

Prüfung von Mineralölen
Bestimmung der Neutralisationszahl
Farbindikator-Titration**DIN**
51 558
Teil 1

Testing of mineral oils; determination of neutralization number by color-indicator titration

Essai des huiles minerales; détermination de l'indice de neutralisation par titrage en présence d'indicateurs colorés

Zusammenhang mit der amerikanischen Norm ANSI/ASTM D 974-64 und der vom Institute of Petroleum (IP) herausgegebenen IP 139/65 siehe Erläuterungen.

Maße in mm

1 Anwendungsbereich

Ungebrauchte und gebrauchte Mineralöle aller Art, auch solche mit Zusätzen, sofern diese Mineralöle in einer Mischung aus Toluol und Propanol-(2) (iso-Propylalkohol) ganz oder teilweise löslich sind.

Das nachstehend beschriebene Verfahren ist für die Bestimmung von Säuren oder Basen anwendbar, deren Dissoziationskonstanten in Wasser größer als 10^{-9} sind; sehr schwache Säuren oder Basen, deren Dissoziationskonstanten kleiner als 10^{-9} sind, stören nicht. Salze reagieren, wenn ihre Hydrolysenkonstanten größer als 10^{-9} sind.

Anmerkung: In neuen und gebrauchten Ölen umfassen die sauren Bestandteile organische und anorganische Säuren, Ester, Phenolverbindungen, Laktone, Harze, Schwermetallsalze und Additive, wie Inhibitoren und Detergents. Ähnlich schließen die alkalischen Bestandteile organische und anorganische Basen, Aminoverbindungen, Salze schwacher Säuren (Seifen), basische Salze von polysauren Basen, Schwermetallsalze und Additive, wie Inhibitoren und Detergents, ein.

Dieses Verfahren ist nicht für die Bestimmung der alkalischen Bestandteile vieler Schmieröle mit basischem Additivtyp geeignet. Diese Bestimmung kann nach DIN prEN 55 *) „Bestimmung der Gesamtbasenzahl in Mineralölerzeugnissen durch potentiometrische Perchlorsäure-Titration“ durchgeführt werden. Für die Bestimmung der Neutralisationszahl von Isolierölen mit Alkaliblauf-Titration ist eine Norm in Vorbereitung.

2 Zweck

Das Verfahren nach dieser Norm dient zur Bestimmung der Neutralisationszahl der in Abschnitt 1 angegebenen Mineralöle. Die Neutralisationszahl dient dazu, den Gehalt eines Mineralöles an sauren oder alkalischen Bestandteilen zu bestimmen. Säuren können, insbesondere als wasserlösliche Säuren, den Werkstoff, mit dem das Mineralöl in Be-

rührung kommt, angreifen. Wasserunlösliche organische Säuren, insbesondere Naphthensäuren, kommen in fast allen Mineralölen vor, jedoch ist ein zu hoher Gehalt unerwünscht.

Mit diesem Verfahren können relative Veränderungen ermittelt werden, die in einem Mineralöl während des Betriebes unter oxidierenden Bedingungen eintreten. Obwohl die Titration unter bestimmten Gleichgewichtsverhältnissen ausgeführt wird, mißt sie nicht eine absolute saure oder basische Eigenschaft, die benutzt werden kann, um über das Verhalten eines Mineralöles unter Betriebsbedingungen im voraus Verlässliches auszusagen.

Anmerkung: Bei Mineralölen, wie z. B. Schneidölen, Rostschutzölen und ähnlich zusammengesetzten Mineralölen oder stark dunkelgefärbten Mineralölen, die nach diesem Verfahren wegen der schwierigen Erkennung des Titrationsendpunktes nicht analysiert werden können, sind die sauren oder basischen Bestandteile nach potentiometrischen Verfahren zu ermitteln. Die mit potentiometrischen Verfahren ermittelten Werte sind jedoch nicht mit den nach der Farbindikator-Titration nach dieser Norm ermittelten Werten vergleichbar.

