

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	51 (1960)
<b>Heft:</b>	3
<b>Artikel:</b>	Zur quantitativen Bleitetraaethyl-Bestimmung in Benzinen
<b>Autor:</b>	Blumenthal, A. / Forster, H.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-982916">https://doi.org/10.5169/seals-982916</a>

#### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 23.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Zur quantitativen Bleitetraaethyl-Bestimmung in Benzinen

Von *A. Blumenthal*

(Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich. Leitung: Dr. H. Forster)

## A. Vorbemerkungen

Zu den Belangen der amtlichen Laboratorien gehört auch die Kontrolle des Bleigehaltes von Benzin. Art. 486 der LMV vom 26. Mai 1936 schreibt vor, dass Benzin zu nichtmotorischen Zwecken (sog. Technisches Reinbenzin) wasserhell und gänzlich farblos sein muss und maximal 0,015 ml Bleitetraaethyl (Btä) pro Liter aufweisen darf. Die Verfügung Nr. 1 des Eidgenössischen Departementes des Innern betr. den Verkehr mit bleihaltigem Benzin vom 23. April 1955 präzisiert noch, dass eine eben bemerkbare gelbliche Verfärbung eine definierte Gelbtönung nicht überschreiten darf.

Benzin für motorische Zwecke muss dagegen deutlich gefärbt sein, um den Gehalt an Btä klar erkennbar zu machen:

Flugbenzin, mit einem Btä-Gehalt von maximal 1,5 ml/L muss deutlich grün, purpur oder braun gefärbt sein,

Autobenzin, Benzin für motorische Zwecke ohne Flugbenzin mit einem Btä-Gehalt von maximal 0,6 ml/L muss deutlich gelb, blau oder rötlich gefärbt sein.

Eine Reihe von Publikationen befasst sich nun mit der quantitativen Btä-Bestimmung in Benzinen. Wir bedienten uns bei unseren regelmässigen Kontrollanalysen nicht der im Schweizerischen Lebensmittelbuch beschriebenen Methode, da diese viel zu umständlich ist für Reihenuntersuchungen, sondern einer amerikanischen Methode <sup>1)</sup>, bei der Btä mit einer alkoholischen Jodmasslösung zur Reaktion gebracht wird und der Ueberschuss an unverbrauchtem Jod dann zurücktitriert wird. Krackbenzine, Benzine mit diversen Zusätzen, usw. werden mit 70prozentiger Schwefelsäure vorbehandelt, um andere Jod verbrauchende Substanzen zu entfernen. Gegenüber der Standardmethode mit gravimetrischer Bleibestimmung als Chromat sollen die so erhaltenen Werte um höchstens 0,01 ml Btä pro Liter differieren <sup>1)2)</sup>.

Bei unseren Untersuchungen haben wir prinzipiell alle Proben zuerst mit 70prozentiger Schwefelsäure behandelt, da wir schon vor langer Zeit bemerkt haben, dass wir sonst viel zu hohe Resultate erhielten. Nun sind wir aber neuerdings auf Proben gestossen, die sich nach dieser Methode nicht analysieren lassen. Sie werden beim Behandeln mit Schwefelsäure dunkel, erhitzen sich dabei, geben Schwierigkeiten bei der Jodtitration und die Resultate differieren stark. Da in der Originalliteratur nicht auf solche Unzulänglichkeiten hingewiesen wird, obwohl sehr verschiedene Gemische untersucht worden sind, liegt

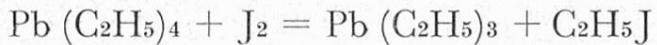
die Folgerung nahe, dass die neuen Zusätze zur Qualitätsverbesserung diese Schwierigkeiten hervorrufen. Wir hatten nun Bedenken, ob die von uns ermittelten Resultate bei Benzinen, die bei der Analyse keine offensichtlichen Unregelmässigkeiten boten, den effektiven Btä-Gehalt der entsprechenden Treibstoffe wiedergaben. Wir suchten daher nach einer neuen, einfacheren Bestimmungsart, um unsere eigenen Resultate kontrollieren zu können, wobei uns von Anfang an klar war, dass Methoden mit grossem apparativem Aufwand, wie Flammenphotometrie<sup>3)</sup>, Polarographie<sup>4)</sup> oder Röntgenstrahlenabsorption<sup>5)</sup> nicht in Frage kommen. Am geeignetsten erschien uns eine komplexometrische Bleibestimmung, wobei uns die Arbeitsvorschrift von *H. K. Braun*<sup>6)</sup> am meisten zusagte.

Im folgenden seien die verschiedenen Arbeitsmethoden niedergelegt, nach denen wir die in der Tabelle 1 zusammengestellten Resultate erhielten. Diese Werte werden dann miteinander verglichen und die sich daraus ergebenden Schlussfolgerungen gezogen.

