

FKFS-Schnellverfahren zur Bestimmung des
Bleigehaltes in Flugmotoren-Kraftstoffen.

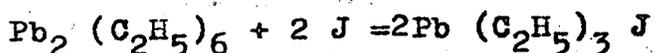
Von Dr.-Ing.O.Widmaier, FKFS Stuttgart-Untertürkheim

Bekanntlich gibt es eine ganze Reihe von Verfahren zur Pb-Bestimmung in Kraftstoffen, so z.B. das Chromatverfahren von Calingaert¹⁾-Ausfällung mit Brom als $Pb Br_2$ und Bestimmung als $PbCrO_4$ - das $PbSO_4$ - Verfahren von W.Ulrich²⁾, das HCl-Verfahren von Calingaert und Gambrill³⁾ und noch andere. Alle diese Verfahren haben den Nachteil, daß sie entweder nicht immer gut reproduzierbare Werte liefern oder aber große Zeitdauer in Anspruch nehmen.

Das schon vor längerer Zeit entwickelte FKFS-Verfahren zur Bleibestimmung in Kraftstoffen beruht auf der jodometrischen Analyse, wobei Bleitetraäthyl in Bleitriäthyljodid und Äthyljodid übergeführt wird.



Andere Bleiverbindungen brauchen kein Jod oder nur sehr wenig. Das zu einigen Zehntel-Prozent anwesende Hexaäthyldiplumban verbraucht je Bleiatom nur die Hälfte Jod. Es tritt dabei folgende Reaktion ein:



Die gravimetrische Bestimmung ergibt deshalb gegenüber der jodometrischen Methode einen um 0,2 bis 0,5% höheren Gehalt an Bleitetraäthyl, sofern das Grundbenzin kein Jod aufnimmt.

Anfänglich wurde eine wässrige Jodlösung verwendet. Hierbei traten zwei Schwierigkeiten in Erscheinung:

-
- 1) Edgar u. Calingaert: Analytical Reactions of Tetraethyl Lead, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. Bd.1(1929) S.321 u. D.Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7.Aufl. (1933) S.215
 - 2) W.Ulrich, Über eine Schnellmethode zur Bestimmung des Bleitetraäthylgehaltes in Kraftstoffen, Öl und Kohle Bd.14, (1938), S.131
 - 3) Calingaert und Gambrill, Eine verbesserte Methode zur Bleibestimmung in Benzin, Öl und Kohle, Bd.15 (1939) S.782

- 1) Die ungesättigten Verbindungen werden von der wässerigen Jodlösung angegriffen.
- 2) Die Reaktion ist licht-empfindlich.

Deshalb wurden Versuche angestellt, die ungesättigten Verbindungen entweder abzutrennen oder durch Anlagerungsprodukte wie Essigsäure, Oxalsäure und Trichloressigsäure abzusättigen. Die Abtrennung dieser Kohlenwasserstoffe konnte mit Dimethylsulfat erreicht werden. Wegen der großen Giftigkeit wurde aber von der Verwendung des Dimethylsulfats abgegangen. Die Absättigung kann durch Trichloressigsäure bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand bewerkstelligt werden, verläuft aber nicht quantitativ. Außerdem wird bei längerer Einwirkung das Bleitetraäthyl angegriffen. Bei genauer Einhaltung der Analysenvorschrift konnte eine Bleibestimmung mit einer Genauigkeit von 5 bis 10% durchgeführt werden.

Eingehende Versuche mit organischen Lösungsmitteln haben ergeben, daß eine äthylalkoholische Jodlösung in erster Linie mit dem Bleitetraäthyl eine Reaktion eingeht und erst beim Vorhandensein größerer Mengen von Ungesättigten auch an das Grundbenzin etwas Jod anlagert. Letztere Möglichkeit kommt bei Flugkraftstoffen praktisch nicht vor. Der maximal auftretende Fehler beträgt 3 bis 4%, was für ein Schnellverfahren - wie es das FKFS-Verfahren darstellt - wenig bedeutet.

