

## Die Chemie der Polyester und Polyamide als Grundlage zur Entwicklung neuer Kunst- und Spinnstoffe

Von Prof. Dr. K. MAURER, Direktor des chemischen Instituts der Universität Rostock

Die Natur liefert dem Menschen eine Fülle hochmolekularer Stoffe, von denen die Spinnstoffe für den täglichen Gebrauch mit an erster Stelle stehen. Die Konstitution der hochmolekularen Kohlenhydrate und Eiweißstoffe (Wolle, Seide usw.) ist daher eingehend studiert und im wesentlichen geklärt worden. Es ist aber bisher unmöglich, diese Verbindungen synthetisch aufzubauen, und so hat der menschliche Geist nach anderen Möglichkeiten gesucht, diese Lücke zu schließen.

Die Aufgabe führt naturgemäß in die Chemie der hochmolekularen Verbindungen, die nach verschiedenen Prinzipien aufgebaut werden können. Es sollen für die nachstehenden Betrachtungen zwei große Gruppen unterschieden werden.

1. Solche Stoffe, bei denen die Struktureinheit des Polymeren mit dem Monomeren identisch ist. Beispiele sind der Kautschuk  $-(C_5H_8)_n-$ , die Polyoxymethylene, Polystyrole, Polyvinylverbindungen und andere mehr, die durch Additionsreaktionen entstehen und von Carothers Additionspolymere genannt wurden. Sie lassen sich im allgemeinen durch Wärme mit und ohne Katalysatoren depolymerisieren. Ihre genaue Kenntnis verdanken wir vor allem den groß angelegten Arbeiten H. Staudingers.

Die 2. Gruppe umfaßt die Kondensationspolymere, deren Struktureinheit von dem Monomeren verschieden ist. Ihre Zerlegung gelingt nur durch Hydrolyse. Natürliche Vertreter dieser Gruppe sind Cellulose, Stärke und die Eiweißstoffe, um nur die wichtigsten zu nennen.

Während die erste Gruppe synthetisch gut zugänglich ist, gelingt es bekanntlich nicht, Glucose zu Stärke oder Cellulose zusammenzufügen oder aus Aminosäuren Eiweiß aufzubauen. Die Schwierigkeiten dieser Probleme sind hinreichend bekannt und brauchen hier nicht erörtert zu werden.

Davon unabhängig ist aber im letzten Jahrzehnt das Problem der kettenförmigen Kondensationspolymeren mit großem Erfolg bearbeitet worden. Gestützt auf viele Einzelbeobachtungen der älteren Literatur hat vor allem W. Carothers Wege eingeschlagen, die zu fadenbildenden Hochpolymeren geführt haben und heute bereits der Textilindustrie neue hochwertige Spinnstoffe zur Verfügung stellen.

Carothers schickt seinen Arbeiten<sup>1)</sup>, die 1929 begonnen wurden, einige allgemeine Betrachtungen voraus, die sein Arbeitsprogramm enthalten. Die wichtigsten Überlegungen sollen hier kurz angedeutet und der Weg der Forschung aufgezeigt werden, der zur Entwicklung der neuen synthetischen Faser geführt hat.

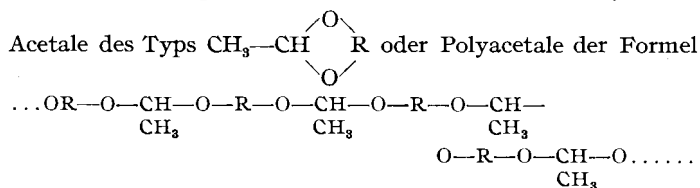
Betrachtet man die Reaktionen eines bifunktionellen Moleküls, nehmen wir als Beispiel eine aliphatische Oxyssäure, so können je nach Stellung der Gruppen zueinander verschiedene Reaktionen eintreten. Intramolekular kann durch Wasserabspaltung aus einer  $\beta$ -Oxy-säure eine ungesättigte Säure entstehen, während  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxy-säuren dabei in Lactone übergehen. Nimmt man in der allgemeinen Formel  $HO-(CH_2)_n-COOH$  die Zahl  $n = 7-16$ , so bilden sich bei Wasserentzug keine monomolekularen Reaktionsprodukte, sondern Hochpolymere, deren Summenformel mit den entsprechenden Lactonen übereinstimmt. Von diesen höheren Lactonen sind einige auf Umwegen synthetisiert worden und bekannt; sie unterscheiden sich von den Hochpolymeren dadurch, daß sie unzersetzt destillieren, während die Polymeren nicht flüchtig sind.

Bei den Dicarbonsäuren der Formel  $HOOC-(CH_2)_n-COOH$  finden wir ähnliche Verhältnisse. Wir betrachten die Fälle  $n = 1-8$ . Von allen Säuren sind Anhydride bekannt, nur die der Bernsteinsäure und Glutarsäure sind monomer, die anderen polymer.