## B. Arbeitsmethoden

### *I. Jodometrische Bleitetraaethyl-Bestimmung; direkte Methode*

Die folgende Reaktion liegt dieser Bestimmungsmethode zugrunde:



25 ml Treibstoff werden in eine Schliff-Enghalsflasche pipettiert. Aus einer Bürette lässt man soviel n/10 alkoholische Jodlösung zufließen, dass etwa 1 ml Ueberschuss vorhanden ist. Man verschliesst die Flasche, schüttelt im Dunkeln genau 5 Minuten lang, fügt dann 100 ml Wasser und 1 g Kaliumjodid hinzu und titriert mit Hilfe von Stärke mit 0,05 n Thiosulfatlösung zurück. Falls der Ueberschuss an vorgelegter Jodlösung wesentlich von 1 ml abweicht, muss der Versuch wiederholt werden, da nur bei genau gleichem Ueberschuss reproduzierbare Resultate erhalten werden.

Berechnung: Verbrauchte ml n/10 Jodlösung  $\times$  3,92 = ml Btä pro Liter

### *II. Jodometrische Bleitetraaethyl-Bestimmung; indirekte Methode*

Dem oben beschriebenen Arbeitsgang geht eine Behandlung des Treibstoffes mit 70prozentiger Schwefelsäure voraus; dies soll die anderen Jod verbrauchenden Stoffe entfernen, ohne dass dabei jedoch Btä angegriffen wird.

150 ml Treibstoff werden in einem Scheidetrichter 40 sek. lang mit 40 ml 70prozentiger Schwefelsäure geschüttelt. Man lässt sofort die untere Phase abfließen, wäscht zweimal mit Wasser aus und trocknet mit Natriumsulfat. Darauf filtriert man durch ein Faltenfilter in einen Messzylinder, um den Volumenverlust festzustellen. Von dem so behandelten Benzin werden jetzt 25 ml nach der direkten Methode analysiert.

Berechnung: Verbrauchte ml n/10 Jodlösung  $\times$  3,92  $\times$  R/150 = ml Btä pro L  
R = ml Treibstoff, die nach der Säurebehandlung und Trocknung von  
150 ml noch zur Verfügung stehen.  
= 150 ml minus Volumenverlust.

### III. Komplexometrische Bleitetraethyl-Bestimmung

Die von uns verwendete Methode nach *H. K. Braun*, die modifiziert in der nachfolgenden genauen Arbeitsvorschrift zu finden ist, verwendet elementares Chlor zur Zerstörung des Btä. Nach der Extraktion mit Salzsäure wird Blei komplexometrisch durch Rücktitration bestimmt, indem man Komplexonmasslösung vorlegt und den Ueberschuss mit Zinkmasslösung zurücktitriert.

Berechnung: 1 ml m/100 Komplexonlösung entspricht 0,002 ml Btä

Tabelle 1

### C. Diskussion der Resultate

Beim Vergleichen der Resultate der Kolonne I, II und IV fallen die folgenden Tatsachen auf:

1. Alle Werte der direkten jodometrischen Methode, mit Ausnahme der uns zur Verfügung stehenden Muster mit genau bekanntem Btä-Gehalt (Probe 14 und 15), sind wesentlich höher als die nach den beiden anderen Methoden gefundenen Resultate. Die dem Handel entnommenen Proben enthalten also neben Btä noch andere Jod verbrauchende Substanzen und die direkte jodometrische Methode ist zur quantitativen Btä-Bestimmung in diesen Treibstoffen unbrauchbar.
2. Die Resultate der indirekten jodometrischen Methode und der komplexometrischen stimmen teilweise sehr gut überein ( $\pm 0,02$  ml Btä pro L), teilweise sind aber beträchtliche Differenzen zu verzeichnen (bis zu 0,4 ml Btä pro L). Wir haben uns daher die Mühe genommen, bei denjenigen Proben, deren Resultate der Methode II und III um mehr als 0,05 ml Btä pro Liter auseinanderlagen, den Btä-Gehalt der mit Schwefelsäure behandelten und so für die indirekte jodometrische Methode vorbereiteten Muster noch komplexometrisch zu bestimmen. Wir erhielten dabei die Resultate der Kolonne IIa. Mit einer Ausnahme stimmen diese Werte gut überein mit den Werten der Kolonne III, nicht aber mit denen der Kolonne II. Es müssen daher auch in den mit Schwefelsäure behandelten Benzinen noch Substanzen vorhanden sein, welche die Reaktion zwischen Jod und Btä beeinflussen, und da die grossen Differenzen fast ausschliesslich bei den sogenannten Superbenzinen zu finden sind, ist es naheliegend, dafür verschiedene Zusätze verantwortlich zu machen.
3. Zur komplexometrischen Methode ist folgendes zu sagen:

