

Über die Anwendung einiger kolloidchemischer Untersuchungsverfahren auf das Trocknen des Leinöls.

Von Prof. Dr. H. FREUNDLICH und Dr. H. W. ALBU,

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 26. November 1930.)

Die nachfolgende Untersuchung hatte das Ziel, zu prüfen, wieweit kolloidchemische Vorgänge für das Trocknen des Leinöls maßgebend sind. In der jüngsten Zeit wurde diese Auffassung mehrfach vertreten, wenn auch nicht gerade auf sicheren Unterlagen¹⁾. Andererseits wird man ihr doch von vornherein eine gewisse Berechtigung zugestehen: die Verfestigung der Ölschicht beim Kochen erinnert einmal durchaus an die Bildung eines Gels; ferner gehören manche verwandte Stoffe, etwa die Seifen, zu den sogenannten Semikolloiden. Es ist nicht ganz leicht, bei reinem und bei dem durch das Trocknen etwas veränderten Leinöl die Frage zu entscheiden. Sollte es sich hierbei wirklich um kolloidchemische Gebilde handeln, so hat man es sicher mit sogenannten Isokolloiden zu tun, bei denen die disperse Phase vom Dispersionsmittel stofflich nur sehr wenig verschieden ist. Man muß damit rechnen, daß Unterschiede im Brechungskoeffizienten der beiden Phasen sehr gering sind, das Ultramikroskop dürfte deshalb in seiner gewöhnlichen Form versagen. — Erst in der allerletzten Zeit ist ein Ultrakondensor angegeben worden, der sich gerade für solche Kolloide besonders gut eignet; er konnte noch für einige Vorversuche angewandt werden (siehe Abschnitt III). — Eine ausgeprägte elektrische Aufladung der dispersen Phase ist gleichfalls nicht zu erwarten, so daß man auf das Auftreten capillarelektischer Vorgänge (Kataphorese, Koagulation) kaum hoffen darf.

Es schien nicht ausgeschlossen, daß man auf einigen anderen Wegen, wenn nicht eine grundsätzliche Entscheidung, so doch sehr wichtige Gründe für oder gegen die Annahme kolloidchemischer Vorgänge finden würde.

Einmal, wenn man die sogenannte Depolarisation untersuchte, d. i. die Größe, die den Polarisationszustand des von dem Öl seitlich abgelenkten Lichtes charakterisiert. Ferner zeigen kolloide Gebilde sehr häufig Anomalien in ihrer Zähigkeit. Das sogenannte Newtonsche Gesetz und das aus ihm folgende Poiseuillesche Gesetz gelten nicht mehr, und die Abweichungen werden vielfach einer sog. Fließelastizität zugeschrieben. Es sollte das Öl deshalb vor

und nach dem Trocknungsvorgang mit einem sogenannten Couetteschen Apparat auf seine Zähigkeit hin untersucht werden, einem Apparat, der das Auftreten solcher Anomalien besonders deutlich zu erkennen erlaubt.

I. Messung der Depolarisation.

Läßt man Licht auf die Moleküle irgendeiner Phase fallen, so wird es zu einem bestimmten Betrag seitlich zerstreut. Hat man statt der einzelnen Moleküle größere Molekülgruppen von kolloidem Ausmaß, etwa ultramikroskopische Tröpfchen oder feste Teilchen, so wird der Betrag des seitlich zerstreuten Lichtes sehr groß, man hat das Tyndallphänomen im eigentlichen Sinne des Wortes, obwohl man diese Bezeichnung auch für das an Molekülen abgelenkte Licht benutzt. Mit einem Vorhandensein von solchem Licht muß man also stets rechnen, auch wenn man kein eigentliches Kolloid vor sich hat. Würde man beim Leinöl von vornherein ein starkes Tyndalllicht beobachten, und würde es sich beim Trocknen nach seiner Stärke und seinem Polarisationszustand ausgesprochen und charakteristisch ändern, so hätte man einen Grund, das Bestehen kolloidchemischer Vorgänge zu vermuten. Da der besondere Polarisationszustand für das Tyndalllicht in erster Linie kennzeichnend ist, so ist auf seine etwaige Veränderung das größte Gewicht zu legen. Wir benutzten zur Messung der Depolarisation folgende Anordnung²⁾:

