

Nur für den Dienstgebrauch

G 1-1

000272

# Deutsche Luffahrtforschung

Forschungsbericht Nr. 1500

## Nachweis und Bestimmung von Alterungsprodukten des Bleitetraäthyls in Kraftstoffen

Morphen

Verfaßt bei

Deutsche Versuchsanstalt für Luffahrt E. V.

Institut für Betriebsstoffforschung  
Berlin-Adlershof

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

000273

### **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.

# Nachweis und Bestimmung von Alterung

## des Bleitetraäthyls in Kraftstoffen

Zusicht: Es wird ein Verfahren zur Nachweis und Bestimmung von Alterungsprodukten in neu künstlich gealterten verbleiten Kraftstoffen beschrieben zur quantitativen Bestimmung von Triäthylblei- und auch in Gegenwart von Diäthylblei-Verbindungen angegeben. Weiter wird als Nachtrag zum Forschungsbericht Nr. 1292 eine Methode zur Bestimmung des Titers von Dithizonlösungen beschrieben.

- Eliederung:
- I. Einleitung
  - II. Grundsätzliches zur Bestimmung
  - III. Versuchsteil
  - IV. Durchführung der Analyse
  - V. Nachtrag zum DVL-FB-Bericht Nr. 1292
    1. Titerstellung der Dithizonlösung
    2. Allgemeines
  - VI. Zusammenfassung
  - VII. Schrifttum

Der Bericht  
23 Seiten  
4 Zahlentafeln

Institut für Betriebsstoffforschung  
der  
Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt

Der Bearbeiter:

  
I. Morchen

Berlin-Adlershof, den 19.11.41  
BSf 339/2

**Nachweis und Bestimmung von Alterungsprodukten**

**des Bleitetraäthyle in Kraftstoffen.**

Übersicht: Es wird ein Verfahren zum Nachweis der einzelnen Bleitetraäthylzeretzungsprodukte in natürlich oder künstlich gealterten verbleiten Kraftstoffen und ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Triäthylbleiverbindungen auch in Gegenwart von Diäthylblei- und Blei(2)-verbindungen angegeben. Weiter wird als Nachtrag zum DVL-Forschungsbericht Nr.1292 eine Methode zur direkten Bestimmung des Titers von Dithizonlösungen beschrieben.

- Gliederung:
- I. Einleitung
  - II. Grundsätzliches zur Bestimmungsmethode
  - III. Versuchsteil
  - IV. Durchführung der Analyse
  - V. Nachtrag zum DVL-FB-Bericht 1292
    - 1. Titerstellung der Dithizonlösung
    - 2. Allgemeines
  - VI. Zusammenfassung
  - VII. Schrifttum

Der Bericht umfaßt:

23 Seiten mit  
4 Zahlentafeln

Institut für Betriebstofforschung  
der  
Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E.V.

Der Bearbeiter:

  
I. Morhen

Berlin-Adlershof, den 19.11.41  
BSf 330/2

## I. Einleitung.

Bei der Verfolgung der Alterung bzw. Oxydation von verbleiten Kraftstoffen sind auch die Zerfallsprodukte des Bleitetraäthyls näher untersucht worden. Da der Nachweis bzw. die Bestimmung der einzelnen Zerfallsstufen von allgemeinem Interesse ist, wird im folgenden auf die Analyse-methode näher eingegangen.

## II. Grundsätzliches zur Bestimmungsmethode.

Für den Zerfall des Bleitetraäthyls in Kraftstoffen unter den Bedingungen der natürlichen und künstlichen Alterung konnte nachgewiesen werden, daß vom ausgeschiedenen Bleischlamm nur ein geringer Teil aus Blei(2)verbindungen besteht, und daß außerdem der Kraftstoff selbst bereits angegriffenes Bleitetraäthyl in Lösung enthält. Im Bleischlamm sind Diäthylbleiverbindungen \*) vorherrschend, während sich in Lösung vorwiegend Triäthylbleiverbindungen befinden. Diese Stoffe liegen zum großen Teil als Salze der Kohlensäure und der im Kraftstoff vorhandenen Säuren vor. Ihre Löslichkeit im Kraftstoff nimmt in der Reihenfolge Triäthyl-, Diäthylblei- und Blei(2)verbindungen sehr stark ab.

Sämtliche Bleitetraäthylzersetzungsprodukte sind in Wasser relativ stark ionogen. Zu ihrem Nachweis wurde das Diphenylthiocarbazon (Dithizon) herangezogen, welches mit den genannten Zerfallsstufen quantitativ typisch gefärbte Verbindungen gibt.

Über das Prinzipielle der Bestimmung wurde schon berichtet. 1) Kurz zusammengefaßt handelt es sich um folgendes: In einem nicht mischbaren Flüssigkeitspaar befinden sich primär Dithizon, Alkali und die zu bestimmende Bleiverbindung. Die zwei Flüssigkeiten sind so zu wählen,

Um Mißverständnissen vorzubeugen: Unter einer Triäthyl- und Diäthylbleiverbindung wird hier stets das 3- bzw. 2-bändige Blei mit 1 bzw. 2 "freien Wertigkeiten" verstanden.

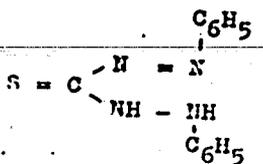
daß die eine von ihnen nach Möglichkeit eine große Löslichkeit für das Ammonsalz des Triphenylthiocarbazon und praktisch kein Lösungsvermögen für das Dithizon bzw. für das Bleidithizonat hat (Wasser). Die andere Flüssigkeit soll nach Möglichkeit ein relativ großes Lösungsvermögen für das Bleidithizonat, ein relativ geringes für das freie Dithizon und praktisch kein Lösungsvermögen für das Ammonsalz haben (Tetrachlorkohlenstoff). Ist zu wenig Dithizon vorhanden, so bildet sich (evtl. nach kräftigem Durchschütteln der beiden Flüssigkeiten) quantitativ das entsprechende Bleidithizonat; die wässerige Schicht bleibt farblos. Sowie das Dithizon im Überschuß vorhanden ist, färbt sich die wässerige Schicht durch das sich bildende Ammondithizonat bräunlichgelb. Dieser Punkt wird als Endpunkt der Titration angenommen.

