

## Fortschritte in der technischen Herstellung und Verwertung der Kunstwachse.

Von Dr. R. STRAUSS, Berlin.

(Eingeg. 1. Juni 1933.)

Sehen wir von den auf mechanischem Wege hergestellten Mischungen von natürlichen Wachsen mit Streckungsmitteln oder von wachsähnlichen Substanzen untereinander ab, so bewegen sich die Bemühungen, Körper herzustellen, die in ihren physikalischen Eigenschaften den Naturwachsen nahekommen, nach zwei Richtungen. Nach den älteren Verfahren werden Körper hergestellt, die diese Bedingung möglichst weitgehend erfüllen, ohne jedoch den für die natürlichen Wachse charakteristischen Hauptbestandteil, die Ester hochmolekularer Alkohole mit hochmolekularen Fettsäuren, zu enthalten. Die neueren Verfahren bezwecken die synthetische Darstellung der Wachse, die erst in den letzten zehn Jahren wirklich technische Erfolge erzielt hat.

## Rückblick.

Technische Verfahren zur Herstellung von wachsähnlichen Produkten finden wir in den achtziger und neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts unter Patentschutz, wie die „Cires Parisiennes“ von *Charles O. Chemin*<sup>1)</sup>, das „Aeresin“ von *Schliemann*<sup>2)</sup> und andere Präparate, die sich aber auf die Dauer nicht behaupten konnten. Erst die bahnbrechenden Arbeiten von *E. von Boyen* über die Gewinnung des Montanwachses aus dem Bitumen der Schwelbraunkohle und über die Reinigung des Rohmontanwachses bis zum weißen Reimontanwachs<sup>3)</sup>), der Wachs- und Ceresinwerke Hamburg, der Schliemann-Exportceresinwerke und der Riebeckschen Montanwerke brachten die Stoffe, die nicht nur die Kerzenfabrikation, sondern auch die Wachsindustrie befruchten.

Neben dem Bitumen der Braunkohle war es vor allem der fossile, in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen bestehende Ozokerit, der als Ausgangsmaterial für die Wachsindustrie eine bedeutende Rolle spielt. Aus ihm wird ja durch Bleichen das für die Kerzen- und Wachsindustrie wichtige Ceresin hergestellt. Ein anderes wichtiges Rohprodukt wurde das Wollfett oder Wollwachs, für dessen Verwertung sich besonders *Lifschütz* verdient gemacht hat durch seine Verfahren zur partiellen Verseifung und Trennung der Fett- und Wachskörper<sup>4)</sup>). Von den übrigen Verfahren sei das von *Schrauth*, der vor der Verseifung das Wollwachs hydriert<sup>5)</sup>, und von *Beiersdorf*, der die Magnesiaseifen darstellt<sup>6)</sup>, erwähnt.

Gehören die bisher erwähnten Produkte ausschließlich den aliphatischen Verbindungen an und beruht ihre technische Verwendung auf ihren physikalischen Eigenschaften, so verdanken die den aromatischen Verbindungen angehörigen Wachskörper ihre Verwendung in erster Linie ihrer Nichtentflammbarkeit. Sie sind durchwegs gechlorte aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise mehr oder minder weit gechlortes Naphthalin. Man verwendet sie für sich oder gemischt mit verwandten Produkten, jedoch so, daß die Nicht-

entflammbarkeit aufrechterhalten bleibt. Bereits 1907 und 1909 finden wir amerikanische Patente über Apparaturen zur Herstellung von Chlornaphthalin<sup>7)</sup>). Es folgt das Patent von *Edison*<sup>8)</sup> über Verwendung von Mischungen von gechlorten Naphthalinen und Asphalt und verwandten Körpern, die neben ihrem Wachskarakter, ihrer Nichtentflammbarkeit ein gutes Isoliervermögen zeigen. *Blakemann*<sup>9)</sup> stellt aus gechlorten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ölen oder Fetten plastische, wachsartige Massen her, die z. T. transparent, opaleszent sind. 1916 erscheinen dann die grundlegenden Patente von *Griesheim-Elektron* über die Herstellung von gechlorten Naphthalinen<sup>10)</sup> und in weiterer Folge eine Reihe amerikanischer Patente über Verfahren zur Herstellung gechlorter, aromatischer Kohlenwasserstoffe<sup>11)</sup>.

## I. Fortschritte in der Herstellung von Wachskörpern aus aliphatischen Verbindungen.

## 1. Die Reinigung von Montanwachs und der Paraffin-Kohlenwasserstoffe.

Das „Bleichen“ des Rohmontanwachses und auch der Kohlenwasserstoffe beruht stets auf der Oxydation der färbenden Beimengungen. Im Rohmontanwachs haben wir neben dem eigentlichen Wachskörper das Montanhars und die asphaltartigen Beimengungen. Um an Oxydationsmaterial zu sparen, entfernt man vor der Oxydation einen möglichst großen Teil der Beimengungen. Die Riebeckschen Montanwerke führen diese Vorreinigung in der Weise durch, daß sie das Rohmontanwachs zuerst in der Wärme mit einem nicht alkoholischen Lösungsmittel, wie Benzol, behandeln, und dann zu dem Gemisch einen niedrigen Alkohol setzen. Die Benzolschicht enthält dann die Hauptmenge des Harzes und der färbenden Beimengungen<sup>12)</sup>). Die I. G. Farbenindustrie behandelt zu dem gleichen Zwecke das Rohmontanwachs mit organischen Lösungsmitteln wie Isopropylalkohol, Glykolmonoäthyläther u. a. bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Montanwachses. Es bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere das Harz enthält<sup>13)</sup>). Nach einem anderen Verfahren gibt sie zum geschmolzenen Montanwachs Benziu, läßt die Lösung abkühlen bis zur teigigen Konsistenz und setzt dann Alkohol zu. Die obere klare Schicht enthält wieder das Harz<sup>14)</sup>). Die Riebeckschen Montanwerke behandeln nach einem anderen Verfahren das gepulverte Montanwachs mit Harzlösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch 28% Harz gelöst werden und das Wachs nur noch 1,7% Harz enthalten soll<sup>15)</sup>.

