

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 51 (1960)

Heft: 5

Artikel: Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Nitromethan in Treibstoffen für Kleindieselmotore

Autor: Blumenthal, A. / Forster, H.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982927>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 08.02.2025

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

2. Die Bestimmung von relativen Zahlen (zum Beispiel die Retention eines Filters) kann mit verschiedenartigen Systemen von elektrostatischen Fallen gemacht werden, welche jedoch alle zu übereinstimmenden Resultaten führen.
3. Die Bestimmung von Relativwerten durch Fallen in Form eines Systems von Waschflaschen kann mit denjenigen der verschiedenen elektrostatischen Systemen nicht verglichen werden.
Diese Methode ist nicht empfehlenswert.

Bibliographie

- 1) K. Eschle, Mitt. Lebensm. Hyg. **49**, 275–289 (1958)
- 2) R. Monod, «Analyse de la fumée des cigarettes». Edité par Baumgartner Papiers S. A. Lausanne (octobre 1959) (Synthèse des travaux parus dans Mitt. Lebensm. Hyg.)

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Nitromethan in Treibstoffen für Kleindieselmotore

Von *A. Blumenthal*

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

A. Vorbemerkungen

Die Direktion des Gesundheitswesens des Kantons Zürich veröffentlichte, gestützt auf die kantonale Verordnung über die Gifte vom 14. Dezember 1950/4. März 1954 eine Giftliste, die die gebräuchlichsten Gifte in sechs Gruppen von abnehmender Gefährlichkeit einteilt. In dieser Verordnung ist auch erwähnt, unter welchen Bedingungen die Gifte einer gewissen Gruppe in den Verkauf gelangen können. Gifte der Gruppe 2 dürfen z.B. nur in Packungen und Gefässen abgegeben werden, die das Totenkopfzeichen und die Aufschrift «Gift» tragen und ausserdem muss die Art des Giftes und dessen prozentueller Anteil angegeben sein. Zusätzlich wird noch verlangt, dass diese Giftstoffe nur durch amtlich bewilligte Abgabestellen gegen Bezugsbewilligung und Empfangsschein abgegeben werden.

In der oben erwähnten Giftliste wird Nitromethan in der Gruppe 2 aufgeführt *) und Produkte, die Nitromethan enthalten, sollten daher nur bei Erfüllen

*) Nach Abschluss dieser Arbeit (August 1960) erfuhren wir von der Interkantonalen Giftkommission, dass Nitromethan von der Giftgruppe 2 in die Giftgruppe 5 rückversetzt wurde, in der u.a. auch Aether, Aceton, Perchloraethylen, usw. enthalten sind. Nitromethanhaltige Produkte dürfen nun ohne Bezugs- und Empfangsschein abgegeben werden, doch müssen Gefässe und Packungen eine Sachbezeichnung aufweisen, aus welcher die Art des Giftes eindeutig ersichtlich ist. Ausserdem muss eine Warnmarke von auffällender Grösse auf die speziellen Gefahren des betreffenden Giftes hinweisen.

der entsprechenden Bedingungen erhältlich sein. Nun wird Nitromethan seit langem als eine Komponente in Treibstoffen für Kleindieselmotore verwendet. Diese sind aber überall frei verkäuflich, also ohne den obigen Anforderungen zu genügen. Es war daher für uns von Interesse, die auf dem Markte erhältlichen Treibstoffe auf ihren Nitromethangehalt hin zu untersuchen.

Da Nitromethan beim Erhitzen explosiv wirken kann und ausserdem mit vielen Stoffen azeotrope Gemische bildet¹⁾, verzichteten wir von vorneherein, mittels fraktionierter Destillation zum Ziele zu gelangen.

