

AMMONIAKLABORATORIUM OPFAU

6885

Labor.Bericht Nr. 1626
22. Oktober 1940. Dr. Leithe/Eg.

Herrn Dr. Kofschman
z. Vork.

Dr. Leithe./Dr. Eder

Ortsbestimmung der Doppelbindung in Olefinen
aus der CO-H₂-Synthese der Paraffinkreackung
und der Paraffin-Dehydrierung.

S 40
ZA-7286

8/10/57 7/1286

6886

AMMONIUMLABORATORIUM OPFAU

22. Oktober 1940.

gez. H. Kie

Ortsbestimmung der Doppelbindung in Olefinen
aus der CO-H₂-Synthese, der Paraffinkrackung
und der Paraffin-Dehydrierung.

Übersicht

Die Oxydation der Olefine mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung liefert zur Ortsbestimmung der Doppelbindung auf einfache Weise eindeutige Ergebnisse.

Es wurde auf diesem Wege festgestellt, daß die Doppelbindung in den Olefinen der Paraffinkrackung und der Fischersynthese endständig angeordnet ist, während in Olefinen der Paraffindehydrierung die Doppelbindung gleichmäßig über die ganze Kette verteilt ist.

Ortsbestimmung der Doppelbindung in Olefinen
aus der CO-H₂-Synthese, der Paraffinkrackung
und der Paraffin-Dehydrierung.

Als rasches und einfaches Verfahren zur Ortsbestimmung der Doppelbindung in ungesättigten Fettsäuren wird in den letzten Jahren die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung vielfach angewandt. Insbesondere haben Hilditch und Mitarbeiter auf diese Weise die Konstitution zahlreicher ungesättigter Fettsäuren aufgeklärt.

Für die Konstitutionsaufklärung von Olefinen wird bisher vorzugsweise die Ozonisierung empfohlen. Da dieses Verfahren aber ziemlich umständlich ist und zur richtigen Durchführung Übung und Erfahrung erfordert, haben wir uns der einfacheren und gefahrlosen Permanganatoxydation in Acetonlösung bedient und konnten bei einer Reihe von technischen Olefinen einwandfreie Ergebnisse erzielen. Das Verfahren liefert in guter Ausbeute unmittelbar gesättigte Monocarbonsäuren, aus deren Kettenlänge die Stellung der Doppelbindung in dem Ausgangsolefin erschlossen werden kann, wenn man von Olefinfraktionen mit engem Siedebereich ausgegangen ist.

Hierzu wurden 10 g Olefin (innerhalb 5 - 10° nochmals fraktioniert) in etwa 500 cm³ reinstem Aceton gelöst und bei etwa 20 - 30° unter Rühren 40 g feingepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen im Verlauf von etwa 8 Stunden eingetragen. Das verdampfende Aceton wird von Zeit zu Zeit ergänzt. Man läßt noch etwa 12 Stunden, wozu möglichst unter Rühren, bei Zimmertemperatur stehen, verdampft die Hauptmenge des Acetons, setzt ca. 200 cm³ Wasser, Natriumbisulfitlösung und verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung zu, nimmt das ausgeschiedene Produkt mit Äther auf und erhält so die Summe aus unverändertem Ausgangsmaterial, neutralen und sauren Oxydationsprodukten.

Zur Abtrennung der sauren Oxydationsprodukte wird mit überschüssiger wässriger Kalilauge verseift und mit Äther extrahiert; aus der Seifenlösung werden durch Ansäuern die Fettsäuren ausgeschieden und mit Äther vollständig gewonnen. Durch fraktionierte Destilla-

tion und Bestimmung der Säurezahl sowie des Siedepunktes der einzelnen Fraktionen ergibt sich die Verteilung der Kettenlängen in dem erhaltenen Säuregemisch und daraus die Stellung der Doppelbindung im Ausgangs-Olefin. Zweckmäßig werden mehrere Fraktionen des Olefins gesondert untersucht.

1) Olefine der CO-H₂-Synthese von Herrn Dr. Kotzschmar.

