

Über den Trockenvorgang und die Polymerisation der fetten Öle.

Von P. SLANSKY.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der „Deutschen Linoleum-Werke Hansa“ zu Delmenhorst.)
(Eingeg. 4./10. 1921.)

Bekanntlich werden gewisse Öle fest, wenn sie der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt werden. Die Öle erfahren dabei chemische Veränderungen. Sauerstoff lagert sich an, das Öl nimmt an Gewicht zu, die Jodzahl sinkt. Das Öl wird schließlich fest, und dieser feste Körper wird als Linoxyn bezeichnet. Parallel mit der Anlagerung von Sauerstoff geht die Bildung von sogenannten oxydierten Säuren vor sich (Fahrian). Diese oxydierten Säuren bilden eine braune, amorphe, in Petroläther unlösliche Masse. Das Linoxyn löst sich nur zum Teil in den üblichen Fettlösungsmitteln, und diese Löslichkeit wird in den meisten Fällen kleiner mit der fortschreitenden Oxydation eines trocknenden Öles. Ein oxydiertes Leinöl zum Beispiel, das 50% oxydierte Säuren enthielt, hinterließ bei erschöpfender Extraktion mit Äther etwa 50% Unlösliches. Man betrachtet im allgemeinen die Trockenfähigkeit eines Öles als Funktion seiner Sauerstoffaufnahme und teilt die Öle, je nach der Höhe ihrer Jodzahl, in trocknende, halbtrocknende und nichttrocknende ein. Doch ist man dabei auf einige Schwierigkeiten gestoßen. Perillaöl z. B. soll nicht so gut trocknen wie Leinöl, trotzdem das erstere mehr Linolensäure und eine höhere Jodzahl besitzt, und auch mehr Sauerstoff anlagert als Leinöl. Lewkowitsch (Chemische Technologie usw. Bd. II, S. 22) sagt darüber etwa: Wider Erwarten ist die Trockenfähigkeit des Perillaöls geringer als die des Leinöls¹⁾.

Nach Andree (Chemische Umschau, 27. Jahrg., S. 57) soll das Zedernußöl schlecht trocknen trotz seiner hohen Jodzahl.

In der letzten Zeit sind in der Literatur Angaben über ein nicht-trocknendes Leinöl erschienen (Farbenzeitung 21, Jahrg. 1921, S. 1129). Da das betreffende Öl normale Kennzahlen hatte, so mußte es aller Wahrscheinlichkeit nach Sauerstoff absorbieren. Die sogenannten nichttrocknenden Öle lagern auch Sauerstoff an, werden aber bei Zimmertemperatur nicht fest. Auf verschiedene Weise bereitete Leinöle haben verschiedene Trockeneigenschaften, trotzdem die Jodzahlen nicht stark voneinander abweichen. Ein kaltgepreßtes Leinöl trocknet anders als ein heißgepreßtes. Es folgt daraus, daß die Trockenfähigkeit der Öle außer durch Sauerstoffaufnahme noch durch andere Faktoren beeinflusst oder bedingt wird.