Von den verschiedenen Bleich- bzw. Oxydationsverfahren hat die Chromsäurebleiche die größte Bedeutung erhalten. In dem grundlegenden Verfahren suspendiert die Badische Anilin- und Soda-Fabrik das Montanwachs in Eisessig, nachdem es vom Harz befreit

<sup>1)</sup> Franz. Pat. 27 316 [1883].<sup>2)</sup> D. R. P. 101 222 u. 102 363 [1897].<sup>3)</sup> D. R. P. 101 373, 202 909, 247 357, 237 012, 523 518.<sup>4)</sup> D. R. P. 234 502, 286 244, 286 245, 324 667, 329 232, 346 433, 402 179.<sup>5)</sup> D. R. P. 353 048.<sup>6)</sup> D. R. P. 326 933.<sup>7)</sup> Amer. Pat. 914 223 u. 914 251. <sup>8)</sup> Amer. Pat. 1 083 345<sup>9)</sup> Brit. Pat. 9023. <sup>10)</sup> D. R. P. 319 253 u. 322 794.<sup>11)</sup> Amer. Pat. 1 294 230, 1 564 044, 1 672 878.<sup>12)</sup> D. R. P. 556 407.<sup>13)</sup> D. R. P. 523 531.<sup>14)</sup> Brit. Pat. 354 334.<sup>15)</sup> Tschech. Pat. 36 031.

wurde und gibt Chromsäure in kleinen Portionen zu<sup>16</sup>). Die reine Chromsäure ersetzt später die I. G. Farbenindustrie durch eine Lösung mit elektrolytisch regenerierter Chromsäure<sup>17</sup>). Das Verfahren ist jedoch ziemlich zeitraubend und erfordert eine umfangreiche Apparatur. Diesem Übelstand kann dadurch abgeholfen werden, daß man die Chromsäurelösung in kleinen Portionen zusetzt und vor jeder Neuzugabe die Restlauge abzieht<sup>18</sup>). Ferner wurde gefunden, daß man bei Verwendung von mehr Chromsäure als zum Bleichen notwendig ist, zu Wachskörpern kommt, die eine erhöhte Bindungskraft gegenüber Terpentinöl aufweisen<sup>19</sup>). Beimäßt man die Menge des Oxydationsmittels so, daß auf 100 Teile Ausgangsprodukt 25 Teile Sauerstoff treffen, so erhält man weiße bis weißgelbe Wachse, die als Ersatz für Carnaubawachs dienen können<sup>20</sup>). Nach den Angaben der Riebeckschen Montanwerke ist bei der Chromsäurebleiche die Verwendung von Eisessig nicht unbedingt nötig. Man kann sie auch mit Schwefelsäure, mit nicht über 75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durchführen<sup>21</sup>). Die Oxydationsprodukte zeigen meist noch einen Gehalt an niedrigen Fettsäuren, die dem Produkt einen unangenehmen Geruch geben und den Schmelzpunkt erniedrigen. Durch Behandlung mit organischen Lösungsmitteln wie Benzin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. lassen sich diese Stoffe entfernen<sup>22</sup>). Im Oxydationsprodukt zurückbleibende kleine Mengen von Chromverbindungen geben dem Produkt eine grünliche Färbung und erhöhen den Aschengehalt. Die Riebeckschen Montanwerke entfernen diese Beimengung aus dem Oxydationsprodukt durch Behandlung desselben in geschmolzenem oder gelöstem Zustand mit Adsorptionsmitteln wie Bleicherde, Entfärbungskohle, Permutite usw.<sup>23</sup>).

Neben der Chromsäurebleiche kämen noch die Verfahren von *E. von Boyen* und von den Riebeckschen Montanwerken in Betracht. *Boyen* erhitzt rohes Montanwachs mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäure auf 80 bis 100° und steigert die Temperatur, bis alle harzartigen Körper abgeschieden sind<sup>24</sup>). Die Riebeckschen Montanwerke wollen die Oxydation mit Oxydationsmitteln wie Wasserstoffsuperoxyd oder Permanganat in Gegenwart neutraler oder alkalischer organischer Verdüngungsmittel (Pyridin, Aceton) durchführen<sup>25</sup>).

