

3979-20/W1F0-12

Untersuchungsmethode für
Betriebsstoff-Untersuchung

Teil-Gehalt Vol.%

Methode A

Schnellmethode zur Bestimmung des Bleitetraäthylgehaltes von Betriebsstoffen nach Ullrich.

100 ccm bleitetraäthylhaltiger Kraftstoff von 20°C, den man vorher durch Filtrieren von allen Verunreinigungen befreit hat, werden in Scheidetrichter von 250 ccm Inhalt mit 10 ccm einer 40 Vol.-%igen Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt und das Gemisch etwa eine halbe Minute lang stark geschüttelt. Sogleich danach schüttelt man mit 5 ccm konz. Salpetersäure (zur Analyse etwa 65 %ig) kräftig durch, bis der Niederschlag von Bleibromid vollkommen gelöst ist. Nach kurzem Stehen lässt man die abgesetzte Salpetersäure in einen gewogenen, vorher geglühten Porzellantiegel von etwa 30 ccm Inhalt, an besten hohe Form, ab. Das im Scheidetrichter verbliebene Benzin wird dann anschliessend noch zweimal mit je 5 ccm konz. Salpetersäure ausgewaschen. Die Säureauszüge werden ohne Verluste in den Porzellantiegel übergeführt und mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Dann wird der Tiegel auf dem Sandbade bis zur Trockne eingedampft, bis keine Säuredämpfe mehr aufsteigen. Hierbei ist darauf zu achten, dass keine Verluste durch Verspritzen auftreten. Dann wird bei 600° 10 Minuten geglüht, bis die organischen Anteile restlos verbrannt sind. Da hierbei ein Teil des Bleisulfates zu Blei reduziert werden kann, befeuchtet man den Inhalt mit verdünnter Salpetersäure, verdampft zur Trockne, fügt 2 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmt nochmals über freier Flamme, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Dann glüht man schwach nach und wiegt den Tiegel nach dem Erkalten im Exikator. Zu dieser Methode ist ergänzend zu bemerken, dass das Eindampfen der Säure auf dem Sandbade unter einem Abzug erfolgen muss.

Für die Berechnung des Bleitetraäthylgehaltes in Vol.% ist die in 100 ccm gefundene Sulfatmenge mit dem Faktor 0,6443 zu multiplizieren. z.B. gefunden 0,1296 g Bleisulfat, berechnet 0,1296 g

0,6443 = 0,083 Vol. Bleitetraäthyl.

Das Untersuchungsverfahren ist nur bei alkoholfreien Betriebsstoffen anwendbar, da infolge der starken Reaktion der Salpetersäure mit Alkohol der Säureauszug im Porzellantiegel überkocht. Liegt ein alkoholhaltiger Betriebsstoff zur Untersuchung vor, so muss der Alkohol vor Anwendung der beschriebenen Methode im Scheidetrichter mit je einmal 50 ccm und einmal 25 ccm dest. Wasser ausgewaschen werden.

Metode B

Bestimmung des Bleis in ethylisierten Kraftstoffen
von Dr. Hans Siebeneck.

Man benutze nun die Eigenschaften von Bleisalzen in gepufferten wässrigen Lösungen, auch bei Zugabe von Natrium-Sulfid kolloidal zu färben. Löst man z.B. $Pb(NO_3)_2$ in Wasser und fügt als Puffer Chlor-Ammonium und Glykokoll zu, so erhält man nach Zugabe von Na_2S eine mehr oder weniger braungefärbte Flüssigkeit, deren Farbtiefe mit dem Bleigehalt wächst. Man kann so bereits mit dem Auge - das Vorhandensein einer Vergleichskonzentration vorausgesetzt - grobe Bestimmungen von Bleigehalten vornehmen. Für genaue Messungen hat man sich jedoch eines Nephelometers zu bedienen.

Skizze der Analyse.

100 ccm des zu untersuchenden gebleiten Kraftstoffes werden in ein Becherglas pipettiert und mit Brom 40 ccm in 60 ccm CCl_4 das Blei ausgefällt. Nach dem Absetzen wird der Niederschlag durch ein Glasfilter IG_3 filtriert und mit Petrol-Äther ausgewaschen. Der trockne Tiegel wird nun in einem Becherglas gestellt und das Bleibromid durch Zugabe von 5-8 ccm konz. Salpetersäure gelöst und in das Nitrat aufgeführt. Bei einer 180° nicht übersteigenden Temperatur wird dann der Inhalt des Becherglases mit dem Tiegel auf einem Sandbade zur Trockne verdampft. Nach Beendigung dieses Vorganges wird das Nitrat aus Becherglas und Tiegel mit heissem, dest. Wasser aufgenommen und möglichst restlos in einen 1 Liter-Messkolben übergeführt und auf 1000 ccm aufgefüllt.