In seiner interessanten Arbeit „Nichttrocknendes Leinöl“ (Farbenzeitung, 26. Jahrg., S. 2397) versucht A. Eibner diese Frage zu beantworten: Er vermutet, daß entweder die Linolensäure in einer isomeren, durch Licht nicht aktivierbaren Form vorkommt und deshalb Sauerstoff überhaupt nicht anlagert, oder, daß sie Sauerstoff in Peroxyform anlagert, aber die Fähigkeit nicht besitzt, diese Peroxyform in Oxyform umzulagern, wodurch das Festwerden eintreten soll. Da ein in Dunkelheit geschlagenes und auch in Dunkelheit der Einwirkung der Luft ausgesetztes Leinöl trotzdem trocknete, wird die erste Annahme unwahrscheinlich. Für die Richtigkeit der zweiten gibt Eibner keine Anhaltspunkte. Die Tatsache aber, daß ein im Laufe von 15 Stunden durch Einblasen von Luft bei 40–50° teilweise oxydiertes Leinöl seinen Brechungsindex, sein spezifisches Gewicht und seine Zähigkeit während mehrerer Tage nicht änderte (bei Tageslicht), spricht dagegen. Wenn die Peroxyform sich inzwischen in feste Oxyform umgelagert hätte, so ist es höchst auffällig, daß die drei physikalischen Konstanten unverändert blieben. Besonders gilt das für Viskosität, da nach Eibner gerade das Festwerden des Leinöls durch diese Umlagerung zu erklären versucht wird, und dann sollte die Viskosität wenigstens etwas steigen. Man könnte noch annehmen, daß diese Umlagerung momentan vor sich geht und die Peroxyform nicht nachweisbar ist; das widerspricht aber der Tatsache, daß die trockene Leinöle Peroxyreaktion geben. In seiner Arbeit „Zum Trockenvorgang fetter Öle usw.“ (Farbenzeitung, Jahrg. 26, S. 881) betont Eibner die Wichtigkeit der kolloidalen Vorgänge im Trockenprozeß der Öle. Wegner, soweit mir die einschlägige Literatur bekannt ist, war der erste, der ganz kurz auf die kolloidalen Vorgänge bei Linoxynbildung hingewiesen hat (Chemische Umschau, Heft 22, S. 228). Mir scheint, man kommt gerade in Fragen der verschiedenen Trockenfähigkeiten der Öle besser zum Ziele, wenn man diese kolloidalen Vorgänge näher betrachtet. Es gibt einen wichtigen Vorgang im Trockenprozeß der Öle, welcher meines Wissens bis jetzt unberücksichtigt blieb. Dieser Vorgang ist die Koagulation von oxydierten Glyceriden in dem noch nicht oxydierten, eventuell nicht oxydierbaren Glycerid. Man kann die Koagulation am besten beobachten, wenn man ein Öl durch Einblasen von Luft oxydiert. Folgende Tabelle gibt die physikalischen

und chemischen Veränderungen eines auf solche Weise behandelten Öles an:

| Nr. der Probe | Dauer des Einblasens | Beschaffenheit des Öls | Jodzahl | % Gesamt-oxyssäure | Löslichkeit in Äther. |
|---------------|----------------------|------------------------|---------|--------------------|------------------------|
| 1 | 2 Stunden | etwas zähe | 145 | 9 | löslich flüssig |
| 2 | 4 „ | zähe | 123 | 20 | löslich flüssig |
| 3 | 9 „ | zähe | 106 | 33 | löslich flüssig |
| 4 | 12 „ | sehr zähe | 97 | 35 | löslich flüssig |
| 5 | 15½ „ | sehr zähe | 88 | 39 | löslich flüssig |
| 6 | 18 „ | fest | 80 | 40 | teilweise löslich fest |