Wir suchten vielmehr in der Literatur nach einer geeigneten Bestimmungsmethode und entdeckten dabei, dass wohl eine Reihe von Publikationen sich mit der Bestimmung von Nitroparaffinen befasst²⁾³⁾, dass aber spezifische Vorschriften für Nitromethan dünn gesät sind. Wir entschieden uns für eine amerikanische Vorschrift⁴⁾, die zwar recht unpräzis gehalten war, für unsere Zwecke aber deshalb geeignet erschien, weil andere Nitroparaffine nicht stören. Die genaue Ausarbeitung der Bedingungen liess sich also verantworten.

Die von uns gewählte Methode zur Bestimmung von Nitromethan beruht auf der Beobachtung, dass Nitromethan mit Vanillin in ammoniakalischer Lösung einen rot-violetten Farbstoff bildet, dass aber andere Nitroparaffine diese Reaktion nicht zeigen. (Die Abklärung der Reaktion, d.h. welche funktionelle Gruppe des Vanillins für die Farbreaktion verantwortlich ist, konnte aus Zeitmangel nicht durchgeführt werden.)

Unsere erste Aufgabe war es deshalb, die geeigneten Versuchsbedingungen zu finden, die Absorptionskurve aufzunehmen und den Bereich der Proportionalität zwischen Nitromethangehalt und gebildetem Farbstoff aufzuspüren.

Für unsere Versuche stellten wir uns Standardlösungen von Nitromethan, Nitroäthan, 1-Nitropropan und Nitrobenzol her, die je 0,05 bis 1 mg der entsprechenden Substanz pro 1 ml wässriger Lösung enthielten.

Wir wollen nachfolgend sogleich die Arbeitsbedingungen und die entsprechenden Kurven niederlegen, ohne auf die Vorversuche einzugehen.

B. Arbeitsvorschriften zur Bestimmung von Nitromethan in Treibstoffen für Kleindieselmotore

1. Der qualitative Nachweis von Nitromethan in Treibstoffen

In ein graduiertes Reagensglas gibt man 2 ml Ammoniak 2 %, 5 ml methanolische Vanillinlösung 2 % und 0,1 ml des zu untersuchenden Treibstoffes. Man füllt mit dest. Wasser auf 10 ml auf und verfährt wie im Abschnitt «Quantitative Bestimmung» angegeben ist. Der Nachweis für Nitromethan ist erbracht, wenn nach 30 Minuten die wässrig-methanolische Schicht rotviolett gefärbt ist. Die Blindprobe verbleibt blassgelb. 0,1 % Nitromethan lassen sich noch eindeutig feststellen. Manchmal ist der Treibstoff selbst rot gefärbt, doch stört dies die Bestimmung nicht, da es sich durchwegs nur um öllösliche Farbstoffe handelt, die vollkommen in der obenaufschwimmenden Oelschicht verbleiben.

Bei einiger Erfahrung kann man aus dem Grad der Färbung den ungefähren Gehalt an Nitromethan ablesen, der bei der quantitativen Bestimmung berücksichtigt werden muss.

2. Die quantitative Bestimmung von Nitromethan in Treibstoffen

a) Reagentien:

Vanillinlösung: 2 g Vanillin werden in einen 100 ml Messkolben eingewogen und durch Zugabe von genügend Methanol gelöst. Darauf wird mit dem gleichen Lösungsmittel zur Marke aufgefüllt.

Ammoniak: 2 %ig.

Die Vanillinlösung kann einige Tage im Kühlschrank aufbewahrt werden.

b) Arbeitsvorschrift

In einen 500 ml Messkolben wiegt man etwa 0,5 g Treibstoff genau ein, fügt 10 ml Petroläther sowie 25 ml Wasser hinzu und rührt mittels eines Magnetrührers intensiv während 15 Minuten. Dann gibt man solange unter Umschütteln dest. Wasser hinzu, bis die wässrige Phase 500 ml beträgt, hebert die überstehende Petroläther-Oelschicht ab und verwirft sie. Graduierte 20 ml Reagensgläser werden nun mit je 2 ml Ammoniak und 5 ml Vanillinlösung beschickt. Man fügt darauf 1 bis 3 ml des wässrigen Extraktes hinzu und schüttelt gut durch. Die Reagensgläser werden anschliessend in ein Wasserbad von 60° gestellt und unter gelegentlichem Umschütteln 30 Minuten darin stehen gelassen. Nach Abkühlen der Gläser unter dem Kaltwasserhahnen füllt man mit dest. Wasser zur 20 ml Marke auf, schüttelt gut um und misst die Absorption der Lösung bei 500 m μ (Vergleichsküvette dest. Wasser).

