

Zur Kolloidchemie des Leinöls.

Von Dr. HERMANN VOLLMANN, Meiningen.

(Einger. 23./11. 1924.)

Die rein chemische Methode in der Erforschung des Leinöls war nicht in der Lage, seine für die Anstrichtechnik bedeutsamen Eigenschaften genügend zu erklären. Neuerdings ist die Kolloidchemie mit gütigem Erfolg in den Kampf um die Erschließung dieses Gebietes eingetreten. Dabei ist die Anzahl der Probleme, die sich bei der kolloidwissenschaftlichen Ergründung des Leinöls, seiner für die Lackindustrie wertvollen Umwandlungs- und Verschmelzungsprodukte herandrängen, Legion, so daß es nicht wundernimmt, daß sich schon Keime von Unklarheiten und Irrtümern gebildet haben. Aus diesem Grunde tut es doppelt not, die Fragestellung klar und eindeutig zu gestalten, die Probleme nach Möglichkeit herauszuschälen und einzeln abzuhandeln.

Das Leinöl enthält in geringen Mengen Fremdstoffe, den sogenannten Schleim, der beim Erhitzen des Öles auf über 280° koaguliert — bricht, wie der Fachausdruck lautet. Man war auf Grund des allgemeinen Verhaltens dieser ölfreimden Körper schon früher der Ansicht, daß sie kolloidispers gelöst seien, eine Annahme, die Wolff¹⁾ und Dorn durch ihre ultramikroskopischen Untersuchungen für begründet erwiesen. Ein weiterer Beitrag zur Erhärtung dieser Theorie konnte durch Ultrafiltration geliefert werden, die bei Anwendung einer Modifikation des bekannten Kollodiumfilters²⁾ unschwer gelang. Das Filter wurde vor und nach dem Ausgießen mit Kollodium (an Stelle des Wassers) gut mit entschleimtem Leinöl, dem sogenannten Lackleinöl, behandelt oder durchgespült. Der so bereitete Dialysator gestattet eine einfache, allerdings einige Zeit in Anspruch nehmende Herstellung von nicht mehr brechendem Öl. In der Technik bedient man sich für diesen Zweck verschiedener Methoden, so vor allem eines Zuschlags minimaler Kalkhydratmengen — D. R. P. 161 941 —, dessen Wirkungsweise sich kaum anders als kolloidchemisch erklären läßt, nämlich so, daß sich Spuren von Kalkseife bilden, die ihrerseits auf die disperse Phase — offenbar handelt es sich um ein Suspensionskolloid — fällend wirkt.

Es erhebt sich die Frage, ob das entschleimte Leinöl an und für sich bei Zimmertemperatur ein Dispersoid ist. Schlick³⁾ hält es wegen seiner durch Abkühlung bedingten Viscositätsverhöhung, seines schließlichen Übergangs in den salbenartig festen Zustand für ein solvatisiertes Emulsoïd, eine Begründung, der ich mich nicht anschließen kann. Denn diese Eigenschaft, durch Abkühlung unter geeigneten Bedingungen in ein kolloides System überzugehen, hat es gemeinsam mit den meisten Körpern, selbst mit Wasser⁴⁾. An und für sich wäre der Gedanke gar nicht von der Hand zu weisen, daß das Lackleinöl auch bei Zimmertemperatur eine disperse Phase hätte. Wir wissen heute, daß das Leinöl aus einer Summe gemischtsäuriger Glyceride besteht, die nebeneinander vorhanden sind und gerade darin günstige Bedingungen für kolloide Löslichkeit darbieten könnten.

¹⁾ Farben-Ztg. 27, 736 [1922].

²⁾ Kleines Praktikum der Kolloidchemie, W. Ostwald, Dresden 1921, S. 24.

³⁾ Farben-Ztg. 27, 1441 [1922].

⁴⁾ Die verschiedenen kolloiden Zustandsformen des Wassers, W. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Leipzig 1924, S. 134.

