

Prüfung flüssiger Brennstoffe

Bestimmung der Bromaufnahme

nach dem elektrometrischen Dead-Stop-Verfahren
an Proben mit einer Bromaufnahme über 0,5 g/100 g (BA)

DIN

51 774

Teil 1

Testing of liquid fuels; determination of bromine acceptance by electrometric Dead-Stop-method of samples with a bromine acceptance of more than 0,5 g/100 g (BA)

Ersatz für DIN 51 774

Essai des combustibles liquides; détermination de l'indice de brome d'après la méthode électrométrique Dead-Stop applicable aux échantillons dont l'indice de brome est supérieur à 0,5 g/100 g (BA)

Zusammenhang mit der von der American Society for Testing and Materials (ASTM) und dem Institute of Petroleum (IP) herausgegebenen ASTM D 1159-66 bzw. IP 130/67 und mit einem beim Europäischen Komitee für Normung (CEN) in Vorbereitung befindlichen CEN-Koordinierungsdokument siehe Erläuterungen.

Das bei der Bestimmung nach dieser Norm erhaltene Ergebnis wurde bisher als Bromzahl bezeichnet und ist der in ASTM D 1159 bzw. IP 130 eingeführten „bromine number“ gleichwertig.

Bezüglich des Arbeitens mit Tetrachlorkohlenstoff ist die Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe vom 17. September 1971 (BGBl. I, S. 1609 vom 28. September 1971) zu beachten.

1 Anwendungsbereich

Alkoholfreie Ottokraftstoffe und Benzine aller Art, auch verbleite, Leuchtpetroleum und andere Mineralöl-erzeugnisse, die im wesentlichen frei von Verbindungen leichter als i-Butan sind und bei der Untersuchung nach DIN 51 751 für 90 Vol.-% aufgefängene Destillatmenge eine Siedetemperatur von nicht über 325 °C haben.

Für den Anwendungsbereich gelten außerdem die Grenzen nach Tabelle 1.

Tabelle 1.

Siedetemperatur für 90 Vol.-% aufgefängene Destillatmenge nach DIN 51 751 °C	Bromaufnahme BA höchstens Gew.-%
unter 205	200
205 bis 325	10

2 Zweck

Das Verfahren nach dieser Norm dient zur Bestimmung der Bromaufnahme (BA). Zweck der Bestimmung der Bromaufnahme nach dieser Norm ist es, auf die ungefähre Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen schließen zu können. Die Norm gibt zwar nur Anhaltswerte, die aber angewendet werden können, wenn das Fluoreszenz-Indikator-Adsorptions-Verfahren nach DIN-prEN 10 *) bei der Olefinbestimmung versagt oder nicht anwendbar ist.

Die Untersuchung von Proben mit niedrigerer Bromaufnahme ($\leq 0,5$ g/100 g) ist nach DIN 51 774 Teil 2 durchzuführen.

Für aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol usw. ist das Verfahren nach DIN 51 774 Teil 3 üblich. Die gleichfalls sehr geringe Bromaufnahme (unter 0,5 g/100 ml) dieser Kohlenwasserstoffe wird auf das Volumen bezogen.

*) Z. Z. noch Entwurf

3 Begriff

Die Bromaufnahme B gibt die Menge Brom an, die von einer bestimmten Menge der Probe unter festgelegten Bedingungen aufgenommen wird.

Die Bromaufnahme unter den Bedingungen dieser Norm — Bromaufnahme BA — gibt diejenige Menge Brom an, die von 100 g der Probe aufgenommen wird. Die Bromaufnahme muß dabei 0,5 g/100 g überschreiten.

4 Einheit

g/100 g

5 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die Probe wird in einem essigsauren Lösungsmittelgemisch bei der Temperatur von 0 bis 5 °C mit 0,5-N-Bromid-Bromat-Lösung titriert. Der Endpunkt wird elektrometrisch nach dem Dead-Stop-Verfahren angezeigt.