Freie Salpetersäure darf nicht mehr vorhanden sein. Der p_H -Wert der Lösung darf nicht unter 5,0 liegen. Zur Messung wurden folgende Lösungen hergestellt:

1. 100 g Chlor-Ammonium und 10 g Glykoll mit dest. Wasser auf 500 ccm aufgefüllt,
2. 1 g Natriumsulfid in 100 ccm dest. Wasser gelöst,
3. eine Eichlösung mit 0,1 mg Blei im ccm.

Zur Herstellung der Eichlösung werden 0,160 g vorher gepulvertes und bei 105° getrocknetes Bleinitrat in dest. Wasser zu 1000 ccm gelöst.

Als Messgerät benutze ich ein lichtelektrisches Kolimator, Herstellung Dr. B. Lange, Berlin-Zehlendorf, welches durch seine elektrischen Anzeigemitel absolut objektive Messungen ergibt. Bei mit Photowellen ausgestattete Gerät besitzt zwei Skalen, und zwar eine 100 fache lineare und eine logarithmische Extinktions-skala. Das hier folgende Eichskalenschema benutzt die logarithmische Skala. Das Gerät arbeitet mit einem 4 Volt-Akkumulator. Die Messungen wurden mit einem Spannungserreger konstant auf 5,5 Volt eingestellt. Die Eichskala deckt den gesamten in Betracht kommenden Ethylgehalt von Kraftstoffen. Zur praktischen Messung werden auf die vorher angeführte Weise zur Kontrolle stets zwei Nitrate hergestellt. 5 ccm dieses Nitrates werden in einen 100 ccm Messkolben gegeben und zunächst etwa 50 ccm der Lösung 1 zugegeben. Aus einer Mikrobrette ~~0,5 ccm der Lösung~~ 0,5 ccm der Lösung 2) (Natrium-Sulfid) zugebracht und dann nach Umschütteln des Kolbens auf 100 ccm aufgefüllt. Nach 4-5maligem Umschütteln wird der Kolbeninhalt in die Messkivette gegeben und gemessen. In die andere Messkivette kommt die ebenso zubereitete Eichlösung. Es wäre dabei z.B. ein Ausschlag von 0,26 der Extinktionskala gefunden, entsprechend einem Gehalt von 0,60 mg Blei im Liter der gemessenen Flüssigkeit. Es ergibt sich dann die Formel

$$K = \frac{a \cdot b \cdot f}{d \cdot 100}$$

K = Bleigehalt in Vol.-%

a = die gemessenen mg-Blei

b = die Zahl 20, mit der die gemessenen 5 ccm zu vervielfältigen sind.

f = der Faktor Bleitetraethyl zu Blei (Molekular-Gewicht) = 1,561

d = das spez. Gewicht des Bleitetraäthyls = 1,655.

Es ist also in unserem Falle

$$K = \frac{0,66 \cdot 20 \cdot 1,561}{1,655 \cdot 100} = 0,1245 \text{ Vol.} \% \text{ Bleitetraäthyl.}$$

Methode C

Bestimmung von Bleitetraäthyl in Blei-reichen Benzinen.

Da bei olefinreichen Benzinen die Reaktion mit Brom oder Salpetersäure sehr heftig ist, empfehlen wir die Anwendung der nachstehenden Analysenmethode.

In einen 500 ccm Erlenmeyer-Kolben gibt man 10 ccm Wasser und 100 ccm Normalbenzin und stellt ihn zur Kühlung in einen mit Eiswasser gefüllten Filterstutzen. Nach Abkühlung gibt man 10 ccm Brom hinzu und lässt aus der 100 ccm Pipette 100 ccm der Probe unter der Flüssigkeitsoberfläche und unter Schütteln und Kühlen zufließen. Entfärbt sich die Lösung, so unterbricht man den Zufluss und gibt weitere bereitgehaltene 10 ccm Brom hinzu. Die Lösung muss deutlich braun bleiben. Man spritzt dann die Pipette in den Kolben hinein mit Wasser ab, führt in einen Scheidetrichter über und scheidet die wässrige Lösung in ein Becherglas ab. Den Erlenmeyerkolben spült man zweimal mit je 75 ccm Wasser, die man jeweils zum erneuten Ausschütteln des Benzins im Scheidetrichter benutzt. Man verjagt das Brom aus der wässrigen Lösung durch Kochen, neutralisiert unter Vermeidung grösseren Überschusses mit Ammoniak, macht wieder essigsauer und behandelt weiter, wie bei der kolorimetrischen Methode.