Das Licht einer kräftigen Bogenlampe wurde durch ein Linsensystem stark zusammengefaßt und parallel gerichtet, sowie durch ein Blendensystem begrenzt. Dieses sehr intensive Lichtbündel wurde durch eine Cuvette mit Kaliumbichromat sowie ein Lila-Rotfilter auf ein für unsere Untersuchung günstiges Wellenband von rotem Licht gebracht. Beim Beleuchten mit Licht von kürzerer Wellenlänge zeigt das Leinöl eine ausgesprochene Fluoreszenz, die ein Messen der Depolarisation im abgelenkten Licht unmöglich machen würde; bei den von uns benutzten größeren Wellenlängen tritt wohl keine Fluoreszenz auf³⁾. Dieses monochromatische Licht geht durch den Trog mit der zu untersuchenden Substanz. Senkrecht zum einfallenden Licht wird das abgelenkte Licht mittels eines Wollaston-Prismas in seine beiden senkrecht zueinander schwingenden Komponenten zerlegt. Mit Hilfe eines Nicolischen Prismas stellt man die Intensitäten der beiden Komponenten fest. Gemessen wird also der Winkel φ der Halbschatteneinstellung.

Berechnet wurde die Depolarisation Θ . Diese ist definiert als das Verhältnis der Intensität des waagerechten Vektors des natürlichen Lichtes I_2 zur Intensität des senkrechten Vektors, sofern dieser nicht von dem natürlichen Licht herrührt. Man muß also von dessen Gesamtintensität I_1 den Wert I_2 abziehen und hat demgemäß die Formel

$$\Theta = \frac{I_2}{I_1 - I_2}$$

Ist das seitlich abgelenkte Licht vollständig polarisiert, fehlt also das natürliche Licht, so wird $\Theta = 0$.

Bei einem kolloiden Gebilde, dessen Gehalt an Kolloid bestimmbar ist, leitet man aus der bei verschiedenen Gehalten gefundenen Depolarisation die De-

²⁾ Siehe B. Lange, Ztschr. physikal. Chem. 132, 1 [1928].

³⁾ Wir folgten damit einer Anregung B. Langes, dem wir auch an dieser Stelle für sein Interesse an der Messung der Depolarisation danken möchten.

¹⁾ L. Auer, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 216 [1926]; 35, 9, 27 [1928]. Kolloid-Ztschr. 40, 334 [1926]; 42, 288 [1927]; 47, 38 [1929]. Farben-Ztg. 31, 1240 [1925—1926]; 33, 682 [1927—1928]. — H. Wolff, Kolloid-Ztschr. 27, 183 [1920]. Farbe u. Lack 1927, 134. Farben-Ztg. 31, 1239 [1925—1926]. — P. Slansky, Ztschr. angew. Chem. 34, 533 [1921]; 35, 389 [1922]. Kolloid-Ztschr. 46, 128 [1928]. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 148 [1927]. — A. Eibner, Farben-Ztg. 32, 1848, 1906, 1962 [1926—1927]; 33, 2165 [1927—1928]. Farbe u. Lack 1929, 115. Ztschr. angew. Chem. 39, 43 [1926]. Chem.-Ztg. 46, 721 [1922]. — A. Eibner u. A. Greth, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 97 [1928]. — J. Marcusson, Ztschr. angew. Chem. 38, 780 [1925]; 39, 476 [1926]. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 53 [1929]. — Siehe aber auch: A. V. Blom, Ztschr. angew. Chem. 40, 146 [1927]. — A. Eibner, Farben-Ztg. 27, 882 [1921—1922]. — W. Fahrion, Die Chemie der trocknenden Öle 1911. — J. Scheiber, Ztschr. angew. Chem. 40, 1279 [1927]. Kolloid-Ztschr. 46, 337 [1928]. — Die Untersuchung von H. Schmalfuß u. H. Werner (Kolloid-Ztschr. 49, 323 [1929]) hat unseres Erachtens trotz der Einwände Auers (ebenda 49, 328 [1929]) seiner Koagulationstheorie den Boden völlig entzogen.

