

Wilh. Ostwald²⁾ erklärt die Deckfähigkeit der weißen Farben durch Spiegelung, die an den Grenzen von Körpern verschieden starker Lichtbrechung stattfindet, also z. B. Glaspulver 1,53 und Luft 1,00; Bleiweiß 2,00 und Öl 1,48. Je feiner die Verteilung, und je größer der Unterschied, desto vollkommener die Deckung. Ferner sagt er³⁾ „eine Deckfarbe gibt nur solches Licht aus, welches durch Verschlucken und Zurückwerfen in den Körnchen des Farbstoffes selbst seinen Charakter erhalten hat. Eine Lasurfarbe wirkt dagegen wie ein auf Papier gelegtes farbiges Glas: sie läßt die Farbe des Untergrundes durchwirken und entzieht diesem Lichte nur noch die Strahlen, die sie selbst verschluckt.“

(Fortsetzung folgt.)

Bohröle und ihre Untersuchung.

Von Professor Dr. J. MARCUSSON.

(Schluß von S. 288.)

Ein vom Verfasser untersuchter, aus Pflanzenschleim hergestellter Bohrölersatz zeigte bei einem praktischen Bohrversuch unter Verwendung eines Spiralbohrers von 23 1/2 mm Durchmesser (etwa 150 Umdrehungen in der Minute) hinsichtlich Lockenbildung und Schmierfähigkeit günstiges Verhalten. Die gewonnenen Späne hatten jedoch nach 2 Tagen Rostflecken angesetzt. Beim Gewindeschneiden wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Da zu vermuten war, daß die Rostbildung auf ungenügenden Alkaliüberschuß zurückzuführen sei, wurde der Alkaligehalt erhöht. Nunmehr traten die Rostflecken nicht mehr auf. Nach Untersuchungen von E. Heyn⁴⁾ und O. Bauer⁵⁾ ist zur sicheren Verhütung der Rostbildung von Wasser ein Alkaligehalt von etwa 1% erforderlich, was bisher bei der Herstellung von Bohröl-Ersatzmitteln nicht genügend berücksichtigt zu sein scheint.

Leim setzt, wie die meisten Kolloide, die Oberflächenspannung des Wassers herab, erhöht also die Benetzbarkeit, was für die Verwendung als Bohrölersatz nach dem oben Gesagten von Wichtigkeit ist. Empfohlen wird⁶⁾, 40 Teile tierischen Leim in einer siedenden Lauge aus 50 Teilen Wasser und 10 Teilen Kalilauge von 50° Bé zu lösen, wobei der Leim nach und nach eingetragen werden soll. Kennzeichnend für Leimlösungen ist die Fällbarkeit durch Tannin, welche fast quantitativ verläuft. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß auch einzelne Pflanzenschleime durch Tanninlösung gefällt werden.

Pflanzenschleime enthalten aber, im Gegensatz zum Leim, Stickstoff nicht oder nur zu wenigen Prozenten gegenüber 15% im Leim. Auch geben sie nicht die Biuretreaktion, welche von Leim deutlich hervorgerufen wird. Andererseits tritt die Bleiessigreaktion der Pflanzenschleime (gallertartige Fällung) beim Leim nicht ein, konzentrierte Leimlösungen geben höchstens Trübungen.

Mit diesen Reaktionen lassen sich die aufgeführten als Bohrölersatzmittel hauptsächlich in Betracht kommenden Produkte ohne Schwierigkeiten unterscheiden, ja selbst in Mischungen nachweisen.