Auch die Aminosäuren der Formel  $H_2N-(CH_2)_n-COOH$  können entsprechend reagieren. Ist  $n = 3$  oder 4, so entstehen beim Erhitzen Lactame (Pyrrolidone und Piperidone). Ist  $n = 5$ , so konkurrieren 2 Reaktionen. Es bilden sich Lactam (7-Ring) und ein kettenförmiges Polymeres nebeneinander. Bei  $n = 6$  erhält man keine Spur Lactam, sondern nur ein undestillierbares unlösliches Polymeres.

Das System  $Br-(CH_2)_n-NH_2$  reagiert mit sich selbst unter Bildung sekundärer Amine.  $n = 5$  und 6 führt zu Pyrrolidin und Piperidin,  $n = 7$  zu einer 7-Ring-Verbindung und einem wachsartigen Polymeren, das nicht destillierbar ist.

Eine Erweiterung erfahren die experimentellen Möglichkeiten durch Heranziehung verschiedenartiger Moleküle, die miteinander reagieren können. Läßt man z. B. Glykole mit Acetaldehyd reagieren, so bilden sich entweder cyclische

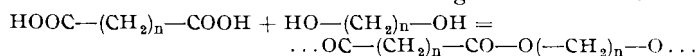


Glykol und Trimethylenglykol geben bei der Reaktion 5- bzw. 6-Ringe, Tetramethylenglykol bildet ein 7-Ring-Acetal neben einem undestillierbaren Sirup, die höheren Glykole liefern nur Polymere.

Aus diesen Beispielen ergibt sich also die Regel, daß man Polymere immer dann erhält, wenn intramolekulare Ringbildung ausgeschlossen ist. Dies ist dann der Fall, wenn die Kettenlänge über  $n = 7$  hinausgeht, denn wir wissen aus den Arbeiten Ruzickas und Zieglers<sup>2)</sup>, daß sich 8—12-Ringe nur sehr schwer bilden und bei höherer Ringgliederzahl die Bildung von Ringen an ganz bestimmte experimentelle Voraussetzungen geknüpft ist.

Die angeführten Überlegungen und Beispiele, die leicht zu vermehren wären, haben Carothers und seine Mitarbeiter zu systematischen Untersuchungen angeregt, in denen sich die genannten Prinzipien ausgezeichnet bewährten.

Die erste Arbeit<sup>3)</sup> aus dem Jahre 1929 beschäftigt sich mit der Reaktion zwischen Glykolen und Dicarbonsäuren. Schon D. Vorländer<sup>4)</sup> hat 1894 beobachtet, daß Silbersuccinat und Äthylbromid sich zu einer höhermolekularen Substanz verbinden. Carothers arbeitete nach folgendem Schema:



und setzte die Komponenten so zusammen, daß die Atomzahl in der Esterketteneinheit nicht weniger als 7 betrug. Die Reaktion kann dann durch Kettenverlängerung weiterlaufen, vorausgesetzt, daß kein Ring entsteht. Als Komponenten wurden eingesetzt:

Glykole.	Dicarbonsäuren.
Methylenglykol	Malonsäure
Trimethylenglykol	Bernsteinsäure
Hexamethylenglykol	Adipinsäure
Dekamethylenglykol	Sebacinsäure.

Die Kondensation wurde bei steigender Temperatur von 160—250° mit äquimolaren Mengen, zuletzt im Vakuum, durchgeführt und zur Kontrolle die abdestillierte Wassermenge bestimmt. Es bildeten sich in allen Fällen „Polyester“, die zum größten Teil kristallin erhalten wurden, so daß Reinigung durch Umkristallisieren möglich war. Die Molekulargewichte konnten ebullioskopisch bestimmt werden und lagen in der Größe von 3000—5000, im allgemeinen um 3000 herum. Endgruppenbestimmungen gelangen nicht. Durch Hydrolyse

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 51, 2548 [1929].

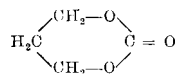
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 513, 43 [1934].

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 51, 2560 [1929].

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. 280, 167 [1894].

mit konz. Salzsäure wurden die Komponenten zurückerhalten. Die Polymeren waren unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzin, aber gut löslich in Chloroform. Die Schmelzpunkte lagen zwischen 50° und 100°. Die Schmelzen waren in der Wärme viscos, in der Kälte erstarrten sie zu glasigen Massen. Erst über 300° begannen die Substanzen, sich zu zersetzen, ohne vorher flüchtig zu sein.