polarisationskonstante Θ_0 ab, die auch als Depolarisation des einzelnen Teilchens bezeichnet wird. Aus ihr kann man eine Reihe von Schlüssen auf die Größe und Gestalt der Kolloidteilchen ziehen. So ist sie bei sehr kleinen kugelförmigen Teilchen gleich null; hat sie endliche Werte, so rührt das entweder daher, daß die Teilchen, wenn kugelförmig, nicht klein sind, oder, wenn klein, nicht kugelförmig sind. Oft läßt sich auf Grund anderer Erfahrungen eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten treffen. Beim Leinöl, das, wenn es überhaupt kolloid ist, ein Isokolloid darstellt und sich als solches verändert, kann man einen Θ_0 -Wert nicht berechnen, da man nichts über die Konzentration an etwaigem Kolloid weiß. Es bleibt nur übrig zu verfolgen, wie sich die Depolarisation Θ selbst bei verschiedener Behandlung des Öls verändert. Nur unter besonders günstigen Verhältnissen wäre zu hoffen, über einen etwaigen kolloiden Zustand Zuverlässiges zu erfahren. Denn auch rein chemische, nicht kolloidchemische Veränderungen im Öl werden sich in der Depolarisation bemerkbar machen, da ja die Reaktionsprodukte meist andere optische Konstanten haben werden als die Ausgangsstoffe⁴⁾.

Zu den optischen wie viscosimetrischen Messungen diene ein reines Leinöl (vom Materialprüfungsamt in Berlin-Zehlendorf). Es wurde einmal bei bestimmter Temperatur mit Luft behandelt, also geblasen, eine zweite Probe bei 250° gekocht, eine dritte bei der gleichen Temperatur unter CO₂ gehalten. Die Intensität des seitlich abgelenkten Lichtes war stets nur mäßig groß, änderte sich aber bei dieser Behandlungsweise nicht ausgeprägt. Wie Tabelle 1 zeigt, gilt das gleiche für die Depolarisation.

Tabelle 1. Depolarisation des reinen Leinöls bei verschiedenen Behandlungsweisen.

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl, reines . . .	38,9	1,87
bei Zimmertemperatur geblasen:		
nach 122 h	38,6	1,76
„ 192 h	38,4	1,69
„ 290 h	38,1	1,60

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl bei 250° gekocht:		
nach 9 h	35,3	1,27
„ 15 h	33,7	0,80
„ 29 h	42,9	6,33

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl bei 250° unter CO ₂ gekocht:		
nach 12 h	32,1	0,65
„ 32 h	36,5	1,21
„ 50 h	38,0	1,57

In dem bei Zimmertemperatur behandelten Öl änderte sich die Depolarisation überhaupt nicht merklich (die Fehlergrenze betrug etwa $\pm 0,3^\circ$). Beim Erhitzen sowohl an der Luft wie unter CO₂ war dies im gewissen Grade der Fall, und zwar sank die Depolarisation anfänglich und nahm dann wieder zu. Aber die Veränderungen sind nicht groß (bei den obenerwähnten Versuchen von B. L a n g e bewegen sie sich in ganz anderen Beträgen), und da sie nicht in einem Sinne erfolgen, gewinnt man den Eindruck, als überlagerten sich verschiedene Vorgänge, von denen der eine kolloidchemisch sein könnte, wenn man auch zunächst keinen Anlaß hat, ihn dafür anzusprechen.

Nicht günstiger steht es mit den Versuchen, bei denen die Depolarisation sikkativhaltiger Leinöle untersucht wurde. Sie finden sich in den Tabellen 2 bis 5.

Tabelle 2.

Depolarisation von manganborathaltigem Leinöl (Gehalt 0,2%).

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl + Manganborat	33,2	0,75
bei Zimmertemperatur geblasen:		
nach 70 h	20,0	0,15
„ 233 h	19,2	0,15

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl + Manganborat bei 250° gekocht:		
nach 9 h	32,5	0,68
„ 16 h	33,5	0,78

Tabelle 3.

Depolarisation von manganoleathaltigem Leinöl (Gehalt 0,2%).

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl + Manganoleat	32,1	0,65
bei Zimmertemperatur geblasen:		
nach 19 h	26,0	0,31
„ 43 h	27,0	0,35
„ 115 h	29,5	0,47
„ 140 h	31,0	0,57

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl + Manganoleat bei 250° gekocht:		
nach 8 h	37,0	1,31
„ 16 h	37,1	1,34
„ 21 h	37,5	1,43
„ 30 h	35,0	0,96

Tabelle 4.

Depolarisation von bleioleathaltigem Leinöl (Gehalt 1%).

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl + Bleioleat bei Zimmertemperatur geblasen:		
nach 12 h	38,7	1,79
„ 48 h	38,5	1,72
„ 72 h	38,5	1,72
„ 80 h	39,0	1,90
„ 90 h	38,5	1,72
„ 96 h	37,5	1,43
„ 103 h	37,1	1,34
„ 160 h	37,1	1,34

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl + Bleioleat bei 250° gekocht:		
nach 6 h	32,9	0,72
„ 13 h	32,0	0,65
„ 26 h	32,0	0,65
„ 32 h	32,0	0,65

Tabelle 5.