## 2. Die Verarbeitung von Wollfett.

Der mit der Entwicklung der Wollindustrie verbundene vermehrte Anfall an Wollfett zwang zum Ausbau der Verfahren zur Verwertung des Wollfettes. Bei der Verseifung mit wässrigen Alkalien werden stark gefärbte Verseifungsprodukte erhalten. *Lifschütz* fand, daß man sie in Form dünner Späne durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes und möglichst des Lichtes bleichen kann<sup>26</sup>). Unterwirft man das Verseifungsprodukt zur Abtrennung des Unverseifbaren der Destillation unter Einführung von Dämpfen bei etwa 30 mm Vakuum, so erleidet man stets dadurch beträchtliche Verluste, daß der feste Blaseninhalt an den Wandungen zersetzt wird. Verwandelt man aber das Verseifbare in ein Gemisch von Magnesia-Kalk- und Kaliseifen, so bleibt nach den Angaben der I. G. Farbenindustrie der Inhalt der Blase flüssig, wenn das Mischungsverhältnis der Basen so gewählt ist, daß der Schmelzpunkt des

rohen Verseifungsproduktes unter 150° liegt. Wird unter Einführung von Naßdampf unter Vakuum destilliert, so besteht das Destillat zu 93,5% aus Unverseifbarem, während die aus den Seifen durch Schwefelsäure frei gemachten Fettsäuren nur 1,7% Unverseifbares enthalten<sup>27</sup>).

Die Ester des Wollfettes aus den hochmolekularen Fettsäuren mit den hochmolekularen Alkoholen sind außerordentlich schwer verseifbar. Nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie gelingt es aber, die Alkohole durch stickstoffhaltige Basen abzuspalten, die mindestens ein am Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom enthalten und Amide bilden können. Behandelt man Wollfett in der Wärme mit Ammoniak oder Aminen unter Druck, oder leitet man durch hoherhitztes Wollfett die Dämpfe von Ammoniak oder Aminen, so erhält man die Amide der Fettsäuren bzw. eines Teiles derselben. Die erhaltenen Produkte haben je nach der Natur des Amines ölichen oder Wachscharakter und können als Schmiermittel, zu Emulsionen technischer oder kosmetischer Art verwendet werden. Auch besitzen sie rostverhindernde Eigenschaften<sup>28</sup>).

*E. von Boyen* will durch Behandlung eines Gemisches von Wollfett mit Montanwachs (oder auch Carnaubawachs, Candelillawachs, chinesisches Insektenwachs) mit konz. Salpetersäure bei nicht über 130° knetbare Wachskörper erhalten, die noch mit Paraffin, Erdwachs, Harz gestreckt werden können<sup>29</sup>). Nach einem anderen Verfahren will er Wollfett (oder die angeführten Wachse) mit trocknenden Ölen (Leinöl, Castoröl) und einem Sikkativ auf etwa 200° erhitzen und auch gut knetbare Wachskörper erhalten<sup>30</sup>). Nach *Schlenker* kann man die Trennung vom Verseiften und Unverseifbaren dadurch erreichen, daß man in Gegenwart von Glycerin das Wollfett verseift. Ist die Verseifung beendet, gibt man ein Lösungsmittel für die unverseifbaren Bestandteile, wie Benzol, zu. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere die Lösung des Wachses in Benzol, die untere die Fettsäuren in Glycerin ist<sup>31</sup>).

## II. Fortschritte in der Herstellung von Kunstwachs aus aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Während nach den Patenten von *Griesheim-Elektron* die Chlorierung von Naphthalin ohne Chlorüberträger ausgeführt wird, verwendet die I. G. Farbenindustrie in späteren Verfahren Katalysatoren wie Antimon, Phosphor, Schwefel, Jod oder deren Verbindungen<sup>32</sup>). Im Gegensatz zu den deutschen Verfahren arbeiten englische Werke in Lösungen. Die *British Dyestuff Corp.* löst das Naphthalin in Tetrachlorkohlenstoff und behandelt die Lösung in Gegenwart eines Chlorüberträgers bei 5° mit Chlor, bis das Naphthalin 4 Atome Chlor aufgenommen hat<sup>33</sup>). Durch Zusammenschmelzen mit Schwefel stellt die Firma härtere, porzellanartige Körper her, die auf Unterlagen von Metall, Holz usw. fest haften<sup>34</sup>). Durch Mischen mit Monochlornaphthalin stellt sie niedrig schmelzende, weiche Produkte her, die wasserdichte Polituren auf Holz, Linoleum u. a. geben<sup>35</sup>). In ähnlicher Weise arbeitet die *Dow Chemical Comp.* Sie löst aromatische Kohlenwasserstoffe in Benzol, Chlorbenzol, Toluol oder ähnlichen Lösungsmitteln, gibt zur Lösung einen Chlorüberträger, wie Eisenchlorid, leitet Chlor bis

<sup>16</sup>) D. R. P. 409 420, Amer. Pat. 1 737 975.

<sup>17</sup>) D. R. P. 510 485.

<sup>18</sup>) D. R. P. 565 310.

<sup>19</sup>) D. R. P. 493 953.

<sup>20</sup>) D. R. P. 573 925.

<sup>21</sup>) D. R. P. 556 150.

<sup>18</sup>) D. R. P. 541 048.

<sup>20</sup>) D. R. P. 553 038.

<sup>22</sup>) D. R. P. 509 427.

<sup>24</sup>) Brit. Pat. 209 389.

<sup>26</sup>) D. R. P. 438 292.

<sup>27</sup>) D. R. P. 559 732.

<sup>29</sup>) D. R. P. 402 178.

<sup>31</sup>) D. R. P. 554 892.

<sup>32</sup>) Franz. Pat. 667 024, Brit. Pat. 324 774.

<sup>33</sup>) Brit. Pat. 292 056.