3 Mitgeltende Normen

- | | |
|-------------------|--|
| DIN 1333 Teil 2 | Zahlenangaben; Runden |
| DIN 4188 Teil 1 | Siebböden; Drahtsiebböden für Analysensiebe, Maße |
| DIN 12 245 | Laborgeräte aus Glas; Kegelhülsen, Kegel 1:10, roh oder grob geschliffen, Maße, Toleranzen |
| DIN 12 332 | Laborgeräte aus Glas; Becher, niedrige Form |
| DIN 12 700 Teil 3 | Laborgeräte aus Glas; Büretten; Büretten mit seitlichem Hahn |

*) Z. Z. noch Entwurf

Fortsetzung Seite 2 bis 6
Erläuterungen Seite 7Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP**Documents**

DIN 51 574	Prüfung von Schmierstoffen; Probenahme von Schmierölen aus Verbrennungskraftmaschinen
DIN 51 750 Teil 1	Prüfung von Mineralölen; Probenahme; Allgemeines
DIN 51 750 Teil 2	Prüfung von Mineralölen; Probenahme; Flüssige Stoffe
DIN 51 848 Teil 1	Prüfung von Mineralölen; Prüffehler; Allgemeines, Begriffe und ihre Anwendung auf Lieferbedingungen

4 Begriffe

Die englischen Benennungen sind nicht Bestandteil dieser Norm; sie sollen nur zur Erleichterung bei Übersetzungen dienen und stimmen mit den in ANSI/ASTM D 974-64 verwendeten Begriffen überein.

4.1 Neutralisationszahl (sauer)

(E: *total acid number*)

Die **Neutralisationszahl (sauer)** im Sinne dieser Norm ist die Laugenmenge, ausgedrückt in mg KOH, die erforderlich ist, um die in 1 g der Probe enthaltenen sauren Bestandteile zu neutralisieren.

Kurzform: NZ (s)

4.2 Neutralisationszahl (alkalisch)

(E: *strong base number*)

Die **Neutralisationszahl (alkalisch)** im Sinne dieser Norm ist die Säuremenge, ausgedrückt in äquivalenten Einheiten von mg KOH, die erforderlich ist, um die in 1 g der Probe anwesenden alkalischen Bestandteile zu neutralisieren.

Kurzform: NZ (a)

4.3 Neutralisationszahl (wasserlösliche Säuren)

(E: *strong acid number*)

Die **Neutralisationszahl (wasserlösliche Säuren)** im Sinne dieser Norm ist die Laugenmenge, ausgedrückt in mg KOH, die erforderlich ist, um die in 1 g der Probe enthaltenen wasserlöslichen sauren Bestandteile zu neutralisieren.

Kurzform: NZ (wls)

5 Einheit

mg KOH/g

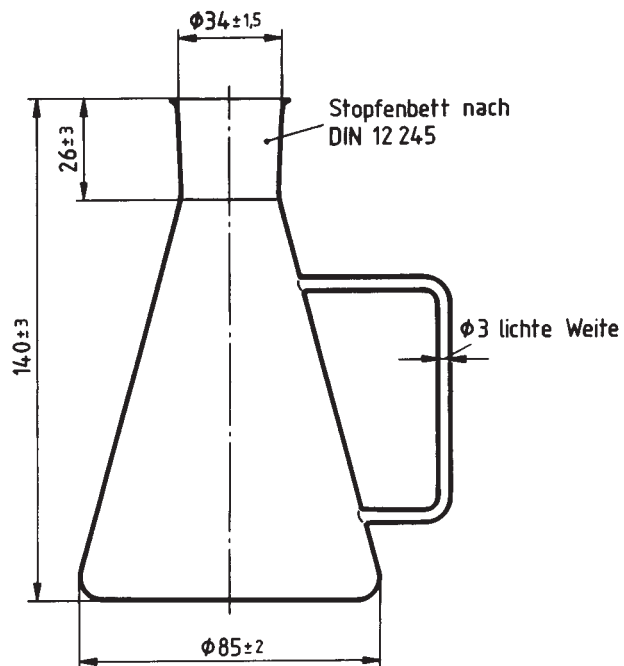
6 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Zur Bestimmung der Neutralisationszahl (sauer) oder der Neutralisationszahl (alkalisch) wird die Probe in einem Gemisch von Toluol und Propanol-(2) (iso-Propylalkohol), das festgelegte Mengen Wasser enthält, gelöst. Die so erhaltene Einphasenlösung wird bei einer Temperatur von 18 bis 28 °C mit 0,1 M alkoholischer Kalilauge bzw. Salzsäure bis zum Endpunkt titriert, der durch den Umschlag der hinzugefügten p-Naphtholbenzeinlösung als Indikatorlösung (orange in saurer und grünbraun in alkalischer Lösung) angezeigt wird.