Tabelle 5. Depolarisation von aluminiumpalmitathaltigem Leinöl (Gehalt 0,1%).

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl + Al-Palmitat	35,2	0,99
bei Zimmertemperatur geblasen:		
nach 12 h	34,5	0,90
„ 24 h	34,5	0,90
„ 82 h	35,0	0,96
„ 150 h	33,7	0,80
„ 175 h	33,5	0,78
„ 250 h	31,0	0,57

Behandlungsweise	φ	Θ
Leinöl + Al-Palmitat bei 250° gekocht:		
nach 8 h	30,0	0,50
„ 20 h	29,5	0,47
„ 27 h	29,2	0,45
„ 33 h	30,0	0,50

Wohl ändert sich in einigen Fällen das Θ nicht unbeträchtlich (z. B. beim Blasen des manganhaltigen Öls), aber die Veränderungen sind niemals einsinnig, sondern vieldeutig: beim Manganborat eine Abnahme, die bei Zimmertemperatur größer ist als beim Erhitzen, beim Bleioleat und Aluminiumpalmitat ist umgekehrt die beim Erhitzen eintretende Abnahme größer; beim Manganoleat eine Abnahme bei Zimmertemperatur, eine Zunahme in der Hitze.

Gegen rein kolloidchemische Zustände und Veränderungen sprechen auch die Absolutwerte der Depolarisation Θ . Bei kolloiden Gebilden ist Θ erheblich kleiner als 1; hier meist etwa gleich 1 oder noch größer.

Es sei noch hinzugefügt, daß beim Blasen die Farbe des reinen wie des sikkativhaltigen Leinöls hellgelb blieb. Beim reinen Öl änderte sich die Zähigkeit äußerlich nicht merkbar, beim Kochen unter CO₂ blieb das Öl hell, wurde aber recht zäh und zeigte eine stärkere Fluoreszenz.

*) F. Fritz, Farbe u. Lack 1928, 496.

Beim Kochen an der Luft wurde die Farbe rötlich-braun, die Fluoreszenz stark und die Zähigkeit so groß, daß man meistens schon nach etwa 30 h die Untersuchung der Depolarisation aufgeben mußte, weil sich das gelatinierte Öl nicht mehr in den Untersuchungstrog überführen ließ.

II. Messung der Zähigkeit.

Zu diesen Messungen diente ein Couettesches Torsionsviscosimeter⁵⁾, mit dessen Hilfe man besonders eindeutig kleine Abweichungen vom regelrecht zähen Verhalten einer Flüssigkeit feststellen kann. Benutzt wurde ein Apparat der einfachsten Form. In einem rotierenden Hohlzylinder schwebte koaxial ein Vollzylinder an einem 19 cm langen und 0,5 mm starken Konstantendraht. Die Abmessungen der aus vernickeltem Messing angefertigten Zylinder waren derart, daß die angewandte Flüssigkeitsmenge nur 60 cm³ betrug. Abgelesen wurde an einer Kreisskala mittels einer an dem Vollzylinder befestigten Schneide. Für kleinere Ausschläge benutzte man eine Lichtzeigerablesung. Gemessen wurden die Ablesungswinkel des inneren und die Rotationsgeschwindigkeit des äußeren Zylinders.

Bedeutet t die Zeit einer Umdrehung (i. Sek.), $\omega = \frac{2\pi}{t}$ die Winkelgeschwindigkeit des Hohlzylinders, s die Ablenkung des inneren Zylinders in Winkelgraden, so gilt für rein viskose Flüssigkeiten, daß die Ablenkung s (die dem Reibungswiderstand proportional ist) mit ω proportional zunimmt; da aber ω dem t umgekehrt proportional ist, so gilt in Fällen reiner Viskosität $s \cdot t = \text{konst.}$

Die Konstanz der $s \cdot t$ -Werte einer Meßreihe ist also ein Kennzeichen rein viskosen Verhaltens, die absolute Größe der $s \cdot t$ -Werte ist ein relatives Maß der jeweiligen Zähigkeit.