Ein Olefingemisch aus zahlreichen Einzelversuchen wurde in Fraktionen von 10° Siedeintervall zerlegt und die Fraktion 190 - 200° (760 mm) durch nochmaliges Fraktionieren gereinigt. Sie zeigte folgende Kennzahlen: Jodzahl 104, Verseifungszahl 32, OH-Zahl 54. Mol.-Gewicht (Siedeverfahren in Benzol) 162. Daraus berechnet: Olefingehalt ca. 63 %, Alkoholgehalt ca. 20 %, Kettenlänge der Olefine C₁₁-C₁₂, der Alkohole C_{8,5}.

Menge des eingesetzten Produktes: 10 g

Ausbeute: saure Oxydationsprodukte: 7 g

unverändertes Ausgangsmaterial + neutrale Oxydationsprodukte: 2,5 g.

Fraktionierung der sauren Oxydationsprodukte:

Siedegrenzen (17 mm Hg)	Gew. %	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
140-150°	18	372	C _{8,5}
150-152	12	361	C _{8,8}
152-157	20	335	C _{9,7}
157-162	26	320	C _{10,2}
162-166	16	309	C _{10,7}
Rückst.	5		

Unter Berücksichtigung der oben genannten Kennzahlen der Olefin-Ausgangsfraction ergibt sich, daß die Doppelbindung vollständig oder zum mindesten nahezu vollständig endständig ist. Die Oxydationsäuren < C₉ entstammen offenbar den vorhandenen primären Alkoholen.

2) Olefine der CO-H₂-Synthese von Herrn Dr. Michael (K 506)

Oxydiert wurden 10 g der Fraktion 200-210°, Jodzahl 110; Olefin-
gehalt: 67 %, Kettenlänge C_{11,5}

Eingesetztes Produkt: 10 g

Ausbeute: saure Oxydationsprodukte: 5,5 g

unverändertes Ausgangsmaterial u. neutrale Oxydations-
produkte: 3,7 g (J.Z. 28, OH-Z. 56).

Fraktionierung der sauren Oxydationsprodukte.

Siedegrenzen (17mm)	Gew. %	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
128-145°	4	386	C ₈
145-155	30	363	C _{8,8}
155-163	30	338	C _{9,6}
163-180	28	315	C _{10,4}
Rückst.	5		

Ergebnis: Auch die Syntheseolefine von Dr. Michael zeigen wie
die vorstehenden Produkte von Dr. Kotzschmar vollständig oder
zum mindesten nahezu vollständig endständige Doppelbindungen.

3) Krackolefine aus Riebeck-Weichparaffin (Dr. Baumeister).

a) Oxydiert wurden 20 g der Fraktion 205-210° (760 mm) entsprechend
einer Kettenlänge von etwa C_{11,5}.

Ausbeute: saure Oxydationsprodukte 15,3 g

unverändertes Ausgangsmaterial und neutrale Oxydations-
produkte: 7,1 g

Fraktionierung der sauren Oxydationsprodukte.

Siedegrenzen (760 mm)	Gew. %	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
267-271°	40	318	C _{10,3}
271-274	30	317	C _{10,3}
274-278	20	313	C _{10,5}
278-288	10	292	C _{11,4}

b) 19 g Fraktion 210-220° (760 mm) JZ 155, Kettenlänge etwa C₁₂.

Ausbeute: saure Oxydationsprodukte 11,7 g
unverändertes Ausgangsmaterial + neutrale Oxydations-
produkte 6 g.

Fraktionierung der sauren Oxydationsprodukte.

Siedegrenzen (760 mm)	Gew. %	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
261-275	16	326	C ₁₀
275-290	55	302	C ₁₁
290-308	25	289	C _{11,5}

Ergebnis: Die Krackolefine Dr.Baumeister zeigen ausschließlich
endständige Doppelbindungen.

4) Dehydrierungs-Olefine aus reinem Cetan (Dr.Conrad).