Das Blei(2)dithizonat ist in Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich (mit roter Farbe), während das Diäthylbleidithizonat (mit Orangefarbe) ebenso wie das Triäthylbleidithizonat (mit gelber Farbe) in Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich sind. Eine Löslichkeit des Blei(2)-, des Diäthyl- und Triäthylbleidithizonates in der wässerigen Phase konnte direkt nicht festgestellt werden. Beim Titrieren eines Triäthylbleisalzes mit Dithizon (bei Gegenwart der schwach alkalischen wässerigen Lösung) am Tageslicht zeigt dieses im Reaktionsgemisch eine relativ starke Unbeständigkeit, die sich durch Auftreten einer Gelbfärbung in der wässerigen Schicht und einer Orangefärbung (Diäthylbleidithizonat) der Tetrachlorkohlenstoffphase äußert. Unter Lichtabschluß treten diese Erscheinungen praktisch nicht auf. Ähnliches gilt jedoch in vollkommen vernachlässigbarem Ausmaße für die Titration der Diäthylblei- und Blei(2)salze.

In einem Gemisch von Triäthyl-, Diäthylblei und Blei(2)salzen reagieren schon in schwach alkalischer Lösung (0,1 %  $\text{NH}_3$ ) die Bleiverbindungen deutlich in obiger Reihenfolge und erlauben so eine qualitative Aussage. Schlüsse auf die absolute Stabilität der Dithizonate

in einem bestimmten  $p_H$ -Bereich können jedoch ohne genau Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse nicht daraus geschlossen werden.

Über den - hier nicht weiter interessierenden - Aufbau der Dithizonate kann nicht viel gesagt werden, da diesbezüglich keine näheren Untersuchungen gemacht wurden. E. Fischer <sup>2)</sup> nimmt für Diphenylthiocarbazon die Formel



an, während E. Bamberger <sup>3)</sup> im Dithizon ein nicht zur Keto-  
lisierung neigendes Mercaptan sieht. H. Fischer <sup>4)</sup> bezieht  
sich in seinen Veröffentlichungen auf die Formel von  
E. Fischer. Er gibt an, daß man je nachdem, ob man in al-  
kalischer oder saurer Lösung arbeitet, auch Dithizonate  
mit 2 oder 1 Gr. At. einwert. Metall pro Mol Dithizon (z. B.  
bei Ag) erhalten kann und erklärt es mit dem Auftreten ei-  
ner Keto-Enoltautomerie bei bestimmten Dithizonaten. Für  
Blei(2)dithizonate nimmt er (in alkalischer Lösung) die  
Ketoform an. Seine Nachprüfung bei Silber ergab denselben  
Verbrauch an Dithizonlösung in alkalischer und in saurer  
Lösung und zwar den halben Verbrauch wie für Blei(2)lösun-  
gen. Und zwar bildet sich (in verdünnter Lösung tritt dies  
fast quantitativ ein) bei Zugabe bis zu der halben wirk-  
lich benötigten Menge Dithizonlösung zu einer stark al-  
kalischen Silberlösung der von H. Fischer angegebene rot-  
violette Niederschlag (1 Mol Dithizon/2 Gr. At. Silber), der  
unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff ist. Bei weiterem Ti-  
trieren löst sich dieser Niederschlag jedoch mit gelb-  
orange Farbe in Tetrachlorkohlenstoff bis zum Umschlags-  
punkt quantitativ auf, ohne daß bis dahin in der wässe-  
rigen Schicht eine Verfärbung durch überschüssiges Dithi-  
zon auftreten würde (Verbrauch 1 Mol Dithizon/1 Atom Sil-  
ber). Titriert man zuerst in saurer Lösung, indem man nur

die Hälfte der benötigten Menge Dithizonlösung zusetzt, macht dann alkalisch und schüttelt, so wird die Tetrachlor-kohlenstofflösung augenblicklich entfärbt und es bildet sich der rotviolette Niederschlag. Sollte es sich hier also tatsächlich um eine Keto-Enolautomerie handeln, so hätte diese eine Naturat rasche Gleichgewichtseinstellung zur Voraussetzung. Die Lage des Gleichgewichtes wäre wesentlich bedingt durch die Fähigkeit bestimmter Metalle mit der  $\text{SH-Gruppe}$  sehr feste, d.h. nur schwach ionogene Salze zu geben.

Die Eigenschaften der Diäthyl- und Triäthylbleidithizonate und der Blei(2)dithizonate sind einander ähnlich, sodaß für alle drei Dithizonate der grundsätzlich gleiche Aufbau angenommen werden kann. Das Bindungsverhältnis zwischen Dithizon und Triäthylbleiverbindungen ist (wie auch das Beispiel mit Silber zeigt) 1 Mol pro 1 Mol, während 2 Mole Dithizon pro 1 Mol Diäthylblei- und Blei(2)verbindungen benötigt werden. Die "Nebervalenzbindung" kann prinzipiell sowohl durch das einsame Elektronenpaar der Phenylgruppe tragenden Azostickstoffes als auch durch das des Schwefels bewirkt sein. Vielleicht ergibt sich später einmal die Gelegenheit auf den Aufbau der Dithizonate näher einzugehen.

Die Möglichkeit einer direkten quantitativen Bestimmung von Triäthylbleiverbindungen neben Diäthylblei- und Blei(2)verbindungen ergibt sich daraus, daß die erstgenannte Verbindung zur Bildung des Dithizonates die halbe Menge Diphenylthiocarbazon benötigt als Diäthylblei- und Blei(2)verbindungen. Man braucht also nur den Bleigehalt des Kraftstoffes (nach der  $\text{EVL-Methode}^{5)}$  zu bestimmen, dann durch direkte Titration des Kraftstoffes (s. Abschnitt IV dieses Berichtes) seinen Gehalt an gelösten oder suspendierten ionogenen Bleiverbindungen feststellen und schließlich durch Auswaschen des Kraftstoffes mit verdünnter Salpetersäure die Bleitetraäthylzersetzungserzeugnisse aus dem Kraftstoff quantitativ entfernen und abermals eine Bleibestimmung des Kraftstoffes durchführen. Wur-

den zur Bestimmung des Gesamtbleies  $c \text{ cm}^3$ , bei der direkten Titration  $d \text{ cm}^3$  und nach dem Entfernen des angegriffenen Bleitetraäthyls  $e \text{ cm}^3$  Dithizonlösung verbraucht, so ist, wenn  $u$  die auf Triäthyl-,  $v$  die auf Diäthylbleiverbindungen entfallende Anzahl  $\text{cm}^3$  Dithizonlösung ist:

$$\begin{aligned} u + v &= d \\ 2u + v &= c - e \\ \hline u &= c - e - d \quad (\text{cm}^3) \\ v &= 2d - c + e \quad (\text{cm}^3) \end{aligned}$$

Die Anzahl der verbrauchten  $\text{cm}^3$  Dithizonlösung bezieht sich hier natürlich durchweg auf dieselbe Menge (bei der Durchführung  $1/2 \text{ cm}^3$ ) des Kraftstoffes.