Das FKFS-Schnellverfahren wurde an mehreren Kraftstoffen erprobt, unter anderem an:

- | | | |
|-------------------------------------|---|------------------|
| 1) VT 702 | } | Flugkraftstoffe |
| 2) VT 707 | | |
| 3) VT 802 | | |
| 4) VHT 302 | | |
| 5) 80 Vol.% VT 810+20 Vol.% VHT 302 | | |
| 6) Leuna-Benzin | } | Auto-Kraftstoffe |
| 7) Fischer-Tropsch-Benzin | | |

Bei den Kraftstoffen Nr. 1 bis 5 handelt es sich ausschließlich um Flugmotoren-Kraftstoffe, die Kraftstoffe 6 und 7 stellen Auto-Kraftstoffe dar.

Die oben erwähnten Kraftstoffe wurden zuerst mit alkoholischer Jodlösung behandelt, um die Jodaufnahme und damit die von vornherein auftretende Fehlergrenze feststellen zu können. Dann wurden die einzelnen Kraftstoffe mit verschiede-

nen Mengen Bleitetraäthyl versetzt. Auf Grund der gemachten Erfahrungen wurde folgende Vorschrift für die Bleibestimmung in Flugmotorenkraftstoffen ausgearbeitet:

In einem 100 cm³ fassenden Jodzählkolben werden 25 cm³ des zu untersuchenden Kraftstoffes mit 5 cm³ n/10 äthylalkoholischer Jodlösung 5 bis 10 Minuten (bei niederverbleiten 5 Minuten, bei hochverbleiten 10 Minuten) geschüttelt. Der Jodüberschuß wird mit n/10 Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Zur Herstellung der Jodlösung werden 1 ltr. 98%iger Äthylalkohol und 12,7 g Jod pro analysi etwa 1/2 Stunde geschüttelt und das nicht in Lösung gegangene Kaliumjodid als Bodensatz belassen.

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

Zur Feststellung der Jodempfindlichkeit wurden die Grundkraftstoffe nach der angegebenen Vorschrift für die Bleibestimmung untersucht. Aus Zahl.t.1 ist zu ersehen, daß der Jod-

Zahlentafel 1

Jodaufnahme bei Grundkraftstoffen und der daraus errechnete Bleitetraäthylwert.

Schüttelzeit :	5 min	10 min	5 min	10 min
Kraftstoff	Verbrauch an n/10 alkoholischer Jodlösung (cm ³)		Bleitetraäthylgehalt (Volumprozent)	
VT 702	0	0	0	0
VT 707	0,02	0,025	0,0008	0,001
VT 810	0,02	0,02	0,0008	0,0008
VHT 302	0	0	0	0
80 vH VT 810 + 20 vH VHT 302	0,03	0,04	0,0012	0,0016
Leuna-Benzin	0	0	0	0
Fischer-Tropsch- Benzin	0,026	0,04	0,001	0,0016

verbrauch für die einzelnen Kraftstoffe zwischen 0 und $0,04 \text{ cm}^3$ liegt, wobei $0,04 \text{ cm}^3$ n/10 Jodlösung einem Bleigehalt von $0,0016 \text{ Vol.}\%$ entsprechen. Die Jodaufnahme ist also verhältnismäßig gering und ruft demzufolge nur einen kleinen Fehler hervor.

Zahlentafel 2

Gefundene Bleiwerte bei einem theoretischen Gehalt von $0,0326 \text{ Volumprozent}$.