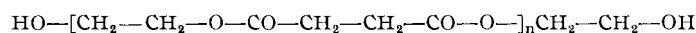
In einer zweiten Arbeit<sup>5)</sup> wurden die Ester der Kohlensäure mit den Glykolen untersucht. Auch hier das gleiche Bild. Beim Erhitzen von Tri-, Tetra-, Hexa- und Dekamethylenglykol mit Kohlensäuredimethylester bildeten sich hochpolymere Verbindungen, im Falle des Trimethylenglykols neben dem Polymeren der einfache 6-Ring-Ester



der sich leicht abdestillieren ließ.

Die polymeren Substanzen waren in  $\text{CHCl}_3$  gut löslich, zum Teil kristallin, und zeigten im Röntgenbild scharfe Linien. Das Molekulargewicht lag im Bereich von 1300—3000. In einzelnen konnte folgende Abhängigkeit zwischen Konstitution und physikalischem Verhalten beobachtet werden. Mit steigender Länge der  $\text{CH}_2$ -Kette nimmt die Löslichkeit in organischen Solventen zu, die Viscosität in der Schmelze ab. Dies wird dadurch erklärt, daß die  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen stark zu intermolekularer Assoziation neigen, während die  $\text{CH}_2$ -Gruppen dies nicht tun. Nach dem Schmelzen und Wiederabkühlen der Polymeren erhält man entweder brüchige porzellanartige oder auch weiche wachsartige Massen. Das Polyhexamethylencarbonat geht als einziges Glied dieser Reihe in eine gummiartige elastische Masse über.

Die beschriebenen Versuche zeigen also, daß bei passender Kettengliederzahl eine lineare Kondensation möglich ist. Da trotzdem die Möglichkeit bestand, daß sich die langen Einzelketten an den Enden zusammenkondensierten, wurde das Äthylsuccinat einer genauen Untersuchung unterzogen<sup>6)</sup>. Es wurde mit einem kleinen Überschuß Glykol ein neutraler Polyester hergestellt und das Molekulargewicht bestimmt. Ebullioskopisch ergab sich der Wert 3000. Formel:



Die endständigen OH-Gruppen konnte man mit Phosphortribromid in Chloroform umsetzen und das Molekulargewicht durch Bromanalysen kontrollieren. Zum selben Zweck wurde der p-Dibrom-benzoyl-ester hergestellt. Durch Veresterung mit Bernsteinsäureanhydrid erhielt Carothers saure Endgruppen, die durch Titration quantitativ ermittelt werden konnten und das Molekulargewicht ebenfalls bestätigten.

Mit diesen Versuchen war der lineare Charakter der Polymeren weitgehend gesichert.

Neuerdings haben H. Staudinger u. H. Schmidt<sup>7)</sup> diese Versuche kritisch nachgeprüft und mit einigen Ausnahmen das Vorhandensein unverzweigter Fadenmoleküle bestätigt.

Eine weitere interessante Beobachtung wurde beim Studium der Kondensation von Dicarbonsäuren und von Oxyssäuren gemacht<sup>8)</sup>. Während Bernsteinsäure und Glutarsäure normale monomere Anhydride bilden, lieferte die Adipinsäure 2 Reaktionsprodukte. Das Polymere ging bei der Destillation im Vakuum in das monomere Anhydrid über, das einen Fp. von 20° zeigte und sich sehr rasch wieder polymerisierte. Ähnlich verhielt sich das  $\delta$ -Valerolacton, wie bereits Fichter<sup>9)</sup> 1903 beobachtet hat. Auch P. Walden<sup>10)</sup> berichtete 1893 über ein Glykosid, das sich in der Hitze polymerisiert und durch Vakuumdestillation wieder in das Monomere übergeht. Das  $\delta$ -Valerolacton gibt unter verschiedensten Bedingungen Polymere mit einem Molekulargewicht von 1000—2000. Die Tabelle zeigt einige Versuchsbedingungen.

	Katalysator	Temperatur	Zeit	Fp.	Mol.-Gew.
1	—	20°	20 Tage	40	1060
2	—	80°	13 Tage	50	1330
3	$\text{K}_2\text{CO}_3$	80°	5 Tage	53	1820
4	$\text{ZnCl}_2$	80°	5 Tage	52	2230
5	—	150°	10 h	55	2240
6	über $\text{CH}_3\text{COCl}$	20°	3 Tage	50	1720

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **52**, 314 [1930].

<sup>6)</sup> Ebenda **5**, 711

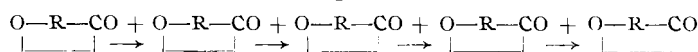
<sup>7)</sup> J. prakt. Chem. **155**, 129 [1940].

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. **52**, 3292 [1930], **54**, 761 [1932].

<sup>9)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1200 [1903].

<sup>10)</sup> Ebenda **26**, 262 [1893].