### III. Versuchsteil.

Zur Feststellung des Verhaltens von Triäthylbleiverbindungen gegenüber Dithizon war es notwendig, diese möglichst rein herzustellen. Der Versuch, Triäthylbleibromid nach G.Grüttner und E.Krause <sup>6)</sup> herzustellen, führte zu keinem befriedigenden Resultat (gleichzeitige Bildung von Diäthylbleibromid). Dagegen wurde durch Umsetzung von trockenem Salzsäuregas mit Bleitetraäthyl <sup>7)</sup> ein weitgehend reines Produkt erzielt. Das Triäthylbleichlorid wurde wie folgt hergestellt: HCl-Gas wird bei  $0^\circ\text{C}$  in eine 5%ige Lösung von Bleitetraäthyl in trockenem Petroläther so lange eingeleitet bis keine Niederschlagsbildung mehr zu beobachten ist. Die gebildeten weißen Nadeln werden rasch abgesaugt, in wenig Benzol gelöst, mit soviel Petroläther versetzt, daß gerade wieder eine geringe Ausfällung eintritt. Dann wird 5 Minuten stehen gelassen, mit einer Spur Benzol versetzt und rasch durch ein Faltenfilter filtriert. Im Filtrat wird durch langsames Zugeben von  $200 \text{ cm}^3$  Petroläther (mit Tropftrichter) das Triäthylbleichlorid wieder gefällt, durch einen Glassintertiegel filtriert und kurz mit Benzol-Petroläther (1:3) gewaschen. Dann wird aus Benzol-Petroläther zweimal umkristallisiert (max. auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmen) und in einem Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, <sup>+) (und Blei(2)verbindungen)</sup>

in dem man während 2 Std. ca. 5 mal evakuiert und wieder trockene Luft einläßt. Die erhaltenen Kristallnadeln werden unter Vakuum und Lichtabschluß aufgehoben.

Das Triäthylchlorblei wird in Benzol-Normalbenzin (30:70) bzw. in einem synthetischen aromatischen Kraftstoff gelöst und nach Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> 0,1%igem Ammoniak und Tetrachlorkohlenstoff titriert. Der Umschlagspunkt ist schwer feststellbar, da die wässrige Schicht schon nach Zugabe von 50% der benötigten Dithizonmenge anfängt sich gelb zu färben. Diese Gelbfärbung beruht jedoch nicht auf einer unvollständigen Umsetzung des Triäthylbleions mit dem Dithizon, da - wenn die gelbgefärbte wässrige Schicht vor dem berechneten Umschlagspunkt abgenommen wird - diese keine Reaktion auf Dithizon gibt. Das Triäthylbleidithizonat ist im Gegensatz zu Blei(2)dithizonat sogar in Lösungen, die bis zu 5% Ammoniak enthalten, noch ziemlich beständig. Das Triäthylbleidithizonat ist auch nicht in der wässrigen Schicht löslich, wie gezeigt werden kann, indem man die gelbe wässrige Schicht mit frischem Tetrachlorkohlenstoff ausschüttelt. Der Tetrachlorkohlenstoff bleibt farblos, was bei Vorliegen eines Verteilungsgleichgewichtes zwischen Triäthylbleidithizonat - Tetrachlorkohlenstoff - Wasser nicht möglich wäre. Die Verfärbung in der wässrigen Phase nimmt gegen Ende der Titration stark zu und tritt nach Ersatz derselben durch 0,1%ige NH<sub>3</sub>-Lösung und kräftigem Schütteln am zerstreuten Tageslicht immer wieder ein. Gleichzeitig wird die Tetrachicht orange-farbig (Diäthylbleidithizonat). Unter Stickstoff ist die Verfärbung geringer. Unter vollkommenem Lichtabschluß ist die Titration normal, d.h. es tritt keine Verfärbung auf.

Es handelt sich demnach um eine durch Licht (und Sauerstoff) bewirkte bzw. beschleunigte Veränderung des Triäthylblei-((oder Ammondithizonates) letztere dann bedingt durch die Gegenwart von Triäthylblei-Ionen). Durch Zusatz von CN-Ionen kann man diese Unbeständigkeit etwas herabsetzen.

Um wirklich brauchbare Werte zu erhalten, muß man also bei stark gedämpftem Tageslicht arbeiten, bezw. möglichst knapp vor dem Umschlagspunkt zu titrieren anfangen. Für praktische Kraftstoffanalysen, das ist also bei Gegenwart von größeren oder geringeren Mengen oxydierender Substanzen (Peroxyde), ist es vorteilhaft, insbesondere wenn eine Lichteinwirkung schwer zu vermeiden ist, unter Zusatz von KCN zu arbeiten, welches zugleich evtl. vorhandene Fremdmetalle unschädlich macht (außer Bi, Sn(2), Tl). Das Cyanion hat zwar den Nachteil, daß es so fest vom Blei gebunden wird, daß sich dadurch das Reaktionsgleichgewicht etwas verschiebt, doch ist dieser Fehler bei Gegenwart von KCl (welches die Dissoziation des KCN zurückdrängt) nicht von Bedeutung. Die Werte, die unter den verschiedenen Bedingungen erhalten wurden, sind in Zahlentaf. 1a zusammengestellt.

Bei Blei(2)- und Diäthylbleiverbindungen erleidet der Umschlagspunkt durch den Zusatz von KCN ebenfalls eine geringe Verschiebung und zwar umso weniger, je reiner die Dithizonlösung ist. Über die exakte Lage der Reaktionsgleichgewichte, (welche praktisch ganz auf der Seite der Dithizonatbildung liegen), kann unter den gewählten Titrationsbedingungen hier nichts ausgesagt werden. Die Schwierigkeiten ergeben sich durch die Verschiedenheit der Lösungsmittel für die Dithizonate, durch Nebenreaktionen mit vorhandenen oder sich bildenden Zersetzungsprodukten des Dithizons usw. Da die durch die gewählte Wasserstoffionen- und Kaliumcyanidkonzentration hervorgerufene Erniedrigung der benötigten Dithizonmenge bei Blei(2)-, Diäthylblei- und annähernd auch bei Triäthylbleiverbindungen (bei letzteren in gesättigter KCl-Lösung) praktisch denselben Wert ergibt und bei Verwendung von entsprechend verdünnten Bleilösungen mit ganz geringen Bleigehalt gut brauchbare Resultate erhalten werden, wurde auf eine exaktere Erfassung der Sachlage verzichtet. Näheres ist aus den Zahlentafeln 1a, b und c zu entnehmen. Die Genauigkeit und Brauchbarkeit der Analysemethoden geht aus ihnen mit genügender Eindeutigkeit hervor. Demnach wäre die Fehlerbreite der Bestimmungen bei Verwendung einer ein-

wandfreien Dithizonlösung unter Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten bei der Fiterstellung (s. Abschnitt V) mit  $Pb(2)$  etwa  $\pm 0,1 \text{ cm}^3$  Dithizonlösung. Die Relativwerte (jede der drei Verbindungstypen unter sich) sind naturgemäß genauer. Über die Prüfung der Reinheit der Dithizonlösung s. Abschnitt V. Beispiele über den Einfluss oxydierender Stoffe siehe S.20.

