

Weitere Fortschritte in der Herstellung und Verwendung der Kunswachse.

Von Dr. R. STRAUSS, Berlin.

(Eingeg. 15. März 1935.)

In meiner Abhandlung in dieser Zeitschrift vom Jahre 1933¹⁾ habe ich einen Überblick über die Entwicklung und den derzeitigen Stand der Kunswachsindustrie gegeben. Die Arbeiten auf diesem Gebiete haben in den letzten Jahren bedeutsame Fortschritte gezeigt. Es bezieht sich das sowohl auf die aus aliphatischen Verbindungen hergestellten synthetischen Wachse als auch auf die der aromatischen Körperklasse entstammenden, wachsähnlichen Produkte. Wir finden auf beiden Gebieten einen weiteren Ausbau der technischen Verfahren und das Bestreben, die Eigenschaften der Produkte zu verbessern, die Ausbeuten zu erhöhen und die Herstellungskosten zu verringern. Es konnte nicht ausbleiben, daß die Verwendungsgebiete für diese Produkte sich erweiterten und daß ausländische Naturwachse in steigendem Maße durch rein deutsche Erzeugnisse ersetzt werden können, was vom nationalwirtschaftlichen Standpunkt aus sehr zu begrüßen ist.

I. Die synthetischen Wachse und wachsähnlichen, aliphatischen Produkte.

Reges Interesse herrscht nach wie vor für die Montanwachse und die daraus hergestellten Veredlungsprodukte. Schätzt man doch heute den Verbrauch an Montanwachs auf jährlich 10—12000 t. Als Neuerung in der Herstellung von Montanwachs finden wir ein Verfahren der Riebeckschen Montanwerke im Extraktionsprozeß. Bekanntlich kann die Ausbeute an Montanwachs bei der Extraktion mit Benzol durch Zugabe von ganz oder teilweise wasserlöslichen Lösungsmitteln erhöht werden. Man verwendet daher Mischungen von Benzol mit Holzgeistöl, von Benzol mit Alkohol, von Toluol mit Alkohol oder Holzgeistöl oder höheren Alkoholen. Um die in Wasser löslichen Anteile wiederzugewinnen, ist die Aufstellung eines Rektifikationsapparates nötig. Bei der Rektifikation herrscht ein ziemlich hoher Dampfdruck, und die Kohle neigt zu starkem Quellen, wodurch leicht Betriebsstörungen auftreten. Nach den Angaben der Riebeckschen Montanwerke ist es, entgegen den früheren Anschauungen, möglich, die wasserlöslichen Anteile auszuschließen und mit Gemischen wie Benzol—wasserunlösliches Fuselöl, Benzol—wasserunlösliches Holzgeistöl u. ä. zu arbeiten. Dadurch wird die Rektifikationsanlage entbehrlich und die Betriebsstörung vermieden²⁾. Einen weiteren Fortschritt in der Montanwachsgewinnung bzw. seiner Reinigung finden wir in dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie zur Abtrennung der asphaltartigen Begleitstoffe. Während für die Entfernung des Montanharzes eine Reihe von brauchbaren Verfahren zur Verfügung stand, machte die Abscheidung des Asphaltes Schwierigkeiten. Nach den Angaben der I. G. gelingt sie aber, wenn man das Montanwachs vor oder nach der Enthaarzung verseift und das Verseifungsprodukt mit Lösungsmitteln behandelt, die die Wachsalkohole und die Seifen, nicht aber den Asphalt, lösen. Als solche Lösungsmittel können Methanol, Äthanol, Propanol, Essigester u. ä. verwendet werden. Der gesamte Asphalt bleibt zurück. Wachsalkohole und Seifen lassen sich getrennt gewinnen, wenn man erst mit Aceton extrahiert, das die Wachse löst, und dann mit Alkohol die Seifen vom Asphalt trennt³⁾.