Zur Bestimmung der Neutralisationszahl (wasserlösliche Säuren) wird ein besonderer Teil der Probe mit heißem Wasser extrahiert und der wäßrige Extrakt wird mit Kaliumhydroxid-Lösung unter Benutzung von Methylorange als Indikator titriert.

7 Geräte

Erlenmeyerkolben, z. B. Kolben DIN 12 380 — EE 250 oder Baader-Kolben (siehe Bild) aus Borosilicatglas 3.3 nach DIN ISO 3585



Baader-Kolben

Bürette DIN 12 700 — SGA 25 — 005

8 Chemikalien

Wenn nicht anders angegeben, sind ausschließlich Chemikalien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ und als Wasser destilliertes Wasser oder Wasser gleicher Reinheit zu verwenden.

8.1 Kalilauge, 0,1 M, alkoholisch

In einem 2-l-Erlenmeyerkolben fügt man 6 g festes KOH zu etwa 1 l Propanol-(2) (iso-Propylalkohol), der max. 1 Gew.-% Wasser enthält. Man läßt das Gemisch 10 bis 15 Minuten lang leicht sieden und rührt, damit die festen Teile keinen Kuchen am Boden bilden. Man gibt wenigstens 2 g Bariumhydroxid hinzu und läßt wieder 5 bis 10 Minuten lang leicht sieden. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und läßt mehrere Stunden stehen. Anschließend filtriert man die überstehende klare Flüssigkeit durch eine Filternutsche aus fein gesintertem Glas oder Porzellan; man vermeidet während der Filtration unnötiges Berühren mit Kohlendioxid. Man bewahrt die Lösung in einer chemisch widerstandsfähigen (alkalibeständigen) Flasche auf, ohne daß sie mit Kork, Gummi oder verseifbarem Hahnfett in Berührung kommt, und schützt sie durch ein Rohr mit Natronkalk oder Natronasbest. Man stellt die Lösung des öfteren ein, um Veränderungen in der Molarität von 0,0005 festzustellen, vorzugsweise gegen reines saures Kaliumphthalat in etwa 100 ml kohlendioxidfreiem Wasser unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator.

Anmerkung: Zur Vereinfachung der Berechnung darf sowohl die Kalilauge wie die Salzsäure so eingestellt werden, daß jeweils 1 ml der Lösung 5,00 mg KOH äquivalent ist (0,0895 M).

Zur Herstellung der 0,1 M alkoholischen Kalilauge können auch handelsübliche Konzentrate von molaren Lösungen ¹⁾ mit Reinheits- und Konzentrationszertifikat verwendet werden.

¹⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft:

DIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse im DIN, Burggrafenstraße 4-10, 1000 Berlin 30.