<sup>35</sup>) Brit. Pat. 292 058.

<sup>28</sup>) D. R. P. 543 788.

<sup>30</sup>) D. R. P. 402 177, Brit. Pat. 209 064.

<sup>34</sup>) Brit. Pat. 292 057.

zum gewünschten Gehalt an Chlor ein, neutralisiert mit Ätznatron und destilliert das Lösungsmittel ab<sup>38</sup>).

*Ferrero* und seine Mitarbeiter führen die Chlorierung von Naphthalin teils in Lösung, teils in der Dampfphase aus und verwenden als Katalysator vorzugsweise Jod<sup>37</sup>). Auch *I. Traubenberg* und *E. Wassermann* chlorieren Naphthalin in benzolischer Lösung unter Verwendung von Eisen als Katalysator<sup>39</sup>).

Die durch direkte Chlorierung von geschmolzenem Naphthalin erhaltenen Produkte haben die üble Eigenschaft, beim Schmelzen Dämpfe niedrigsiedender Chlorierungsprodukte abzugeben, die auf der Haut der mit diesen Körpern Arbeitenden schwer heilende Ekzeme hervorrufen. Dieser Übelstand kann behoben werden, einmal dadurch, daß man durch das geschmolzene Chlorierungsprodukt Luft oder indifferente Gase leitet<sup>40</sup>), andererseits dadurch, daß man zum Chlor-naphthalin ähnliche, nicht störende Stoffe setzt, wie Paraffin, Ceresin, Pech, Harz, oder Substanzen von alkalischem Charakter, wie Kalk, Magnesia, phosphorsaures Natrium, Pyridin, Harnstoff u. a.<sup>40</sup>). In analoger Weise unterwirft die *Halowax Corp.* die Chlorierungsprodukte einer Destillation im Vakuum unter Zufügung von Kalk<sup>41</sup>).

Was die Verwendungsmöglichkeit dieser Kunstwachse betrifft, so bilden sie dank ihrer Plastizität, Isolierfähigkeit und Nichtentflammbarkeit vorzügliche Hilfsstoffe für elektrotechnische Gegenstände, besonders auch für die Herstellung von elektrischen Zündern zur Umhüllung des Zündkopfes und der Enden der Zuleitungsdrähte. Das Chlornaphthalin wird sowohl für sich als auch in Mischung mit ähnlichen Materialien (Asphalt, Pech) verwendet<sup>42</sup>). Die *Bakelite Corp.* stellt Mischungen von Chlornaphthalin mit Bitumen, Ozokerit, Gilsonit usw. her, die sehr biegsam, nicht abschuppend, widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit sind<sup>43</sup>), als Füllstoff für elektrische Kondensatoren<sup>44</sup>), in Mischung mit Harzen, Gummi, Kolophonium, Kautschuk u. a. zum Verkitten von Metall, Glas, Holz<sup>45</sup>). *C. Lineberger* vermischt Chlornaphthalin mit Stearinäure und erhält Massen, die sehr plastisch sind, sich gutgießen lassen und als Überzüge für Säurebehälter, Schwimmer u. a. dienen sollen<sup>46</sup>). Anschließend sei noch eine besondere Art von Wachskörpern erwähnt, die *J. Baer* aus Alkylen-dichloriden der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  herstellt durch Behandlung mit Schwefelammonium. Eine verdünnte Lösung von Schwefelammonium wird mit Methylendichlorid oder Äthylendichlorid zusammengebracht. Nach einiger Zeit scheidet sich ein wachsartiger Körper aus, der mit Alkalien gereinigt wird. Er soll härter wie Bienenwachs sein und sich gut formen, schmelzen und gießen lassen<sup>47</sup>).

#### Die synthetischen Wachse.

Wird durch hochmolekulare, aliphatische Kohlenwasserstoffe in geschmolzenem Zustande bei etwa 160° längere Zeit ein lebhafter Strom von Luft, Sauerstoff oder anderen oxydierenden Gasen geleitet, so verwandeln sich die Kohlenwasserstoffe in Substanzen, die den charakte-

<sup>38</sup>) Amer. Pat. 1 784 267.

<sup>37</sup>) Helv. chim. Acta 11, 416-425; 12, 583-603. Journ. prakt. Chem. 1929. Schwz. Pat. 134 089.

<sup>39</sup>) Journ. prakt. Chem. 1928, 177-178.

<sup>40</sup>) D. R. P. 327 704, Amer. Pat. 1 455 509.

<sup>41</sup>) Brit. Pat. 309 421, Franz. Pat. 647 656, Amer. Pat. 1 820 607.

<sup>42</sup>) Brit. Pat. 343 878, Franz. Pat. 683 508.

<sup>43</sup>) D. R. P. 541 975, Brit. Pat. 308 701.

<sup>44</sup>) Franz. Pat. 689 997. <sup>45</sup>) Franz. Pat. 691 294.

<sup>45</sup>) Franz. Pat. 691 293. <sup>46</sup>) Brit. Pat. 259 409.

<sup>47</sup>) D. R. P. 530 734, Schwz. Pat. 132 325 u. 136 286.

ristischen Bestandteil der natürlichen Wachse enthalten und in ihren physikalischen Eigenschaften den Wachsen gleich oder sehr ähnlich sind.