Als Nachteil der Methode von *H. K. Braun* empfanden wir, dass zwei Masslösungen benötigt werden. Ausserdem ist bei dieser Art der Rücktitration

*Tabelle 1*

(Die Zahlenwerte bedeuten ml Btä pro Liter Treibstoff)

Probe Nr.		I	II	IIa	III	IV
1	Bleibenzin	0,66	0,45	0,38	0,37	0,38
2	Bleibenzin	0,59	0,39		0,38	0,39
3	Bleibenzin	0,52	0,41		0,39	0,39
4	Bleibenzin	0,66	0,45		0,44	0,44
5	Bleibenzin	0,58	0,47		0,46	0,45
6	Bleibenzin	0,62	0,46		0,51	0,50
7	Bleibenzin	0,66	0,48		0,53	0,53
8	Superbenzin	0,65	0,38	0,29	0,31	0,32
9	Superbenzin	0,74	0,50		0,50	0,50
10	Superbenzin	0,79	0,56	0,51	0,48	0,50
11	Superbenzin	0,60	0,49		0,51	0,51
12	Superbenzin	0,68	0,12	0,28	0,52	0,53
13	Superbenzin	0,70	0,37	0,53	0,56	0,55
14	Isooktan mit 0,3 ml Btä pro Liter	0,28	0,27	0,28	0,30	0,29
15	Isooktan mit 0,15 ml Btä pro Liter	0,14	0,14		0,15	0,15
16	Gemisch von Probe 10 und 14 1 : 1	0,53	0,34			0,42
17	Gemisch von Probe 11 und 14 1 : 1	0,52	0,18			0,42
18	Gemisch von Probe 12 und 14 1 : 1	0,46	0,40			0,41

I. Jodometrische Btä-Bestimmung; direkte Methode.

II. Jodometrische Btä-Bestimmung; indirekte Methode.

IIa. Komplexometrische Btä-Bestimmung in den mit 70prozentiger Schwefelsäure behandelten Proben, die analog wie für die indirekte jodometrische Methode vorbereitet worden waren.

III. Komplexometrische Btä-Bestimmung durch Rücktitration.

IV. Komplexometrische Btä-Bestimmung durch Direkttitration in Anwesenheit von Seignettesalz.

die Maskierung eventuell vorhandener Schwermetallionen durch Kaliumcyanid nicht möglich. Wir haben uns daher für die direkte komplexometrische Titration des extrahierten Bleichlorides in Gegenwart von Tartrat entschieden. Dadurch fallen die oben erwähnten Nachteile fort, ohne dass dabei die Einfachheit und Genauigkeit der Methode leidet.

Die Bleibestimmung mittels Verdrängungstitration, Zugabe von Magnesiumkomplexonat und Titration des in aequivalenten Mengen freiwerdenden Magnesiums, ergab keine Verbesserung, da dann die Lösung erwärmt werden muss und sich das Gleichgewicht beim Aequivalenzpunkt nur langsam einstellt.

Versuche mit dem von verschiedenen Autoren empfohlenen Mischindikator, Eriochromschwarz T-Methylrot, ergaben keinen besser wahrnehmbaren Um- schlag als Eriochromschwarz T allein.

Die Abweichungen der Resultate liegen unter  $\pm 0,01$  ml Btä pro Liter. Dies ist deshalb von Bedeutung, weil daher, im Gegensatz zu den jodometrischen Methoden auch der Btä-Gehalt des «Technischen Reinbenzins» (Maximalgehalt 0,015 ml Btä pro Liter) noch bestimmt werden kann.

Nach neuesten Angaben ist Bleitetraaethyl auf dem besten Wege von Bleitetramethyl als Zusatz zu Benzinen für motorische Zwecke verdrängt zu werden<sup>7)</sup>. Bleitetramethyl soll nämlich bei den heute verwendeten Treibstoffen, die immer höhere Oktanzahlen und steigenden Gehalt an aromatischen Verbindungen aufweisen und höhere Verbrennungstemperaturen erzeugen, eine bessere Klopffestigkeit als Btä gewährleisten.

Es drängt sich daher für die Zukunft die Angabe mg Blei pro Liter anstelle von ml Btä pro Liter auf.

#### D. Arbeitsvorschrift zur quantitativen Bleitetraaethyl-Bestimmung in Benzin

##### 1. Reagentien:

Komplexon-III-Lösung m/100	3,721 g Dinatriumsalz der Aethylendiamintetraessigsäure in Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt.
Pufferlösung	45 g Ammoniumchlorid und 350 ml konz. Ammoniak in Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt.