Obwohl das gereinigte Montanwachs in vielen Fällen die Naturwachse ersetzen kann, ist man bestrebt, das Montanwachs zu veredeln. Durch Aufspaltung des Montanwachses — aber auch anderer natürlicher oder künstlicher Wachse — in ein Gemisch von Alkoholen und Fettsäuren werden Produkte erhalten, welche bessere Eigenschaften besitzen als die unveränderten Wachse in Hinsicht auf Glanzwirkung, Elastizität, Emulgierbarkeit, Eigenschaften, die für ihre Verwendung zu Schuhcremes, Bohnermassen, Möbelpolituren von Wichtigkeit sind⁴⁾. Das durch Oxydation mit Chromsäure in saurer Lösung gebleichte Montanwachs hat infolge seines hohen Gehaltes an freien organischen Säuren die Neigung, zu kristallisieren, was für die Verwendung zu Schuhcremes stört. Diesen Übelstand beseitigt die I. G. dadurch, daß sie die Carboxylgruppe in Salze oder andere, die CO-Gruppe enthaltende Gruppen umwandelt, so z. B. durch Veresterung mit mehrwertigen Alkoholen (Glycerin, Äthylglykol). Besonders gute Eigenschaften zeigen die Produkte, wenn ein Teil verestert, der andere Teil in Salze der Alkalien oder Erdalkalien übergeführt wird (z. B. Calciumglycerin-Zinkester + Calciumamylester). Solche Verbindungen haben ein sehr gutes Ölbindungsvermögen und lassen sich auch gut färben⁵⁾. Präparate, die sich besonders zur Herstellung von Cremes eignen, sich leicht in Tuben einzufüllen lassen und nicht zu Gallertbildung neigen, können nach den Angaben der I. G. dadurch erhalten werden, daß man zu verestertem Montanwachs organische Derivate des Ammoniaks setzt, die mindestens eine Alkyloxy- oder Cycloalkyloxygruppe enthalten (z. B. Triäthanolamin⁶⁾). In ähnlicher Weise stellt die Firma Wachse von großem Ölbindungsvermögen, erhöhte Duktilität und Knetbarkeit und leichter Emulgierbarkeit her durch Behandlung von natürlichen oder künstlichen Wachsen (Carnaubawachs, Schellackwachs, Montanwachs) mit Alkylenoxyden (Äthylenoxyd, Trimethylenoxyd, Epichlorhydrin usw.) bei 100—200°. Die kombinierte Behandlung mit Pottasche und Marseiller Seife gibt in 5%iger Lösung fast klare Lösungen⁷⁾.

Neue Wege zur Veredlung von Montanwachs oder auch von vegetabilischen Wachsen wies die I. G. Farbenindustrie durch die Überführung der Fettsäuren in die Fettalkohole durch Druckhydrierung und Veresterung der Alkohole mit organischen Säuren. Die durch oxydierende Behandlung des Montanwachses oder durch Wasserdampfdestillation (ganz oder teilweise) entstandene Montansäure wird in Form ihres Methylesters oder Äthylesters der katalytischen Reduktion unterworfen, und die entstandenen Alkohole werden für sich oder zusammen mit anderen ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit organischen Säuren verestert. Als solche Säuren kommen sowohl die durch Oxydation des Montanwachses entstandenen Montansäuren als auch andere hochmolekulare Säuren, wie Stearin-, Palmitin-, Wollfett-, Harz- oder Naphthensäuren in Betracht. Die neuen Produkte zeichnen sich durch großes Ölbindungsvermögen, Härte, Homogenität und hohe Glanzwirkung aus. Vorteilhaft ist es auch, die Veresterung nur zum Teil durchzuführen und den Rest der Säuren zu verseifen. Ihre Eigenschaften machen diese Präparate besonders geeignet zur Herstellung von Schuhcremes, Bohnermassen,

¹⁾ Diese Ztschr. 46, 521 [1933].

²⁾ D. R. P. 586435.

³⁾ D. R. P. 587450.

⁴⁾ D. R. P. 566535.

⁵⁾ D. R. P. 530507.

⁶⁾ D. R. P. 558437 und 563394.

⁷⁾ D. R. P. 565966.

