K. Sog. wasserlösliche oder emulgierbare Mineralöle (Bohröle, Fräsöle, staubbindende Fußbodenöle).

I. Herstellung und Verwendung.

Die sog. wasserlöslichen Mineralöle, welche entweder auf Zusatz von Wasser klar bleiben oder mit Wasser haltbare Emulsionen bilden, haben als billige Schmiermittel für Werkzeugmaschinen, als kältebeständige Füllflüssigkeiten für hydraulische Pressen, als Straßenspreng- und Fußbodenöle, zum Einfetten von Wolle, von Tuchstoffen usw. große Bedeutung erlangt. Sie werden durch Auflösen der Ammoniak-, Kali- oder Natronseifen von Ölsäuren, Fettschwefelsäuren, Harzsäuren, Naphthensäuren in Mineralölen, häufig unter gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak, Benzin oder Alkohol, in einzelnen Fällen (bei den Bolegschen Ölen D.R.P. 122 451) unter gleichzeitiger Oxydation mit Luftsauerstoff dargestellt. Die in Wasser klar oder fast völlig klar löslichen Öle sind als Auflösungen von Mineralölen in Lösungen von sauren Seifen aufzufassen.

Nach D. R.P. 174906 von F. W. Klever (Köln) vom 5. 1. 1905 werden wasserlösliche Schmier- und Rostschutzöle dadurch hergestellt, daß hochsiedende Alkohole aus sog. flüssigen Wachsen neben ölsauren Alkalien in Mineralölen gelöst werden. An Stelle der ölsauren Salze werden auch die Alkalisalze der Fettsäuren aus Hanföl, Rüböl, Ricinusöl, Kottonöl usw., oder harzsaure Alkalien verwendet, die mit den höheren Alkoholen und niedrig siedenden Mineralölen emulgieren.

II. Rostschutzvermögen.

3 mm starke quadratische Gußeisenplatten von 30×30 mm verlieren bei 3 wöchentlichem Liegen in 1—2 proz. Schmierseifenlösungen, welche früher zum Fräsen von Metallen benutzt wurden, bis zu 18 mg, in Mischungen von 2 oder 5 Teilen wasserlöslichem Vaselinöl in 100 Teilen Wasser nur 6—8 mg. Stahlplatten werden von letzteren Mischungen nach 3 Wochen noch nicht angegriffen, während sie in den genannten Seifenlösungen 10—15 mg verloren hatten.

III. Erstarrungspunkt.

Der Zusatz der wasserlöslichen Öle zum Wasser erniedrigt den Gefrierpunkt des letzteren oft um mehrere Grade; eine Mischung von 80 T. Wasser mit 20 T. Öl ist z. B. noch bei — 5° flüssig; wegen dieser Eigenschaften werden wasserlösliche Öle auch statt Glycerin als Füllflüssigkeit für hydraulische Pressen und Druckleitungen bei tiefen Temperaturen benutzt, um Einfrieren des Wassers zu verhindern.

IV. Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser.

In Rücksicht auf die vorstehend besprochenen Eigenschaften ist es auch wichtig, die Emulgierbarkeit der wasserlöslichen Öle oder deren Löslichkeit in Wasser festzustellen. Sofern es sich, was häufig bei sog. wasserlöslichen Ölen der Fall ist, nur um emulgierte Öle handelt, kommt es darauf an, die Beständigkeit der 2—5- oder 10 proz. Emulsion der Öle nach ein- oder mehrtägigem Stehen zu ermitteln. Ist das Öl nicht gut hergestellt, so ist die Emulsion natürlich weniger haltbar. Bei den Ammoniakseife enthaltenden Ölen zersetzt sich die Seife an der Luft allmählich, und die Emulgierbarkeit geht alsdann zurück. Solche Öle müssen daher in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Auch durch Erhitzen oder Behandeln mit Mineralsäure verlieren die Öle dadurch, daß Ammoniak entweicht oder an Säuren gebunden wird, und Fettsäure frei wird, ihre Emulgierbarkeit.

V. Prüfung der Zusammensetzung.

a) Gehalt an flüchtigen Stoffen (Wasser, Alkohol, Benzin). Der Wassergehalt wird durch Destillation von etwa 20 g Öl im 1 L-Erlenmeyerkolben unter Zugabe von Xylol und Bimssteinstückchen (S. 15) bestimmt. Man findet so bis zu 50 % Wasser in klar erscheinenden Ölen.

Das wäßrige Destillat prüft man auf Alkohol, nachdem man es nochmals fraktioniert und die leichtest siedenden Bestandteile für sich abgetrennt hat, mittels der Jodoformprobe. Liegt Verdacht auf Gegenwart von Benzin in dem Öl vor, so kann dies nach Zersetzen des Öles mit verd. Schwefelsäure direkt oder durch Einleiten von Wasserdampf übergetrieben und isoliert werden.

b) Freie organische Säure. 1. Bei Abwesenheit von Ammoniak (durch den Geruch beim Erhitzen leicht kenntlich)

wird die freie Säure in üblicher Weise durch Titration mit $^1/_{10}$ N. alkoholischer Natronlauge bestimmt.

2. Bei Gegenwart von Ammoniakseife zersetzt die Natronlauge die vorhandene Ammoniakseife. Der Farbenumschlag mit Phenolphthaleïn tritt also nicht nach Abbindung der freien Säure, sondern erst nach völliger Zersetzung der Ammoniakseife ein, und der Verbrauch an Alkali entspricht der vorhanden gewesenen freien Säure zuzüglich der an Ammoniak gebundenen.