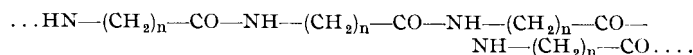
Den Mechanismus erklärt folgendes Formelbild:



Diese reversible Polymerisation ist bisher nur an 6-Ring-Systemen beobachtet worden.

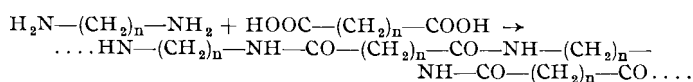
Der Übergang in die Reihe der Polyamide wurde in Analogie zu den besprochenen Arbeiten gefunden.  $\gamma$ -Aminobuttersäure und  $\delta$ -Amino-valeriansäure bilden, wie schon lange bekannt ist, beim Schmelzen Lactame. Die 6-Aminocapronsäure<sup>11)</sup> und ihre Ester gehen bei Temperaturen von 160—220° zum Teil in das 7-Ring-Lactam (30%), zum größeren Teil in ein Polymeres über, das kristallin erhalten wurde und bei 214° schmolz. Frühere Angaben über dieses Verhalten stammen von J. v. Braun<sup>12)</sup>. Das Polymere ist unlöslich, wird nur von heißem Formamid und Phenol aufgenommen und besitzt ein Molekulargewicht von 800—1200. Es enthält mindestens 10 Säuremoleküle und ist mit konz. Salzsäure verseifbar. Es lassen sich dabei Zwischenprodukte fassen. Im Gegensatz zu den Polyestern läßt sich das Lactam nicht in das Polymere umwandeln und umgekehrt, Destillation führt zur Zersetzung. Endgruppen ließen sich nicht nachweisen, Carothers nimmt an, daß sie in der Hitze abgespalten wurden.

Die 7-Aminoheptansäure<sup>13)</sup> geht beim Schmelzen nur in ein Polyamid über und bildet kein Lactam, ebenso die höheren Homologen, die bis zu einer Kettenlänge von  $\text{C}_{18}$  untersucht wurden. Die verschiedenen Polyamide der allgemeinen Formel<sup>14)</sup>



werden als graue harte Wachse beschrieben, die in kalter konz. Salzsäure löslich sind und mit Wasser wieder ausgefällt werden. In Alkali sind sie unlöslich und bilden keine Alkalisalze.

Die Polyamidsynthese kann noch auf einem anderen Weg verwirklicht werden. Kondensiert man  $\omega$ - $\omega'$ -Dicarbonsäuren mit  $\omega$ - $\omega'$ -Diaminen, so tritt Kettenbildung nach folgendem Schema ein:



Die Erfahrung hat gelehrt, daß auf diesem Weg die technisch brauchbarsten Materialien gewonnen werden können, und so hat sich aus diesem Verbindungstyp die „Nylonseide“ entwickelt, über die später noch Einzelheiten mitgeteilt werden. Im amerikanischen Patent Nr. 474999 sind folgende Substanzen als Komponenten angeführt:

Diamine.	Dicarbonsäuren.
Tetramethyldiamin	Azelainsäure
Pentamethyldiamin	Sebazinsäure
Hexamethyldiamin	Adipinsäure
Oktaethyldiamin	p-Phenylendiessigsäure
Deka-bis-dodekamethyldiamin.	

An Stelle der freien Säuren<sup>15)</sup> können auch die Halogenide, die Ester oder Anhydride eingesetzt werden. Außer den primären Aminen sind auch die sekundären Amine reaktionsfähig. Aus diesen Komponenten werden zuerst die gut kristallisierten Salze gemacht, die im Bereich von 140—200° schmelzen, und diese einige Stunden über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man eine hornartige Masse, die formbar ist und sich in der Wärme zu einem langen Faden ausziehen läßt, eine Eigenschaft, die bei den anderen Polymeren nicht beobachtet war.

Betrachten wir noch einmal die verschiedenen Verbindungstypen und die ermittelten Molekulargewichte:

Substanz.	Mittleres Mol.-Gew.
Poly-glykoldicarbonsäureester .....	3000—5000
Poly-glykolkohlensäureester .....	1300—3000
Poly-Oxyssäuren .....	
Poly-amide aus $\omega$ -Aminosäuren .....	800—1200

Mit den üblichen experimentellen Methoden — weitere Temperaturerhöhung und Anwendung von Vakuum — konnte man zunächst nicht über diese Kondensationsstufe hinauskommen.

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. **52**, 5289 [1930], **54**, 1566 [1932].

<sup>12)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1840 [1907].

<sup>13)</sup> Manasse, ebenda **35**, 1367 [1902].

<sup>14)</sup> Amer. Pat. 2071253.