Poliermitteln u. ä.⁸⁾). Nach einem späteren Patent⁹⁾ wird die Hydrierung nur so weit geführt, daß die Veresterungszahl des Endproduktes etwa den halben Wert der Veresterungszahl des Ausgangsproduktes aufweist, so daß ein Gemisch von Estern der ursprünglichen Säuren und den durch Reduktion gebildeten Alkoholen erhalten wird. Aus Montanwachs, das mit Methylalkohol verestert wurde, erhält man durch Hydrierung bei 180° mit 2% Nickel-Kieselgur-Katalysator ein helles, hartes Wachs vom Schmelzpunkt 85°. Aus Ölen und Fetten, wie Olivenöl, Rübel, Sojaöl, Tran, werden nach den Angaben der I. G. wertvolle Wachse erhalten, wenn der Hydrierungsprozeß so geleitet wird, daß Produkte entstehen, deren Verseifungszahl mindestens 15% und nicht mehr als 85%, jedoch mehr oder weniger als die Hälfte der Verseifungszahl des Ausgangsproduktes beträgt. Die Produkte zeichnen sich durch Härte und Spiegelglanz aus. Sie dienen zur Herstellung von Bohnermassen, Kerzen, zur Erhöhung des Schaumvermögens von Seifen, in der Textilindustrie zu Appreturen, zu Weichmachungs- und Schmiermitteln usw.¹⁰⁾.

Die Wachsalkohole.

In seinem zusammenfassenden Bericht über die Hochdruckhydrierung der Fette und Fettsäuren¹¹⁾ weist Schrauth darauf hin, daß im Gegensatz zur Fetthärtung, die mit verhältnismäßig niederen Temperaturen (160—180°) und niederen Drucken (3—15 at) arbeitet und durch Anlagerung von Wasserstoff die ungesättigten Verbindungen in gesättigte überführt, die Hochdruckhydrierung unter Anwendung spezifischer Katalysatoren eine Reduktion der Säuren zu Alkoholen herbeiführt. Wie oben bereits angegeben, führt eine teilweise Reduktion zu Estern, die für sich oder zusammen mit verwandten Körpern wertvolle Ersatzmittel für die Naturwachse liefern. Wird dagegen die Hydrierung so weit geführt, daß die Verseifungszahl = 0 wird, so entstehen aus normalen Fettsäuren primäre, aus Oxyfettsäuren oder Polycarbonsäuren mehrwertige Alkohole. Diese Alkohole besitzen so wertvolle Eigenschaften, daß man es als einen wesentlichen Fortschritt bezeichnen muß, daß es gelungen ist, die Herstellung der Wachsalkohole wirtschaftlich zu gestalten.

Die Wachsalkohole eignen sich durch ihre Eigenschaft, sich durch Seifen oder seifenähnliche Produkte in stabile Emulsionen verwandeln zu lassen, besonders zur Fettung von Metallen oder Faserstoffen, wo Fette, Öle oder Fettsäuren wegen ihres sauren Charakters nicht verwendet werden können. Nicht weniger wertvoll ist ihre Eigenschaft, daß sie sich durch Sulfurierung oder Amidierung in wasserlösliche und in Produkte verwandeln lassen, die in Form ihrer Salze Seifen von hoher capillarer Kraft darstellen. Daß diese seifenartigen Körper kalkbeständig sind, macht sie brauchbar zur Verwendung in der Textilindustrie und Wollwäscherei. Wie Schrauth angibt, übertrifft ihr Schaum- und Waschvermögen das der gewöhnlichen Seifen; ein Sulfonat mit 30% Fettgehalt hat die 2—3fache Wirkungsstärke wie eine Handelsseife mit 60% Fettgehalt.

G. Friederichs¹²⁾ weist ebenfalls auf das hohe Dispersionsvermögen der Wachsalkohole hin. Die Dispersionsen zeigen rein kolloidalen Charakter, bis zum Decylalkohol erhält man durch Zusatz von Seife oder Türkischrotöl klare Lösungen; beim Verdünnen entstehen stabile Emulsionen, die Verwendung finden in der Kosmetik, in der Textilindustrie zum Avivieren, als Emulgator und Emulsionsstabilisator bei Herstellung von Schmelzen, als Zusatz zu

Schlachten und Appreturen, in der Lederindustrie als Fettlicker u. a. m. Im Öllösungsvermögen übertreffen sie Carnaubawachs, und ein Grießlichwerden der Cremes, wie es durch Kristallisation bei Carnaubawachs vorkommt, ist bei den Wachsalkoholen nicht zu befürchten.