Um letztere zu ermitteln, bestimmt man durch Erhitzen von 20—30 g Öl mit konzentrierter Natronlauge im geräumigen Erlenmeyerkolben mit Reitmeyer-Aufsatz den Ammoniakgehalt des Öles, indem man das übergehende Ammoniak in $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure auffängt und die verbliebene Säuremenge mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge zurücktitriert.

Sind außer Ammoniak keine anderen Basen zugegen, so läßt es sich durch einfache Titration einer wässerigen Emulsion des Öles mit $^1/_2$ N.-Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange bestimmen. Die der gefundenen Ammoniakmenge entsprechende Säure, berechnet als Säurezahl, zieht man von dem durch direkte Titration des Öles gefundenen, ebenso berechneten Säuregehalt ab. Die Differenz ist freie Säure.

c) Unverseifte Neutralstoffe werden aus dem mit Benzin und $^1/_{10}$ N. alkoholischer Natronlauge (Alkohol 80 vol.-proz.) geschüttelten Öl nach Spitz und Hönig (S. 168) quantitativ ausgezogen. Das in der Benzinlösung verbleibende Neutralöl wird in üblicher Weise (S. 167—174) auf Menge und Art von vorhandenem fetten Öl, Mineralöl, Harzöl usw. geprüft.

d) Seifengehalt. 1. Der Seifengehalt wird, wenn gewöhnliche einbasische Fett- oder Naphthensäuren und nicht Fettschwefelsäuren oder oxydierte Harzsäuren (Bolegsche Öle) als seifenbildend die Wasserlöslichkeit bedingen, ähnlich wie unter Mineralschmierölen und konsistenten Fetten (S. 165 und 204) beschrieben, ermittelt. Zu diesem Zweck werden die gewogenen Gesamtfettsäuren, welche aus dem nach c erhaltenen alkalischen Auszug nach Zersetzung mit Mineralsäure in üblicher Weise gewonnen werden und die Summen der ursprünglich im freien Zustand und an Alkali gebunden gewesenen Fettsäuren darstellen, titriert; man muß von diesem Gesamtbetrag den nach b ermittelten Gehalt an freier Säure abziehen und nach der Formel

$$x : \frac{S}{10} = (23 + M - 1) : 56{,}15$$

den Seifengehalt berechnen. Sofern neben Alkaliseife Ammoniakseife vorhanden ist, welche gleichfalls nach b bestimmt wurde, ist diese natürlich mit zu berücksichtigen.

2. Bei Gegenwart von Fettschwefelsäuren oder oxydierten Harzsäuren als Seifengrundlage läßt die bloße

Titration nach d 1 nicht die Menge des ursprünglich in den Seifen dieser Säuren gebunden gewesenen Alkalis bestimmt erkennen, weil jene Säuren Alkali doppelt, nämlich in der Karboxyl- und in der Sulfogruppe, zu binden vermögen, und die in den B o l e g schen Ölen sich findenden oxydierten Harzsäuren auch erheblich mehr Alkali aufnehmen, als einer einbasischen oder einatomigen Säure entspricht. Man muß in diesem Fall nach M a r c u s s o n neben der Menge der an Alkali im ursprünglichen Öl gebunden gewesenen Fettsäure F_s, die sich aus der Differenz der nach d 1 ermittelten Gesamtfettsäure und der ursprünglich vorhanden gewesenen freien Fettsäure ergibt, das gesamte an Fettsäure gebundene Alkali A durch Veraschung und Umrechnung der erhaltenen Karbonate auf das Metall berechnen. Aus diesem wird alsdann durch Addition von A zu F_s die ursprünglich vorhanden gewesene Seifenmenge berechnet.

Beispiel für d 2:

Die als freie Fettsäure vorhanden gewesene Fettsäure F_f entspreche einer Säurezahl $S = 10$.

Die freien und an Basen gebunden gewesenen Fettsäuren, welche nach c abgeschieden worden waren und insgesamt 15 g wiegen, entsprechen zusammen einer Säurezahl $S_1 = 30$.

Dann entfallen auf die freie Säure $\frac{15 \,.\, 10}{30} = 5$ g und auf F_s mithin 10 g.

Sind ferner 2 g Alkali, als Metall berechnet, gefunden worden, so sind etwa $10 + 2$ g $= 12$ g Seife vorhanden gewesen.

Zur Entscheidung, ob man Verfahren d 1 oder d 2 anwendet, sind die abgeschiedenen Fettsäuren als Ölsäure, Harzsäure oder Fettschwefelsäure zu kennzeichnen.

Hierbei ist zu beachten, daß Ölsäure flüssig ist, spez. Gew. < 1, Jodzahl 90 und Molekulargewicht 282 hat.

Fettschwefelsäuren haben hohen Schwefelgehalt, scheiden sich, sofern sie in größerer Menge vorhanden sind, beim Ansäuern ihrer Lösung mit Mineralsäuren als schwere Öle am Boden ab und bilden für sich ohne Basenzusatz haltbare Emulsionen.

Harzsäuren sind harzartig zähe oder sehr dickflüssig, klebrig und haben spez. Gew. > 1.

B e i s p i e l: In einem mit Wasser emulgierbaren sog. wasserlöslichen, in Wirklichkeit aber nicht völlig löslichen Öl, welches als Bohröl benutzt wurde, wurden 78 % Mineralschmieröl (hell), 9,8 % Gesamtfettsäure, hiervon 9,1 % an Basen gebunden und 0,8 % freie Fettsäure, sowie 11,1 % unter 100° siedende Bestandteile (Benzin und Alkohol) gefunden.