8.2 Salzsäure, 0,1 M, alkoholisch

Man mischt 9 ml Salzsäure (Dichte $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$) mit 1000 ml Propanol-(2) (iso-Propylalkohol), der max. 1 Gew.-% Wasser enthält. Man stellt die Lösung des öfteren ein, um Veränderungen in der Molarität von mehr als $\pm 0,0005 \text{ M}$ zu erkennen. Dies geschieht vorzugsweise durch elektrometrische Titration von etwa 8 ml (abgemessen) der Kalilauge (siehe Abschnitt 8.1) nach Verdünnung mit 125 ml kohlendioxidfreiem Wasser.

Anmerkung: Zur Herstellung der 0,1 M alkoholischen Salzsäure können auch handelsübliche Konzentrate von molarer Lösung¹⁾ mit Reinheits- und Konzentrationszertifikat verwendet werden.

8.3 Lösungsmittelgemisch

Man gibt 500 ml Toluol und 5 ml Wasser zu 495 ml wasserfreiem Propanol-(2) (iso-Propylalkohol).

8.4 p-Naphtholbenzein-Indikatorlösung

Man stellt eine Lösung her, die 10 g p-Naphtholbenzein in einem Liter Titrierlösungsmittel enthält.

Eine Qualitätsprüfung des p-Naphtholbenzeins ist empfehlenswert, da Lieferungen von verschiedenen Herstellern manchmal von unterschiedlicher Qualität sind^{1), 2)}.

8.5 Methylorange-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylorange in 100 ml Wasser.

9 Probenahme

Nach DIN 51 750 Teil 1 und Teil 2

Probenahme von Schmierölen aus Verbrennungskraftmaschinen nach DIN 51 574.

Da gebrauchte Mineralöle sich bei der Lagerung sehr verändern können, müssen die Proben sobald wie möglich nach der Entnahme aus dem Schmiersystem untersucht werden; der Zeitpunkt der Probenahme und der der Untersuchung werden festgehalten.

10 Vorbereitung der Bestimmung bei gebrauchten Mineralölen

10.1 Man muß sich streng an das in Abschnitt 10.2 beschriebene Verfahren der Entnahme des Probeteils aus der Laboratoriumsprobe halten, da der Bodensatz selbst sauer oder alkalisch ist oder saure bzw. alkalische Stoffe aus der Probe aufgenommen hat. Unachtsamkeit bei der Entnahme eines einwandfreien Probeteils führt zu falschen Analyseergebnissen.

10.2 Man erwärmt die Laboratoriumsprobe des gebrauchten Mineralöles auf $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ im Probenahmegefäß und schüttelt, bis der gesamte Bodensatz homogen in Mineralöl suspendiert ist. Wenn Laboratoriumsproben sichtbar frei von Bodensatz sind, braucht nicht erwärmt zu werden. Wenn der Probebehälter undurchsichtig ist oder wenn er mehr als $\frac{3}{4}$ voll ist, bringt man die ganze Laboratoriumsprobe in eine klare Glasflasche von wenigstens $\frac{1}{3}$ größerem Inhalt als das Volumen der Laboratoriumsprobe; alle Spuren des Bodensatzes aus dem Probebehälter werden durch kräftiges Schütteln portionsweise in die Flasche übergeführt. Nachdem aller Bodensatz zu einer Suspension aufgewirbelt ist, filtriert man die Laboratoriumsprobe oder einen aliquoten Teil durch ein Prüfsieb mit Drahtsiebboden DIN 4188-0,14 nr.St, damit die gröberen Verunreinigungen entfernt werden.

11 Durchführung

11.1 Bestimmen der Neutralisationszahl (sauer)

11.1.1 Man wägt in den Erlenmeyerkolben (siehe Abschnitt 7) die in Tabelle 1 angegebene Probemenge ein.

Man fügt 100 ml des Lösungsmittelgemisches und 0,5 ml der p-Naphtholbenzein-Indikatorlösung (Abschnitt 8.4) hinzu und schwenkt, ohne zu verschließen, bis die Probe im Lösungsmittel völlig aufgelöst ist. Wenn die Mischung eine gelborange Farbe annimmt, wird nach Abschnitt 11.1.2 gearbeitet; wenn sie grün oder grünschwarz wird, wird nach Abschnitt 11.2 gearbeitet.