Der erste, der für die sich dabei abspielenden Prozesse eine Erklärung gab, war *Dubowitz*. Er bezeichnet sie als eine Reihe von Oxydationsprozessen, bei welchen die Kohlenwasserstoffe zunächst zu Alkoholen, dann zu Ketonen und schließlich zu Säuren oxydiert werden, welch letztere sich dann mit den Alkoholen teilweise verestern und Wachskörper bilden<sup>48</sup>). Ebenso stellen *A. Grün*, *Ulbrich* und *Wirth* fest, daß die Synthese von Wachsen aus Kohlenwasserstoffen „in einer partiellen oder vollständigen Oxydation der Kohlenwasserstoffe in Verbindung mit einer partiellen Kondensation der Oxydationsprodukte“ besteht. Andererseits haben *Grün* und *Ulbrich* durch Reduktion von Montansäure, den Hauptbestandteil des durch Destillation von Montanwachs gewonnenen Reinmontanwachses, mit Natrium in amyl-alkoholischer Lösung das Montanol, einen sekundären Alkohol, hergestellt, der sich aus dem Montanon, dem Keton der Montansäure, bildet<sup>49</sup>). Die Ketonbildung gelingt *Grün* in guter Ausbeute durch Erhitzen der Fettsäuren auf höchstens 300° in Gegenwart geringer Mengen von Eisen (1/2 bis 1%)<sup>50</sup>). Die Ketone werden in wässriger alkoholischer Lösung durch Ätznatron (1NaOH auf 2 Keton) fast quantitativ zu den entsprechenden Alkoholen reduziert<sup>51</sup>). Die Veresterung dieser Alkohole mit hochmolekularen Fettsäuren geben Körper mit den typischen Eigenschaften der Wachse.

*Krczill* übertrug die Methoden von *Grün* und *Ulbrich* auf die niedrigen Homologen und stellte damit ebenfalls Wachsester her.

Die I.G. Farbwerke führen die Oxydation des flüssigen Paraffins in einem Destilliergefäß aus, das mit geformten und formbeständigen Körpern von großer Oberflächenentwicklung, wie die Raschigringe, gefüllt ist. Dabei werden von diesen Füllkörpern so viel in das Reaktionsgefäß gefüllt, daß sie über die Flüssigkeit hinausgehen. Das Paraffin wird dann auf 160° erhitzt und ein lebhafter Luftstrom (etwa 100 l pro Stunde auf 100 g Paraffin) mittels Düsen durchgeblasen<sup>52</sup>). In gleicher Weise können Montanwachs, Wollfett oder Mischungen dieser Körper mit Kohlenwasserstoffen behandelt werden<sup>53</sup>). Auch auf pflanzliche, tierische Öle, Harze und verwandte Substanzen kann das Verfahren angewendet werden<sup>54</sup>). Verwendet man Raschigringe aus Aluminium, so wird durch die gute Wärmeverteilung eine wesentlich höhere Ausbeute und eine hellere Farbe des Oxydationsproduktes erreicht, das eine höhere Seifungszahl und einen geringeren Gehalt an Unverseifbaren und Unteränderten aufweist<sup>55</sup>).

Bei der Oxydation fester aliphatischer Kohlenwasserstoffe muß zur Vermeidung der Bildung von harzigen, dunkel gefärbten Produkten der Prozeß vorzeitig unterbrochen werden, so daß das Endprodukt noch unverändertes Ausgangsprodukt enthält. Die I.G. Farbwerke trennen diese nicht oxydierten Kohlenwasserstoffe dadurch von dem Oxydationsprodukt, daß sie die Masse einem sogen. Schwitzprozeß unterwerfen. Sie wird langsam von 15° auf 40° während mehrerer Stunden erwärmt. Die oxydierten Anteile verflüssigen sich und werden durch schwaches Vakuum abgezogen. Zurück bleiben die unveränderten Kohlenwasserstoffe<sup>56</sup>). Anstatt das

<sup>48</sup>) Chem.-Ztg. 1922, 851.

<sup>49</sup>) Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze 23, 57-60.

<sup>50</sup>) D. R. P. 295 657 u. 296 677.

<sup>51</sup>) D. R. P. 327 510.

<sup>52</sup>) D. R. P. 405 850.

<sup>53</sup>) D. R. P. 407 245.

<sup>54</sup>) D. R. P. 498 598.

<sup>55</sup>) D. R. P. 434 923.

<sup>56</sup>) D. R. P. 467 930.

Verflüssigte abzusaugen, kann es auch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Ausgangsproduktes abgepreßt werden<sup>57)</sup>. Außer Füllkörpern verwendet die I. G. Farbenindustrie bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen, oxydiertem Montanwachs, Ölen, wie Castoröl, Wollfettsäuren, Katalysatoren, z. B. 0,1% Bariumcinnamat, anorganische Salze (Natriumbisulfat), organische Säuren, wie Toluolsulphonsäure u. a.<sup>58)</sup>.

Die durch die Oxydation mit Luft erhaltenen Fettsäuren sind meist dunkel gefärbt und von üblem Geruch. Man kann diese Produkte in helle, gut riechende überführen, indem man sie einer Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Permanganat, in saurem Medium unterwirft<sup>59)</sup>. Man erhält so ein gutes Material für die Seifenindustrie. Verwendet man zur Nachoxydation Salpetersäure, so werden noch nicht oder unvollkommen oxydierte Produkte leicht in die Säuren übergeführt. Dieser Prozeß vollzieht sich schon bei niedriger Temperatur und verhältnismäßig rasch<sup>60)</sup>.