Das Auftreten von Äthylbleiverbindungen, also von Blei mit drei freien Wertigkeiten konnte bisher nicht beobachtet werden. Die Stabilität dieser Stoffe dürfte äußerst gering sein.

#### IV. Durchführung der Analyse.

=====

1  $\text{cm}^3$  Kraftstoff wird in einem Schüttelgefäß mit 2,5  $\text{cm}^3$  Tetrachlorkohlenstoff (reinst) und 2,5  $\text{cm}^3$  einer konzentrierten Lösung von chemisch reinem Kaliumchlorid, die außerdem 0,1% Ammoniak ( $NH_3$ ), 0,5% Seignettesalz und 0,5% Natriumthiosulfat enthält, versetzt und dann nach Zugabe von 0,25  $\text{cm}^3$  einer 2,5%igen KCN-Lösung mit gestellter Dithizonlösung bis zur schwachen Braunfärbung titriert. Bei weiterem Zusatz von 0,10  $\text{cm}^3$ , (bei hohem Gehalt an Triäthylbleiverbindung 0,20  $\text{cm}^3$ ) Dithizonlösung muß eine deutliche Vertiefung des braunen Farbtones zu sehen sein. Im Gegensatz zur Bestimmung von Diäthylblei- und Blei(2)verbindungen ist der Umschlagspunkt unscharf zu sehen. Bei der Titration ohne Zusatz von KCN und KCl ist der Umschlagspunkt sofort eindeutig und scharf zu sehen.

Die Titration hat immer, besonders aber bei Abwesenheit von KCN und KCl bei stark gedämpftem Tageslicht zu erfolgen. Die Schüttelzeit ist nach Zugabe d. ersten Hauptmenge der Di-Lsg.  $\sim 20$  sec. zu nehmen; titriert wird dann von 0,1 zu 0,1  $\text{cm}^3$ , wobei jedesmal nur ungefähr 5 sec. geschüttelt wird. Bei Gegenwart größerer Mengen von Peroxyden wird möglichst kurz vor dem erwarteten bzw. durch Vortitration bestimmten Umschlagspunkt zu titrieren angefangen (s.a. Zahlent.2).

Blieb die Tetrachlorkohlenstofflösung bis zum Endpunkt der Titration gelb bis braungelb, so erfolgt die Berechnung des Bleigehaltes genau so wie bei der normalen Bleibestimmung (s.a. Abschnitt V dieses Berichtes) nur daß, da die Triäthylbleiverbindungen die halbe Menge Dithizon benötigt, die von einem  $\text{cm}^3$  Kraftstoff verbrauchte Menge Dithizonlösung ( $x \text{ cm}^3$ ) zur Berechnung herangezogen wird.

$$\text{Triäthylbleiverbindung} = x \cdot F^+) \text{Vol.}\% \text{ (ger. als 3TA)}$$

Blieb die Tetrachlorkohlenstofflösung nicht gelb, sondern wurde sie orangefarben bis rot oder war von Anfang an eine Orangefärbung vorhanden, so wird die Analyse wie im Abschnitt II bereits angegeben, durchgeführt. Also:

Bestimmung des Gesamtleies nach DVL-Methode;

$$\text{Verbrauch: } c \text{ cm}^3 \text{ Di-Lsg.}$$

Bestimmung der Summe Triäthyl-, Diäthylblei- (und Pb(2))verbindungen mit Dithizon wie eben für Triäthylbleiverbindung angegeben, aber auf  $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$  Kraftstoff bezogen;

$$\text{Verbrauch: } d \text{ cm}^3 \text{ Di-Lsg.}$$

Ausschütteln des Kraftstoffes mit 15% einer halbprozentigen Salpetersäure (1 Vol.T. 25%iger  $\text{HNO}_3$  für anal. Zwecke, 49 Vol.T.  $\text{H}_2\text{O}$ ) durch 5 Min. Ablassen der wässrigen Schicht (nach Absetzen), 2 mal je 3 Min. mit 5%  $\text{H}_2\text{O}$  schütteln, ablassen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kurz trocknen und nach dem Absetzen des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eine Bleibestimmung nach der DVL-Methode durchführen;

$$\text{Verbrauch: } e \text{ cm}^3 \text{ Di-Lsg.}$$

Berechnung:

Bei der Bestimmung der Summe der Triäthyl- und Diäthylblei- und Blei(2)verbindungen entfallen  $u \text{ cm}^3$  auf Triäthyl-,  $v \text{ cm}^3$  auf Diäthylblei und Blei(2)verbindungen. Wie gezeigt wurde, entsprechen:

$$u = c - e - d \text{ cm}^3 \text{ Di-Lsg.}$$

$$v = 2d - c + e \text{ cm}^3 \text{ Di-Lsg.}$$

+) s. Abschnitt V dieses Berichtes.

Daraus ergibt sich der Gehalt an:

Triäthylbleiverbindung:

$$(c - c - d) \cdot 2 \text{ F cm}^3 / 100 \text{ cm}^3 \quad (\text{als BTX ger.})$$

Diäthylblei(+ Blei(2))verbindung:

$$(2d - c + e) \cdot \text{F cm}^3 / 100 \text{ cm}^3 \quad (\text{als BTX ger.})$$

Enthalten die Kraftstoffe viel oxydierende Stoffe (z.B. Peroxyde nach der Bombenalterung), so muß vor der Titration (nach Zusatz von KCN) drei Minuten mit der angegebenen Lösung kräftig geschüttelt werden. (Zur Best. von d).