Schüttelzeit :	5 min	10 min	5 min	10 min
Kraftstoff	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ alkoholischer Jodlösung (cm^3)		Bleitetraäthylgehalt (Volumprozent)	
VT 702	0,835	0,835	0,0326	0,0326
VT 707	0,83	0,83	0,0325	0,0325
VT 810	0,84	0,85	0,0328	0,0332
VHT 302	0,83	0,835	0,0325	0,0326
80 vH VT 810 + 20 vH VHT 302	0,80	0,81	0,0313	0,0317
Leuna-Benzin	0,83	0,83	0,0325	0,0325
Fischer-Tropsch-Benzin	0,835	0,84	0,0326	0,0328

Die Zahlentafel 2 stellt die nach dem FKFS-Verfahren enthaltenen Bleiwerte der Kraftstoffe mit einem theoretischen Gehalt von $0,0326 \text{ Vol.}\%$ Bleitetraäthyl dar. Der niederste Bleiwert wurde mit $0,0313 \text{ Vol.}\%$, der höchste mit $0,0332 \text{ Vol.}\%$ gefunden.

Die 7 Grundkraftstoffe wurden noch auf $0,1306 \text{ Vol.}\%$ Bleitetraäthyl aufgebleit. Die erhaltenen Bleiwerte sind aus der Zahlentafel 3 ersichtlich, wobei der niederste Bleitetraäthylgehalt mit $0,1275$, der höchste mit $0,1302 \text{ Vol.}\%$ gefunden wurde. (Zahlent. 3 s. folgende Seite)

Das FKFS-Verfahren ist sehr einfach, schnell durchführbar und besitzt alle Vorteile einer maßanalytischen Bestimmungsweise. Filtrieren, Glühen, Wägen und das Arbeiten mit Brom, Salpeter- und Schwefelsäure fallen fort. Apparativ wird benötigt: 1 Mikrobürette, 1 Pipette, 3 Flüssigkeitsflaschen, 1 Meßzylinder, 1 Jodzählkolben

Gefundene Bleiwerte bei einem theoretischen Gehalt von 0,1306 Volumprozent.

Schüttelzeit:	5 min	10 min	5 min	10 min
Kraftstoff	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ alkoholischer Jodlösung (cm^3)		Bleitetraäthylgehalt (Volumprozent)	
VT 702	3,26	3,33	0,1275	0,1302
VT 707	3,28	3,30	0,1282	0,1290
VT 810	3,285	3,32	0,1284	0,1298
VHT 302	3,32	3,33	0,1298	0,1302
80 vH VT 810 + 20 vH VHT 302	3,3	3,32	0,1290	0,1298
Leuna-Benzin	3,29	3,32	0,1287	0,1298
Fischer-Tropsch-Benzin	2,28	3,33	0,1282	0,1302

Die Bestimmungzeit beträgt allerhöchstens 15 Minuten, wobei diese Zeit noch wesentlich verkürzt werden kann, wenn eine geeignete Schüttelmaschine und eine größere Anzahl von Kraftstoffen zur Bleibestimmung vorliegen. 6 Kraftstoffe können nach dem FKFS-Verfahren ohne weiteres in einer $\frac{1}{2}$ Stunde hinsichtlich ihres Bleigehaltes untersucht werden.

Das Jod-Schnellverfahren bereitet dann Schwierigkeiten, sofern sehr viel ungesättigte Verbindungen und Peroxyde in den zu untersuchenden Kraftstoffen vorliegen.

Demzufolge wurde ein weiteres Verfahren entwickelt, mit Hilfe dessen der Bleigehalt sämtlicher Kraftstoffe mit größter Genauigkeit ermittelt werden kann.

Die schon früher zur Absättigung der Benzinkohlenwasserstoffe benutzte Trichloressigsäure ist befähigt, unter bestimmten Versuchsbedingungen in 2 Minuten das Bleitetraäthyl quantitativ aus dem Benzin herauszuholen. Je nach Temperatur werden voraussichtlich 2, 3 oder 4 Äthylgruppen durch die Trichloressigsäure ersetzt. Wahrscheinlich liegt bei der Bleibestimmung Blei-trichloracetat vor (4-wertiges Blei). Nähere Untersuchungen über die Zusammensetzung der einzelnen Bleiver-

bindungen sind im Gange. Das im Bleitrichloracetat enthaltene Blei wird mit $n/10$ Kaliumdichromatlösung als Bleichromat gefällt und das überschüssige Kaliumdichromat mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Auf Grund der bis jetzt gesammelten Erfahrungen wurde folgende Vorschrift für die quantitative Bleibestimmung in Kraftstoffen ausgearbeitet:

10 cm³ Kraftstoff werden in einem mit Scheidetrichter versehenen Siedekolben (Bild 1) mit 5 cm³ 50 %iger Trichloressigsäure 3 Minuten am Rückflußkühler gekocht.