Die Wolffschen ultramikroskopischen Untersuchungen haben darüber nichts Positives ergeben, und auch meine Ultrafiltrationsversuche gestatten keine Schlußfolgerungen. Die Schlickschen⁵⁾ Beobachtungen, daß Leinöl in Benzinfarbkörperaufschlemmungen als Schutzkolloid wirkt, sind für den Beweis der Kolloidnatur des Leinöls nur für den Bezugskörper Benz in zulässig. Hingegen konnte festgestellt werden, daß diese Schutzwirkung auch dem Leinöl für sich selbst zukommt, so daß kein Zweifel sein kann, daß das übliche Lackleinöl bei gewöhnlicher Temperatur ein kolloides System ist. Es wurden einige im chemischen Verhalten und Dispersionsgrad differenzierte Farbkörper, wie hochdisperses Mitoriblau, sehr feines Chromgelb, Elfenbeinschwarz und Zinkweiß auf dem Walzenstuhl einmal mit einem Lackleinöl von der Viscosität 6,7 Engler graden bei 20°, und das zweitemal mit einem gut raffinierten Paraffinöl verrieben, dessen Flüssigkeitsgrad bei 20° 6,9 Engler-grade betrug. Die dicken Verreibungen wurden entsprechend verdünnt (Tabelle) und einige Zeit beobachtet. Dabei ergab sich, daß in jedem Falle die Verreibungen mit Paraffinöl schneller und stärker absetzen, daß im Falle Mitoriblau-Paraffinöl die Suspension von vornherein koaguliert, während die Suspension Mitoriblau-Lackleinöl noch nach sechs Tagen stabil war. Besonders stichhaltig war aber die Untersuchung der abgesetzten Öle selbst. Das abgeschiedene, völlig klare, aber stark gelb gefärbte Öl der Chromgelb-Lackleinölsuspension enthielt nach Filtration durch hartes Filtrierpapier noch Chromgelb, dessen Anwesenheit durch Nachweis von Blei und Chromsäure im Salpetersäureauszug des Öls festgestellt wurde. Entsprechend enthielten die andern filtrierten ausgeschiedenen Lackleinöle Zinkweiß oder Elfenbeinschwarz, welch letzteres nach Verdünnen des grünlich gefärbten klaren Öls mit Äther und Durchschütteln mit Salzsäure durch Abscheidung fester schwarzer Partikel in der Grenzschicht erkannt wurde. Im Gegensatz dazu konnten in den abgesetzten ölichen Teilen der Paraffinölverreibungen weder nach obigen Methoden noch durch Veraschen irgendwelche Fremdkörper nachgewiesen werden.

Welches ist nun die disperse Phase im Lackleinöl? Wenn man bedenkt, daß es äußerst schwer, vielleicht noch unmöglich ist, ein völlig entschleimtes Leinöl herzustellen oder die völlige Schleimfreiheit festzustellen, wäre es selbst nicht ausgeschlossen, daß solche noch in dem Lackleinöl vorhandene hochdisperse Fremdstoffe die Schutzkolloidwirkung bedingten, die bei unentschleimtem Leinöl für sich bildende Bleiverbindungen im Firnis von Wolff⁶⁾ und Dorn nachgewiesen worden ist. Es läge aber auch nicht außer Bereich der Möglichkeit, daß Glyceride gesättigter Ölsäuren eventuell gemischtsäurig im Verband mit ungesättigten Säuren das gesuchte Kolloid darstellen. Jedenfalls läßt sich vorerst noch keine klare Vorstellung über die Ursache des Kolloidcharakters des Lackleinöls gewinnen.

Von den Umwandlungsprodukten des Leinöls in anstrichtechnischer Bedeutung spielen insbesondere die der Hitzebehandlung und der Oxydation eine Rolle. Durch zwölf- und mehrstündiges Erhitzen von Lackleinöl auf etwa 280° unter Durchleiten eines indifferenten Gasstroms erhält man das für die Lackindustrie unentbehrliche Standöl. Dasselbe unterscheidet sich vom Ausgangs-

⁵⁾ Farben-Ztg. 27, 1511 [1922].