Die Genauigkeit, mit der die Analyse durchgeführt werden kann, hängt noch davon ab, inwieweit bei der DVL-Bleibestimmungsmethode auch das bereits angegriffene in Lösung befindliche Bleitetraäthyl durch das Sulfurylchlorid quantitativ in eine kraftstoffunlösliche Verbindung übergeführt wird. In Zahlentafel 2 sind Beispiele angeführt, aus denen zu entnehmen ist, daß in Lösung befindliches zerstörtes Bleitetraäthyl tatsächlich durch  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  vollständig gefällt wird. Zuerst sind alle Versuche, die im Laufe eines halben Jahres gemacht wurden (Bombenversuche), bei welchen praktisch nur eine Triäthylbleiverbindung vorlag, angegeben. (Vers. 1 bis 4). Bei diesen Versuchen ist die Differenz der Bleiwerte vor und nach der DVL-Aufarbeitung mit den direkt bestimmten ohne weiteres vergleichbar. Man sieht, daß eine recht gute Übereinstimmung vorhanden ist. Für nicht bombenbehandelte Kraftstoffe muß sie naturgemäß noch besser sein. Bei Versuch 5 bildeten sich bei der Bombenalterung praktisch nur Diäthylbleisalze. Die Übereinstimmung ist gut. Im allgemeinen befinden sich nach der künstlichen Alterung hauptsächlich Triäthylblei- und etwas Diäthylbleisalze in Lösung. Zum Schluß der Zahlentafel (Vers.6) ist noch ein Versuch angegeben, bei welchem durch Umsetzung von Diäthylbleichlorid mit Silberacetat das Diäthylbleiacetat hergestellt und in einem Kraftstoff gelöst wurde. Auch dieser Wert gibt eine gute Übereinstimmung zwischen direkt titriertem und nach DVL-Bleibestimmung gefundenem Wert.

Eine Bestimmung von Blei(2)salzen neben Diäthylbleiverbindungen wurde - da nicht benötigt - nicht näher

ausgearbeitet. Es dürfte da ein photometrisches Verfahren am besten zum Ziele führen. Ein ungefähres und brauchbares Bild erhält man jedoch schon bei der direkten Titration, da die Triäthyl- und Diäthylbleiverbindungen vor den Blei(2)verbindungen in genannter Reihenfolge zu reagieren vermögen. Beispiele, welche die dadurch gegebenen Möglichkeiten aufzeigen, sind der Zahlentafel 3 zu entnehmen.

V. Nachtrag zum DVL-Bericht, FB 1292.

Werden zur Herstellung der Dithizonlösung wirklich einwandfreie Stoffe verwendet, so kann man unabhängig von anderen Methoden den Titer derselben mit einer Blei(2)-lösung bekannten Gehaltes bestimmen. Ob die Dithizonlösung zu dieser Art der Titerstellung geeignet ist, erkennt man daran, daß bei der Titration von 2,50 ccm der unten angegebenen "Testlösung" oder einer Diäthylbleisalzlösung ohne Zugabe von KCN der Mehrverbrauch an Dithizon (gegenüber dem mit KCN) nicht wesentlich größer ist als 0,5% (~ 0,05 cm<sup>3</sup>). Ist er größer, so kann der Titer der Dithizonlösung nur nach dem früher (vgl. obigen DVL-Bericht) bereits angegebenen Verfahren bestimmt werden und die Testlösung kann nur zur annähernden Kontrolle der zeitlichen Veränderung derselben benutzt werden.

Da die Verunreinigungen der Dithizonlösung sich bei der Titration proportional auswirken, sind solche Lösungen, wenn man ihren Titer öfters nachkontrolliert für ein und dieselbe Verbindungsform brauchbar, nicht jedoch, wenn ein Anspruch auf Genauigkeit gemacht wird für die Analyse von Triäthyl-Diäthyl- und Blei(2)salzen nebeneinander bzw. zum Vergleich untereinander wie z.B. Benützung einer Verbindungsform zur Titerstellung. (Auf Verunreinigungen der Dithizonlösung kann auch wie folgt geprüft werden: eine Diäthylblei- oder Blei(2)salzlösung (ungefähr 0,10 - 0,12 Vol.% BTA entsprechend) wird gerade bis zum Umschlagspunkt titriert und dann durch wiederholtes Ausschütteln mit "Lösung" unter Zugabe der üblichen Menge an KCN die Tetraschicht vom "überschüssigen" unter "Lösung" ist die wässrige Lsg. von 0,1%  $\text{NH}_3$ , 0,5% Seignettesalz und 0,5% Natriumthiosulfat zu verstehen.

eigen Dithison" ausgewaschen. Die in der wässerigen Schicht auftretende Braunfärbung; darf im gesamten nicht mehr als ungefähr 0,5 cm<sup>3</sup> Dithisonlösung entsprechend, betragen).

### 1. Titerstellung der Dithisonlösung.

Ungefähr 0,10 bis 0,12g metallisches Blei (Kohlbaum"-Blech km z. Anal.) wird auf 1/10 mg genau in einen 100 ccm Weithals-Erlenmeyerkolben eingewogen, mit einer Mischung von 2 ccm konzentrierter  $HNO_3$  (65%ig z. Anal.) und 4 ccm dest. Wasser versetzt und auf das siedende Wasserbad gestellt. Nach Auflösung des Bleies wird auf dem Wasserbad bis zur gänzlichen Trockene stehen gelassen (ungefähr 2 Std.).

Das erhaltene Bleinitrat wird mit einer wässerigen Lösung, die 0,20%  $Mn_2$ , 0,5% Seignettesalz und 0,1% Natriumthiosulfat enthält, quantitativ in einen geeichten 500 ccm Meßkolben gespült und auf 500 ccm aufgefüllt.<sup>+</sup> Die Lösung ist haltbar (gut verschlossen im Dunkeln in einem Jenaer Meßkolben) und reicht für 150 bis 200 Titerstellungen.

Die Titerstellung wird wie folgt durchgeführt:

2,5 ccm der Blei(2)lösung werden für den Vorversuch mit 4 ccm Chloroform versetzt und nach Zusatz von 0,25ccm 2 1/2%iger KCN-Lösung mit der Dithisonlösung bis zur gerade auftretenden Braunfärbung titriert. Man überzeugt sich vom Endpunkt durch Übertitration. (Nach Zugabe von 0,10ccm muß eine starke Farbvertiefung in der wässerigen Schicht eintreten). Dann wird der Versuch wiederholt, indem man genau die halbe Menge an Chloroform nimmt als Dithisonlösung verbraucht wurde.

