

## Polymerisation des Sonnenblumenöls.

Von G. STADNIKOFF, A. GENEROSOW und E. IWANOWSKY.

Aus dem Karpowschen Chemischen Institut des  
Obersten Volkswirtschaftsrats in Moskau,  
Abteilung von Prof. Dr. G. Stadnikoff.

(Eingeg. 5./8. 1924.)

Die verdickten Pflanzenöle haben eine große technische Bedeutung; sie werden verwendet zur Bereitung von Lacken, Firnissen, Buchdruckfarben und außerdem zur Bereitung von zähflüssigen Schmierölen.

Zum Verdicken der Öle gibt es drei Verfahren: 1. Oxydation mit Luftsauerstoff bei erhöhter Temperatur (oxydierte oder geblasene Öle), 2. Erhöhung der Viscosität durch Erhitzen bei 250–300°, 3. Polymerisation unter Einwirkung von elektrischen Entladungen (Vollt).

Bis zur letzten Zeit fanden in der Technik geblasene Öle Anwendung, welche durch Oxydation des Leinöls mit Luft erhalten werden. Während der letzten Zeit wurden auch polymerisierte Öle angewandt, welche durch Erhitzen des Leinöls erhalten werden oder aus dem in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts in Europa eingeführten Holzöl aus *Elaeococco Vernicia*.

Über Anwendung anderer polymerisierter Öle ist wenig bekannt. Indessen sind einige von ihnen in technischer Hinsicht von großem Interesse, weshalb ihr genaueres Studium angezeigt erscheint.

In dieser Mitteilung berichten wir über Polymerisation des Sonnenblumenöls.

Ein jedes Pflanzenöl besitzt die Fähigkeit, sich zu polymerisieren, wenn in ihm Glyceride ungesättigter Säuren enthalten sind, da nur ungesättigte Verbindungen zur Polymerisation fähig sind. Diese Ansicht über die Polymerisation der Pflanzenöle wurde 1912 von Fahrion<sup>1)</sup> ausgesprochen und bedarf keiner besonderen Begründung. Für die Technologie der polymerisierten Öle ist es viel wichtiger, die Ursache der Viscositäts-erhöhung der Öle bei der Polymerisation zu wissen. Obwohl eine bedeutende Anzahl Arbeiten in diesem Gebiete aufzuzählen sind, können wir doch keine bestimmte Antwort auf die gestellte Frage geben. In der letzten Zeit hat H. Wolf<sup>2)</sup> die experimentellen Angaben in diesem Gebiete gesammelt und die Frage über den Grund der Eigenschaften der polymerisierten Öle aufgeworfen. Der Verfasser dieser Mitteilung kann keine Lösung geben, weist aber auf die Bedeutung der festen Polymerisate hin, welche sich beim Erhitzen des Holzöls bilden; diesen Polymerisaten schreibt H. Wolf eine Bedeutung beim Gelatinieren des polymerisierten Holzöls zu, indem er diesen Prozeß als eine Gelatinierung der Kolloidlösung ansieht.

Unsere Arbeit verfolgte ursprünglich ein rein praktisches Ziel, ein Verfahren zur Bereitung zähflüssiger Schmieröle aus halbtrocknenden Pflanzenölen zu finden. Das während dieser Arbeit gesammelte Material gestattet jedoch, einige Anschauungen über das Wesen der Polymerisation und die Ursache der Viscositäts-erhöhung der Pflanzenöle beim Erhitzen auszusprechen.

Die Fähigkeit der ungesättigten Verbindungen, sich zu polymerisieren — langsam bei gewöhnlicher Temperatur und ziemlich schnell beim Erhitzen — ist längst bekannt; diese Fähigkeit ist bei den Äthylenkohlenwasserstoffen vergleichsmäßig schwach vorhanden, die Verbindungen mit zwei Doppelbindungen polymerisieren sich aber im allgemeinen ziemlich leicht.