Ammoniak konz.	
Salzsäure konz.	
Kaliumchlorat	
Seignettesalz	
Kaliumcyanid	
Eriochromschwarz T	1 g Eriochromschwarz T mit 100 g Kochsalz innig verreiben.

## 2. Ausführung:

100 ml Benzin werden in einem Scheidetrichter von etwa 250 ml mit 4 g Kaliumchlorat und dann portionenweise innerhalb von 10 Minuten mit insgesamt 20 ml Salzsäure konz. versetzt. Darauf fügt man noch 20 ml dest. Wasser hinzu, schüttelt gut durch und lässt die untere Schicht abfliessen. Man schüttelt anschliessend nochmals mit 20 ml dest. Wasser aus, vereinigt die wässrigen Auszüge und kocht bis fast zur Trockne ein, um die letzten Spuren von Chlor zu vertreiben. Man nimmt mit ungefähr 300 ml dest. Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak und fügt noch 10 ml Pufferlösung hinzu. Die entstehende Trübung wird durch Zugabe einer Spatelspitze Seignettesalz zum Verschwinden gebracht. Falls Verdacht auf fremde Schwermetallionen besteht, fügt man jetzt Kaliumcyanid zur Maskierung hinzu. Nach Zugabe von genügend Indikator wird mit Komplexonlösung titriert, wobei der Umschlag von violetttstichig rot nach blau erfolgt. Bei Blindproben ist der Komplexonverbrauch praktisch null.

Berechnung: 1 ml m/100 Komplexon-III-Lösung entspricht 0,002 ml Btä  
oder

$$\text{verbrauchte ml m/100 Komplexon-III-Lösung} \times 0,02 = \text{ml Btä/L.}$$

Kolonne IV der Tabelle 1 enthält die nach dieser Vorschrift erhaltenen Resultate. Sie stimmen mit denen nach *H. K. Braun*<sup>6)</sup> erhaltenen Werten sehr gut überein.

## Zusammenfassung

Wir untersuchten eine Reihe von Handelsbenzinen für motorische Zwecke auf ihren Bleitetraethylgehalt. Wir verglichen dabei zwei jodometrische Methoden mit einer komplexometrischen und kamen zum Schlusse, dass nur die letztere einwandfreie Resultate liefert, im Gegensatz zu den beiden jodometrischen, die durch verschiedene Zusätze im Benzin (Additives) gestört werden können. Eine genaue Vorschrift der komplexometrischen Methode beschliesst die Arbeit.

## Résumé

Nous avons examiné le contenu en tétraéthyle de plomb d'un nombre de benzines commerciales pour moteurs à explosion. Nous avons, à cet effet, comparé deux méthodes iodométriques avec une méthode complexométrique, d'où résulte que seule cette dernière donne des valeurs incontestables, cependant que les deux méthodes iodométriques peuvent être troublées par les «additifs» présents dans les essences. Un mode opératoire exact de la méthode complexométrique conclut le travail.

## Summary

We tested a number of commercial petrols for motoring use as to their contents of lead tetraethyl. To this end, we have compared two iodometric methods with a complexometric one, with the result that only the latter provided incontestable data, meanwhile the two iodometric methods may be troubled by the petrol-additives. An exact procedure for the complexometric method concludes the paper.

## *Riassunto*

Allo scopo di determinare esattamente il contenuto in tetraetile di piombo abbiamo analizzato diverse qualità di benzina etilizzata attualmente in commercio. Confrontando due metodi iodometrici con uno complessometrico siamo giunti alla conclusione che solo quest'ultimo riproduca risultati idonei, contrariamente ai due metodi iodometrici ostacolati dalla presenza di diverse aggiunte (additives) specie nelle benzine attuali. Termina il lavoro con una descrizione esatta del metodo complessometrico.

## *Literatur*

- <sup>1)</sup> *L. Newman, J. F. Philip, A. R. Jensen*, Anal. Chem. **19**, 451, 1947.
- <sup>2)</sup> *R. Brown*, diese Mitt. **41**, 94, 1950.
- <sup>3)</sup> *G. L. Smith, A. K. Palmby*, Anal. Chem. **31**, 1798, 1959.
- <sup>4)</sup> Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Petroleum and Lubricants, Method D 1269-53 T, 1953.
- <sup>5)</sup> *H. K. Hughes, F. P. Hochgesang*, Anal. Chem. **22**, 1248, 1950.
- <sup>6)</sup> *K. H. Braun*, Chem. Techn. **10**, 159, 1959.
- <sup>7)</sup> Chem. & Eng. News, 25. April 1960, S. 33.