Die Kontrolle des Titers wird zur Sicherheit alle sieben Tage durchgeführt. Ist die Dithisonlösung frisch hergestellt und soll sie gleich verwendet werden, so ist außerdem in den ersten 7 Tagen zusätzlich zu kontrollieren. Dauer der Kontrollbestimmung ca. 3 Minuten.

+ ) Das Auflösen (und Säulen) erfolgt vorteilhaft mit 250ccm einer Lösung, welche 0,1%  $Mn_2$  und das gesamte Seignettesalz und Thiosulfat enthält; dann wird mit einer 0,3%igen  $Mn_2$ -Lösung auf 500 ccm aufgefüllt.

**Berechnung:**

**Titerstellung.**

Wurden zur Herstellung der Bleilösung a g metallisches Blei verwendet und verbrauchen 2,50 ccm dieser Lösung b ccm Dithizonlösung, so ist der Faktor F, mit dem man bei der eigentlichen Analyse die ccm verbrauchter Dithizonlösung multiplizieren muß, um Vol.% BTA zu erhalten:

$$F = \frac{a \cdot 0,95}{b}$$

Die Konzentration der Dithizonlösung ist so zu wählen, daß 2,50 ccm Testlösung ungefähr 8 bis 10 ccm Dithizonlösung entsprechen.

In dem Faktor 0,95 ist berücksichtigt, daß bei der Titerstellung mit der Blei(2)lösung wegen der Schwerlöslichkeit des Pb(2)dithizonates ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform genommen werden muß. Ohne Berücksichtigung der Zugabe von Chloroform und Annahme eines vollkommen identischen Verhaltens von (Triäthyl-), Diäthyl- und Blei(2)salzen beträgt der berechnete Faktor 0,9409.\*) Die Erhöhung um rund 1% wurde in Analogie zum Verhalten der Diäthylbleiverbindungen bei Zugabe von Chloroform vorgenommen. (s. Zahlent. 4) Die Berechtigung dieser Erhöhung ergibt sich auch daraus, daß andere Bestimmungen (Analyse von Triäthylchlorblei, Bleibestimmung in paraffinbasischen Kraftstoffen nach der Chromatmethode) ebenfalls eine Korrektur von ungefähr dieser Größe verlangen. (Das (polare) Chloroform in der hier angewendeten Menge beeinflusst das Verteilungsgleichgewicht unter den gewählten Bedingungen zwischen Dithizon-Ammondithizonat praktisch noch nicht; die Verschiebung im Auftreten der Braunfärbung der wässrigen Schicht tritt nur bei Anwesenheit der Bleidithizonate auf und zwar proportional der vorhandenen Menge derselben).

\*) Das spezifische Gewicht des BTA ist mit 1,659 (bei 20°C) eingesetzt worden.

000281

Durchführungsbeispiel.

(1) Titerstellung:

Einwaage (a) 0,1079 g Pb; Verbrauch (b) 9,05 ccm  
Dithizonlösung

$$F = \frac{0,1079 \cdot 0,95}{9,05} = 0,01132$$

(2) Analyse:

Verbrauch (x) 10,60 ccm Dithizonlösung  
BTÄ = 10,60 · 0,01132 = 0,120 Vol.-%

2. Allgemeines.

Reinigung des Filtergerätes: Nach dem Herauslösen des Bleiniederschlages ist das Filter sofort mit destilliertem Wasser und dann mit Alkohol zu reinigen und im Trockenschrank bei 100°C zu trocknen. Mit so behandelten Filtern kann man je nach Kraftstoff ungefähr 20 Bestimmungen durchführen, bevor sie wieder mit rauchender Salpetersäure bezw. warmer Chromschwefelsäure gereinigt werden müssen.

Das zur Fällung verwendete Sulfurylchlorid muß in zugeschmolzenen Ampullen (Schering) bezogen werden.

Das Steigrohr ist trocken zu halten. Das zugesetzte KCN (0,25 cm<sup>3</sup>) soll genau 2,5%ig sein.

Das Schütteln der Dithizonlösung mit der wässerigen Bleilösung soll kräftig geschehen. Bei der Titration der Diäthylblei- und Blei(2)salze genügt es dann nach Zugabe der Hauptmenge der Dithizonlösung ~ 30 sec., bei weiterem Titrieren (von 0,05 bis 0,20 cm<sup>3</sup>) ~ 10 sec. zu schütteln. Falls das Erkennen der gerade eintretenden Braunfärbung der wässerigen Schicht Schwierigkeiten macht, kann man ohne weiteres auf einen stärkeren Farbton titrieren und die dazu erfahrungsgemäß benötigte Menge Dithizonlösung vom gefundenen Wert abziehen.

Für das Verdünnen der einzelnen zu analysierenden Kraftstoffproben vor dem Fällen mit Sulfurylchlorid sind paraffinbasierte Kraftstoffe (+ Chloroform (2:1)) von der Art wie z.B. in der Zahlentafel des DVL-Berichtes FB 1292 unter Nr.1 angegeben ist, geeignet.

Druckfehler im DVL-Bericht FB 1292: S.10, Zeile 13: statt 2 cm<sup>3</sup>, 2,5 cm<sup>3</sup>. 3.14 (Skizze der Gesamtanordnung): in der Skizze ist oberhalb der Bürette an Leberrohr der Glashahn nicht eingezeichnet.

#### VI. Zusammenfassung.

\*\*\*\*\*

Es wird ein Verfahren angegeben, welches es ermöglicht, Zersetzungsprodukte des Dicitetraäthyls qualitativ und z.T. quantitativ nebeneinander zu bestimmen.

Ein von anderen Methoden unabhängiges Schnellverfahren zur Niterstellung der Dithizonlösung wird angegeben.

#### VII. Schrifttum.

=====

- 1) I. Morghen, DVL-Bericht FB 1292
- 2) E. Fischer, Liebigs Ann. 212, 216; (1882)
- 3) E. Bamberger, R. Padova, E. Ormerod, Liebigs Ann. 446, 271; (1925)
- 4) H. Fischer, Angew. Chemie 50, 919; (1937); W. Prödinger "Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse".
- 5) l.c.
- 6) G. Grüttner, E. Krause, Ber. deutsch. chem. Ges. 49, 1426; (1916)
- 7) G. B. Buckton, Liebigs Ann. 112, 227; (1859)

Zahlentafel 3

000282

Vers. Nr.	Art der Blei- verbindung	angew. Menge (cm <sup>3</sup> )	Gehalt an Pb <sup>2+</sup> (%)	Zusatz von		Lichtein- wirkung	Dithizonlag. (gefunden   berech.)	
				KCN-Lsg. 2/20g cm <sup>3</sup>	KCl		cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
1	Triäthylblei- chlorid gelöst in Benzol-Benzin (paraffin- buz.) 3:7 0,08555 g/ 100 cm <sup>3</sup>	2,5	0,1	0,25	+	Licht- abschluss	11,20	11,20
2				-	-		11,30	
3			0,25	0,25	+	11,20		
4					+	11,20		
5			1,0	-	+	11,20		
6					stark ge- dämpftes Tageslicht	11,50		
7		0,50	0,1	0,25	+	2,20	2,24	
8				-	-	2,30		
9				0,25	0,25	+	1,10	
10						-	-	1,20

+) Die angegebenen Werte sind aus der Einwaage (Spalte 2) und aus dem Verbrauch an Dithizonlösung für Blei(2)-salze (Testlösung) berechnet. Die durch den Chloroformzusatz bedingte Korrektur ist berücksichtigt (s. Zahlentafel 4).