70 % des überreichten Dehydrierungsgemisches zeigten den einheit-
lichen Siedepunkt von 118° (0,4 mm). Aus der Jodzahl von 17 be-
rechneter Gehalt an Hexadecylen: 15 %. Da die Isolierung des
Olefins Schwierigkeiten bereitete, wurde das Hexadecylen-Hexa-
dekangemisch unmittelbar oxydiert, zumal ein Modellversuch mit
einem Gemisch aus Ceten-Cetan (s.Versuch 6) ergab, daß die An-
wesenheit des gesättigten Kohlenwasserstoffs die Oxydation des
Olefins nicht stört.

100 g der Fraktion Sdp. 118° (0,4 mm) wurden in 500 cm³ Aceton
mit 100 g KMnO₄ in der eingangs beschriebenen Weise oxydiert.
Es wurden 12,6 g saure Oxydationsprodukte und 85 g unveränder-
tes Ausgangsmaterial erhalten.

Fraktionierung der sauren Oxydationsprodukte.

Siedegrenzen	mm Hg	Gew. %	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
75-95°	760	6		
60-93	0,3	25	452	C _{6,7}
93-123	"	26	336	C _{9,7}
123-155	"	30	281	C ₁₂
Rückst.		8		

Ergebnis: Die Stellung der Doppelbindung in den untersuchten Dehydrierungs-Olefinen ist im Gegensatz zu den früher untersuchten Produkten nicht ausschließlich endständig, sondern etwa gleichmäßig auf die gesamte Kette verteilt.

5) Ceten (technisches Produkt aus Cetylalkohol durch Wasserabspaltung).

Es wurden 10 g einer Mittelfraktion des in Oppau gewonnenen technischen Cetens oxydiert und 9,4 g Fettsäure (Erstarrungspunkt 32°) neben 0,4 g neutralen Produkten gewonnen.

Fraktionierung der Fettsäure.

Siedegrenzen (0,5 mmHg)	Gew. %	Erstarr.P.	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
95-140	15	7,5°	351	C _{9,1}
140-150	25	28,0°	280	C ₁₂
150-160	40	38,0°	255	C _{13,4}
Rückst.	20	41,0°	225	C ₁₅

Ergebnis: Entgegen der allgemein geltenden Ansicht besteht das untersuchte technische Ceten nicht ausschließlich aus Hexadecylen mit endständiger Doppelbindung, vielmehr ist diese zum großen Teil näher gegen die Mitte gerückt. Einen in gleicher Weise geäußerten Befund teilte kürzlich Herr Dr. Nienburg (s. dessen Int. Bericht Nr. 16 vom 23. Juli 1940) mit.

6) Ceten in Mischung mit Cetan (Modellversuch zu 4)).

Es wurde eine Mischung aus 15 g Ceten und 85 g Cetan in 500 cm³ Aceton mit 100 g KMnO₄ oxydiert. Es wurden 14,6 g Rohsäure und 80 g neutrale Produkte (unverändertes Cetan) erhalten.

Fraktionierung der Rohsäure.

Siedegrenzen (0,6 mm Hg)	Gew.%	Säurezahl	Kettenlänge, aus der SZ geschätzt
60-145°	20	303	C _{10,9}
145-152°	22	258	C _{13,2}
152-156°	27	253	C _{13,6}
156-162°	25	248	C _{13,9}
Rückst.	4		

Das Ergebnis entspricht dem von Versuch 5. Das anwesende Cetan beeinflusst das Ergebnis nicht.

Zusammenfassung

Als einfachstes Verfahren zur Ortsbestimmung der Doppelbindung in Olefinen wurde die Oxydation mit überschüssigem Kaliumpermanganat in Aceton befunden. Man erhält über 50 % der Theorie an Oxydations-Fettsäuren, deren Kettenlänge einen Schluß auf die Stellung der Doppelbindung in der Olefinmolekel gestattet.

Die Olefine der Paraffinkrackung (Dr.Baumeister) sowie die Olefine der CO-H_2 -Synthese (Dr.Kotzschmar, Dr.Michael) zeigten endständige Doppelbindung, während in den Olefinen der Dehydrierung (Dr.Conrad) die Doppelbindung über die ganze Kette verteilt ist.

Technisches Ceten besteht nicht ausschließlich aus Hexadecen-(1).