⁶⁾ Farben-Ztg. 27, 26, 736 [1922].

Beobach- tung	Miloriblau 1 : 20 in		Chromgelb 1 : 6 in		Elfenbeinschwarz 1 : 10 in		Zinkweiß weiß 1 : 10 in	
	Lackleinöl	Paraffinöl	Lackleinöl	Paraffinöl	Lackleinöl	Paraffinöl	Lackleinöl	Paraffinöl
Direkt nach Herstellung d. Suspension	Homogen	käsig, grieselig, koaguliert	Homogen	Homogen	Homogen	Homogen	Homogen	Homogen
nach $\frac{1}{2}$ Stunde	"	oben 0,2 ccm helles, klares Öl abgeschieden	"	oben 0,05 ccm helles, klares Öl abgeschieden	"	oben 0,2 ccm helles, klares Öl abgeschieden	"	oben 0,4 ccm helles, klares Öl abgeschieden
1 Stunde	"	0,4 ccm "	oben 0,1 ccm Öl abgeschieden; Öl klar, aber tief gelb gefärbt	0,2 ccm "	"	0,2 ccm "	"	0,6 ccm "
2 Stunden	"	0,5 ccm "	0,1 ccm "	0,2 ccm "	"	0,6 ccm "	"	0,85 ccm "
4 Stunden	"	0,6 ccm "	0,3 ccm "	0,4 ccm "	oben 0,05 ccm Öl abgeschieden; Öl klar, aber grünlich angefärbt	0,7 ccm "	oben 0,1 ccm Öl abgeschieden; Öl klar und farblos	1,2 ccm "
8 Stunden	"	0,65 ccm "	0,4 ccm "	0,45 ccm "	0,1 ccm "	0,85 ccm "	0,25 ccm "	1,3 ccm "
24 Stunden	"	1,0 ccm "	0,45 ccm "	0,5 ccm "	0,2 ccm "	1,1 ccm "	0,5 ccm "	2,85 ccm "
2 Tagen	"	1,2 ccm "	0,7 ccm "	0,8 ccm "	0,35 ccm "	2,0 ccm "	0,65 ccm "	3,9 ccm "
3 Tagen	"	1,4 ccm "	1,1 ccm "	1,2 ccm "	0,4 ccm "	2,8 ccm "	0,85 ccm "	3,95 ccm "
6 Tagen	"	1,65 ccm "	1,6 ccm "	1,75 ccm "	0,45 ccm "	3,2 ccm "	1,15 ccm "	4,4 ccm "

Direkt nach Herstellung wurden 10 ccm jeder Suspension in ein kalibriertes, weites Präparatenglas gefüllt. Die Befunde sind das Mittel von 2 Versuchsreihen, die keine nennenswerten Abweichungen aufwiesen.

produkt durch auffallend erhöhte Viscosität, durch erheblich erniedrigte Jodzahl, vermehrte Säurezahl, gesteigertes spezifisches Gewicht und erhöhten Brechungsexponenten. Bisher nahm man an, daß diese Veränderungen in der Hauptsache⁷⁾ die Funktion einer Polymerisation seien, der die veränderungsfähigen Glyceride des Leinöls durch die Hitzebehandlung unterworfen worden wären. Nun hat aber kürzlich Wolff⁸⁾ an dieser Stelle ausführlich dargetan, daß diese Ansicht eines der vornehmlichsten Argumente entbehre, die bisher für sie in Anspruch genommen wurden, nämlich des der Molekulargröße. Er hat festgestellt, daß Standöl in Campher monomer ist, und nimmt an, daß die di- und höhermolekularen Befunde von Marcusson, Eibner und andern auf Aggregation zurückzuführen seien. Wie dem auch sei — ich persönlich halte die Frage noch lange nicht für genügend geklärt —, deuten die Untersuchungen Wolffs, vor allem seine Beobachtungen über die Viscositätszunahme darauf hin, daß das Standöl ein kolloider Körper ist, eine Anschauung, die auch dadurch erhärtet wird, daß es in eine Gallerte überzugehen vermag. Erhitzt man Standöl⁹⁾, am besten im Vakuum auf höhere Temperatur, so tritt Gerinnung ein. Dabei ist es interessant, daß das so behandelte Öl meist erst beim Abkühlen gelatiniert, daß also die Gallertbildung im gewissen Maße von einem Temperaturrückgang abhängig ist. Mir ist es häufig vorgekommen, daß ich das Dicköl noch gut aus dem Kolben in eine Vorlage gießen konnte, und daß dann erst die Gerinnung eintrat. Der Vorgang ist insofern reversibel, als es gelingt, wenig von der frischen Gallerte durch schnelles Erhitzen zu Dicköl zurückzuführen. Die Leinölgallerte besitzt eine gewisse Formbeständigkeit und Formelastizität, sie ist in Leinöl und den meisten organischen Solventien, wie Tetratin, Benzol u. dgl. quellbar; sie erweicht auch — wie ich in vielen Fällen beobachtet habe — bei Luftabschluß wieder durch Eintritt von Synärese nach einigen Mo-