Nach einem Verfahren von Friedländer wird Rohmontanwachs bei 170 bis 270° mit Luft geblasen und die Masse über eine geneigte Fläche laufen gelassen. Das Produkt soll keinen üblichen Geruch zeigen<sup>61)</sup>.

Von Bedeutung war die Feststellung der I. G. Farbenindustrie, daß bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen u. ä. die Bildung wertvoller Wachskörper günstig beeinflußt wird durch die Gegenwart geringer Mengen bestimmter, als Katalysatoren wirkender Substanzen. So erhält man bei Gegenwart von Wasserstoffionen liefernden Stoffen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bisulfaten u. a., hellere Produkte, frei von niedrigen Fettsäuren<sup>62)</sup>. In gleicher Weise bewirkt die Gegenwart geringer Mengen Hydroxylionen enthaltender Metallverbindungen, Natronsalzen von Fettsäuren oder anderer löslicher Alkaliverbindungen, als Katalysatoren wirkend, daß die Oxydation weiter getragen, die Bildung von Nebenprodukten verhindert und ein helleres Produkt erhalten wird. Es genügen hierzu z. B. 500 g Ätznatron auf 500 kg Paraffin<sup>63)</sup>. In ähnlicher Weise erreichen die Riebeckschen Montanwerke durch Zusatz geringer Mengen von Alkali-halogeniden oder -oxalaten eine Hintanhaltung der Dunkelfärbung der Oxydationsprodukte. Es gelänge sogar, dunkle Produkte auf diese Weise wieder aufzuhellen<sup>64)</sup>. Die Umwandlung schwer oxydierbarer Kohlenwasserstoffe in Wachskörper will die I. G. Farbenindustrie durch Zugabe organischer Basen, wie Hexamethylentetramin, Amylamin u. ä., erreichen<sup>65)</sup>. Aus niedrig siedenden Benzinkohlenwasserstoffen erhält sie wertvolle Produkte dadurch, daß sie dieselben bei 100 bis 120° unter Druck mit sauerstoffhaltigen Gasen in feinster Verteilung behandelt bei Gegenwart von Katalysatoren, wie borsaure, stearinsaure, zimtsaure Salze<sup>66)</sup>.

Um aus Rohparaffin oder Rohmontanwachs Verbindungen zu entfernen, die bei der Oxydation störend wirken, besonders Schwefelverbindungen, unterwirft die I. G. Farbenindustrie die Rohprodukte einer Vorbehandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Katalysatoren bei Temperaturen von 200 bis 350° und einem Druck von 25 bis 200 at<sup>67)</sup>.

Zur Abtrennung der im Oxydationsprodukt enthaltenen Wachskörper von dem Verseifbaren löst die I. G. Farbenindustrie die nach Patent 467 930 von unver-

<sup>57)</sup> D. R. P. 518 389.

<sup>58)</sup> Brit. Pat. 320 854 u. 324 903.

<sup>59)</sup> D. R. P. 528 361.

<sup>60)</sup> D. R. P. 568 130.

<sup>61)</sup> D. R. P. 512 823.

<sup>62)</sup> D. R. P. 554 573, Brit. Pat. 324 903.

<sup>63)</sup> D. R. P. 564 433, Brit. Pat. 366 997.

<sup>64)</sup> D. R. P. 523 518.

<sup>65)</sup> D. R. P. 522 361.

<sup>66)</sup> D. R. P. 570 732.

<sup>67)</sup> Brit. Pat. 363 711.

änderten Kohlenwasserstoffen getrennten Oxydationsprodukte in heißem Alkohol. Beim Abkühlen scheiden sich die Wachskörper aus. Die aus der alkoholischen Lösung nach Abdestillation des Lösungsmittels verbleibenden Fettkörper können in der Seifenindustrie Verwendung finden<sup>68)</sup>. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß die Oxydationsprodukte mit konzentrierter Schwefelsäure (oder Phosphorsäure) in solcher Konzentration behandelt werden, daß sich zwei Schichten bilden. Die sauren Anteile werden gelöst, das Unverseifbare bleibt zurück<sup>69)</sup>. Auch mit heißer konzentrierter Essigsäure können die sauren Anteile herausgeholt werden<sup>70)</sup>. Ein anderer Weg besteht in der Verseifung der Fettkörper. Behandelt man das Oxydationsprodukt mit 20%iger Sodalösung, so schwimmt nach beendeter Verseifung das Unverseifbare als Decke auf der Seifenlösung<sup>71)</sup>. Die Fettsäuren können auch dadurch gewonnen werden, daß man die Oxydationsprodukte mit Ammoniak unter Druck und unter Zusatz von Wasser behandelt. Es bilden sich Ammonsalze und Amide, aus denen durch Zersetzung die Säuren gewonnen werden können. Während bei der Verseifung mit Alkalien diese in wertlose Salze übergeführt werden, kann natürlich das Ammoniak immer wieder gewonnen werden<sup>72)</sup>.