Die Polymerisationserscheinungen sind hauptsächlich bei den Kohlenwasserstoffen studiert worden, weniger in bezug auf die Äthylenkohlenwasserstoffe, eingehend jedoch bei den Diolefinen. Diese Untersuchungen führen nicht zur Begründung einer Theorie der Polymerisation der Fette, sind aber wertvoll beim experimentellen Studium dieser Verfahren.

Die Äthylenkohlenwasserstoffe polymerisieren sich bei gewöhnlicher Temperatur<sup>3)</sup> außerordentlich langsam; das Erhitzen beschleunigt diesen Vorgang, jedoch auch in diesem Falle bedarf es eines ziemlich langwierigen Erhitzens, für Amylen 230° elf Tage lang<sup>4)</sup>, oder hoher Temperatur und hohen Drucks<sup>5)</sup>. Hieraus läßt sich schon ein mehr oder minder wahrscheinlicher Schluß ziehen, daß die Glyceride der Ölsäure entweder gar nicht bei den Polymerisationserscheinungen beim Erhitzen der Pflanzenöle beteiligt sind oder nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Ganz anders verhalten sich die Diolefine, bei denen die Polymerisation ziemlich schnell vor sich geht, wenn auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur, so in jedem Fall beim Erwärmen bis 100 oder 150°<sup>6)</sup>. Dieses in Betracht ziehend, müssen wir annehmen, daß beim Erhitzen der Pflanzenöle Glyceride der Säuren mit zwei Doppelbindungen (Linolsäure) und mit drei Doppelbindungen (Linolensäure) die Hauptursache der Polymerisation sind.

Wir können nicht bestimmen, welcher Art die Polymerisation<sup>7)</sup> der Glyceride mit zwei und drei Doppelbindungen ist, können aber mit Bestimmtheit sagen, daß die Polymerisationserscheinungen äußerst kompliziert verlaufen müssen, da bei 280–300° Zerfallserscheinungen möglich sind, und desto mehr Isomerisationserscheinungen, Verschiebungen der Doppelbindungen, Aufspaltung von schon entstandenen Ringsystemen usw. Dieses berechtigt uns anzunehmen, daß infolge des Erhitzens der Pflanzenöle bis 280–300° nicht nur flüssige Polymere (Dimere), sondern auch feste Polymere entstehen; das Mengenverhältnis der verschiedenen Polymeren würde abhängen von der Natur des polymerisierenden Öles und von den Polymerisationsbedingungen.

Die entscheidende Bedeutung schrieb H. Wolf<sup>8)</sup> den festen Polymeren zu, und zwar auf Grund des Studiums der Polymerisation des Holzöls und der Fähigkeit der Kolloide beim Übergang in die Lösung die Viscosität des Lösungsmittels stark zu erhöhen. Wir können diese Meinung nicht in vollem Maße teilen, wie aus unseren Versuchen hervorgeht.

In Anbetracht der erwähnten Fähigkeit der Kolloide, die Viscosität des Lösungsmittels zu erhöhen, entschlossen wir uns zuerst, die zähflüssigen Öle durch Lösung von Kolloiden in Naphthafraktionen oder Pflanzenölen zu bereiten; für diesen Zweck nahmen wir anfangs die Aluminiumsalze der Naphthen- und Fettsäuren (Stearinsäure, Ölsäure und ihre Mischungen). Es zeigte sich, daß man beim Lösen der Aluminiumsalze der Naphthensäuren in den Naphthafraktionen oder Pflanzenölen sehr zähflüssige Öle erhält; diese Lösungen besitzen jedoch nicht die Haupteigenschaft eines guten Schmieröls, die Adhäsion, d. h. die Kraft, mit der das Öl an der zu schmierenden Fläche haftet; sie fühlen sich nicht ölig an, sondern sind

<sup>3)</sup> Aschan, Lieb. Ann. 324, 17.