Der Abbildung 2 entnimmt man die zur Reaktion gelangten mg Nitromethan und durch entsprechende Multiplikation erhält man den Nitromethangehalt der Einwaage.

Beträgt die Nitromethankonzentration der wässrigen Lösung mehr als 15 mg pro 100 ml, so ist, wie noch gezeigt werden wird, die Extraktion unvollständig gewesen und das Resultat dementsprechend zu tief. Es empfiehlt sich dann, die Bestimmung mit einer kleineren Einwaage zu wiederholen.

3. Die Absorptionskurven

Abbildung 1 zeigt die nach der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise erhaltene Absorptionskurve des durch die Reaktion zwischen Vanillin und Nitromethan entstandenen rot-violetten Farbstoffes. Nitroäthan, 1-Nitropropan und Nitrobenzol ergeben nur blassgelbe Tönungen, die bei 500 m μ eine kaum merkbare Absorption aufweisen. Die Methode ist daher sowohl zum qualitativen Nachweis als auch zur quantitativen Bestimmung von Nitromethan neben anderen Nitroparaffinen geeignet.

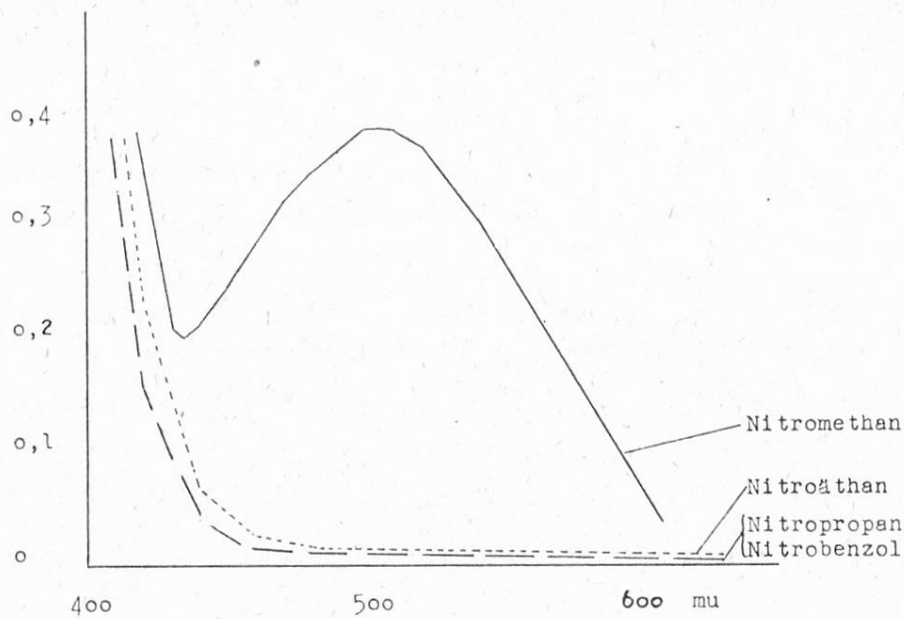


Abbildung 1

4. Eichkurve für die quantitative Bestimmung von Nitromethan

Zum Aufstellen der Eichkurve liessen wir 0,05 bis 0,8 mg Nitromethan nach obiger Vorschrift zur Reaktion gelangen und massen die Farbintensität, resp. die Absorption bei 500 mμ. Wie die Abbildung 2 zeigt, fanden wir, im Gegensatz zu den amerikanischen Autoren⁴⁾, dass in diesem Bereiche die Absorption der Nitromethankonzentration proportional ist.