Bei einer bildlichen Darstellung mit s als Ordinate und ω als Abszisse ist die s - ω -Kurve eine gerade Linie, die durch den Nullpunkt geht, wenn die Flüssigkeit rein zäh ist, also dem sogenannten Newtonschen Gesetz gehorcht; nach diesem ist der Reibungswiderstand dem Geschwindigkeitsgefälle proportional. Abweichungen von dem Gesetz äußern sich z. B. bei vielen kolloiden Lösungen darin, daß die s - ω -Kurven gekrümmt sind, und auch vielfach nicht durch den Nullpunkt zu gehen scheinen. Dementsprechend sind die $s \cdot t$ -Werte für nicht rein viskose Flüssigkeiten nicht mehr konstant.

Wir benutzten den Apparat nur zu relativen Messungen. Um einen Anschluß an absolute Werte zu erhalten, wurde mit Glycerin geeicht. Glycerin ist eine streng

Tabelle 6.

Viscosimetrische Messung an Glycerin. $t = 16^\circ$.

t	ω	s	s · t
147,2	0,0426	1,67	245
67	0,0940	3,50	235
47	0,133	4,93	228
41	0,153	5,65	232
7,04	0,892	32	225
4,1	1,53	58	238
2,7	2,32	85,5	231

im Mittel 233,4; $\eta = 1,342$

viskose Flüssigkeit. Wie Tabelle 6 lehrt, sind ihre $s \cdot t$ -Werte bei 16° praktisch konstant, der Mittelwert beträgt praktisch 233. Da der absolute Wert der Zähigkeit bei dieser Temperatur 1,342 ist, ergibt sich hieraus der erforderliche Umrechnungsfaktor.

Die weiteren Tabellen enthalten die $s \cdot t$ -Werte von reinem und sikkativhaltigem Leinöl, und zwar wurden

⁵⁾ Couette, Ann. d. chim. et d. phys. (5) 21, 433 [1890]. — Hatschek, Kolloid-Ztschr. 13, 88 [1913]. — H. Freundlich u. E. Schalek, Ztschr. physikal. Chem. 108, 153 [1924].

sie einmal unmittelbar nach der Mischung gemessen, dann nachdem die Öle längere Zeit bei Zimmertemperatur geblasen worden waren.

Tabelle 7.

Viscosimetrische Messung an reinem Leinöl. $t = 16^\circ$.

t	ω	s	s · t
169	0,0372	0,745	126
47	0,133	2,6	122
23	0,273	5,7	131
6,75	0,930	18	122
3,8	1,66	33	125
2,5	2,5	50,5	125
1,6	3,94	76	122

im Mittel 125; $\eta = 0,716$

Tabelle 8.

Viscosimetrische Messung an reinem Leinöl, das 290 h mit Luft geblasen wurde. $t = 16^\circ$.

t	ω	s	s · t
166	0,0376	1,17	194
23,2	0,27	5,6	130
7,0	0,90	19,4	128
4,7	1,34	26,9	126
4,0	1,57	36,4	145
2,7	2,31	56,0	151
1,9	3,30	73,6	141

im Mittel 150; $\eta = 0,826$

Tabelle 9.

Viscosimetrische Messung an reinem Leinöl, das 29 h bei 250° unter CO_2 gehalten wurde. $t = 16^\circ$.

t	ω	s	s · t
795	0,0079	5	3980
142,7	0,0445	24,5	3500
103,5	0,062	34,7	3570
73,1	0,086	49,4	3620
41,1	0,153	88	3540

im Mittel 3640; $\eta = 20,9$

Tabelle 10.

Viscosimetrische Messung an manganborathaltigem Leinöl unmittelbar nach der Mischung. $t = 15,5^\circ$. (Gehalt an Manganoleat 0,2%).

t	ω	s	s · t
569,5	0,011	0,63	358
406,2	0,0154	0,915	371
127,0	0,0495	2,7	344
62,5	0,100	5,97	372,5
49,1	0,127	7,35	360
46,1	0,1365	7,76	358
44,1	0,142	8,20	361
30,0	0,210	11,5	345
15,1	0,416	23,0	347
3,8	1,660	92	350

im Mittel 357; $\eta = 2,05$

Tabelle 11.

Viscosimetrische Messung an manganborathaltigem Leinöl, das 233 h lang bei Zimmertemperatur geblasen worden war. $t = 17^\circ$. (Gehalt an Manganoleat 0,2%).

t	ω	s	s · t
267	0,0235	21,2	5450
153	0,041	36	5340
54	0,116	96	5200
31,6	0,195	166	5240
24,3	0,257	214	5200

im Mittel 5290; $\eta = 30,4$

Tabelle 12.