K. Braun¹³⁾ bespricht speziell die durch Reduktion der hochmolekularen Fettsäuren, der Palmitin- und Stearin-säure von den Hydrierwerken Rodleben hergestellten Lanettewachse, die ein Gemisch von Hexadecyl- und Oktadecylalkohol darstellen. Lanettewachs S. X. enthält einen neutral reagierenden Emulgator und kann daher ohne weiteren Zusatz emulgiert werden, während Lanette extra einen gewissen Anteil an Fettsäure enthält, so daß das Präparat durch Verseifen mit Alkali emulgierbar wird. Lanette U dient in der Seifenindustrie als Überfettungsmittel. Den gleichen Gegenstand bearbeitet Baerlocher im „Farben-Chemiker“¹⁴⁾. Er weist darauf hin, daß die Lanettewachse in 3facher Form verwendet werden können: Einmal für sich bzw. in Kompositionen untereinander für Kerzen, Zündhölzer, Wachswaren, Wachsblumen, Plastiken, Walzenbelag, dann in Verbindung mit Lösungsmitteln als Wachspasten und Wachslösungen zur Herstellung von Schuhcremes, Bohnermassen, Möbelpflegemitteln, zur Impregnierung von Holz, Kunststein u. ä., endlich in emulgiertem Zustande, also in Form wässriger Emulsionen, für Appreturen, Schlachten, in der Lederindustrie als Schmierwachs und in der Kosmetik.

In einer Reihe schweizerischer¹⁵⁾ Patente läßt sich die I. G. Farbenindustrie Verfahren schützen, nach welchen die Alkohole dadurch hergestellt werden, daß man die Ester der hochmolekularen, aliphatischen Säuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen bei Temperaturen von 150—400° und bei mindestens 150 at unter Anwendung eines Hydrierkatalysators hydriert. Aus Laurinsäure-estern wird Dodecylalkohol, aus Palmitinsäureester Hexadecylalkohol, aus Stearinäureester Oktadecylalkohol usw. in Ausbeuten bis zu 90%.

Immerhin erfordert die Überführung der Fettsäuren in ihre Ester Material, Zeit und Arbeit und auch Verlust an Ausgangsmaterial. Es ist daher unbestritten ein Fortschritt, daß nach den Angaben von H. Th. Böhme die Herstellung der Alkylester nicht unbedingt nötig ist, sondern daß zur Gewinnung der Alkohole die Hydrierung eines einfachen Gemisches der freien Fettsäuren mit niedrigen, aliphatischen Alkoholen zum Ziele führt. Das Gemisch wird in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, wie Kupfer-Kieselgur, bei etwa 300—325° unter einem Druck von etwa 260 at mit Wasserstoff behandelt¹⁶⁾. Es lassen sich die primären Alkohole nach den Angaben dieser Firma auch direkt aus den fettsauren Salzen herstellen. Bekanntlich erhält man beim Erhitzen fettsaurer Kalksalze mit ameisen-sauem Calcium die betreffenden Aldehyde, die sich ihrerseits zu Alkoholen reduzieren lassen. Diese beiden Prozesse lassen sich vorteilhaft vereinigen, so daß man die Alkohole mit bis 95% Ausbeute erhält, und zwar in hoher Reinheit. Man arbeitet bei 150—400° in Gegenwart eines Hydrierkatalysators. Die Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Butylalkohol, Tetrahydronaphthalin u. ä., wirkt vorteilhaft beim Hydrierprozeß. Man kann aber, nach einem späteren Patent, darauf verzichten und den bei der Reaktion entstehenden Alkohol als Verteilungsmittel benützen. Statt der Kalksalze können nach Böhme auch die Alkalosalze, die anderen Erdalkalisalze und auch die Schwermetallsalze verwendet werden¹⁷⁾. An Stelle der katalytischen Hydrierung führt nach den Angaben der Deutschen Hydrier-

⁸⁾ D. R. P. 559631.

⁹⁾ D. R. P. 565734.

¹⁰⁾ D. R. P. 599581; Franz. Pat. 709860; Brit. Pat. 388864.

¹¹⁾ Diese Ztschr. 46, 459 [1933].

¹²⁾ Farben-Chemiker 8, 413 [1932].

¹³⁾ Dtsch. Parfüm.-Ztg. 20, 126 [1934].

¹⁴⁾ Farben-Chemiker 5, 325 [1934].

¹⁵⁾ Schwz. P. 154502, 163179, 163433, 163763.

¹⁶⁾ D. R. P. 594481.