<sup>4)</sup> Engler, Erdöl I, 328.

<sup>5)</sup> W. N. Ipatieff, Ж. 43, 1620.

<sup>6)</sup> S. W. Lebedeff, Untersuchungen über Polymerisation der Diäthylenkohlenwasserstoffe. Petrograd 1913.

<sup>7)</sup> l. c.

<sup>8)</sup> Farben-Ztg. 18, 1171 [1913] u. Kolloid-Z. 27, 185 [1920].

<sup>1)</sup> Farben-Ztg. 17, 2530.

<sup>2)</sup> Kolloid-Z. 27, 183 [1920].

schlupfrig und besitzen eine stärkere Fähigkeit, sich entweder zu gelatinieren (Naphthafraktionen) oder Gallerte auszuscheiden (Pflanzenöle). Die Aluminiumsalze der Fettsäuren liefern ein etwas anderes Ergebnis, indem sie die Pflanzenöle, in denen sie gelöst sind, adhäsionsfähig machen.

Zu analogen Resultaten führt auch das Lösen des typischen organischen Kolloids, des Kautschuks, in Ölen; die erhaltenen Öle sind zähflüssig, genügen aber den Anforderungen, welche an Schmieröle gestellt werden, nicht.

Auf dieselbe Weise ändert die Eigenschaften der Pflanzenöle auch das feste Polymer, welches beim Erhitzen des Holzöls erhalten wird. Nach den Untersuchungen von H. Wolf<sup>9)</sup> gelatinisiert dieses Polymer, in der Menge von 15 % zugegeben, das Holzöl; bei Zugabe von 25 % verwandelt es gleichfalls das Leinöl in eine Gallerte.

Die Fähigkeit, sich unter Bildung eines festen Polymeren zu gelatinieren, ist auch dem Leinöl eigen; aber auch in diesem Falle veranlaßt das entstandene Polymer die Bildung einer Gallerte im Leinöl; in der Technik sind Fälle bekannt, welche übrigens als Mißerfolg angesehen werden, in denen das Leinöl sich bei dauerndem Erhitzen gelatinisiert; H. Wolf gibt an, daß es ihm gelang, eine Gelatinierung des Leinöls hervorzurufen, indem er es binnen zwei Tagen in einem vorher evakuierten geschlossenen Rohre bis 250° erhitze. Hierzu können wir sagen, daß es uns gelang, Leinöl durch dauerndes Erhitzen bis auf 270–280° ohne Luftzutritt sehr zu verdicken und seiner Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur fast zu berauben; dessen ungeachtet zeigte solch ein Öl keine Fähigkeit, sich zu gelatinieren und befriedigte hinsichtlich der andern Eigenschaften die Anforderungen, welche an Schmieröle gestellt werden.

Aus dem Angeführten wird es klar, auf welche Art man die Pflanzenöle polymerisieren muß, um gute, zähflüssige Schmieröle zu erhalten. Da die festen Kolloide — die Aluminiumsalze der Naphthene und Fettsäuren und die festen Polymere des Holzöls und Leinöls — sich zur Darstellung zähflüssiger Schmieröle nicht eignen, so muß man die Pflanzenöle unter solchen Bedingungen behandeln, bei welchen feste Polymere entweder gar nicht oder nur in geringer Menge entstehen; das Verfahren muß gerichtet werden auf die Bildung von flüssigen Dimeren oder vielleicht Trimeren. Daß die Polymerisation der Pflanzenöle von der Bildung von Dimeren begleitet wird, ist deutlich aus den Untersuchungen von Morrel<sup>10)</sup> zu ersehen, welchem es gelungen ist, in den polymerisierten Pflanzenölen flüssige Dimere festzustellen (Bestimmung des Molekulargewichtes).