Die zweite Gruppe der neueren Bohrölersatzmittel ist ölhaltig. Sie werden unter anderem aus den bereits erwähnten Mitteln durch geeignete Einverleibung von Mineralöl oder Teeröl gewonnen. So wird z. B. ein Gemisch von 80 Teilen Sulfitalauge (mindestens 28° Bé.), 5 Teilen Ätzkalilauge (40° Bé.) und 15 Teilen Teerfettöl oder Mineralöl empfohlen⁶⁾. Durch den Ölzusatz soll erreicht werden, daß die Produkte mit Wasser eine milchige Emulsion bilden. Der Abnehmer wird hierdurch bisweilen in den Glauben versetzt, ein normales Bohröl zu erhalten. Eine Unterscheidung ist indessen leicht möglich durch Behandeln der Proben mit Äther. In diesem lösen sich die wasserlöslichen Mineralöle glatt auf, Ersatzmittel von der Art der gekennzeichneten Ölsulfitalaugenmischung bilden dagegen zwei Schichten, eine untere wässrige und eine obere ätherische, welche letztere das Öl aufnimmt. Vielfach emulgieren auch die Ersatzmittel mit Wasser nicht weiß, sondern gelb bis braun, die Emulsion ist zudem weniger haltbar als bei Vorliegen wasserlöslicher Mineralöle. Man prüft die Haltbarkeit der wässrigen Emulsionen derart, daß man in einem Schüttelmeßzylinder von 100 ccm Inhalt 5 oder 10%ige Gemische gut durchschüttelt und nach mehrstündigem bis eintägigem Stehen den Rauminhalt des sich oben absetzenden Öles an der Graduierung abliest.

Empfehlenswert ist, in jedem Falle auch das Rostschutzvermögen der Öle zu ermitteln. Zu diesem Zwecke übergießt man blanke Schmiedeeisenstücke, deren Gewicht man zuvor feststellt, in einer Schale mit dem Bohrölersatz bzw. mit einer Öl-Wasseremulsion und beobachtet nach längerer, z. B. einwöchiger Einwirkung, ob sich Rostflecken auf dem Metall gebildet haben, und ob sich das Gewicht verändert hat.

Die Prüfung der Emulgierbarkeit und des Rostschutzvermögens sollte nicht nur bei Ersatzmitteln, sondern auch bei wasserlöslichen Mineralölen vorgenommen werden, da im die-özüglichen Verhalten erhebliche Verschiedenheiten vorkommen. Diese sind naturgemäß in der stark wechselnden Zusammensetzung der Öle begründet. Die Prüfung der Zusammensetzung ist mitunter recht verwickelt. Zur raschen Orientierung hat sich die nachfolgende Arbeitsweise bewährt:

10 g Öl werden in 100 ccm Petroläther gelöst, die Lösung wird mehrfach mit 50%igem Alkohol ausgeschüttelt. Die alkoholischen Lösungen, welche nunmehr die vorliegenden emulgierend wirkenden Seifen enthalten, werden eingedampft, getrocknet und gewogen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich Ammoniakseife beim Eindampfen unter Abgabe von Ammoniak zersetzt, so daß in diesem Falle nur die Fettsäure der Seife zur Wägung gelangen würde. Ob Kali- oder Natronseife zugegen ist, stellt man durch Zerlegen des gewogenen Materials mit verdünnter Salzsäure und Behandeln der sauren Lösung mit Platinchlorid fest. Die sich gleichzeitig abscheidenden Säuren dienen zur Feststellung, ob Fettsäure (insbesondere Ölsäure), Fettschwefelsäure, Harzsäure oder Naphthensäure zur Herstellung des Bohröls verwendet wurde. Harzsäure gibt sich durch ihre äußere Beschaffenheit, das über 1 liegende spezifische Gewicht und die Morawski'sche Reaktion, welche auch in Gemischen scharf eintritt, zu erkennen. Quantitative Bestimmung erfolgt neben Fettsäure nach dem Veresterungsverfahren von Titchell unter Berücksichtigung der in Betracht kommenden Fehlerquellen⁷⁾. 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 schon für sich, ohne Basenzusatz, haltbare Emulsionen. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure spalten sie leicht Schwefelsäure ab. Ob zur Herstellung der Fettschwefelsäure Rizinusöl oder ein anderes Fett (z. B. Olivenöl oder Olein) gedient hat, wird durch Bestimmung der Jod- und Acetylzahl des mit Salzsäure erhitzten Materials festgestellt. Liegt die Jodzahl nicht merklich unter 70, die Acetylzahl über 125, so war reines Ricinusöl verwendet.