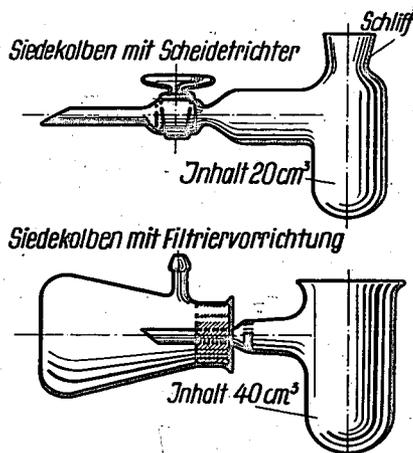


Abb. 1:

Die Trichloressigsäurelösung wird mit Hilfe des am Siedekolben angebrachten Scheidetrichters abgetrennt und der Kraftstoff zweimal mit je 5 cm³ 50 %iger Trichloressigsäure nachgewaschen. Die gesamte Waschflüssigkeit wird in einem zweiten Siedekolben mit Filtriervorrichtung (Bild 1) etwa 5 Minuten stark erhitzt und eingeengt, bis weiße Nebel von Trichloressigsäure entweichen. Nach Zugabe von 5 cm³ $n/10$ Kaliumdichromatlösung wird mit Ammoniaklösung neutralisiert. Der $PbCrO_4$ -Niederschlag wird durch das am Siedekolben angebrachte 1 G 4-Filter filtriert. Die in einer Saugflasche aufgefangene Kaliumdichromatlösung wird mit $n/20$ Natriumthiosulfat zurücktitriert. Die verbrauchte Menge, umgerechnet auf $n/20$ Kaliumdichromatlösung, mit 0,0324 multipliziert,

ergibt den Gehalt an Bleitetraäthyl in Volumenprozent.

Die Bleibestimmung dauert 30 Minuten, die Genauigkeit beträgt für sämtliche bisher untersuchten Benzine 1 - 2%. Apparativ wurden die bei dem DVL-Verfahren gemachten Erfahrungen zu Grunde gelegt. 4)

Außer den üblichen Flugkraftstoffen wurden hauptsächlich olefinreiche und peroxydhaltige Benzine nach diesem Schnellverfahren untersucht. Die beiden erwähnten Schnellverfahren zur Pb-Bestimmung ergänzen sich also sehr schön.

Während das erste Verfahren besonders für fahrbare Laboratorien geeignet ist - seine Brauchbarkeit wurde bereits schon im Kriege bewiesen - dient das zweite Verfahren für exakte Laboratoriums-Untersuchungen.

Zum Schluß darf ich noch darauf hinweisen, daß im Institut Kamm durch Herrn Dipl.-Ing.Gross ein Schnellverfahren gefunden wurde, wonach der Pb-Gehalt in Kraftstoffen mit Hilfe der Absorption von Röntgenstrahlen sehr schnell und exakt bestimmt werden kann.

Die nachstehende nachträgliche Änderung des Verfassers ging der DVL noch zu:

Der Vortrag ist ab S.5, vorletzter Absatz, wie folgt zu ändern:

Demzufolge wurde ein weiteres Verfahren ermittelt, mit Hilfe dessen der Bleigehalt sämtlicher Kraftstoffe genau ermittelt werden kann.