Es war daher für die Weiterentwicklung des Problems von entscheidender Bedeutung, daß eine neue Methode eingesetzt wurde, die in den Bereich der „Superpolymeren“ führte. Es war die Molekulardestillation (Brönsted, Washburn)<sup>16)</sup>. Das Prinzip ist kurz folgendes: Die Substanz wird unter einem Druck von  $10^{-5}$  mm Hg erhitzt. Über die Substanz wird ein gut gekühlter Kondensor so nahe angebracht, daß die Entfernung kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der durch die Wärmeenergie aus der Substanzoberfläche austretenden Moleküle. Diese werden vom Kondensor festgehalten und können nicht reversibel in den Prozeß eingreifen.

Erhitzt man nun die oben beschriebenen Polymeren in dieser Apparatur, so läuft die Kondensation weiter und führt zu „Superpolymeren“ mit Molekulargewichten von 8000 bis 20000, die ganz neue physikalische Eigenschaften zeigen.

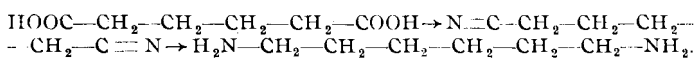
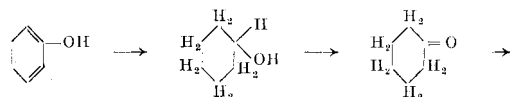
Die ersten Versuche mit Trimethylenglykol und Hexamethyldicarbonsäure<sup>17)</sup> führten zu Ergebnissen, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind. Die Polyester werden  $\alpha$ -, die Superpolyester  $\omega$ -Ester genannt.

	$\alpha$ -Ester.	$\omega$ -Ester.
Mittl. Mol.-Gew.	3000	12000
100° .....	viscose Flüssigkeit	weiches klebriges Harz.
20° .....	weißes trübes brüchiges Wachs	gelb, hornartig, elastisch.
Schmp. ....	75–76°	bei 75° durchscheinend, ohne zu fließen.
Löslichkeit ....	leicht löslich in Chloroform und heißem Essigester, aus dem er sich beim Abkühlen mikrokristallin abscheidet	Schwer löslich in Chloroform und heißem Essigester, aus dem er sich als weißes amorphes Präcipitat abscheidet.
Relative Viscosität in Chloroform .....	8,6	166

Die für die Superpolymeren angegebenen Molekulargewichte sind nicht direkt bestimmt, sondern aus physikalischen Eigenschaften, besonders aus der Viscosität geschlossen worden.

Die eindrucksvollste Eigenschaft der Superpolymeren ist ohne Zweifel die Fähigkeit, sich zu langen, biegsamen und gut orientierten Fäden von großer Festigkeit ausziehen zu lassen. Ehe darauf näher eingegangen wird, seien noch weitere Versuche mit der Molekulardestillation genannt. Polyäthylensuccinat und Polyäthylensebacat wurden in Superpolymere übergeführt, ebenso die  $\omega$ -Oxydodekansäure und die  $\omega$ -Oxypentadekansäure. Unterwirft man die Polydicarbonsäureanhydride der neuen Methode<sup>18)</sup>, so verläuft die Reaktion etwas komplizierter. Aus dem  $\alpha$ -Anhydrid (Mol.-Gew. = 5000) entsteht ein  $\omega$ -Anhydrid (Superpolymeres), zugleich destilliert eine kleine Menge eines dimeren Anhydrids über, das einen 22-Ring enthält. Schmilzt man dieses, so bildet es ein neues Polymeres. Auch die polymere  $\omega$ -Aminocapronsäure läßt sich in ein spinnbares Superpolymeres verwandeln.

Gegenüber den genannten Verbindungen haben die Polyamide aus Diaminen und Dicarbonsäuren den Vorteil, daß sie sich auch ohne Anwendung der Molekulardestillation zu langen Fäden verspinnen lassen, wodurch sie für die Praxis von besonderer Bedeutung werden. Für den praktischen Einsatz ist ferner die Frage der Ausgangsmaterialien entscheidend, und so dienen heute für die Nylonseide vor allem Adipinsäure und Hexamethyldiamin als Grundstoffe. Beide werden aus Phenol auf folgendem Wege erhalten: Phenol wird zu Cyclohexanol hydriert und dieses über das Cyclohexanon zu Adipinsäure oxydiert. Diese wird über das Amid in das Nitril übergeführt, das durch Hydrierung in Hexamethyldiamin übergeht.



<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. **54**, 1557 [1932]; Bar. Standards J. Res. **2**, 476 [1929]; vgl. dazu Witka, „Molekulardestillation“ (mit ausführlichen Literaturangaben), diese Ztschr. **53**, 557 [1940].

<sup>17)</sup> J. Amer. chem. Soc. **54**, 1559 [1932].

<sup>18)</sup> Ebenda S. 1569.