Abbestimmung (Abgeänderte Ulrich-Methode)

Methode 2 D

Die bei der Untersuchung der in der Vorlesung
beschriebene Methode ist diejenige, die als die beste
gesehen wird, in der die Abbestimmung der
Abstände der Gitterebenen erfolgt. Die Methode
ist diejenige, die als die beste angesehen wird,
in der die Abstände der Gitterebenen bestimmt
werden können. Die Methode ist diejenige, die
als die beste angesehen wird, in der die
Abstände der Gitterebenen bestimmt werden
können. Die Methode ist diejenige, die
als die beste angesehen wird, in der die
Abstände der Gitterebenen bestimmt werden
können.

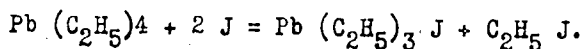
Der Abstand der Gitterebenen ist diejenige, die
als die beste angesehen wird, in der die
Abstände der Gitterebenen bestimmt werden
können.

Wifo Standard

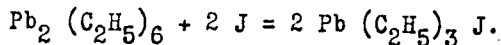
M e t h o d e E

FKFS-Schnellverfahren zur Bestimmung des
Bleigehaltes in Flugmotoren-Kraftstoffen
(für C 3-Kraftstoffe)

Das FKFS-Verfahren zur Bleibestimmung in Kraftstoffen beruht auf der jodometrischen Analyse, wobei Bleitetraäthyl in Bleitriäthyljodid und Aethyljodid übergeführt wird. Die jodometrische Analyse gründet sich auf die Reaktion:



Andere Bleiverbindungen verbrauchen kein Jod oder nur sehr wenig. Das zu einigen Zehntel% anwesende Hexaäthylplumban 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. Die ungesättigten Verbindungen werden von der wässrigen Jodlösung angegriffen.
2. Die Reaktion ist lichtempfindlich.

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 wieder 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 0,5 bis 1 % durchgeführt werden.

Eingehende Versuche mit organischen Lösungsmitteln haben dann ergeben, dass eine Jodlösung in 98 %igem Aethylalkohol in erster Linie mit dem Bleitetraäthyl eine Reaktion eingeht und erst beim Vorhandensein einer grösseren Menge von Ungesättigten auch an das Grundbenzin etwas Jod an das Grundbenzin etwas Jod anlagert. Letztere Möglichkeit kommt bei Flugkraftstoffen praktisch nicht vor. Der maximal auftretende Fehler beträgt 3 - 4 %, was für ein Schnellverfahren - wie es das FKFS-Verfahren darstellt - wenig bedeutet.

Das Verfahren wurde an mehreren Kraftstoffen erprobt. U.a. an:

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

Die oben erwähnten Kraftstoffe wurden zuerst mit 98 %iger alkoholischer Jodlösung behandelt, um die Jodaufnahme und damit die von vornherein auftretende Fehlergrenze feststellen zu können. Dann wurden die einzelnen Kraftstoffe mit verschiedenen Mengen Bleitetraäthyl versetzt. Aufgrund der im chemischen Laboratorium des FKFS gemachten Erfahrungen wurde folgende Vorschrift für die Bleibestimmung in Flugmotorenkraftstoffen ausgearbeitet:

In einem 100 ccm fassenden Jodzählkolben werden 25 ccm des zu untersuchenden Kraftstoffes mit 5 ccm n/10 98 %iger äthylalkoholischer Jodlösung 5 - 10 Minuten geschüttelt. (Bei niederverbleiten 5 Minuten, bei hochverbleiten 10 Minuten). Der Jodüberschuss wird mit n/10 Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Zur Herstellung der Jodlösung werden 1 Liter 98 %iger Aethylalkohol und 12,7 g Jod pro analysi mit 20 g Kaliumjodid p.a. etwa $\frac{1}{2}$ 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 oben angegebenen Vorschrift für die Bleibestimmung untersucht. So ergibt sich, dass der Jodverbrauch für die einzelnen Kraftstoffe zwischen 0 und 0,04 ccm liegt, wobei 0,04 ccm n/10 Jodlösung einem Bleigehalt von 0,0016 Vol.% entsprechen. Die Jodaufnahme ist also verhältnismässig gering und ruft demzu-

folge nur einen kleinen Fehler hervor.

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 werden benötigt: 1 Mikrobürette, 1 Pipette, 3 Flüssigkeitsflaschen, 1 Messzylinder und 1 bis 2 Jodzählkolben.

Die Bestimmungszeit 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. Sechs Kraftstoffe können nach dem FKFS-Verfahren ohne weiteres in einer halben Stunde hinsichtlich ihres Bleigehaltes untersucht werden.