⁷⁾ Neben andern, qualitativ und quantitativ weniger wichtigen Reaktionen (Spaltungen, Anhydridbildung usw.).

⁸⁾ Z. ang. Ch. 37, 729 [1924].

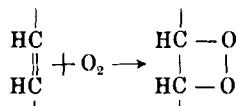
⁹⁾ Schapiringer weist m. W. als erster auf dieses Verhalten des Leinölstandöls hin.

naten und zeigt so im ganzen die typischen Merkmale der Galleren solvatisierter Emulsoide, zu denen es meines Erachtens zu rechnen ist. Besonders bemerkenswert ist schließlich noch die relativ leichte Löslichkeit der Gallerte in gesättigten oder ungesättigten Ölsäuren, eine Art Peptisation, die sich in den Rahmen dieser Betrachtungsweise einfügt. Über die disperse Phase und das Dispersionsmittel wissen wir noch gar nichts. Selbst wenn wir an der alten, noch keinesfalls überwundenen Hypothese der Polymerisation festhalten und als Träger der dispersen Phase ein Polymerisationsprodukt annehmen, tappen wir noch über die Art dieses Polymeren völlig im Dunkeln. Zudem braucht dasselbe nicht immer gleichartig zu sein und kann je nach der Art des in seiner stofflichen Zusammensetzung etwas abweichenden Leinöls, besonders aber je nach der Methode und Temperatur des Verkochens sich ähnlich differenzieren wie das Standöl selbst.

Noch größere Wichtigkeit für die Technik besitzt der Trocknungsvorgang des Leinöls. Bestreicht man einen neutralen Grund, z. B. eine Glasplatte, ganz dünn mit Leinöl und verwahrt diesen Aufstrich bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Tageslicht, so geht die nasse Schicht nach Anziehen, Klebendwerden, klebefreiem Anrocknen während etwa sechs Tagen in einen elastischen, gummi- bis lederartigen Film über, den man mit Linoxyn bezeichnet. Man darf sich darunter kein chemisches Individuum oder einen einheitlich zusammengesetzten Stoff vorstellen. Das Linoxyn besitzt eine durch die äußeren Einflüsse während des Trocknens, wie Licht, Temperatur, Wassergehalt der Luft, Oberfläche usw., durch sein Alter und durch die Verschiedenheit des Ausgangsstoffes hervorgerufene wechselnde Zusammensetzung. Wenn wir von der nachgewiesenermaßen nebensächlichen Polymerisation¹⁰⁾, von sehr wahrscheinlichen, aber unbeträchtlichen Kondensations- und Anhydrisierungsprozessen und der geringen Abgabe von Oxydationsprodukten während des Trocknens absehen und die unter normalen Bedingungen geringe Wasseraufnahme unberücksichtigt lassen, haben

¹⁰⁾ A. Eibner, Über fette Öle, B. Heller, München 1922, S. 41.

wir es lediglich mit einer Aufnahme von Sauerstoff zu tun. Wir können nach unserer heutigen Erkenntnis etwa annehmen, daß zunächst Sauerstoff physikalisch absorbiert wird, der von ungesättigten Säuren innerhalb des Glycerinverbandes des Öls molekular in Form von Peroxyden nach dem Schema Englers und Weisbergs¹¹⁾ zu Peroxyden angelagert wird, die schließlich teilweise in andere Sauerstoffanlagerungsprodukte (Ketoxy-, Oxyverbindungen usw.) umgelagert werden.



