,1	20	0,0996	0,1005

000445

Tabellentafel 6Einfluß der Temperatur auf die Bleibestimmung.

Kraftstoff- Bezeichnung	Theoret. BTX-Gehalt Vol.-%	Temperatur °C	Gefundener BTX-Gehalt Vol.-%
Ruß. Benzin	0,1	-20	0,0891
" "	0,1	-20	0,0946
" "	0,1	-20	0,0848
" "	0,1	0	0,0962
" "	0,1	0	0,0970
" "	0,1	+10	
" "	0,1	+20	0,0999
" "	0,1	+20	0,1008
" "	0,1	+30	0,1028
" "	0,1	+30	0,1036
Leuna-Flugbenzin	0,1	-20	0,0661
" "	0,1	-20	0,0630
" "	0,1	0	0,0825
" "	0,1	0	0,0837
" "	0,1	+10	0,0954
" "	0,1	+10	0,0950
" "	0,1	+20	0,0982
" "	0,1	+20	0,0987
" "	0,1	+30	0,0985
" "	0,1	+30	0,0993