Diese beiden Grundstoffe verleihen dem daraus gemachten Faden gute Eigenschaften, da sie in der Kohlenstoffkette genügend  $\text{CH}_2$ -Gruppen enthalten, von deren Anwesenheit die physikalischen Eigenschaften bestimmt werden.

Die Gewinnung von Fäden aus den verschiedenen besprochenen Materialien bietet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Bereits 1932 berichtet Carothers<sup>19)</sup> ausführlich darüber, ohne in den ersten Arbeiten die Polyamide zu erwähnen.

Als Beispiel ist der Superpolyester aus Trimethylenglykol und Hexadecamethyldicarbonsäure genannt. Man kann aus der Schmelze den Faden herausziehen oder die Schmelze direkt aus einer Düse auspressen. Ein Naßspinnverfahren besteht darin, daß man den Polyester in Chloroform quellen läßt und die viscose Lösung unter Verdampfen des Lösungsmittels verspinnt. An den so gewonnenen Fäden wurde eine sehr wichtige Beobachtung gemacht.

Übt man auf den Faden einen kräftigen Zug aus, so läßt er sich unter gleichzeitiger Volumenabnahme irreversibel strecken. Während die ungestreckte Probe trübe und glanzlos ist und ziemlich leicht bricht, zeigt der gezogene Faden hohen Glanz und ausgezeichnete Elastizität bei bedeutender Zunahme der Knotenfestigkeit. Eine Aufklärung über die Vorgänge beim Strecken geben Röntgenaufnahmen<sup>20)</sup>. Aufnahmen in der zitierten Arbeit zeigen, daß im nicht gezogenen Faden Interferenzlinien eines ungeordneten Kristallaggregates auftreten, während der gezogene Faden eine Ordnung längs der Faserachse aufweist, wie sie aus Aufnahmen von Cellulose und Naturseide bekannt sind.

Die Eigenschaft des Streckens, des „cold drawing“, ist auch den anderen synthetischen Fasern eigen. Die Verlängerung beträgt 200–700 % und erreicht ihr Ende, wenn alle Moleküle gerichtet sind. Versucht man weiter zu strecken, so reißt der Faden. Die Festigkeit gestreckter Fäden übertrifft die der Seide und Baumwolle erheblich.

Die Superpolyester z. B. aus 1,6-Hexandiol und Sebacinsäure liefern eine ausgezeichnete Seide von hohem Glanz und guter Festigkeit, für die praktische Verwertung scheiden sie aber aus, da der Schmelzpunkt unter 100° liegt. Polymere aus einer  $\omega$ -Aminosäure, z. B. der 6-Amino-capronsäure, schmelzen dagegen so hoch, daß sie schwer zu verarbeiten sind. Carothers<sup>21)</sup> hat daher in einer Arbeit 1932 versucht, diese ungünstigen Eigenschaften dadurch zu kompensieren, daß er gemischte Superpolymere aus Polyestern und  $\omega$ -Aminosäuren darstellte. Äquimolare Mengen Trimethylenglykol und Hexadecamethyldicarbonsäure wurden mit steigenden Mengen 6-Aminocapronsäure versetzt. Der Einfluß auf den Schmelzpunkt des Superpolymeren ist aus folgenden Zahlen zu entnehmen. Die Eigenschaften der daraus gezogenen Fäden waren befriedigend:

Zusatz in Mol pro Mol Dicarbonsäure	Schmp.
1 Mol Aminosäure	75°
2 Mol Aminosäure	100°
3 Mol Aminosäure	125°
5 Mol Aminosäure	145°

Sehr feste, elastische und hochglänzende Fäden liefern auch die Superpolymeren der Dicarbonsäureanhydride, die Carothers untersucht hat. Für den praktischen Gebrauch scheiden sie aus, da sie sehr leicht hydrolytisch gespalten werden.

Die Technik hat von allen Superpolymeren, die besprochen worden sind, die Polyamide aus Dicarbonsäuren und Diaminen als die praktisch wertvollsten erkannt, denn die physikalischen wie chemischen Eigenschaften stellen diese Produkte an die Seite der besten Naturstoffe. Die Herstellung geschieht heute am einfachsten so, daß man adipinsaures Hexamethyldiamin im Autoklaven unter Luftabschluß erhitzt, das polymere Material unter Stickstoff schmilzt und aus dem Schmelzkessel durch eine Düse unter hohem Druck abzieht. Kurz darauf erfolgt der Verstreckungsprozeß auf etwa 400 % der ursprünglichen Länge, wobei maximale Orientierung und damit höchste Verfestigung erreicht wird. Die auf diese Weise hergestellte Nylonseide hat eine Festigkeit von 3,5–5,5 g/den. Für die Nylonfaser wird ein Molekulargewicht<sup>22)</sup> von etwa 12500 angegeben. Einige Textildaten sind im Vergleich mit anderen Faserstoffen aus folgender Tabelle zu entnehmen.