Handwritten signature

Ammoniaklaboratorium Oppau

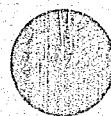
Laboratoriumsbericht Nr. 1629
vom 19. November 1940.

6894

Dr. Keil:

Zur Physiologie und Toxikologie des Kunstfettes. V.

Quantitative Bestimmung ätherlöslicher Säuren im Harn nach
Verfütterung synthetischer Fette.



S40/2 P11289

Mr. H. W.

Zur Physiologie und Toxikologie des Kunstfettes. V.

Quantitative Bestimmung ätherlöslicher Säuren im Harn nach
Verfütterung synthetischer Fette.

Übersicht.

An Hand von Versuchen wurde die erzielte Menge von patho-
logischen Stoffwechselprodukten synthetisch quantitativ
verfolgt. Es zeigte sich, daß es zur Erzielung freier synthe-
tischer Fette notwendig ist, die Ausgangssäuren von Oxy-
und Ketosäuren, Dicarbonsäuren und verzweigten Fettsäuren zu befreien.

h. v. v.
Zur Physiologie und Toxikologie des Kunstfettes. V.

Quantitative Bestimmung ätherlöslicher Säuren im Harn nach
Verfütterung synthetischer Fette.

Übersicht.

An Hand von Hundeversuchen wurde die erhöhte Ausscheidung von pathologischen Stoffwechselprodukten synthetischer Fette quantitativ verfolgt. Es zeigte sich, daß es zur Erzielung einwandfreier synthetischer Fette notwendig ist, die Ausgangsparaffinfettsäuren von Oxy- und Ketosäuren, Dicarbonsäuren und verzweigten Fettsäuren zu befreien.

Auf präparativem Wege wurde gezeigt, daß im Harn von Hunden, die mit synthetischen Fetten gefüttert waren, Dicarbonsäuren (Sebacinsäure, Azelainsäure, Korksäure und Adipinsäure) in gesteigertem Maße auftreten. Es konnte auch wahrscheinlich gemacht werden, daß diese gefundenen niederen geradkettigen Disäuren größtenteils durch β -Oxydation aus in Paraffinfettsäuren als Nebenprodukte vorhandenen höheren Dicarbonsäuren entstanden sind. Die gefundenen Dicarbonsäuren bildeten jedoch nur einen kleinen Teil der tatsächlich vorhandenen pathologischen sauren Harnbestandteile, der größere Teil blieb als nicht kristallisierbare ölige Masse übrig. Um nun die Gesamtheit aller dieser Substanzen zu erfassen, wurde der Hundeharn quantitativ mit Äther extrahiert und der Extrakt nach dem Trocknen gewogen. Schon Prof. Thomas hatte sich mit dieser Frage eingehend beschäftigt und auch eine Methode zur Erfassung und Unterteilung der Ätherlöslichen sauren Harnbestandteile nach Verfütterung von synthetischen Fetten ausgearbeitet. Seine Methode haben wir nicht verwandt, da die einfache Extraktion mit Äther schneller zu Resultaten führt und - wie im folgenden beschrieben - ausreichende Vergleichsergebnisse zeitigte.

Beschreibung der Methode.

Zwei Gruppen von je zwei möglichst gleichartigen Versuchshunden werden in Stoffwechselkäfige verbracht und einen Tag nur mit Wasser getränkt, aber nicht gefüttert. Dann erhalten die Tiere ein Gemisch von 310 g magerem Pferdefleisch, 310 g gekochten Kartoffeln und 100 g des zu untersuchenden Fettes. Die Kartoffeln und das Fleisch werden durch die Fleischmaschine gedreht und mit dem geschmolzenen Fett innig vermengt. Das Futter wird in den meisten Fällen von den Hunden gern angenommen und muß aufgefressen werden! Dieses Futter wird den Hunden drei Tage hindurch verabreicht. Zu Saufen erhalten die Tiere beliebige Mengen Wasser. Jeden Tag wird die Gesamtmenge gelassenen Harnes möglichst quantitativ aufgefangen und filtriert. Der filtrierte Harn wird jeweils mit Wasser und 50 % Schwefelsäure so auf 750 ccm aufgefüllt, daß das ganze Volumen 10 % Schwefelsäure enthält. Diese Harnlösung wird dann 17 Stunden mit Äther im Extraktionsapparat ausgezogen. Der Äther wird verdampft und der Rückstand bei 100° bis zur Konstanz getrocknet. Als Wert - der Kürze halber im folgenden Extraktwert (d.h. g Harnextrakt pro 100 g gefressenes Fett) genannt - ist immer das Mittel von drei Tagen maßgebend. Unter sorgfältiger Einhal-