Viscosimetrische Messung an manganoleathaltigem Leinöl unmittelbar nach der Mischung. $t = 16^\circ$.
(Gehalt an Manganoleat 0,2%)

t	ω	s	s · t
202,5	0,031	0,6	123
91	0,069	1,34	124
51	0,123	2,53	129
37,1	0,169	3,24	121
26,6	0,235	4,77	127
20,7	0,302	5,77	119
18,0	0,35	7,2	129
9,5	0,66	14,0	133
5,2	1,20	26,0	135
4,4	1,42	31,5	139
2,1	2,85	58,0	122

im Mittel 127; $\eta = 0,732$

Tabelle 13.

Viscosimetrische Messung an manganoleathaltigem Leinöl, das 140 h lang bei Zimmertemperatur geblasen worden war. $t = 16^\circ$.
(Gehalt an Manganoleat 0,2%)

t	ω	s	s · t
1152	0,0062	12,7	14400
638,1	0,0097	25,8	16400
217,3	0,029	59	12800
52,0	0,12	212	13600

im Mittel 14300; $\eta = 82,2$

Tabelle 14.

Viscosimetrische Messung an bleioleathaltigem Leinöl unmittelbar nach der Mischung. $t = 15^\circ$. (Gehalt an Bleioleat 1%)

t	ω	s	s · t
389,5	0,0154	0,315	125,5
105,6	0,0596	1,2	127
48,0	0,131	2,69	129
34,0	0,185	3,85	131
24,5	0,255	5,30	129,5
15,2	0,415	7,75	118
4,7	1,34	25,0	117
3,6	1,74	34,0	122
2,7	2,85	62,0	130
1,8	3,50	70,5	127

im Mittel 126; $\eta = 0,722$

Tabelle 15.

Viscosimetrische Messung an bleioleathaltigem Leinöl, das 160 h bei Zimmertemperatur geblasen worden war. $t = 20^\circ$.
(Gehalt an Bleioleat 1%)

t	ω	s	s · t
303	0,0207	0,526	158
135,5	0,0465	1,10	143
52,1	0,125	2,63	137
26,8	0,235	4,97	136
8,5	0,740	14,7	125
4,0	1,575	25,8	116
2,7	2,33	47,9	129
1,8	3,5	73,6	132,5
1,5	4,2	84,6	127

im Mittel 132; $\eta = 0,76$

Tabelle 16.

Viscositätsmessungen an aluminiumpalmitathaltigem Leinöl unmittelbar nach der Mischung. $t = 17^\circ$. (Gehalt an Aluminiumpalmitat 0,1%)

t	ω	s	s · t
187	0,0336	0,63	118
96	0,0655	1,34	128
50,7	0,124	2,48	125,5
32,5	0,1935	3,86	125,5
23,7	0,264	5,45	129,5
20,0	0,314	6,34	127
5,6	1,12	22,4	125,5
4,24	1,48	30,0	127
2,6	2,40	50,0	130
1,9	3,32	65,5	124

im Mittel 126; $\eta = 0,724$

Tabelle 17.

Viscositätsmessung an aluminiumpalmitathaltigem Leinöl, das 250 h bei Zimmertemperatur geblasen worden war. $t = 21^\circ$.
(Gehalt an Aluminiumpalmitat 0,1%)

t	ω	s	s · t
478,5	0,0132	0,264	126
35	0,18	3,94	136
20	0,314	7,1	142
6,4	0,97	23,1	148
4,5	1,4	31,8	143
3,0	2,1	46,0	138
2,1	3,0	60,6	128

im Mittel 137; $\eta = 0,790$.

Man sieht, daß in allen Fällen die Werte praktisch konstant sind. Abweichungen vom regelrechten Verhalten sind nicht vorhanden, und dies, obwohl die Zähigkeit in einem Fall (beim manganoleathaltigen Öle) beim Trocknen auf fast das Hundertfache steigt*).

Hätte man Abweichungen vom Newtonschen Gesetz gefunden, so hätte das sehr zugunsten der Annahme kolloider Gebilde gesprochen. Denn solche Anomalien der Zähigkeit sind in starkem Betrage nur bei kolloiden Lösungen gefunden worden. Es besteht also kein Grund, das Hineinspielen kolloider Vorgänge anzunehmen. Man kann aber natürlich nicht aus diesen Versuchen folgern, daß umgekehrt kolloidchemische Vorgänge ausgeschlossen sind: es gibt auch viele eindeutig kolloide Lösungen, die regelrecht zäh sind.