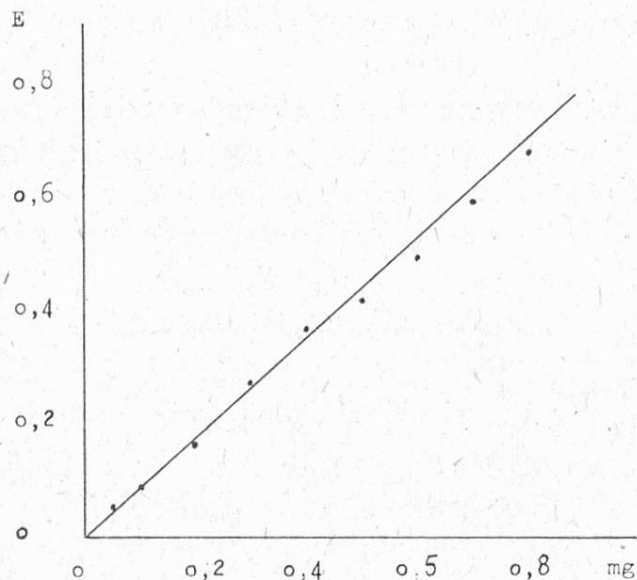


Abbildung 2

C. Bemerkungen zu den Versuchen

Nach den uns zugänglichen Angaben bestehen Treibstoffe für Kleindieselmotore aus Aether, höher siedenden Kohlenwasserstoffen und Ricinusöl, wobei je nachdem noch ein wechselnder Anteil an Nitroparaffinen dazukommen kann, vor allem Nitromethan und Amylnitrit.

Nach den Vorversuchen bestand unsere erste Aufgabe darin, die uns zur Verfügung stehenden Handelsmuster in nitromethanhaltige und nitromethanfreie aufzuteilen. Einem nitromethanfreien Treibstoff wurden dann bestimmte Mengen von Nitromethan zugesetzt und versucht, diesen bekannten Zusatz quantitativ zu erfassen, um eventuelle Schwierigkeiten zu entdecken. Auch hier soll nur kurz der Weg der Versuche skizziert werden, ohne auf alle Details einzugehen.

1. Zum qualitativen Nachweis von Nitromethan

Der Nachweis beruht auf der niedergelegten Arbeitsvorschrift. Wie wir nachträglich durch eigene Versuche feststellen konnten, lässt sich ein Gehalt von 0,1 % Nitromethan in einem Treibstoff noch eindeutig nachweisen. Von 14 dem Handel entnommenen Proben enthielten 6 Nitromethan.

2. Zur quantitativen Bestimmung von Nitromethan

Nitromethan ist relativ gut wasserlöslich (9,1 g pro 100 ml Wasser). Wir gingen nun von der Ueberlegung aus, dass es möglich sein sollte, Nitromethan aus dem Treibstoff heraus in eine wässrige Lösung zu bringen und dann den Nitromethangehalt dieser Lösung nach der beschriebenen Methode zu bestimmen. Um dies nachzuprüfen, stellten wir uns eine Reihe von Modellsubstanzen her, indem wir einen nitromethanfreien Treibstoff mit 0,5 bis 25 % Nitromethan versetzten.

Wir versuchten dann mit Ausschütteln zum Ziele zu gelangen, aber trotz Erhöhung der Anzahl der Ausschüttelungen fanden wir in keinem Falle mehr als 50 % der zugesetzten Menge Nitromethan. Auch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge ergab keine wesentlich besseren Resultate, wohl aber schwer sich trennende Emulsionen. Da Nitromethan in Petroläther schwer löslich ist, wurde darauf der Treibstoff in Petroläther gelöst und diese Lösung mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt. Wir stellten dabei eine bedeutende Erhöhung der Erfassungsgrenze fest, die umso höher war, je weniger Nitromethan die Einwaage enthielt. Eine Einwaage von 5 g eines 1 % nitromethanhaltigen Treibstoffes ergab die gleiche Erfassungsgrenze wie eine Einwaage von 0,5 g eines 10 % nitromethanhaltigen Treibstoffes bei gleicher Aufarbeitung.