¹⁷⁾ D. R. P. 574834, 576387, 586067.

werke in Rodleben bei Fettsäureestern auch die Einwirkung von naszierendem Wasserstoff, beispielsweise durch Reaktion von metallischem Natrium auf Alkohol, bei 100° und darüber zu den Alkoholen, wenn man bei der Reaktion Wasser ausschließt, d. h. in organischen Lösungsmitteln arbeitet. Man kann Ausbeuten bis über 80% erzielen und braucht dabei nur etwa 5% über die theoretische Menge Natrium¹⁸⁾. Walrat, Montanwachs, Wollfett und vegetabilische Wachse können auf diese Weise auf Fett- und Wachsalkohole verarbeitet werden. Schließlich kann man zu den primären Fettalkoholen auch durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe kommen. Bei der Fettsäuresynthese arbeitet man in alkalischen Medien und kommt bei der Oxydation zu den Fettsäuren bzw. deren Verseifungsprodukten. Arbeitet man dagegen in saurem Medium, so kommt man nach den Angaben der I. G. Farbenindustrie zu den Alkoholen, und zwar dadurch, daß man die Oxydation in Gegenwart niedrigmolekularer, organischer oder auch gewisser schwacher anorganischer Säuren bzw. deren Oxyde ausführt. Dabei genügen Mengen von 2% vom Gewicht des Ausgangsproduktes an solchen Säuren (Ameisensäure, Essigsäure u. ä.). Erdölfractionen, wie Mittöl, Paraffin, Ceresin oder Naphthenkohlenwasserstoffe, können auf diese Weise in Alkohole übergeführt werden¹⁹⁾.

Die Verwendbarkeit zur Herstellung von in Wasser beständigen, emulgierenden Substanzen ist nicht auf die einwertigen Alkohole beschränkt. Die Hydrierwerke Rodleben haben im Gegenteil gezeigt, daß sich mehrwertige Alkohole mit Vorteil zu stabilen Emulsionen verwenden lassen. Der Cetylalkohol läßt sich zwar noch mit der 20fachen Menge Wasser emulgieren, wenn Seifen oder seifenartige Sulfonate zugesetzt werden; für kosmetische oder pharmazeutische Präparate ist jedoch oft eine noch wesentlich schwächere Emulsion erforderlich. Es fand sich, daß mehrwertige, hochmolekulare, aliphatische Alkohole bzw. Wachskompositionen, die solche Alkohole enthalten, sich zur Herstellung selbst 1%-iger Emulsionen verarbeiten lassen unter Zugabe von Seife oder Seifenersatzmitteln. Man kann beispielsweise aus gehärtetem Ricinusöl leicht zu Dioxyoctadekan kommen. Dieses gibt mit 2% Stearinäure und 0,25% Harzsäure ein wachsartiges Produkt, das mit schwach sodaalkalischem Wasser Emulsionen von beliebiger Verdünnung gibt. Sie eignen sich auch zur Herstellung von emulgierfähigem Paraffin, Ceresin u. ä.²⁰⁾.

Wie man aus den seifenbildenden Fettsäuren durch katalytische Hydrierung die primären Alkohole herstellen kann, so kann man aus den Ketonen der Fettsäuren, die sich in bekannter Weise aus den Fettsäuren gewinnen lassen, durch Hydrierung sekundäre Alkohole herstellen. Aus Kokosfettsäuren, Harzsäuren, Tallöl oder aus den durch Oxydation von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen gewonnenen Fettsäuren stellt die I. G. Mischketone, und durch Reduktion die entsprechenden sekundären Alkohole her. Beispielsweise kann man technisch reine Stearinäure mit der gleichen Menge Essigsäure bei 440—460° über Katalysatoren, wie Calciumoxyd, Thoriumoxyd u. ä., leiten und die erhaltenen Ketone reduzieren²¹⁾. Die Herstellung der Ketone und ihre Reduktion zu sekundären Alkoholen läßt sich nach dem Verfahren von H. Th. Böhme zu einem Prozeß vereinigen. Es kann die Ketonbildung dabei unter milder Bedingungen und vollständiger durchgeführt werden als die Ketonisierung für sich. Die Gegenwart eines Lösungsmittels begünstigt den Prozeß, ist aber nicht unbedingt nötig. Es können nicht nur die Kalksalze, sondern auch die Alkali- oder Schwermetallsalze der Fettsäuren verwendet werden²²⁾.