6 Geräte

Vollpipetten 1 A, 2 A, 10 A und 25 A nach DIN 12 690

Meßkolben MS A 50 DIN 12 664 mit
Stopfen A NS 12,5/21 DIN 12 252 Glas

Kragen-Erlenmeyerkolben, enghalsig, NS 500 mit
Stopfen A NS 29/32 DIN 12 252 Glas

Bürette SGB 25 — 005 DIN 12 700

Bürette SGB 10 — 005 DIN 12 700

Meßzylinder 10, 50 und 100 nach DIN 12 680

Titrationserät mit Dead-Stop-Einrichtung und Rührwerk. Die elektrometrische Titration kann sowohl als Spannungs- als auch als Stromstärke-Titration durchgeführt werden.

Fortsetzung Seite 2 und 3
Erläuterungen Seite 4

Fachnormenausschuß Materialprüfung (FNM) im Deutschen Normenausschuß (DNA)
Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des FNM

Die zum Titrationsgerät passenden Platin/Platin-Elektroden sollen gestatten, den Endpunkt der Titration mit mindestens 10 % des Vollausschlages abzulesen. Das Gerät soll eine Spannungsdifferenz von etwa 0,5 V und eine Meßempfindlichkeit von ± 50 mV zwischen den beiden Platinelektroden haben. Handelsübliche Geräte und Elektroden dürfen verwendet werden.

Becher HF 100 DIN 12 331

7 Chemikalien

7.1 Eisessig, zur Analyse, 99 bis 100 gew.-%ig

7.2 Tetrachlorkohlenstoff, zur Analyse, bzw. 1.1.1-Trichloräthan

7.3 Kaliumjodid-Lösung: 150 g Kaliumjodid, zur Analyse, je Liter

7.4 Stärkelösung: 5 g je Liter (Indikator)

7.5 Schwefelsäure, zur Analyse, 1 : 5 verdünnt

7.6 Natriumthiosulfat-Lösung, 0,1 N

Herstellen:

Man löst 25 g Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), zur Analyse, in destilliertem Wasser und fügt 0,01 g Natriumcarbonat, zur Analyse, zum Stabilisieren der Lösung hinzu. Dann verdünnt man auf ein Liter und durchmischt die Lösung gründlich.

Titerstellen:

Das Einstellen der Natriumthiosulfat-Lösung wird nach einem der bekannten Verfahren vorgenommen, das es ermöglicht, ihre Normalität mit einer Meßunsicherheit von höchstens $\pm 0,0002$ zu bestimmen. In geeigneten Zeitabständen muß das Einstellen wiederholt werden, wobei sich die Normalität um höchstens $\pm 0,0005$ geändert haben darf.

7.7 Bromid-Bromat-Lösung, 0,5 N

Herstellen:

Man löst 49,59 g Kaliumbromid, zur Analyse, und 13,91 g Kaliumbromat, zur Analyse, (oder 42,88 g Natriumbromid, zur Analyse, und 12,58 g Natriumbromat, zur Analyse) in destilliertem Wasser und verdünnt auf ein Liter.

Titerstellen:

Zum Einstellen dieser Lösung werden in den Kragen-Erlenmeyerkolben 50 ml Eisessig und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff bzw. 1.1.1-Trichloräthan gegeben und auf 0 bis + 5 °C abgekühlt. Dann läßt man aus einer Bürette 1,5 bis 1,6 ml Bromid-Bromat-Lösung in Mengen von 1 bis 2 Tropfen je Sekunde zufließen, wobei der Kolben wirbelnd geschüttelt wird. Nach kräftigem Durchschütteln bleibt die Lösung 5 Minuten lang stehen. Es ist zweckmäßig, den Kolben mit einer Papiermanschette vor Lichteinwirkung zu schützen. Unter leichtem Lüften des Stopfens werden 5 ml Kaliumjodid-Lösung so zugesetzt, daß sie an der Kolbenwand herunterfließen. Man schüttelt bei geschlossenem Kolben gut durch, gibt 100 ml destilliertes Wasser hinzu und titriert mit der Natriumthiosulfat-Lösung unter Beifügen von Stärkelösung als Indikator. Der auf die Natriumthiosulfat-Lösung bezogene Faktor F der Bromid-Bromat-Lösung ergibt sich aus der Gleichung:

$$F = \frac{\text{ml Natriumthiosulfat-Lösung} \times \text{Faktor der Natriumthiosulfat-Lösung}}{\text{ml der angewandten Bromid-Bromat-Lösung}}$$

sein Wert liegt stets bei etwa 5.

Es ist empfehlenswert, diese Bestimmung dreimal auszuführen und aus den drei Werten das Mittel zu nehmen. Wird Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig aus einer neuen Lieferung verwendet, so ist die Bromid-Bromat-Lösung erneut einzustellen.

7.8 Lösungsmittelgemisch, 1 Liter, bestehend aus:

714 ml Eisessig, zur Analyse, 99 bis 100 gew.-%ig

134 ml Tetrachlorkohlenstoff, zur Analyse, bzw. 1.1.1-Trichloräthan

134 ml Methanol, zur Analyse

18 ml Schwefelsäure, 1 : 5 verdünnt

20 mg Lithiumchlorid

Zur Blindwertbestimmung des Lösungsmittelgemisches mit 5 ml Tetrachlorkohlenstoff bzw. 1.1.1-Trichloräthan an Stelle der Probe sollen weniger als 0,1 ml Bromid-Bromat-Lösung verbraucht werden.

8 Probenahme

Nach DIN 51 750 Blatt 1 und Blatt 2

9 Vorbereitung

Das umständliche Herausfraktionieren und gesonderte Bestimmen der leichtesten Bestandteile (C_4 und C_5) bringt im Rahmen des vorliegenden Verfahrens keine Vorteile und ist deshalb meist entbehrlich.

9.1 Monomethylanilin, das als Klopfbremse manchen Benzenen zugesetzt wird, ist vor der Bestimmung der Bromaufnahme durch Waschen mit Schwefelsäure zu entfernen. Restliche Säure wird mit Wasser ausgeschüttelt.

9.2 Man pipettiert 10 ml Tetrachlorkohlenstoff bzw. 1.1.1-Trichloräthan in den 50-ml-Meßkolben. Anschließend wird die Probenmenge entsprechend Tabelle 2 hinzugefügt.

Tabelle 2. Probemenge in Abhängigkeit von Bromaufnahme BA

Bromaufnahme BA g/100 g	Probemenge g
über 0,5 bis 10	20 bis 16
über 10 bis 20	10 bis 8
über 20 bis 50	5 bis 4
über 50 bis 100	2 bis 1,5
über 100 bis 150	1 bis 0,8
über 150 bis 200	0,8 bis 0,6

Das Gewicht der Probe wird durch Differenzwägung des Meßkolbens vor und nach der Zugabe der Probe bestimmt. Von leichter flüchtigen Proben kann nach Bestimmung ihrer Dichte (siehe DIN 51 757, Ausgabe Juni 1971, Abschnitt 5) die entsprechende Menge auch einpipettiert werden. Der Meßkolben wird mit Tetrachlorkohlenstoff bzw. 1.1.1-Trichloräthan bis zur Marke aufgefüllt und seine Füllung gut durchmischt.

Anmerkung: Die Probemenge soll so bemessen sein, daß der Verbrauch an Bromid-Bromat-Lösung 10 ml nicht übersteigt und daß keine Entmischung während der Titration eintritt. Lösungsschwierigkeiten mit Mitteldestillaten können durch einen Toluolzusatz zum Lösungsmittelgemisch behoben werden.

10 Durchführung

Die Bestimmung ist jeweils an zwei Proben durchzuführen.