Bis jetzt wissen wir noch nicht genau, unter welchen Bedingungen die Polymerisation hauptsächlich von der Bildung von flüssigen Dimeren begleitet wird, und unter welchen Bedingungen sich Polymere bilden; es ist selbstverständlich, daß es Bedingungen geben kann, unter welchen mit gleicher Geschwindigkeit Dimere und Polymere gebildet werden. Die möglichst völlige Aufklärung der Bedingungen der Polymerisation bis zu flüssigen Polymeren (Dimere oder vielleicht Trimere) einerseits und andererseits bis zu festen Polymeren ist also eine Aufgabe der Technologie der polymerisierten Pflanzenöle.

Da beim Leinöl wegen des darin enthaltenen Glycerids der Linolensäure die Polymerisationsprozesse viel komplizierter verlaufen müssen, so fingen wir unsere Untersuchungen mit dem Studium der Polymerisation

des Sonnenblumenöls als eines einfach zusammengesetzten Pflanzenöls an.

Da Katalysatoren einen Einfluß auf den Polymerisationsprozeß ausüben, so untersuchten wir die Polymerisation des Sonnenblumenöls sowohl für sich wie auch in Anwesenheit von Katalysatoren; an dieser Stelle bringen wir die Ergebnisse der Polymerisation des Sonnenblumenöls in Anwesenheit von Aluminiumsalzen der Naphthensäuren als Katalysator.

Die Polymerisation wurde in einem Kolben mit schmalen Halse ausgeführt; das Öl wurde in den Kolben in einer solchen Menge gegossen, daß es nach dem Erhitzen bis zur erforderlichen Temperatur in den schmalen Hals des Kolbens stieg; auf diese Weise wurde das erhitze Öl praktisch von der Luft isoliert.

Die Polymerisation wurde bei 270° ausgeführt; hierbei untersuchten wir den Einfluß der Konzentration des Katalysators und der Erhitzungsdauer auf die Viskosität und die Jodzahl; wir bestimmten gleichfalls die Säurezahl und Verseifungszahl der Öle, aber diese Zahlen variierten nur in den Fehlergrenzen der Versuche.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen zusammengestellt.

Die Viskosität ist in Englergraden angegeben, die Jodzahl nach Hübl.

Tabelle 1.

Einfluß der Erhitzungsdauer und der Konzentration des Katalysators auf die Viskosität des Sonnenblumenöls.

Konzentration des Katalysators	0%			1%			2%		
	30°	50°	100°	30°	50°	100°	30°	50°	100°
Erhitzungsdauer in Stunden									
10	9,4	4,8	1,8	17,5	7,9	2,3	25,6	10,4	2,7
15	14,3	6,6	2,1	56,6	21,2	4,5	—	—	—
20	—	—	—	62,7	23,0	4,6	87,7	31,6	5,9
25	46,2	18,0	3,9	—	—	—	—	—	—

In dieser Versuchsserie wurde jedes Öl zehn Stunden erhitzt, dann wurde die Erhitzung unterbrochen, für das Öl die Viskosität bei drei Temperaturen bestimmt, das Öl weiter erhitzt usw.

Tabelle 2.

Der Einfluß der Erhitzungsdauer auf die Veränderung der Jodzahlen der bei 150° geblasenen und bei 270° polymerisierten Sonnenblumenöle.

Konzentration des Katalysators	Geblasen bei 150°	Polymerisiert bei 270°			
	0%	0%	1%	2%	
Erhitzungsdauer in Stunden					
5	134,6	—	—	—	—
10	132,3	123,8	106,8	103,8	—
15	128,8	113,1	—	92,9	—
20	122,2	95,1	80,9	81,8	—
25	117,0	85,5	81,0	72,6	—

Die angeführten Ergebnisse zeigen mit Gewißheit, daß die Aluminiumsalze der Naphthensäuren in der Tat den Polymerisationsprozeß des Sonnenblumenöls beschleunigen, was deutlich aus den Viskositätszahlen und auch aus dem Sinken der Ungesättigkeit zu ersehen ist.