4) I.Morghan, Ein exaktes Schnellverfahren zur Bestimmung von Blei in Kraftstoffen. Deutsche Luftfahrtforschung FB 1292

Die schon früher zur Absättigung der Benzinkohlenwasserstoffe benutzte Trichloressigsäure ⁴⁾ ist befähigt, in etwa 2 Minuten das Bleitetraäthyl quantitativ umzusetzen, was durch Versuche von Owens Hand, Browne und E. Smart - Reid ⁵⁾ bestätigt wird. Eine derartige Zersetzung des Bleitetraäthyls wurde auch schon von B. Carli ⁶⁾ mit Schwefelchlorür festgestellt, wobei als Umsetzungsprodukt Blei (2)chlorid entstand.

Die Überführung von Bleitetraäthyl in Diäthylbleichlorid wird bei der DVL ⁷⁾ mit Sulfurylchlorid quantitativ erreicht; das Blei wird hierbei mit Dithizon titrimetrisch bestimmt.

Ein ähnlicher Vorgang spielt sich mit der Trichloressigsäure ab; auch hier werden zuerst Äthylbleichloridverbindungen und schließlich Blei(2)chlorid gebildet, worin das Blei als Bleichromat bestimmt werden kann.

Auf Grund der bis jetzt gesammelten Erfahrungen wurde folgende Vorschrift für die quantitative Bleibestimmung in Kraftstoffen mittels Trichloressigsäure ausgearbeitet:

10 cm³ Kraftstoff werden mit 5 cm³ 20%iger Trichloressigsäure in einem 30 cm³ fassenden Siedekölbchen (Bild 1a)

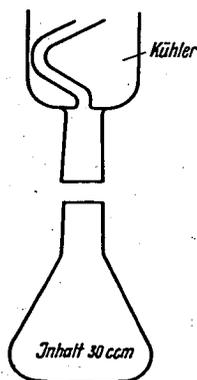


Abb. 1a: Siedekölbchen zur Bleitetraäthyl-Zersetzung.

4) FB 1194

5) Journ. of the American Chemical, Soc. (1927) S.830

6) B. Carli Ann.Chem. applicata 25 (1935), S.634/38

7) I. Morghen FB 1292

am Rückflußkühler 5 Minuten erhitzt. Das Siedekölbchen wird mit Inhalt sodann in den mit Schliff versehenen Scheidetrichter (Bild 2a) gesteckt, wobei mit Hilfe des Scheidetrichterhahnes kurz zu lüften ist. Nach kurzem Durchschütteln wird das Siedekölbchen vorsichtig abgenommen, die trichloressigsäure Bleilösung abgetrennt und in einen 100 cm^3 fassenden Weithals-Erlenmeyer oder ein Becherglas gebracht.

Das Siedekölbchen mit Scheidetrichter wird zweimal mit je 3 cm^3 20%iger Trichloressigsäure nachgewaschen und die Gesamtwaschflüssigkeit in dem 100 cm^3 Weithals-Erlenmeyer oder Becherglas vereinigt.



Abb. 2a: Scheidetrichter zur Abtrennung der wässerigen Bleilsg.

Die Flüssigkeit wird bis zur Trockene verdampft, wobei am Schluß weiße Dämpfe von Trichloressigsäure - die vollständig zu entfernen sind - entweichen. Um ein Spritzen zu verhüten, wird der Erlenmeyer mit einer Stativklammer gehalten und dauernd in kreisförmige Bewegung gehalten. Die Trichloressigsäuredämpfe werden durch leichtes Abblasen entfernt, wobei die Temperatur wegen der Zersetzung von Trichloressigsäure und Bleioxydbildung nicht zu hoch sein darf. Der so erhaltene Rückstand wird zur Entfernung der u.U. in Spuren noch vorhandenen Trichloressigsäure mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und mit höchstens 3 cm^3 5%iger Essigsäure unter Zugabe von etwa Natriumacetat kurz aufgeköcht. Aus der heißen Lösung wird mit 5 cm^3 n/20 Kaliumbichromatlösung das vorhandene Blei als Bleichromat gefällt und nach der Fällung nochmals kurz aufgeköcht.