6897

2

tung dieser Versuchsbedingungen erhält man bei gleichbleibendem Hundestamm recht konstante Werte. Untersucht man so natürliche Fette, so erhält man die folgenden Extraktwerte.

Natürliche Fette:

Cocosfett	$0,50 \pm 0,1$ (Mittel von 77 Versuchen)
Erdnußöl	$0,43 \pm 0,1$ (" " 16 ")

Hydrierte natürliche Fette:

Erdnußöl "weich" raff.	$0,48 \pm 0,06$
Erdnußöl "hart" raff.	$0,40 \pm 0,1$
Torolit 33 ⁰ raff. = hydrierter Tran	$0,62 \pm 0,2$

Fett aus nur ungeradzahligen Fettsäuren:

(durch Kettenverlängerung aus Cocosfettsäuren von Dr. Berger bereitet)

G.310 "ungerades" Cocosfett 2,6 % Unverseifbares	$0,62 \pm 0,1$
---	----------------

Man sieht, daß man bei natürlichen Fetten, wie Cocosfett und Erdnußöl in einer sehr großen Anzahl von Versuchen nur Extraktwerte zwischen 0,3 und 0,6 maximal findet. Auch die hydrierten Fette und das "ungerade" Cocosfett, die als Basis ja ein natürliches Fett haben, zeigen praktisch Werte innerhalb dieser Grenzen. Die geringfügige Erhöhung beim Torolit und beim "ungeraden" Cocosfett dürfte wohl auf einem schwachen Gehalt an Fettalkoholen beruhen. Ganz anders wiederum verhalten sich die synthetischen Fette⁺⁾. So gaben die Fette aus nur gehärteten Paraffinfettsäure folgende Extraktwerte:

G.284 T.T.H.Fettsäuren:	$2,41 \pm 0,2$
G.137 Fischer-Fettsäuren:	$3,43 \pm 1,0$
G.138/40 Riebeck-Fettsäuren:	$2,45 \pm 1,0$

Man sieht, daß hier etwa das 5-7 fache an harnpflichtigen Substanzen von den Hunden ausgeschieden werden mußte, als bei natürlichen Fetten. So ist es auch leicht zu erklären, daß die synthetischen Fette im Rattenwachstumsversuch (Dr.Appel) umso stärker hinter den natürlichen Fetten zurückstehen, je höher ihr Anteil an dem Gesamtkalorienbedarf der Tiere lag. Um nun zu Fetten zu gelangen, die einen niedrigeren Extraktwert aufweisen, war es notwendig, die unphysiologischen Verunreinigungen möglichst vollständig aus den rohen Paraffinfettsäuren zu

^{+) Die sämtlichen synthetischen Fette, die hier erwähnt werden, sind von Dr.Schiller und Mitarbeitern hergestellt!}

entfernen. In Laboratoriumsversuchen wurde gefunden, daß durch chromatographische Reinigung der Paraffinfettsäureester über Kieselgel ein großer Teil der Oxy- und Ketsäuren sowie fast alle Dicarbonsäuren zu entfernen sind. So gereinigte Fette zeigten schon ganz erheblich geringere Extraktwerte:

G.400 T.T.H.Paraffinfettsäuren ohne Harderstufe, chromatogr., nicht hydriert	1,46 $\pm$ 0,2
G.301 T.T.H.Paraffinfettsäuren ohne Harderstufe, chromatogr., hydriert	1,18 $\pm$ 0,1
G.236 Fischer Paraffinfettsäuren mit Harderstufe, chromatogr.	1,41 $\pm$ 0,05

Da die Chromatographie großtechnisch nicht durchführbar ist, wurden die Fettsäuren mit Natronlauge gewaschen, wobei die Dicarbonsäuren und wohl auch ein großer Teil der Oxy- und Ketsäuren auf Grund ihrer größeren Azidität entfernt werden.