Die chemischen Vorgänge sind — darauf muß nachdrücklichst hingewiesen werden — viel komplizierter und auch noch lange nicht restlos geklärt. Hand in Hand mit ihnen gehen die kolloidchemischen und physikalischen Begebenheiten, deren Bedeutung an dieser Stelle schon P. Slansky¹²⁾ in das richtige Licht gerückt hat. Und wenn er auch dabei von einem gewaltsam oxydierten Leinöl ausging, so sind doch die kolloiden Probleme und Verlaufserscheinungen der für die Linoleumindustrie teilweise durch Blasen, für die Anstrichtechnik ausschließlich durch gewöhnliches Lufttrocknen erzeugten Linoxyne sehr ähnlich. Auf Grund der von Wolff, Eibner, Slansky, Schlick u. a. entwickelten Vorstellungen, denen heute grundsätzlich kaum widersprochen werden kann, sind die durch Sauerstoffaufnahme sich bildenden Oxydationsprodukte die disperse Phase, deren geschlossene von unoxydierten oder weniger stark oxydierten Leinölsäureglyceriden gebildet wird. Durch zunehmende Konzentration jener wird Gelatinierung bewirkt, welche die physikalische Beschaffenheit, den anstrichtechnischen Wert des Linoxyns bedingt. Die chemische und damit verknüpfte kolloide Veränderung des jungen Leinölaufstrichs bleibt nach der Gelatinierung nicht stehen. Es wird, wenn auch langsamer, dauernd Sauerstoff aufgenommen, der zur Bildung von festen und in geringem Maße von flüchtigen Oxydationsprodukten verbraucht wird. Durch die ersten wird eine weiterlaufende Erhärtung des Films verursacht. Das Linoxyn ist in kolloidwissenschaftlicher Hinsicht durch verschiedene Eigenschaften bemerkenswert, die an die der Standölgallerte erinnern. Es ist formelastisch und beständig und quillt in gewöhnlichem Leinöl und vielen andern Lösungsmitteln. Daneben besitzt es in manchen Fällen die Eigenschaft der Synaereze¹³⁾, die sich bisweilen, insbesondere bei dicken Schichten, sehr unangenehm durch Wiedererweichen und Klebrigwerden des Leinölaufstrichs bemerkbar macht. Von den Gallerteeigenschaften der häufigsten solvatisierten Emulsoide fehlt, worauf Slansky¹⁴⁾ aufmerksam macht, die Reversibilität. Nun ist es aber nach F. Fritz¹⁵⁾ im niedrigen Oxydationsgrade wohl befähigt, sich in den verschiedensten Solventien zu lösen, so daß die Möglichkeit besteht, daß es im jungen Zustande auch wieder in Leinöl lösbar gemacht werden kann. Daß die Löslichkeit eines älteren Linoxyns nicht realisierbar ist, daß die Wiederverflüssigung durch Temperaturerhöhung fehlt, ist dadurch zu erklären, daß das reifere Linoxyn chemisch zu stark verändert ist und durch Hitzebehand-

lung noch weitgehend umgewandelt wird. Jedenfalls stellt das Linoxyn die durch Konzentrations- und eventuell Solvatationsveränderung erzeugte Gallerte eines solvatisierten Emulsoids dar, unter denen ihm ein besonderer Platz gebührt.