Durch ein kombiniertes Chlor-Oxydationsverfahren führt die I. G. Farbenindustrie die im Motanwachs enthaltenen Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone in die Fettsäuren über, indem sie entharztes Montanwachs mit einer konzentrierten Kaliumchloratlösung vermischt, durch die Lösung Luft bläst und gleichzeitig rohe Salzsäure einlaufen läßt oder das geschmolzene Montanwachs mit einem Salzsäure-Salpetersäure-Gemisch behandelt<sup>73)</sup>. Stinnes, Mühlheim, chloriert Montanwachs, indem er es in 10%iger Natronlauge fein verteilt und Chlor einleitet bis zur sauren Reaktion. Mit 8—10% Chlor will Stinnes hellgelbe, harte Wachskörper, mit 17% weichere und mit 39% salbenartige Produkte erhalten, die sich zur Herstellung von Schuhcreme und Bohnermassen eignen<sup>74)</sup>. Interessant ist auch der Vorschlag der Food Machinery Corp., gechlorte Wachse zur Konservierung von Früchten zu verwenden, indem man z. B. Citronen einen dünnen Überzug von Chlornaphthalin gibt<sup>75)</sup>.

Wie bei der Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Montanwachs, Wollfett und verwandten Substanzen eine spontane Veresterung der zuerst gebildeten Alkohole mit den als Endprodukt der Oxydation auftretenden Fettsäuren stattfindet, so können natürlich solche Veresterungen von Wachsalkoholen oder auch von niedrigeren, primären oder sekundären Alkoholen mit Fettsäuren oder anderen Säuren absichtlich durchgeführt werden. Es ist dadurch möglich, die verschiedensten Produkte von jeweilig gewünschten Eigenschaften herzustellen. Von den zahlreichen Verfahren seien die wichtigsten nachstehend angeführt.

Werdet die durch Oxydation erhaltenen Fettsäuren zu den entsprechenden Alkoholen reduziert und diese Alkohole mit den isolierten Fettsäuren oder anderen Säuren (Stearinsäure, Wollfettsäuren, Naphthensäure, aromatischen Säuren) verestert, wobei die Carboxylgruppen teilweise verestert oder neutralisiert sein können, so erhält man nach Angabe der I. G. Farbenindustrie Wachskörper von großer Bindungsfähigkeit für Terpentinöl, Homogenität und Glanzwirkung, die sich gut zur Herstellung von Cremen, Bohnermassen und Polier-

<sup>68)</sup> D. R. P. 488 877.

<sup>69)</sup> D. R. P. 538 646.

<sup>70)</sup> D. R. P. 550 324.

<sup>71)</sup> Franz. Pat. 717 674.

<sup>72)</sup> D. R. P. 522 055.

<sup>73)</sup> D. R. P. 508 876.

<sup>74)</sup> D. R. P. 374 355.

<sup>75)</sup> Amer. Pat. 1 836 267.

mitteln eignen<sup>76</sup>). Die erhaltenen Produkte lassen sich gut mit anderen verwandten Substanzen, wie Paraffin, Ceresin, natürlichen Wachsen usw. mischen.

Die nach diesen oder ähnlichen Verfahren hergestellten I. G.-Wachse kommen unter den Marken O, OP, E, BI, S in den Handel. Die Marke E schmilzt bei 80—83°, die Marken O, OP bei 105—108° und dienen hauptsächlich als Ersatz für Carnaubawachs, während Marke BI als Ersatz für Bienenwachs und die Marke S als Stearinersatz in der Kerzenfabrikation ihre Verwendung findet.

Verestert man die Oxydationsprodukte des Montanwachses, die viel Säure enthalten und zu Kristallisationen neigen, mit mehrwertigen Alkoholen, wie Äthylenglykol, Butylenglykol, so wird dieser Übelstand vermieden und man erhält sehr gut emulgierbare Produkte<sup>77</sup>). Mischt man hochmolekulare Säuren, wie Stearinäure, bei, so erhält man bei Veresterung mit mehrwertigen Alkoholen bei Zugabe von geringen Mengen Schwefelsäure weiße, gut knetbare, plastische, nicht klebende Wachse<sup>78</sup>).

An Stelle der hochmolekularen Säuren und mehrwertigen Alkohole können auch hochmolekulare Oxyacarbonsäuren verwendet werden. So gibt oxydiertes Montanwachs mit Ricinusöl bienenwachsartige Körper<sup>79</sup>). Erhitzt man natürliche oder künstliche Wachse mit Alkylenoxyden (Äthyleneoxyd, Trimethyleneoxyd usw.) auf 100—200°, so erhält man sehr duktile, knetbare und emulgierbare Wachskörper<sup>80</sup>). Durch Veresterung mit Hydroxyalkylaminen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, entstehen Wachse, die keine Gallerten bilden und sich besonders zu kosmetischen Präparaten eignen, sowie mit Terpentinöl gute Poliermittel geben<sup>81</sup>). Die Riebeck-schen Montanwerke verestern die Oxydationsprodukte des Montanwachses mit einwertigen, höheren Alkoholen, wie Butyl-, Amyl-, Hexylalkohol, auch Cyclohexanol, bei 115° unter Zugabe von 2% Schwefelsäure und erhalten bienenwachsartige Körper von guter Knetbarkeit<sup>82</sup>).

Setzt man nach den Angaben der I. G. Farbwerke natürliche Wachse mit niedrig molekularen Alkoholen um, so z. B. Montanwachs mit Äthylalkohol oder auch mit Methanol, Äthylenglykol bei Gegenwart von Schwefelsäure bei 120° im Autoklaven, so verestern sich die hoch-

molekularen Säuren mit den niedrigen Alkoholen unter Freiwerden der hochmolekularen Alkohole. Man erhält härtere Produkte, die sich leichter mit Mineralölen und Terpentinölen homogenisieren lassen<sup>83</sup>). Man kann nach den Angaben derselben Firma oxydiertes Montanwachs mit organischen hydroxylhaltigen Kondensationsprodukten, z. B. von Phenol oder Kresol, mit Formaldehyd verestern und erhält Wachse mit guten Härtungseigenschaften, großer Zähigkeit, Bruchfestigkeit und Polierbarkeit<sup>84</sup>).