¹⁸⁾ D. R. P. 588201. ¹⁹⁾ D. R. P. 581238. ²⁰⁾ D. R. P. 565057.
²¹⁾ D. R. P. 589946. ²²⁾ D. R. P. 580139.

II. Die Kunstwachse aus aromatischen Verbindungen (Chlornaphthaline).

In meiner eingangs erwähnten Abhandlung vom August 1933 habe ich über die Herstellung der Chlornaphthaline und über die im Handel befindlichen Produkte, die Nibrenwachse der I. G. Farbenindustrie und die Halowachse der Halowax Corp. berichtet. Neben diesen Produkten sind heute im Handel die Seekay-Wachse der Imperial Chemical Industries und die Haftax-Wachse der Chemischen Fabrik von Heyden A. G. Alle diese Produkte kommen sowohl in Form der braun bis schwarz gefärbten Rohwachse als auch in Form der hellgelben bis weißen Raffinate in den Handel. Das Chlor ist in diesen Körpern fest gebunden, und es können die Chlornaphthaline durch Destillation im Vakuum raffiniert werden im Gegensatz zu den gechlorten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, die bei höheren Temperaturen eine Zersetzung unter Salzsäureabspaltung erleiden.

Das große Interesse, das man diesen mit so hervorragenden Eigenschaften ausgestatteten Körpern entgegenbringt, spiegelt sich besonders in der ausländischen Literatur wider.

Im „Electrician“²³⁾ werden von den Seekay-Wachsen folgende Handelssorten angegeben, wobei A die dunklen Rohprodukte, R die hellen Raffinate bedeuten:

A. 68 und R. 68 mit dem Schmelzpunkt	65—70°
A. 93 „ R. 93 „ „ „	90—95°
A. 113 „ R. 113 „ „ „	110—115°
A. 123 „ R. 123 „ „ „	120—125°
A. X. 111 „ „ „ „	108—113°
R. X. 118 „ „ „ „	115—120°
R. 93C „ „ „ „	90—95°

Alle Sorten können durch mineralische Pigmente oder lösliche Farbstoffe gefärbt werden zur Kennzeichnung der einzelnen Drähte in Kabeln. Es wird darauf hingewiesen, daß nicht nur ihr hohes Isolationsvermögen und ihre hohe Dielektrizitätskonstante, sondern auch ihre anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften sie für die elektrotechnische Industrie wertvoll machen. Ihr Widerstand gegen Luftfeuchtigkeit und gegen das Eindringen von Staub, Schimmelpilzen, ihre Unempfindlichkeit gegen chemische Agentien, wie Säuren und Alkalien, vor allem der Umstand, daß man Produkte herstellen kann, die einen Schmelzpunkt bis zu 130° aufweisen, haben sie zu einem geeigneten Werkstoff für diese Industrie gemacht. Sie widerstehen den Temperaturen, die bei stark beanspruchten Motoren und Kondensatoren auftreten können, ohne zu erweichen und werden andererseits bei niedrigen Temperaturen nicht spröde und brüchig. Metalle werden auch bei hohen Temperaturen nicht angegriffen, während Naturwachse durch ihren Gehalt an freien Säuren korrodierend auf Metalle wirken. Eine ebenso wertvolle Eigenschaft ist ihre Nichtentflammbarkeit, sowohl für ihre Verwendung zu Zündern als zur Draht- und Kabelumhüllung, die einen etwa durch Kurzschluß entstandenen Brand nicht fortleiten wie die bisher verwendeten brennbaren Materialien Asphalt, Pech, Harz, Paraffin u. ä.

Der volumetrische Isolationswiderstand wird zu $4 \times 10^{18} \Omega/\text{cm}^3$, die Dielektrizitätskonstante zu 5,4 für die Sorte R 93 C angegeben.

In der Zeitschrift „La Revue des Produits Chimiques“²⁴⁾ beschäftigt sich I. H. Frydlender eingehend mit den Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten der Chlornaphthaline. In der nachstehenden Tabelle sind die von Frydlender, anscheinend für die Halowachse, aufgeführten Kennzahlen angegeben:

²³⁾ The Electrician 118, 325 [1934].

²⁴⁾ Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. 37, 449, 481 [1934].