Keines der Öle zeigte beim Aufbewahren innerhalb zweier Jahre die Fähigkeit zum Gelatinieren, alle blieben flüssig.

<sup>9)</sup> l. c.

<sup>10)</sup> C. 1915, I, 1187.

Tabelle 3.

Viscosität der ohne Unterbrechung bei 270° polymerisierten Sonnenblumenöle.

Konzentration des Katalysators	0%	1%	2%
Erhitzungsdauer in Stunden	30	20	25
Temperatur der Viscositätsbestimmung			
30°	89,1	111,1	—
40°	51,2	60,2	119,8
55°	26,1	28,5	53,5
70°	14,8	16,7	29,4
85°	9,5	10,5	18,1
95°	7,3	7,9	13,2
110°	5,1	5,4	9,1

Es ist interessant zu bemerken, daß die Herabsetzung der Ungesättigkeit des Öls bei der Oxydation mit Luft langsamer vor sich geht als bei der Polymerisation.

Die polymerisierten Sonnenblumenöle sind nicht nur zähflüssig; sie besitzen eine gute Adhäsionsfähigkeit, sind ölig anzufühlen und haben überhaupt die Eigenschaften guter Schmieröle.

Was aber von besonderer Wichtigkeit ist — sie besitzen einen kleinen Koeffizient der Viscositätsveränderung mit der Temperatur.

Während die Viscosität der Mineralöle schnell bei Erhöhung der Temperatur sinkt, ist dieses bei den polymerisierten Ölen viel weniger der Fall, und in dieser Hinsicht übertreffen sie sogar das klassische Rizinusöl.

Dieses ist deutlich aus der Tabelle 4 zu sehen, in welcher die Viscosität verschiedener Öle bei verschiedenen Temperaturen angeführt ist.

Tabelle 4.

Temperatur der Viscositätsbestimmung	Zylinderöl	Polymerisiert bei 270° mit Al-Salz	„Vapor“	Polymerisiertes Sonnenblumenöl	Rizinusöl
30°	—	—	86	37	53
40°	64,0	60	37	22	31
55°	25,0	28	15	12	14
70°	14,0	17	8	7,5	7
85°	8,0	11	4,2	4,9	4,2
95°	5,5	8	3,1	3,9	3,2
110°	—	5,4	2,2	3,3	2,2

Somit haben die in Anwesenheit von Aluminiumnaphthenaten polymerisierten Sonnenblumenöle, indem sie zugleich alle Forderungen, welche an Schmieröle gestellt werden, befriedigen, einen kleinen Temperaturkoeffizienten der Viscositätsveränderung. [A. 186.]

## Prüfungsverfahren für mit Salzlösung imprägnierte Hölzer.

Von Dr. Dr.-Ing. F. MOLL, Berlin.

(Eingeg. 2./10. 1924.)

In der Praxis macht sich häufig der Wunsch geltend, die Imprägnierung von gegen Fäulnis geschützten Hölzern, wie Telegraphenstangen, Leitungsmasten und Eisenbahnschwellen feststellen zu können. Da mit Ausnahme des Kupfervitriols und der Dinitrophenole alle Imprägniersalze farblos sind, die beiden vorgenannten aber auch vielfach nur sehr undeutlich zu erkennen sind, so ist es notwendig, Reaktionen anzuwenden, welche die Salze in einer jeden Zweifel ausschließenden Weise kenntlich machen.

Die Salze, welche wir vor allem zu prüfen haben, sind Mercurichlorid, Kupfervitriol, Chlorzink und Fluornatrium. Bei der Prüfung ist zu berücksichtigen, daß manche Reagenzien auch mit Bestandteilen des Holzes gefärbte Produkte ergeben, welche unter Umständen die gewünschte Reaktion stören können.