Das Standöllinoxyn, das feste, elastische Produkt, das durch Trocknen des Standöls an der Luft entsteht, schließt sich in kolloidchemischer Betrachtung teilweise seinem Bruder, dem Leinöllinoxyn, an. Es besitzt aber eine geringere Wasserempfindlichkeit¹⁶⁾, eine erhöhte Witterungsbeständigkeit und zeichnet sich außerdem noch dadurch aus, daß Synaerezeerscheinungen¹⁷⁾ bei ihm fehlen, Eigenschaften, deren Ursachen chemisch und kolloidwissenschaftlich bedingt sind.

Ferner wäre von reinen Umwandlungsprodukten des Leinöls, d. h. von solchen, die nicht durch Zusatz von Harzen, Résinaten usw. verändert sind, noch das Uviolöl zu nennen, das aber bisher in der Anstrichtechnik keinen beachtenswerten Eingang gefunden hat. Dieses durch Bestrahlung von Leinöl mit Quarz- oder Uviolampe gewonnene Dicköl stellt ein anoxydiertes¹⁸⁾, katalytisch erregtes und polymerisiertes Produkt dar, steht also etwa in der Mitte zwischen Leinöl, Standöl und Linoxyn. Dementsprechend ist sehr wahrscheinlich, daß es kolloiddispers ist, wofür besonders auch die teilweise starke Neigung spricht, spontan zu gelatinieren.

In der Anstrichtechnik wird das Leinöl nur in den seltensten Fällen rein verwandt. Teils wird es als Firnis gebraucht, ein Leinöl, dem geringe Mengen von katalytisch wirkenden Metallsalzen einverlebt sind, teils wird es selbst oder sein Standöl mit veredeltem Kollophonium, Asphalt, ausgeschmolzenen Kopalen usw. verkocht — d. h. mehr oder weniger lang auf Temperaturen von 280—310° und höher erhitzt — und nach Verdünnen mit Lösungsmitteln und Zugabe von Trocknern als Öllack verarbeitet. Die Leinölfirnis unterscheiden sich durch Herstellungsweise und Alter; sie sind mehr oder weniger kolloide Produkte, deren Trocknungsvorgang ziemlich analog dem des Leinöls verläuft. Recht kompliziert dagegen und wenig durchsichtig ist der Kolloidcharakter der Öllacke, deren Komponenten außer dem Lösungsmittel an sich schon ausgesprochene Kolloide und in der „Verkochung“ selbstverständlich ein unentwirrbares System von kolloiden Phasen sind. Schließlich sind das Sulzigwerden von Leinöl- und Standölfarbsuspensionen, das anormal feste Absetzen der Farbkörper in diesen, das Eindringungsvermögen und Trocknen der Leinölaufstrichmittel in Holz, Pappe und andern Werkstoffen, die Wetterbeständigkeit und Alterungerscheinungen der Filme Vorgänge, die ebenfalls in das Gebiet der Kolloide reichen, das damit für das Leinöl sicher noch nicht erschöpft ist, in seinen Grundzügen aber festgestellt sein mag.

[A. 257.]

Torfzusammensetzung und Lignintheorie.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt
Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 27.1. 1925.)

Nach der v. Beroldingenschen Umwandlungstheorie, welche durch neuere Untersuchungen eine wesentliche Stütze erfahren hat, ist aus dem ersten Umwandlungsprodukt des Holzes, dem Torf, zunächst Braunkohle entstanden, aus dieser weiterhin Steinkohle und schließlich Anthrazit. Man wird daher, wenn man

¹¹⁾ Engler u. Weisberg, Kritische Studien über den Verlauf der Autoxydation, Braunschweig 1907.

¹²⁾ Z. ang. Ch. 35, 389 [1922].

¹³⁾ Eibner, Über fette Öle, S. 116, 130; ferner Fritz, Chem. Umschau 27, 173 [1920].

¹⁴⁾ Z. ang. Ch. 35, 389 [1922].

¹⁵⁾ Farben-Ztg. 30, 41 [1924].

¹⁶⁾ A. Eibner, Über fette Öle, München 1922, S. 86.

¹⁷⁾ A. Eibner, Über fette Öle, München 1922, S. 283.

¹⁸⁾ Derselbe, S. 284.