Die Zähigkeit nimmt mit fortschreitender Oxydation zu. Probe 5 mit 39% Oxyssäure ist noch eine in allen üblichen Fettlösungsmitteln (Äther, Chloroform) lösliche Flüssigkeit. Probe 6 mit 40% Oxyssäure ist ein fester, elastischer Körper, der nur teilweise in üblichen Lösungsmitteln löslich ist. So verursacht eine nur kleine Veränderung des Oxydationsgrades eine sprunghafte Veränderung des Aggregatzustandes und der Löslichkeit des oxydierten Öles. Offenbar verdankt das Linoxyn seine Haupteigenschaften: Festigkeit, Elastizität und Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln, nicht der Oxydation des Leinöls, sondern der Koagulation der oxydierten Glyceride. Probe 5 ist also ein Sol, Probe 6 ein Gel, und zwar ein sogenanntes Organogel. Folglich schließt der Trockenprozeß zwei Vorgänge in sich: 1. Oxydation von Glyceriden; 2. die Koagulation der oxydierten Glyceride. Von zwei oxydierten Ölen in gleichem Oxydationsgrade kann sich das eine in flüssigem, das andere in festem Aggregatzustande befinden. Wichtig und interessant erscheint die Tatsache, daß der Koagulationspunkt des oxydierten Öles bei verschiedenen Ölen nicht nur von dem Oxydationsgrad, sondern auch von den verschiedenen anderen Umständen abhängig ist. Ich habe schon flüssige oxydierte Leinöle mit 40% Oxyssäuren und feste mit nur 35% in Händen gehabt. Es ist auch unrichtig, den in Äther unlöslichen Anteil des Linoxyns als oxydiertes Leinöl zu bezeichnen; es ist vielmehr der koagulierte Anteil des oxydierten Leinöls, der unlöslich ist. Die Sauerstoffaufnahmekurven können von diesem Standpunkt aus kein endgültiges Urteil über das Trockenvermögen eines Leinöls geben. So hatte ich zwei Öle, die gleiche Sauerstoffaufnahmekurven hatten und trotzdem verschiedene Zeit zum Trocknen brauchten. Die Koagulation des einen wurde eben durch gewisse Umstände verzögert. Aus diesem Beispiel sieht man, daß der Koagulationsvorgang eine wichtige Rolle in der Frage der nicht- oder schlecht-trocknenden Öle spielen kann. Man kann sich sehr gut vorstellen, daß es gewisse Stoffe gibt, die diesen Vorgang verzögern oder verhindern. Die Kolloidchemie gibt uns viele Beispiele von solchen Erscheinungen. Man kann auch nicht ohne weiteres sagen, daß das Molekulargewicht des Linoxyns dasselbe wie das des oxydierten Glycerides ist, denn das Linoxyn bildet sich durch Kondensation von zwei oder mehreren Molekülen des oxydierten Glycerides. Welche Komplexe dabei entstehen, müssen weitere Untersuchungen feststellen. Man kann jedenfalls sagen, daß der Dispersitätsgrad des betreffenden Systems sich dabei ändert. — Der Polymerisationsvorgang beim Leinöl verläuft in ähnlicher Weise wie der Trockenvorgang. Folgende Tabelle gibt das Bild der chemischen und physikalischen Veränderungen eines normalen Leinöls mit fortschreitender Polymerisation. Die Erhitzung wurde im Ölbad in CO₂ Atmosphäre durchgeführt. Die Temperatur betrug 280–300° C.

| Nr. der Probe | Zeit des Erhitzens | Jodzahl | Konsistenz | Löslichkeit in org. Lösungsmitteln |
|---------------|--------------------|---------|------------|------------------------------------|
| Rohöl | 0 | 174,6 | flüssig | löslich |
| 1 | 16 Stunden | 153,9 | flüssig | löslich |
| 2 | 32 „ | 127,3 | flüssig | löslich |
| 3 | 50 „ | 125,8 | flüssig | löslich |
| 4 | 114 „ | 105,5 | flüssig | löslich |
| 5 | 115 „ | 105,9 | fest | teilweise löslich |

Die Probe 4 ist noch eine zähe, in den üblichen Fettlösungsmitteln lösliche Flüssigkeit. Probe 5 ist fest, gummiartig und unlöslich. Zwischen 4 und 5 koaguliert das polymerisierte Leinöl, und nur dadurch werden die Unlöslichkeit (in Äther) und der feste Aggregatzustand hervorgerufen.

Auf die kolloidalen Vorgänge bei der Gerinnung des Holzöls hat schon Marcusson hingewiesen (Zeitschr. f. angew. Chem. 34, S. 201 [1921]). Es scheint aber, daß diese Vorgänge bei der Polymerisation aller Öle eine wichtige Rolle spielen. [A. 227.]

¹⁾ Wahrscheinlich handelt es sich dabei um bestimmte Perillaölsorten. Denn nach Versuchen der Deutschen Linoleumwerke „Hansa“ trocknet das Perillaöl nicht schlechter als das Leinöl.