Um bei der Veresterung höherer Fettsäuren mit zwei- oder dreiwertigen Alkoholen eine möglichst schnelle Veresterung zu erreichen und kontinuierlich arbeiten zu können, läßt die I. G. Farbenindustrie die Gemische in flüssiger Phase über Füllkörper laufen, die sich in einem turmartigen Reaktionsgefäß befinden, auf ihrer Oberfläche katalytisch wirkende Substanzen tragen oder selbst aus solchen bestehen, wie Tonerde, aktive Kohle usw. Die feine Verteilung und innige Durchmischung beschleunigt die Veresterung, und die große Oberfläche erleichtert wesentlich die Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Wassers. Dadurch, daß die Produkte der hohen Veresterungstemperatur von 180—200° verhältnismäßig nur kurze Zeit ausgesetzt sind, werden sie vor Zersetzung weitgehend geschützt<sup>85</sup>).

Zum Schluße sei noch auf das Verfahren der Hydrierwerke Rodleben hingewiesen, bei der Veresterung einen Hydrierungsprozeß einzuschalten. Zwar hat bereits Schrauth — wie im „Rückblick“ erwähnt — nach Patent 353 048 Wollfett hydriert, jedoch handelte es sich dabei darum, die ungesättigten Fettsäuren und Ester des Wollfettes in gesättigte Verbindungen überzuführen. Bei der nachfolgenden Verseifung entstanden dann Seifen, die in den zum Extrahieren der Wachsalkohole verwendeten Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Benzin usw.) unlöslich sind. Nach den neueren Verfahren wollen die Hydrierwerke oxydiertes Montanwachs mit Wollfettalkoholen verestern und dabei die Komponenten oder auch die Ester einem Hydrierungsprozeß unterwerfen. Sie wollen auf diese Weise Wachse von hohen Schmelzpunkten (80—100°) erhalten, die ein hohes Terpentinölbündungsvermögen haben und sich zur Herstellung von Cremen und Bohnermassen, eventuell zusammen mit Paraffin, Ceresin, Stearinäure u. a., gut eignen<sup>86</sup>).

[A. 47.]

<sup>76</sup>) D. R. P. 559 631, Franz. Pat. 711 332 u. 717 413.

<sup>77</sup>) D. R. P. 558 437, Brit. Pat. 324 631.

<sup>78</sup>) Amer. Pat. 1 825 248. <sup>79</sup>) Amer. Pat. 1 825 249.

<sup>80</sup>) D. R. P. 565 966, Franz. Pat. 622 603, Brit. Pat. 346 438.

<sup>81</sup>) D. R. P. 354 782. <sup>82</sup>) D. R. P. 492 307.

<sup>83</sup>) D. R. P. 368 425. <sup>84</sup>) D. R. P. 540 361.

<sup>85</sup>) D. R. P. 564 783. <sup>86</sup>) D. R. P. 564 488.

## Zur quantitativen Ermittlung der Haftfestigkeit von Anstrichen.

Von Dr.-Ing. ERICH K. O. SCHMIDT,

Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt e. V., Berlin-Adlershof.

(Eingeg. 13. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Die Haftfestigkeit von Anstrichen, insbesondere auf Zink-, Cadmium- und Leichtmetalloberflächen, versucht man durch geeignete Vorbehandlungen der Metallocerflächen, wie z. B. durch Beizen, Erzeugung von indifferenten Deckschichten, mechanisches Aufrauhen oder durch Änderungen in der Zusammensetzung der Anstrichfarben zu verbessern. So hat sich nach neueren amerikanischen Arbeiten (1, 2, 3, 4) die Haftfestigkeit von Anstrichen auf Zink durch Nickelsulfid-Schutzschicht erhöhen lassen; auf Cadmium führt eine Vorbehandlung mit Chromsäure zu ähnlichem Erfolg; Leichtmetalle auf Aluminiumbasis lassen sich durch anodische Oxydation oder ähnliche Verfahren an ihrer Oberfläche entsprechend verbessern. Der Zusatz von 1% Amylborat soll

die Haftfestigkeit von Nitrocelluloselacken auf Zink wesentlich erhöhen.

Abb. 1. zeigt einen durch zweimaliges Spritzen auf gebeiztes Elektronblech aufgebrachten Nitrolack, der sich wegen seiner vollkommen ungenügenden Haftfestigkeit als unbrauchbar erwies. (Die Länge des sichtbaren Teiles beträgt etwa 2 m.)

Zur Ermittlung der Haftfestigkeit von Anstrichen bedient man sich bisher im wesentlichen qualitativer Methoden. Man schneidet den Anstrich ein, versucht mit einem Messer den Film vom Untergrund abzuheben und schließt aus dem mehr oder weniger großen Widerstand auf die Haftfestigkeit. Man klebt Leukoplaststreifen auf die Anstriche und reißt sie mit kurzem Ruck herunter; der Anstrich bleibt mehr oder weniger an Leukoplaststreifen kleben. Gardner legt in den Anstrich