Nach einer Reihe weiterer Versuche fanden wir endlich diejenigen Bedingungen, die für unsere Anforderungen geeignet waren. Sie sind in der Arbeitsvorschrift niedergelegt.

Man muss dabei darauf achten, dass die Nitromethankonzentration der zur Messung gelangenden wässrigen Lösung nicht grösser ist als 15 mg pro 100 ml, da sonst die Extraktion von Nitromethan nicht vollständig wird, wie man dies der folgenden Tabelle entnehmen kann.

Einwaage	Nitromethan- gehalt in %	Theoretischer Nitromethangehalt der wässrigen Lösung	Nitromethan gefunden, in %
0,5	5	5 mg/100 ml	100
0,5	10	10 mg/100 ml	100
0,5	15	15 mg/100 ml	100
0,5	20	20 mg/100 ml	94
0,5	25	25 mg/100 ml	84

Falls mehr als 15 mg Nitromethan pro 100 ml wässriger Extrakt gefunden werden, so muss man deshalb die Bestimmung mit einer kleineren Einwaage wiederholen.

Nachstehend sind noch die Nitromethangehalte der aus dem Detailhandel erhobenen Proben zusammengestellt.

Wir untersuchten 14 Proben:

- 8 Proben enthielten kein Nitromethan
- 1 Probe enthielt 0,75 % Nitromethan
- 1 Probe enthielt 7,5 % Nitromethan
- 1 Probe enthielt 12,8 % Nitromethan
- 1 Probe enthielt 14,7 % Nitromethan
- 1 Probe enthielt 30,8 % Nitromethan
- 1 Probe enthielt 51,3 % Nitromethan.

Zusammenfassung

Die gesetzlichen Grundlagen für den Handel mit nitromethanhaltigen Produkten werden dargelegt. Es folgen die genauen Vorschriften für die qualitative und quantitative Bestimmung von Nitromethan in Treibstoffen für Kleindieselmotore.

Die Nachweisreaktion beruht auf der Bildung eines rotvioletten Farbstoffes mit Vanillin in ammoniakalischer Lösung. Andere Nitroparaffine und Nitrobenzol stören nicht.

Résumé

On rappelle la loi concernant le commerce des produits contenant du nitrométhane. Des modes opératoires sont indiqués pour identifier et doser le nitrométhane dans les essences pour moteurs-jouets du type Diesel. La réaction d'identité, basée sur la formation d'une couleur rouge-violette avec la vanilline, en solution ammoniacale, est spécifique. Les autres nitroparaffines et le nitrobenzène ne gênent pas la réaction.

Summary

The regulations about the trade of products containing nitromethane are explained. Exact prescriptions follow for detecting and determining quantitatively nitromethane in fuels for toy racing-car motors of the Diesel type. The reaction of identification is specific and is based upon the violet-red colour given with vanillin in ammonia solution. Other nitroparaffins and nitrobenzene do not interfere.

Riassunto

Statuiscesi la legge vigente il commercio di prodotti con aggiunte di nitrometano. Seguono prescrizioni sull'analisi qualitativa e quantitativa di nitrometano in carburanti per motorini-giucattoli tipo Diesel. La reazione ha la sua base nella formazione di un color rosso-violastro con vanillina in soluzione ammoniacale è specifica. La presenza di altri nitroparaffini e nitrobenzolo non disturba affatto.

Literatur

- 1) *H. Gnamm, W. Sommer*, Lösungsmittel und Weichmacher, 7. Auflage, 1958
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, S. 150
- 2) *A. P. Altmiller, I. R. Cohen*, Anal. Chem. **32**, 881, 1960
- 3) *I. R. Cohen*, Anal. Chem. **31**, 1638, 1959
- 4) *W. Machle, E. W. Scott, I. Treon*, Journ. Ind. Hyg. Toxicol. **22**, 315, 1940