Behufs Unterscheidung von Fett- und Naphthensäuren hat Charitschkoff schon vor etwa 10 Jahren vorgeschlagen⁸⁾, die zu prüfenden Säuren in Kupfersalze zu verwandeln und letztere mit Benzin zu behandeln. Naphthensaures Kupfer soll tiefgrüne Färbung des Benzins verursachen. Zur Ausführung der Probe werden 5 g der aus der Säure herstellbaren Alkaliseife in 100 ccm Wasser gelöst, mit einer 10%igen Kupfersulfatlösung gefällt, das Ganze in einen Meßzylinder gegeben und mit 10 ccm Benzin geschüttelt. Nach Davidsohn⁹⁾ erhält man aber auch bei Verwendung naphthensäurefreier Fettsäure grüne, wenn auch weniger intensive Färbungen.

Davidsohn hat dann gefunden, daß naphthensaure Magnesia in Wasser leichter löslich ist als fettsaure, und hat auf dies Verhalten die nachfolgende Probe gegründet:

Eine kleine Menge des Alkalisalzes der zu untersuchenden Säure wird in Wasser gelöst, mit einer 10%igen Magnesiumchloridlösung im Überschuß versetzt, gekocht und filtriert. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingengt und mit einigen Tropfen gewöhnlicher Salzsäure versetzt. Tritt eine deutlich weiße Ausscheidung ein, so soll der Nachweis von Naphthensäure erbracht sein.

Die Unterscheidung von Naphthen- und Fettsäuren hat zurzeit, mit Rücksicht auf die Beschlagnahme der Fettsäuren, eine gewisse Bedeutung. Diese Frage ist daher einer näheren Prüfung unterzogen worden, die folgendes ergeben hat: Die Beobachtung Davidsohns, daß auch fettsaures Kupfer Grünfärbung des Benzins zu bewirken vermag, hat sich durchaus bestätigt. Die Angabe Charitschkoffs gründet sich offenbar auf das Verhalten der Ölsäure, deren Kupfersalz tatsächlich das Benzin (—50° siedend) beim Schütteln ungefärbt läßt. Leinölsaures Kupfer färbt jedoch fast

²⁾ Malerbriefe, Leipzig 1904, S. 46 ff.

³⁾ l. c. S. 67.

⁴⁾ Mitteilg. Materialprüfungsamt 26, 88 [1908].

⁵⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 920 [1916].

⁶⁾ Seifensieder-Ztg. 44, 635 [1917].

⁷⁾ Vgl. Holdemarcusson, Mitteilg. Materialprüfungsamt 20, 40 [1902].

⁸⁾ Vgl. Seifensieder-Ztg. 34, 509 [1907].

⁹⁾ Seifensieder-Ztg. 36, 1591 [1909].

in gleicher Weise wie Naphthensäure, auch die Kupfersalze von Cottonöl- und Sesamölsäuren veranlassen Grünfärbung. Man sollte derartigen Farbenreaktionen nicht zuviel Gewicht beimessen. Durch eine kleine Abänderung läßt sich aber die Kupfersalzreaktion zu einer sehr brauchbaren gestalten. Zu diesem Zwecke saugt man die gefällte Kupferseife ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet bei gelinder Wärme und schüttelt dann mit Benzin. Naphthensaures Kupfer löst sich nunmehr mit Leichtigkeit völlig auf, während fettsaures, selbst leinölsaures Kupfer, fast gänzlich ungelöst bleibt. Nur ein kleiner Teil des Leinöls geht in das Benzin über und erteilt diesem eine Grünfärbung.

Bezüglich der Davidschonschen Probe, welche auf der verschiedenen Löslichkeit von naphthensaurer und fettsaurer Magnesia in heißem Wasser beruht, hat sich gezeigt, daß zwar Ölsäure bei der vorgeschriebenen Behandlung nur eine schwache Trübung gibt, daß sich Leinölsäure jedoch, infolge der größeren Löslichkeit ihres Magnesiumsalzes, ganz ähnlich wie Naphthensäure verhält. Eine allgemeine Unterscheidung zwischen Fett- und Naphthensäuren ist daher auf diesem Wege nicht möglich, immerhin wird man bei negativem Ausfall der Reaktion auf Abwesenheit beträchtlicher Mengen Naphthensäure schließen können.

Wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung der Natur der Säuren gibt die Bestimmung der Jodzahl, die bei technischer Ölsäure 75–85 beträgt, bei Naphthensäuren jedoch, soweit sie aus Petroleum herrühren, nur einige Einheiten ausmacht und bei Säuren aus Schmieröl nach Untersuchungen von F. Schwarz und dem Vf.¹⁰⁾ nicht über 30 hinausgeht. Naphthensäuren sind ferner im Gegensatz zu den Fettsäuren meistens schwefelhaltig und zeigen merkliche optische Aktivität. So fand Rakusin für Naphthensäuren aus Petroleumraffinationslaugen $[\alpha]_D = +0,2^\circ$, vom Vf. wurde für Säuren aus Laugen der Schmierölverarbeitung $[\alpha]_D$ zu $+0,77^\circ$, für eine höher siedende Probe zu $1,62^\circ$ gefunden. Naphthensäuren haben ferner erheblich höheres spezifisches Gewicht als Fettsäuren, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht:

	Art der Säure	Spezifisches Gewicht bei 15°
Flüssige Fettsäuren . . . {	Ölsäure	0,898
	Leinölsäure	0,920
Naphthensäuren . . . {	aus Kerosin	0,908
	desgl. gereinigt	0,963

Dem höheren spezifischen Gewicht der Naphthensäuren entsprechend, sind auch die Lichtbrechungszahlen größer.

Ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmerkmal wurde endlich noch in der Anwendung der Formolitreaktion aufgefunden. Naphthensäuren geben auf Grund ihrer cyclischen Struktur schwerlösliche feste Formolite.

Behufs Ausführung der Reaktion übergießt man die zu prüfende Säure in einem Reagensglas vorsichtig mit dem gleichen Raumteil konz. Schwefelsäure, setzt dann $\frac{1}{2}$ Vol. 40%ige wässrige Formaldehydlösung hinzu und schüttelt einige Zeit um, wobei beträchtliche Erwärmung eintritt, die durch Kühlung mit Wasser gemildert werden kann. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wird nunmehr mit Wasser verdünnt und mit Äther behandelt. Die Umsetzungsprodukte von Ölsäure und anderen Fettsäuren gehen völlig in Lösung, Naphthensäure bildet einen unlöslichen festen Niederschlag. Inwieweit sich auch Mischungen von Naphthen- und Fettsäuren in dieser Weise kennzeichnen lassen, bedarf noch der Prüfung. Harzsäuren (Kolophonium) bilden ebenso wie Naphthensäure hochschmelzende, in Äther wenig lösliche Formolite, sie können aber als solche durch ihre äußere Beschaffenheit, in Mischung mit Naphthensäure durch die Morawskische Reaktion und ihre Fähigkeit, unter dem Einflusse alkoholischer Salzsäure unverestert zu bleiben, leicht nachgewiesen werden.

Nach Kennzeichnung der Seifen, welche aus der Petrolätherlösung des ursprünglichen Bohröls durch Ausziehen mit 50%igem Alkohol gewonnen waren, erübrigt sich noch die Untersuchung des im Petroläther verbliebenen Anteils. Dieser kann unverseifbare Öle wie Mineralöl, Harzöl, Teeröl, ferner Neutralfett und freie Fett-

säuren enthalten. Die Untersuchung erfolgt nach bekannten Verfahren¹¹⁾.

Schließlich ist noch auf flüchtige Bestandteile wie Wasser, Alkohol, Benzin, Ammoniak, Rücksicht zu nehmen.

Wasser kann in völlig klar erscheinenden und in Petroläther vollständig löslichen Ölen bis zu 50% enthalten sein. Die Löslichkeit wird durch die Gegenwart der Seife verursacht. Der Wassergehalt macht sich beim Erhitzen der Öle durch Schäumen und Stoßen bemerkbar. Quantitative Bestimmung erfolgt nach dem Xylolverfahren durch Destillation.