Tabelle 1. Einwaage

Neutralisationszahl (sauer oder alkalisch)	Neue oder leichtgefärbte Mineralöle		Gebrauchte oder dunkelgefärbte Mineralöle	
	Probemenge	wägen auf	Probemenge	wägen auf
mg KOH/g	g	g	g	g
bis 3,0	$20,0 \pm 2,0$	0,05	$5,0 \pm 0,5$	0,01
über 3,0 bis 25,0	$2,0 \pm 0,2$	0,01	$2,0 \pm 0,2$	0,01
über 25,0 bis 250,0	$0,2 \pm 0,02$	0,001	$0,2 \pm 0,02$	0,001

Anmerkung: Bei gefärbten, gebrauchten Mineralölen mit niedriger Neutralisationszahl kann man die Bestimmung an 20 g Probe durchführen, wenn keine Störung durch die Farbe auftritt, damit zuverlässige Meßergebnisse erhalten werden. Wenn bei dunkel gefärbten Ölen die Einwaage niedriger als oben angegeben bemessen werden muß, weil eine Störung durch die dunkle Farbe auftritt, so ist mit einem höheren Prüffehler als in Abschnitt 14 angegeben zu rechnen.

11.1.2 Man titriert sofort bei einer Temperatur unter 30°C mit 0,1 M Kalilauge unter kreisendem Schwenken, um die 0,1 M Kalilauge zu verteilen. In der Nähe des Endpunktes schüttelt man kräftiger, man vermeide aber Lösen von Kohlendioxid in dem Lösungsmittel. (Bei sauren Ölen wechselt die orange Farbe, wenn man sich dem Endpunkt nähert, in ein Grün oder Grünschwarz.) Man sieht den Endpunkt als endgültig an, wenn der Farbwechsel (siehe Anmerkung) 15 Sekunden lang anhält oder wenn er mit zwei Tropfen 0,1 M Salzsäure umschlägt.

Anmerkung: Zur Beobachtung des Endpunktes bei einem dunkel gefärbten Öl schüttelt man den Inhalt des Kolbens kräftig, um augenblicklich einen leichten Schaum zu erzielen, wenn der Farbumschlag nach Zugabe der letzten Tropfen der Titrierflüssigkeit eintritt, und beobachtet die Titration unter einer weißen fluoreszierenden Lampe auf der Tischplatte.

11.1.3 Blindversuch. — Man führt eine Blindtitration mit 100 ml Titrier-Lösungsmittel und 0,5 ml Indikatorlösung unter Zugabe der 0,1 M Kalilauge in 0,03 bis 0,1 ml Portionen durch. Man notiert die zur Erreichung des Endpunktes (Orange zu Grün) benötigte Menge 0,1 M Kalilauge.

Anmerkung: Das Titrierlösungsmittel enthält gewöhnlich schwach saure Verunreinigungen, welche mit den stark alkalischen Komponenten der Probe reagieren. Um die Neutralisationszahl (alkalisch) der Probe zu korrigieren, ist es daher notwendig, vom Lösungsmittel einen Blindwert der Neutralisationszahl (sauer) zu bestimmen.

11.2 Bestimmen der Neutralisationszahl (alkalisch)

11.2.1 Wenn das die gelöste Probe enthaltende Lösungsmittel nach Zugabe des Indikators eine grüne oder grünlichbraune Farbe annimmt (Abschnitt 11.1.1), führt man die Titration aus, wie in Abschnitt 11.1.2 beschrieben, verwendet aber die 0,1 M Salzsäure und titriert, bis die grünbraune Farbe in Orange umschlägt.

¹⁾ Siehe Seite 2

²⁾ Siehe Anhang A und Anhang B