Farbe	Spez. Gew.	Schmelzpunkt	Aschengehalt	Flüchtigkeit	Alkalität Acidität	Dielektr. Konst.
Schwarz	1,69	90/95	2,7 %	7,0 %	1,5 % KOH	—
Gelb	1,54	88/95	0	13,7 %	0,004 sauer	4,5
Gelb	1,64	90/95	0,007 %	12,7 %	0,10 ..	5,0
Blaßgelb	1,56	100/115	0,01 %	12,0 %	0,10 ..	5,0
Blaßgelb	1,64	120/125	0,005 %	11,6 %	0,11 ..	5,5
Bräunlich	1,56	130	0,002 %	6,9 %	0,013 ..	4,5

Unter „Flüchtigkeit“ ist der Gewichtsverlust zu verstehen, den eine Probe erleidet, wenn sie in einer offenen Schale von 40 cm^2 Oberfläche 4 h auf 135° erhitzt wird. Zum Vergleich wird die Dielektrizitätskonstante von Paraffin und Ceresin angegeben, sie beträgt nur 2,5.

Frydlander weist auch auf die geringe Kontraktion des Chlornaphthalins beim Erstarren hin und vergleicht sie mit der anderer bis jetzt verwendeter Materialien. Beim Abkühlen von 100° auf 20° beträgt sie bei Chlornaphthalin vom Schmelzpunkt 68° bzw. 93° nur 2,5% bzw. 1,7%, dagegen bei Bienenwachs 14,3% und bei Paraffin 17,8%.

Der Widerstand gegen das Eindringen von Feuchtigkeit ist in der Struktur der Chlornaphthaline begründet. Während Paraffin leicht kristallisiert und zwischen den Kristallen Spalten entstehen lässt, durch die Feuchtigkeit eindringen kann, bildet das Chlornaphthalin lange Nadeln, die sich innig verfilzen und zu dem darunterliegenden Material keine Feuchtigkeit dringen lassen.

Die Löslichkeit der Chlornaphthaline ist, wie Frydlander feststellt, in aromatischen Lösungsmitteln hoch, bei den aliphatischen wird sie um so geringer, je leichter sich das Lösungsmittel mit Wasser mischen lässt. Es enthält eine gesättigte Lösung von Benzol 40—50% Chlornaphthalin, eine in Äther 30—40%, in Aceton 20—30%, in Alkohol nur bis 10%.

Eingehend studiert Frydlander das Verhalten von Chlornaphthalin gegenüber den technischen Metallen. Beim Erhitzen während 48 h auf 115 — 120° wird ein in das flüssige Chlornaphthalin eintauchendes Stück Kupferblech nicht verändert, ebensowenig das Chlornaphthalin. Nach 180 h zeigt von den Metallstreifen aus Kupfer, Zink, Messing und Eisen letzteres einen leichten braunen Anflug. Führt man den Versuch bei 220 — 250° durch, wird das Wachs dunkel, das Kupfer schwarzbraun. In einer feuchten Atmosphäre entsteht ein hellgrüner Überzug von Kupfchlorid, beim Zink ein Anflug von Zinkcarbonat. Durch geschmolzenes Chlornaphthalin kann man längere Zeit Luft durchblasen, ohne daß eine Veränderung an dem Chlornaphthalin festzustellen ist. In der Zeitschrift „Synthetic and Applied Finishes“²⁵⁾ findet sich ebenfalls ein (anonymer) Artikel, der sich mit den Eigenschaften der Chlornaphthaline beschäftigt. Die dort angeführten Kennzahlen decken sich mit den von Frydlander angegebenen.

Die Chemische Fabrik von Heyden gibt für ihre Haftax-Massen in ihrer Broschüre „Haftax“ folgende Kennzahlen:

	Schmelzpunkt	Dielektr. Konst.	Verlustwinkel
Helle Massen:			
V. 75	74/76	3,0	8
V. 85	83/85	4,0	6
K. 84	88/90	5,2	7
D. 98	91/94	5,0	10
Z. 121	118/123	4,3	3
Z. 130	125/130	4,0	5
Z. 140	135/140	4,1	8
Dunkle Massen:			
R. 118	100/118	4,4	20
R. 137	114/135	3,8	16
R.H. 137	99/116	3,2	25
Q. 2	84/102	3,8	10

Isolationswiderstand (für alle Massen) $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$
Durchschlagsspannung (für alle Massen) 40 — 50 kV/mm .

²⁵⁾ Synthetic and Applied Finishes 4, 143, 146 [1933].