Das Schnellverfahren bereitet dann Schwierigkeiten, sofern ungesättigte Verbindungen und Peroxyde in den zu untersuchenden Kraftstoffen vorliegen. Demzufolge wurde ein weiteres Verfahren ermittelt, mit dessen Hilfe der Bleigehalt sämtlicher Kraftstoffe mit grösster Genauigkeit ermittelt werden kann.

Die schon früher zur Absättigung der Benzinkohlenwasserstoffe benutzte Trichloressigsäure ist befähigt, in 2 Minuten das Bleitetraäthyl quantitativ aus dem Benzin herauszuholen. Je nach Temperatur werden 1, 2, 3, oder 4 Aethylgruppen durch die Trichloressigsäure abgespalten. Wahrscheinlich liegt bei der Bleibestimmung Bleitrichloracetat vor. Nähere Untersuchungen über die Zusammensetzung der einzelnen Bleiverbindungen sind im Gange. Das im Bleitrichloracetat enthaltene Blei wird mit Kaliumdichromatlösung als Bleichromat gefällt und die überschüssige Kaliumdichromatlösung mit Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert.

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

10 ccm Kraftstoff werden in einem mit Scheidetrichter versehenen Siedekolben mit 5 ccm 50 %iger Trichloressigsäure 2 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die Trichloressigsäurelösung wird mit Hilfe des am Siedekolben angebrachten Scheidetrichters abgetrennt und der Kraftstoff mit 2 mal 5 ccm 50 %iger Trichloressigsäure nachgewaschen. Die gesamte Waschflüssigkeit wird in einem zweiten Siedekolben mit Filtriervorrichtung etwa 5 Minuten stark erhitzt und eingeeengt, bis weisse Nebel von Trichloressigsäure ent-

weichen. Nach Zugabe von 5 ccm n/10 Kaliumchromatlösung wird mit Ammoniaklösung neutralisiert, evtl. die Lösung schwach essigsauer gemacht. Der Bleichromatniederschlag wird durch das am Siedekolben angebrachte 11 G 4-Filter filtriert und die in einer Saugflasche aufgefangene Kaliumdichromatlösung wird mit n/20 Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Die verbrauchte Menge, umgerechnet auf n/20 Kaliumdichromatlösung mit 0,0324 multipliziert, ergibt den Gehalt an Bleitetraäthyl in Volumenprozent. Die Bleibestimmung dauert höchstens 30 Minuten, die Genauigkeit beträgt für sämtliche Benzine 1 Prozent. Um bei dem Trichloressigsäureverfahren die Filtriervorrichtung möglichst einfach zu gestalten, wurden die bei der DVL gemachten Erfahrungen verwendet.

Ausser den üblichen Kraftstoffen wurden hauptsächlich olefinreiche und peroxydhaltige Benzine nach dem Trichloressigsäure-Schnellverfahren untersucht.

TEL Determination Method F
Wahlverfahren E
Lsgf. Stützsubstanz

Bestimmung des Bleitetraäthylgehaltes in Kraftstoffen. (Schnell-
methode, mitgeteilt von Dipl. Ing. Oldenburg vom RLM.)

Erforderlich:

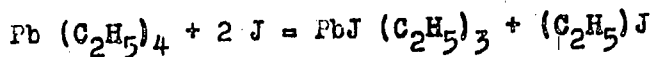
1/10 n alkohol. Jodlösung, die als Bodenkörper 20-30 g
Jodkali enthält.

1/10 n Thiosulfatlösung

Stärkelösung als Indikator

25 ccm Bleibenzin werden in einen 100 ccm Erlenmeyerkolben mit
Schliffstopfen abpipettiert und mittels einer Mikrobürette mit
5 ccm der alkoholischen Jodlösung versetzt. Man schüttelt 5 Minuten
in Dunkeln. Das überschüssige Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert.
Die Titration muß schnell geschehen, um Einwirkungen des Lichtes zu
vermeiden. Wenn sich im Kolben eine Trübung oder ein Niederschlag von
PbJ gebildet hat, so ist der Versuch zu verwerfen und neu anzusetzen.
Der Jodverbrauch des unverbleiten Benzins wird durch einen Blindver-
such festgestellt. Wenn kein unverbleites Benzin zur Verfügung steht,
kann man mit einem Erfahrungswert (ungefähr 4,90) rechnen.

Berechnung:



323,38 253,84

126,97 g Jod entsprechen 161,69 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

1 ccm n/10 J entspr. 0,016169g = 0,009770 ccm Tel

oder aufgerundet 0,01

% Tel = (Blindversuch - Hauptversuch) X 0,04

Genauer Faktor 0,039079