Nun könnte man aber einen Umstand als einen Grund gegen das Bestehen von kolloiden Veränderungen, nämlich die Tatsache, daß gar kein Zusammenhang zwischen der Veränderung der Zähigkeit beim Trocknen sikkativhaltiger Öle und der Veränderung der Depolari-

*) Dies stimmt wesentlich mit den Ergebnissen von Wo. Ostwald, V. Trakas und R. Koehler (Kolloid-Ztschr. 46, 136 [1928]) überein, die mit einem geeigneten Capillarviscosimeter gearbeitet haben, während Slansky und L. Koehler (ebenda 46, 128 [1928]) etwas größere Anomalien beim Leinöl und einigen anderen vegetabilischen Ölen gefunden zu haben glauben. Es ist natürlich durchaus möglich, daß starke Anomalien auftreten, wenn ein Pigment in der Form eines feinverteilten Pulvers als zweite Phase zum Leinöl hinzutritt. Solche beschrieb z. B. Bingham (Journ. of the Franklin-Institute 1923, 303) bei einem lithoponhaltigen Leinöl, und Wo. Ostwald und Foehre (Kolloid-Ztschr. 45, 260 [1928]) fanden, daß, während reine Maschinenöle normal zäh sind, beim Zusatz von Talkum und dgl. Anomalien der Zähigkeit beobachtet werden.

sation unter den gleichen Bedingungen besteht. Die Zähigkeit verändert sich am stärksten beim Manganoleat, die Depolarisation beim Manganborat; unverhältnismäßig viel kleiner als in diesen Fällen ist die Änderung der Zähigkeit beim Bleioleat, keineswegs entsprechend kleiner die Änderung der Depolarisation.

III. Einige Versuche mit dem Spiererschen Kondensor.

Wie schon erwähnt, ist neuerdings eine ultramikroskopische Anordnung angegeben worden, die für die Untersuchung des Leinöls besonders geeignet erscheint.

Es ist dies der Spierersche Dunkelfeldkondensor⁷⁾ für mehrseitige Beleuchtung; seine Konstruktion ist derart, daß man mit ihm noch Kolloide optisch auflösen kann, bei denen der Unterschied der Brechungskoeffizienten recht gering ist. Man erhält in der Tat mit dieser Anordnung ultramikroskopische Bilder von Cellulosefasern u. dgl., die mit dem gewöhnlichen Ultramikroskop nichts erkennen lassen oder nur ganz undeutliche Bilder geben.

Da wir selbst über eine derartige Anordnung noch nicht verfügen, war Prof. Hauser von dem kolloidchemischen Laboratorium der Metallgesellschaft, Frankfurt a. M., so liebenswürdig, einige Proben der von uns benutzten Leinölpräparate mit dem Spiererschen Kondensor zu untersuchen⁸⁾. Es bestätigen sich durchaus unsere Ergebnisse. Völlig optisch leer war das reine Leinöl und das 300 h lang bei Zimmertemperatur geblasene. Bei den nachfolgenden Präparaten: Leinöl 29 h bei 250° an der Luft erhitzt, Leinöl 29 h lang bei 250° unter CO₂ gehalten, manganborathaltiges Leinöl frisch und 230 h lang bei Zimmertemperatur geblasen, bleioleathaltiges Leinöl 190 h lang bei Zimmertemperatur geblasen, aluminiumpalmitathaltiges Leinöl frisch und 275 h lang bei Zimmertemperatur geblasen, waren vereinzelte Strukturen, Fasern und Punkte u. dgl. zu sehen. Aber das Gesamtbild war derart, daß man daraus allein niemals auf das Bestehen von kolloiden Gebilden geschlossen hätte, erst recht nicht nach den anderen Erfahrungen dieser Untersuchung.