Eine Bleibestimmung nach DVL der in obiger Zahlentafel angeführten Triäthylbleichloridlösung ergibt in Vol.-% BTÄ ausgedrückt einen Gehalt von 0,0500 gegen berechnet 0,0506.

Farbe der Tetraschicht: Versuch 1-6 bräunlichgelb  
" 7-10 gelb

Bei Zusatz von KCN ohne KCl ist schon ungefähr 10% vor dem Umschlagspunkt eine leichte Braunfärbung zu beobachten, die sowohl bei Lichtabschluss als auch bei gedämpftem Tageslicht auftritt. Der Umschlagspunkt ist unscharf und auch durch Übertitration schwer zu erkennen.

Zur Prüfung des Verhaltens beim langsamen Titrieren mit und ohne KCN und KCl bei stark gedämpftem Tageslicht wurde mit 5 cm<sup>3</sup> Dithizonlösung zu titrieren angefangen. Eine Gelbfärbung der wässrigen Schicht tritt praktisch nicht auf, ebenso keine Orangefärbung der Tetraschicht. Die Umschlagspunkte entsprechen denen der raschen Titration. Bei zerstreutem bzw. hellem Tageslicht ist eine Gelbfärbung in der wässrigen Schicht und eine schnell fortschreitende Orangefärbung in der Tetraschicht zu beobachten; die erhaltenen Werte liegen je nach Lichteinwirkung mehr oder weniger hoch.

Zahlentafel 1b

Vers. Nr.	Art der Bleiverbindung	angew. Menge cm <sup>3</sup>	Zusatz an KCN-Lsg. 2,2%ig cm <sup>3</sup>	Gehalt an Alkali	Dithizonlösung	
					gefunden	Bezugswert
1				0,1% NH <sub>3</sub>	10,75	
2				0,25% NH <sub>3</sub>	10,75	
3	Dithylbleisalz erhalten nach der DVL-Bleibestimmungsmethode	2,50	0,25	1% NH <sub>3</sub>	10,75	10,75
4				0,1% NH <sub>3</sub>	10,70	
5				0,1% KOH	10,75	
6				-	10,80	
7		0,50	0,25	0,1% NH <sub>3</sub>	2,15	2,15
8					-	
9		0,25	0,25	-	1,05	1,07
10					-	

Bei Versuch 3 u.4 ist kurz vor dem Umschlagspunkt leichte Gelbfärbung zu sehen.  
 Farbe der Tetraschicht: orange  
 Zur Prüfung des Verhaltens beim langsamen Titrieren mit und ohne KCN-Zusatz bei zertreutem Tageslicht wurde mit 5 cm<sup>3</sup> Dithizonlösung zu titrieren angefangen. Eine ganz leichte Gelbfärbung der wässrigen Schicht vor dem Umschlagspunkt tritt nur bei der Titration ohne KCN ein. Der Umschlagspunkt entspricht in beiden Fällen dem bei der schnellen Titration gefundenen.

Zahlentafel 1c

000283

Vers. Nr.	art der Bleiverbindung	angew. Menge cm <sup>3</sup>	Zusatz an KCN-Lsg. 2:2,16 cm <sup>3</sup>	Gehalt an NH <sub>3</sub> %	Dithionitlösg. cm <sup>3</sup>	
					gefunden	Bezugswert
1				0,05	7,97	
2				0,10	7,97	
3	Blei(2)-salz entsprechend 0,09360g Pb in 500 cm <sup>3</sup> einer Lösung, enthaltend: 0,1% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,5% KCN C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> und NH <sub>3</sub> (Konz. siehe Spalte 5)	2,50	0,25	0,25	7,95	7,95
4				0,50	7,92	
5				1,0	7,90	
6			2,0	7,80		
7			0,05	8,00		
8			-	8,00		
9		0,50	0,25	1,55	1,59	
10		-	-	1,60		
11			0,25	0,25	0,75	0,80
12			0,25	-	0,80	

Versuch 4 zeigt bereits ab 7,80, Versuch 5 ab 7,60 und Versuch 6 ab 7,30 Gelbfärbung.

Farbe der Tetraschicht rot

Zur Prüfung des Verhaltens beim langsamen Titrieren wurde, wie unter Zahlent. 1b angegeben, verfahren. Ohne KCN-Zusatz tritt gegen Ende der Titration eine leichte Gelbfärbung ein, der Umschlagspunkt ist unscharf und liegt ungefähr 0,05 cm<sup>3</sup> tiefer als bei der raschen Titration. Bei Gegenwart von KCN ist kein Unterschied gegenüber der normalen Titration zu sehen.

Zahlentafel 2

Vers.Nr.	Gehalt an gel. zerst. BTÄ		Farbe der Tetraschicht	
	Direkte Titr.	Differenzmethode	am Anfang	am Ende
1	0,0450	0,0445		braungelb
2	0,0390	0,0395		gelbbraun
3	0,0395	0,0385	gelb	bräunl. gelb
4	0,0085	0,0080		gelb
5	0,0670	0,0680		
6	0,0895	0,0900	orange	orange

Unter direkter Titration ist das im Abschnitt IV für reine Triäthylbleiverbindungen angegebene Analyseverfahren zu verstehen; die Titration erfolgte jedoch bei zerstreutem Tageslicht. Die unter der Spalte "Differenzmethode" stehenden Werte geben die Differenz der Bleiwerte vor und nach dem Auswaschen der Kraftstoffe mit verdünnter Salpetersäure an (s. Abschnitt IV).

Versuch 6 weist auf eine praktisch vollständige Fällbarkeit gelöster Diäthylbleisalze mit Sulfurylchlorid hin.