Nachstehend sollen die bis jetzt am besten bewährten Reaktionen kurz zusammengestellt werden:

1. Mercurichlorid, benutzt im Verfahren der Kyanisierung. Das Salz wird auch im Gemisch mit Fluornatrium im Verfahren der verbesserten Kyanisierung angewandt. Die chemische Untersuchung auf Reinheit des Sublimates erfolgt am besten durch Bestimmung als Quecksilbersulfid mit Hilfe von Schwefelwasserstoff. Die Eindringungstiefe in Holz wird mit Schwefelammonium festgestellt. Dieses gibt mit Sublimat eine sehr deutlich erkennbare Schwarzfärbung. Das Schwefelammonium darf nicht zu alt sein. Die Farbe ist haltbar. Bei altimprägnierten Hölzern ist die Reaktion nicht immer deutlich zu erkennen. Quecksilberchlorid wird zum Teil unter Einfluß des Lichtes und hydrolytischer Vorgänge in Quecksilberoxyd und Oxychloride umgewandelt. In solchem Falle ist zweckmäßig, das Holz vorher mit verdünnter Salzsäure anzufeuchten.

2. Chlorzink. Ist in Deutschland gegenwärtig etwas in den Hintergrund getreten. Trotzdem wird eine Prüfungsmethode, da die Aufgabe doch gelegentlich auch an den Sachverständigen herantritt, nicht unwillkommen sein. Die beste Prüfung beruht darauf, daß Ferricyanzink Jod frei setzt, und daß Jod seinerseits wieder mit Stärkelösung eine tiefblaue Farbe gibt. Wird also mit Chlorzink imprägniertes Holz mit Ferricyankalium behandelt, so wird daraus Ferricyanzink entstehen, und die vorgeschriebene Reaktion eintreten. Die Reaktion von Jod auf Stärke ist ja allgemein bekannt. Zum Gebrauch setzt man sich 100—200 ccm von folgenden drei Lösungen an: 1%ige Ferricyankaliumlösung, 1%ige Jodkaliumlösung und 5%ige Stärkelösung. Bei der Stärkelösung muß man nur darauf achten, daß solange gekocht wird, bis auch tatsächlich alles gelöst ist, und daß diese Lösung nicht haltbar ist. Man muß sie also immer verhältnismäßig frisch ansetzen. Zur Prüfung nimmt man eine Holzscheibe, welche verhältnismäßig trocken ist. Es werden je 10 ccm der drei Stammlösungen gemischt und mit einem Zerstäuber auf das Holz gespritzt. In sehr kurzer Zeit färbt sich die imprägnierte Schicht tiefblau.

3. Kupfervitriol. Auch die Imprägnierung mit Kupfervitriol ist im allgemeinen in Deutschland aufgegeben, kommt aber doch hin und wieder noch mal vor, und vor allem stehen noch eine größere Anzahl Masten, welche derartig imprägniert sind. Vielfach ist das Kupfervitriol schon durch die Bildung von grasgrün gefärbten harzsauren Kupferverbindungen zu erkennen. Eine gute Farbreaktion wird durch Aufstreichen einer 1%igen Lösung von Ferrocyankalium bewirkt. Es bildet sich Ferrocyan kupfer, welches durch ziegelrote bis braunrote Färbung zu erkennen ist. Wenn die Färbung nach und nach schmutzig-grünblau wird, so deutet das auf Verwendung eines Kupfervitriols, welches Eisensulfat enthalten hat.

4. Fluornatrium (auch Salzgemische, wie Basilit und Triolit). Die Prüfungen auf Fluornatrium beruhen darauf, daß Fluornatrium mit Eisensalzen sich zu Eisenfluorid umsetzt. Der Überschuß der Eisensalze kann sehr leicht durch die außerordentlich deutliche Farbreaktion dieser Verbindungen kenntlich gemacht werden. Bei stärkeren Fluornatriumlösungen, etwa von 2 % aufwärts, läßt sich ein sehr deutliches Bild durch Bespritzen der Holzscheibe mit Eisenrhodanat gewinnen. Da diese Lösung möglichst