<sup>19)</sup> J. Amer. chem. Soc. **54**, 1579 [1932]; s. a. Amer. Pat. 2130948.

<sup>20)</sup> J. Amer. chem. Soc. **54**, 1581 [1932].

<sup>21)</sup> Ebenda S. 1569.

<sup>22)</sup> H. Staudinger, Melland Textilber. **20**, 633 [1939].

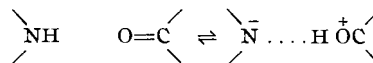
Faser	Polymerisations-grad	Ketten-glieder-zahl	Titer in den.	Trocken-reißfestigk. in g/den.	Bruch-dehnung in %	Knick-bruch-festigkeit
Baumwolle . . . .	3000	15000	1,85	3,6	13,1	16000
Viscose . . . . .	290	1450	1,4	2,35	16,0	150
Seide . . . . .			1,25	5,8	21,5	3000
Wolle . . . . .			5,5	1,5	41,4	40000
Nylon . . . . .		etwa 900	3,2	4,25	16,2	40000

Die Nylonfaser kann ohne Zersetzung bis etwa 250° erhitzt werden, bei höherer Temperatur schmilzt sie, ohne zu verbrennen. Sie ist völlig unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur von Phenol und Kresolen wird sie aufgenommen. Gegen Säuren und Laugen ist die Beständigkeit gut. Zur Naturseide hat sie eine gewisse Verwandtschaft durch die Säureamidgruppen, durch die die einzelnen Bausteine verknüpft sind. Die bekannten Farbenreaktionen auf Wolle und Seide treten aber bei der Nylonfaser nicht ein. *Millons* Reagens färbt die Faser beim Kochen schwach gelb, konz. Salpetersäure gibt nicht die Xanthoproteinreaktion, sondern führt zu völligem Zerfall und Auflösung der Faser. Diphenylamin in schwefelsaurer Lösung zeigt keine Farbänderung, und Jodlösung färbt braun bis schwarz.

Erstaunlich ist die hohe Festigkeit von Nylonseide bei relativ niedrigem Molekulargewicht im Vergleich zu Wolle und Seide. *R. Brill*<sup>(23)</sup> gibt dazu eine Erklärung auf Grund von Röntgenaufnahmen. Man findet bei verschiedenen Präparaten Identitätsperioden, die das Vorliegen gestreckter

<sup>23)</sup> Naturwiss. **29**, 220 [1941].

Zickzackketten anzeigen. Besitzen die Grundmoleküle, wie bei Nylon, die gleiche Anzahl  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Einheit, so findet man eine Halbierung der theoretisch zu erwartenden Identitätsperioden. Dies wird damit erklärt, daß sich NH- und CO-Gruppen gegenüberstehen und durch Wasserstoffverschiebung eine Bindung eintreten kann, die am besten folgendermaßen formuliert werden kann:



Diese Möglichkeit der „Zwischenkettenreaktion“ ist auch bei den Eiweißstoffen gegeben und bereits früher diskutiert worden. Das polymere adipinsäure Hexamethyldiamin ist ein wichtiges Modell, um diese Hypothese zu beweisen.

Die Verwendungsmöglichkeit der Polyamide erstreckt sich außer auf Spinnstoffe auch auf Werkstoffe, die den Charakter von Leder oder Horn haben. Das Material kann beliebig gegossen und gepreßt werden, so daß neben dem unzerreißbaren Damenstrumpf und künstlichen Borsten beliebig geformte Gegenstände fabriziert werden können. Folien, Bänder und Filme usw. sind hergestellt worden.

Faßt man die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung, die kurz geschildert wurde, zusammen, so darf man sagen, daß durch sie eine neue Gruppe von Werkstoffen erschlossen worden ist, die bereits zu schönen praktischen Erfolgen geführt hat. Darüber hinaus gibt das neu gefundene Prinzip mannigfaltige Anregungen zur Suche nach neuen Variationen und Wegen, denn wir stehen erst am Anfang einer Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren.

Eingeg. 9. Juni 1941. [A. 52.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

## Zur mikroanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung

Von Dr. rer. nat. habil. K. BÜRGER, T. H. München, Organisch-Chemisches Institut

Von E. Wiesenberger<sup>1)</sup> ist kürzlich eine Mikromethode zur quantitativen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen veröffentlicht worden, die auf der hydrierenden Zerstörung der Substanz im Wasserstoffstrom beruht. Dieses Prinzip wurde erstmals von *Ter Meulen* u. *Heslinga*<sup>2)</sup> auf analytische Verfahren angewandt und auch von *W. Theilacker* u. *W. Schmid*<sup>3)</sup> zu einer Halbmikromethode verwandt. Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff wird anschließend jodometrisch bestimmt. Gegenüber den anderen auf oxydativer Basis beruhenden Mikroverfahren besitzt diese Methode entschiedene Vorteile; vgl. <sup>4, 5, 6, 7)</sup>.