Alkoholzusatz erleichtert erheblich die Herstellung wasserlöslicher Mineralöle. An Stelle von Äthylalkohol werden nach D. R. P. 174 906 (F. W. Klover, Cöln) hochsiedende Alkohole, wie z. B. Amylalkohol, verwendet. Letzterer löst Mineralöle erheblich leichter als Äthylalkohol, infolgedessen braucht man zur Herstellung der wasserlöslichen Mineralöle der Patentschrift gemäß weniger Seife, was durch Vergleichsversuche des Vf. bestätigt wurde.

Zur Prüfung auf Alkohol destilliert man 50–100 g Bohröl in einem geräumigen Kolben, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Kaliumbisulfat. Letzteres zersetzt die vorhandene Seife, welche anderenfalls übermäßiges Schäumen bewirken würde. Der Alkohol wird im Destillat durch Siedepunkt und Jodoformprobe qualitativ, durch das spezifische Gewicht (nach nochmaliger Destillation über Ätzalkali behufs Entfernung flüchtiger Säuren) quantitativ bestimmt. Amylalkohol würde sich durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen geben. Benzin verrät sich ebenfalls im Destillat. Quantitativ wird es am sichersten bestimmt durch Wasserdampfdestillation des zuvor mit Schwefelsäure angesäuerten Bohröls.

Ammoniak war namentlich früher ein häufiger Bestandteil wasserlöslicher Mineralöle, weil mittels desselben die Gewinnung der Öle am besten gelang. Löst sich doch Ammoniakseife weit leichter als Kali- oder gar Natronseife in den Ölen auf. Die ammoniakhaltigen Öle haben aber den großen Nachteil, daß sie Metalle anzugreifen vermögen, und daß infolge allmählichen Entweichens von Ammoniak das Emulgierungsvermögen allmählich zurückgeht.

Bestimmung des Ammoniakgehaltes erfolgt durch Destillation von 20–30 g Öl mit konz. wässriger Natronlauge, Auffangen des übergehenden Ammoniaks in $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure und Zurücktitrieren der unverbrauchten Säure. [A. 109.]

Die Chemiker und die sogenannte Sprachreinigung.

Bei der Schriftleitung der Chemiker-Zeitung ist eine Reihe von Äußerungen zu Prof. Holdes Aufsatz¹⁾ eingegangen. Die Schriftleitung hat diese nicht abgedruckt, sondern Herrn Prof. Holde zur Bearbeitung übergeben; ein etwas ungewöhnliches Verfahren, da auf diese Weise die Ansicht der Verfasser nicht ungeschminkt zutage tritt, sondern in Prof. Holdes zusammenfassenden zweiten Aufsatz²⁾ nur die Stellen erwähnt werden, die entweder seiner Auffassung entsprechen oder mit denen er leicht fertig zu werden glaubt.

Mit meinem Aufsatz über den gleichen Gegenstand³⁾ befaßt sich Prof. Holde sehr ausführlich, wenn auch nicht eben sehr glücklich. Prof. Holde versteht nicht einmal richtig zu zitieren, da er bei dem Abdruck eines Satzes aus meinem Aufsatz willkürlich einzelne Worte oder Gruppen in Anführungsstriche setzt, ohne hinzuzufügen, daß diese Zeichen von ihm stammen!

Aber auch in sachlicher Beziehung entstellt Herr Prof. Holde den Sinn meiner Ausführungen vollständig. Ich kann daher nichts Besseres tun als die Leser, die die Zeit dazu haben, zu bitten, beide Aufsätze zu vergleichen; sie werden mit Leichtigkeit erkennen, daß Prof. Holde das Errichten von Windmühlen, gegen die er fechten möchte, munter fortsetzt. Daß ich nicht zu den einseitigen Sprachreinigern gehöre, habe ich für jeden, der die Zeitschrift für angewandte Chemie in den vierzehn Jahren meiner Schriftleitung verfolgt hat, zur Genüge dargetan.

Rassow.

¹¹⁾ Vgl. Marcusson, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette 1911, S. 87.

¹⁾ Chem. Ztg. 41, 617 [1917].

²⁾ Chem. Ztg. 41, 823 [1917].

³⁾ Angew. Chem. 30, 1. 215 [1917].

¹⁰⁾ Chem. Revue 13, 165 [1908].