Alles in allem kann man aus diesen Erfahrungen nicht folgern, daß man es im Leinöl selbst oder bei den aus ihm schon beim Trocknen entstehenden Gebilden mit Kolloiden zu tun hat. Rein chemische Vorgänge sind offenbar überragend wichtig. Andererseits muß man zugestehen, daß man es bei den hier angewandten Verfahren nur mit ziemlich verdünnten Lösungen des Linnoxyns im Leinöl zu tun hat. Es wäre durchaus denkbar, daß bei höheren Konzentrationen, also stärkeren Trocknungsgraden, doch kolloide Einflüsse viel erheblicher in Betracht kommen⁹⁾. Ich halte zur Zeit folgende An-

sicht für ziemlich wahrscheinlich: das Linnoxyn ist ein Stoff bzw. Stoffgemisch, das in vielen organischen Lösungsmitteln, auch im Leinöl selbst, echt gelöst ist, namentlich wenn die Konzentration nicht zu hoch ist, während es in anderen Lösungsmitteln, in denen es weniger löslich ist, dazu neigen mag, kolloide Lösungen zu bilden. — Man kennt ja ein solches Verhalten für viele Semikolloide wie Seifen, Tannin u. a.; sie sind in organischen Lösungsmitteln echt gelöst, in Wasser dagegen kolloid. — Wird bei höheren Trocknungsgraden das Leinöl aber sehr viel linnoxynhaltiger, so mag das kolloide Verhalten stärker hervortreten. Wesentlich ist dabei vielleicht noch, daß bei den praktisch vorkommenden Trocknungsbedingungen des Leinöls auch andere Fremdstoffe, wie Wasser, anwesend sind, die sehr wohl bei höheren Linnoxyngehalten das Auftreten einer kolloiden Struktur begünstigen könnten. Es sei daran erinnert, daß z. B. Walrat in trockenem Chloroform wesentlich echt gelöst ist, während bei Gegenwart von schwach alkalischem Wasser eine sehr beständige konzentrierte Emulsion von wässrigen Walratröpfchen im Chloroform entsteht¹⁰⁾.

Diese Untersuchungen betreffen im wesentlichen nur das Leinöl. Einige Vorversuche wurden auch mit dem Holzöl angestellt. Bei diesen sprechen viel mehr Umstände zugunsten der Auffassung, daß kolloidchemische Einflüsse in starkem Maße eine Rolle spielen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die sogenannte Depolarisation, d. h. die für den Polarisationszustand des seitlich abgelenkten Lichtes maßgebende Größe bei reinem und sikkativhaltigem Leinöl gemessen, und auch die Veränderung, die sie erfährt, wenn man diese Öle bei Zimmertemperatur oder in der Hitze mit Luft behandelt bzw. sie unter Kohlensäure erwärmt. Die Veränderungen der Depolarisation waren nicht groß und wenig charakteristisch.

2. An wesentlich den gleichen Präparaten, wie sie unter 1. aufgeführt sind, wurde mit einem Couetteschen Viscosimeter die Zähigkeit gemessen, und zwar bei den sikkativhaltigen Leinölen sowohl unmittelbar nach der Mischung wie nach längerer Behandlung mit Luft bei Zimmertemperatur. In allen Fällen wurde ein rein zähes Verhalten gemäß dem Newtonschen Gesetz gefunden, Anomalien der Zähigkeit wurden nicht beobachtet, obwohl in einigen Fällen die Viskosität sehr hohe Werte erreichte.

3. Die ultramikroskopische Untersuchung einer Reihe dieser Leinölpräparate mit dem Spiererschen Kondensor, der sich besonders für Kolloide mit kleinen Unterschieden im Brechungskoeffizienten eignet, ergaben keine für Kolloide charakteristischen Bilder.

4. Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, daß in reinen, wie sikkativhaltigen Leinölen bei geringen Trocknungsgraden kolloide Eigenschaften nicht erkennbar hervortreten. Es muß aber die Möglichkeit offen gelassen werden, daß sich bei höheren Trocknungsgraden kolloide Einflüsse in stärkerem Maße geltend machen.

[A. 161.]

⁷⁾ Kolloid-Ztschr. 51, 166 [1930].

⁸⁾ Wir möchten ihm auch an dieser Stelle hierfür danken.

⁹⁾ Das Verfestigen beim Trocknen braucht freilich nicht notwendig als eine Art Gelatinieren angesehen zu werden. Eine andere Möglichkeit wäre, daß es ein durch chemische Veränderungen im Leinöl hervorgerufenen glasigen Erstarren ist, wie man es ja auch für Silicatgläser und für viele andere Flüssigkeiten unterhalb des Schmelzpunktes kennt; in solchen Gläsern hat man es keineswegs nötig, Teilchen von kolloider Größe anzunehmen.

¹⁰⁾ Siehe Freundlich und Gann, Int. Ztschr. Biologie 2, 1 [1915].