Die Kennbuchstaben bezeichnen die hauptsächlichsten Verwendungszwecke:

D für Draht- und Kabelimprägnierung

K für Imprägnierung von Kondensatoren

V für Vergußzwecke

Z für Zwecke, bei denen der hohe Schmelzpunkt eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Bezüglich der weiteren Angaben über die Verwendung in der Elektrotechnik muß auf die Broschüre verwiesen werden.

Die durch Chlorieren von Naphthalin erhaltenen Produkte sind niemals einheitliche Körper, sondern Gemische von verschiedenen hoch chloriertem Naphthalin. Läßt man das geschmolzene Produkt in größeren Behältern erkalten, können Entmischungen eintreten; zu deren Vermeidung schlägt die I. G. Farbenindustrie vor, das geschmolzene Produkt aus einem Behälter mit Siebboden in dünnen Strahlen austreten und 15—30 m durch die Luft fallen zu lassen. Auf diese Weise erhält man das Chlornaphthalin in Form von Perlen gleichmäßiger Beschaffenheit²⁶⁾. Dasselbe erreicht man, wenn man in geschmolzenes Chlornaphthalin einen rotierenden Zylinder tauchen lässt. Der Zylinder überzieht sich mit einer dünnen Schicht von erstarrendem Chlornaphthalin; die erkalte Kruste wird von einem Schaber abgestreift, und die Schollen werden durch Riffelwalzen zerkleinert. Es können dazu Einrichtungen benutzt werden, wie sie in Lunge „Soda-industrie“ zur Herstellung von Ätnatron in Schuppen oder Blättchen angegeben sind²⁷⁾. Die Eigenschaft der Chlornaphthaline, sich mit verwandten Substanzen, wie Asphalt, Pech, Bitumen, Harzen u. ä. mischen zu lassen, hat, wie bereits in der früheren Abhandlung erwähnt, zu weiteren Verwendungsmöglichkeiten geführt. Die Imperial Chemical Industries lassen sich ein Verfahren schützen, nach welchem sehr plastische Massen durch Beimengung von Harzöl für sich oder mit festem Harz zusammen zu Chlornaphthalin in Mengen von etwa 10% erhalten werden²⁸⁾. Nach den Angaben der Bakelite Corp. eignet sich Chlornaphthalin dazu, Firnisse oder colloidale Suspensionen von Harzkörpern in Lösungsmitteln besonders wasserfest zu machen. Man gibt z. B. zu einem Gemisch von Harzkörpern und einem fetten Öl (Tungöl, Holzöl) erst das Chlornaphthalin und zu dem homogenen Gemisch so viel von dem Lösungsmittel (Mischungen von Benzol, Xylol, Terpentinöl), daß die festen Körper etwa 50% ausmachen²⁹⁾. Frydlander gibt in seiner bereits angeführten Abhandlung an, daß nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie Weberschiffchen aus Holz hergestellt werden, das mit Chlornaphthalin imprägniert ist. Die Schiffchen würden dadurch beschwert, wasserabstoßend, glatter und widerstandsfähiger gegen Bruch³⁰⁾.

Nach einem Bericht im „Chemical Trade Journal“³¹⁾ kann gemäß dem Patent der Imperial Chemical Industries Gummi durch Zusatz von Chlornaphthalin (mit mindestens 2 Atomen Chlor im Molekül) in seiner Brennbarkeit bis auf einen zu vernachlässigenden Betrag herabgesetzt werden. Beispielsweise wird ein Gemisch von Kautschuk mit der gleichen Menge Chlornaphthalin unter Zusatz von Zinkoxyd, kohlensaurer Magnesia, Schwefel und einem Vulkanisator 30 min auf 141° erhitzt. Es wird vorgeschlagen, solche Massen als Fußbodenbelag zu verwenden, wodurch die Feuersgefahr, besonders auf Schiffen, vermindert werden kann³²⁾.

[A. 37.]

²⁶⁾ Franz. Pat. 739155.

²⁷⁾ Lunge, Soda-industrie, 3. Aufl., 1909, T. II, S. 747.

²⁸⁾ Brit. Pat. 406355.

²⁹⁾ Franz. Pat. 688303.

³⁰⁾ Franz. Pat. 697496.

³¹⁾ Chem. Trade J. chem. Engr. 95, 236 [1934].

³²⁾ Franz. Pat. 755913.