Versuche 1 bis 5 zeigen, daß auch Kraftstoffe, welche eine Bombenalterung mitgemacht haben, (z.T. war die Einleitungszeit unter 240 Min.) also oxydierende Stoffe enthalten, unter den Bedingungen der Titration gut brauchbare Werte geben.

Die Durchführung der (direkten) Titration bei stark gedämpftem Tageslicht dürfte eine noch bessere Übereinstimmung der erhaltenen Resultate zeigen. Die Kraftstoffe hatten vor der Alterung einen BTÄ-Gehalt von ungefähr 0,120 Vol.%. Wird ein Kraftstoff filtriert (Faltenfilter 9 cm Ø), so kann im

Durchschnitt (je nach Temperatur und Kraftstoffart) eine Anreicherung an BTÄ oder lösl. zerst. BTÄ von 1% angenommen werden, welche zu berücksichtigen ist.

Ein Versuch mit 5 Jahre lang gestandenem Heptylen gab bei der "direkten Titration" unbrauchbare Werte. Stark versäuerte Kraftstoffe müssen naturgemäß vor der direkten Titration angenähert neutralisiert werden.

+) (direkten)

Vers. Nr.	Gemisch enthält		Blei(2)-salz entspr. cm <sup>3</sup> Dith.	Zusatz bei der Titr.	gelb bis-cm <sup>3</sup>	Farbe der Tetraschicht		Gesamtverbrauch cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	berech.
	Triäthylbleisalz entspr. cm <sup>3</sup> Dith.	Mäthylbleisalz entspr. cm <sup>3</sup> Dith.				orange-stichig ab-cm <sup>3</sup>	orange-rot ab-cm <sup>3</sup>		
1	1,00	-	7,35	(KCl) (KCN) KCN	0,4	1,0	1,2	2,0	8,35
2	"	-	"	"	"	"	"	"	"
3	"	-	"	0	1,0	1,1	-	1,8	-
4	9,50	-	0,60	(KCl) (KCN)	7,0	verläuft nach braunorange	-	1,7	8,35
5	"	-	"	0	9,3	"	"	10,20	10,13
6	0,25	10,30	-	0	0,1	verläuft nach orange	-	10,10	10,10
7	1,00	9,95	-	0	0,5	" über gelborange nach orange	-	10,90	10,95
8	4,60	4,05	-	0	4,0	" " braunorange nach orange	-	9,00	8,65
9	4,60	4,05	-	(KCl) (KCN)	1,5	" " gelborange nach orange	-	8,70	8,65
10	7,10	10,40	-	(KCl) (KCN)	keine rein-gelbe Farbe	" " braunorange nach orange	-	-	-
11	9,40	0,80	-	0	9,0	" nach orange	-	10,30	10,25
12	9,40	0,80	-	(KCl) (KCN)	0,9	" über braunorange nach orange	-	10,30	10,25
13	-	1,05	7,40	KCN	-	bis 0,90	0,90	2,0	-
14	-	2,00	7,90	KCN	-	" 2,10	2,1	3,0	9,85
15	-	2,00	7,40	-	-	" 1,80	verl.n. orange rot u. geht bald in rot über	-	-
16	-	10,40	0,15	KCN	-	" 10,55	-	10,55	10,55

000284

Die Titrationsen wurden unter Vermeidung einer starken Lichteinwirkung bei zerstreutem Tageslicht durchgeführt. Die verwendete wässrige Lösung (ungefähr 2,5 ccm) enthält 0,1%  $\text{NH}_3$ , 0,5%  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  und 0,5%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Bei Versuchen, denen KCN bzw.  $\text{KCN} + \text{KCl}$  zugesetzt wurde, geschah dies in der im Abschnitt IV angegebenen Menge.

Die starke Umrandung der Werte gibt an, daß der Farbumschlag scharf zu sehen war. In der vorletzten Spalte (11) unter "gefunden" sind (da bei zerstreutem Tageslicht gearbeitet wurde) die bei der Titration angegebenen Umschlagspunkte zwangsläufig unscharf und ungenau. Die letzte Spalte (12) gibt unter "berechnet" die Summe der Werte an, welche nach der im Bericht angegebenen normalen Bestimmungsart für die einzelnen Stoffe (vor der Mischung) erhalten wurden; wobei jedoch die Titration der Triäthylbleisalze bei zerstreutem Tageslicht durchgeführt wurde (Spalte 2 bis 4).

Man sieht, daß ohne Zusatz von KCN und KCl bei Gemischen von Triäthylblei- und Blei(2)salzen recht gut brauchbare Werte direkt erhalten werden. (Diese Art der Analyse ist jedoch nur bei Abwesenheit größerer Mengen von oxydierenden Stoffen (Peroxyde usw.) gut möglich.) Bei Gemischen von Triäthyl- und Diäthylbleisalzen ist die Unterscheidungsmöglichkeit sehr schlecht, während man bei Gemischen von Diäthylblei- und Blei(2)salzen (bei einiger Übung) brauchbare Werte für die einzelnen Komponenten erhält.

Zahlentafel 4

Vers.Nr.	Art der Bleiverbindung	Verhältnis zwischen Tetra-Chloroform		Umschlagspunkt cm <sup>3</sup> Dithizonl.
1	Blei(2)salz	1	0,5	7,85
2		1	1	7,92-7,93
3	Diäthylbleisalz erhalten nach der DVL-Bleibst.-Methode + 0,1% NH <sub>3</sub>	1	0	10,65
4		1	0,5	10,75
5		1	1	10,85

Das Chloroform wurde vor der Titration zugegeben. Bei Abwesenheit von Bleisalzen und Verwendung der gleichen Mengen Tetra+ wie bei Versuch 1 ergeben 0,05 cm<sup>3</sup> Dithizonlösung bis zur Zugabe von Chloroform im Verhältnis 1:1 deutliche Braunfärbung der wässrigen Schicht. Versuche mit Chloroform, welches durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde, zeigen das gleiche Verhalten. Die durch Chloroform bedingte Verschiebung des Umschlagspunktes ist wie bereits erwähnt proportional der zu titrierenden Bleimenge. Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff bei der Titration (bis zur gleichen Menge der benötigten Dithizonlösung) ändert den Umschlagspunkt für Diäthylbleisalze praktisch nicht. Bei Blei(2)salzen zeigt sich bei Zugabe der erwähnten Menge (und der vorgeschriebenen Chloroformmenge) eine geringfügige Erhöhung (~ 0,02 cm<sup>3</sup>) des Umschlagspunktes.

d.h. also ungefähr 8 cm<sup>3</sup>