Auf derselben Grundlage wurde in unserem Laboratorium ein Verfahren entwickelt, das bisher nur nicht veröffentlicht wurde, da es ebenso wie das Verfahren von *Wiesenberger* keine allgemein anwendbare Methode darstellt. Es wurden nämlich in zahlreichen Analysen arsen- und phosphorhaltiger organischer Verbindungen stets zu niedrige Schwefelwerte gefunden. In einer Reihe von Versuchen konnte nun als Ursache die Vergiftung der Oberfläche des Platinkontaktes festgestellt werden, die nicht nur zu einer vorübergehenden Inaktivierung, sondern zu allmählichem völligen Zerfall führt. Die Methode ist also nur anwendbar, wenn in der Substanz keine anderen Elemente als Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel vorliegen. Dies gilt gleich für feste und flüssige Verbindungen. Die Anwesenheit von Halogen im Molekül stört zwar nicht in dem Maße wie Arsen und Phosphor, doch treten nach wiederholter Analyse derartiger Verbindungen nach und nach ähnliche Vergiftungserscheinungen am Platinkontakt auf. As- und P-haltige Körper können und dürfen nach dieser Methode nicht zur Analyse kommen. Bereits eine einzige Analyse einer solchen Substanz kann das Platin ein für allemal für katalytische Zwecke unbrauchbar machen. Die Analyse von Metall-

komplexsalzen gelingt ebenfalls nicht, offenbar weil die an sich mögliche Reduzierbarkeit der Metallsulfide durch Wasserstoff bei erhöhter Temperatur unter den hier vorliegenden Bedingungen nicht quantitativ zu erreichen ist. Der Kontakt muß stets nach zwei bis drei Analysen durch Kochen in Salpetersäure und Ausglühen in der Bunsenflamme reaktiviert werden. Auf ihm schlägt sich nämlich der größte Teil des Kohlenstoffs der Substanz als feiner Belag nieder, wodurch die katalytische Wirksamkeit stark beeinträchtigt wird. Aus diesem Grund verbietet sich auch die Analyse ballastreicher Naturstoffe, wie Mehl, Wolle, Eiweiß usw., da, um die in diesen Verbindungen in der Größenordnung von wenigen Promillen enthaltenen Mengen Schwefel überhaupt quantitativ erfassen zu können, die Einwaage um mindestens eine Zehnerpotenz erhöht werden muß. Dadurch wird die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff am Kontakt derart stark, daß die katalytische Wirksamkeit bereits während der Analyse in so hohem Maße beeinträchtigt wird, daß in den gasförmigen Endprodukten oft überhaupt kein Schwefel mehr nachzuweisen ist.

### Wesen der Methode.

In Anlehnung an das von *H. Ter Meulen* mitgeteilte Makroverfahren liegt das Wesen der Methode in der Zerstörung der zu analysierenden Verbindung in einem ammoniakhaltigen Wasserstoffstrom mit darauffolgender katalytischer Hydrierung der Zersetzungsprodukte über einem Platinkontakt, wobei unter anderem der Schwefel quantitativ in Schwefelwasserstoff übergeht, welcher sich mit Ammoniak zu Ammoniumsulfid umsetzt. Dieses wird in einem geeigneten Apparat aufgefangen und jodometrisch bestimmt.

In der Art der Durchführung gleicht das Verfahren völlig der bereits veröffentlichten Mikromethode zur Bestimmung der Halogene<sup>6)</sup>. Die Analyse wird in derselben Apparatur vorgenommen, nachdem man jeweils die betreffenden Kontakte — für die Halogenbestimmung wird bekanntlich Nickeldraht verwendet — einsetzt.

<sup>8)</sup> K. Bürger, Chem. Fabrik **13**, 218 [1940].

<sup>1</sup>) Mikrochem. **29**, 73 [1941].

<sup>2)</sup> Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, Leipzig 1927.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. **53**, 255 [1940].

<sup>4</sup>) A. Friedrich u. O. Watzlawek, Z. analyt. Chem. **89**, 401 [1932].

<sup>5)</sup> W. Grote u. H. Krekeler, diese Ztschr. **48**, 106 [1933].

<sup>6)</sup> A. Schöberl, ebenda **50**, 335 [1937].

<sup>7)</sup> B. Wurzschnitt u. W. Zimmermann, Z. analyt. Chem. **114**, 321 [1938].