G.169/70 T.T.H.Paraffinfettsäuren mit Harderstufe, mit NaOH gereinigt	1,40 $\pm$ 0,4
G.210 Fischer Paraffinfettsäuren mit Harderstufe, mit NaOH gereinigt	2,66 $\pm$ 1,0

Man sieht, daß eine solche Reinigung zwar einen großen Teil der Verunreinigungen entfernt, so daß schon erheblich weniger harnpflichtige Stoffe ausgeschieden werden, daß diese Reinigung allein nicht ausreicht. Nach allen diesen Versuchen war anzunehmen, daß durch die Natronlaugewäsche sowie durch die Chromatographie zwar die Dicarbonsäuren und wohl auch die meisten Oxy- und Ketsäuren entfernt werden, nicht aber die verzweigten Fettsäuren. Diese wiederum - deren Vorkommen in Paraffinfettsäuren inzwischen einwandfrei von Weiß und Haase^{*)} nachgewiesen wurde - dürften als völlig unnatürliche Säuren den Hauptanlaß für die Erhöhung der ätherlöslichen Harnbestandteile darstellen. Es wurden deshalb Paraffinfettsäuren gewonnen, die aus einem mit verzweigten Kohlenwasserstoffen angereicherten Paraffin hergestellt waren. Diese viel verzweigte Säuren enthaltenden Fettsäuren wurden durch Chromatographie in ein Adsorbat und ein Raffinat zerlegt und dann als Glyceride verfüttert. Da die Tiere jedoch ein solches Fett instinktiv ablehnten, mußte das synthetische Glycerid jeweils mit 65 % Cocosfett vermischt verfüttert werden. Unsere Versuche haben aber immer wieder gezeigt, daß gute Vergleichswerte nur erhalten werden, wenn

^{*)} Vergl. Laboratoriumsberichte Nr. 1601 u. 1611.

bei der Standarddiät auch die gesamten 100 g Fett gefressen werden. Die für das Adsorbat und für das Raffinat gefundenen Werte liegen also wahrscheinlich noch zu tief!

G.285 Raffinat	:	ca. 5,4	$\pm 0,8$
G.286 Adsorbat	:	ca. 5,6	$\pm 1,0$

Die Anreicherung von verzweigten Fettsäuren zeigt also auf jeden Fall eine Vermehrung des Ätherlöslichen Harnextraktes. Um nun völlig sicher Paraffinfettsäuren zu haben, die frei von verzweigten Fettsäuren sind, wurden von Dr.Kürzinger Fettsäuren durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes Eicosan $C_{20}H_{42}$ hergestellt. Die daraus gewonnenen Fettsäuren wurden chromatographiert und ins Glycerid verwandelt.

G 273 a	C_{20} -Fett chromatographiert	$0,47 \pm 0,07$
G 289	C_{20} -Fett ungereinigt	$1,46 \pm 0,2$
G 422	C_{20} -Fett mit künstl.Harderstufe	$1,01 \pm 0,2$

Man sieht, daß synthetische Fette, die keine verzweigten Fettsäuren enthalten, sich genau so wie natürliche Fette verhalten. Durch die Chromatographie, sowie in geringerem Maße auch durch die Harderstufe, werden in diesem Fett die nebenbei gebildeten Oxy- und Ketosäuren wie auch die Dicarbonsäuren entfernt. Durch diese Erkenntnis war es auch möglich, aus Paraffinfettsäuren ein Fett herzustellen, das den natürlichen Fetten zumindest sehr nahe kommt. Durch Umkristallisation von T.T.H.Paraffin (Dr.Kürzinger) wurde ein von verzweigten Kohlenwasserstoffen praktisch freies Paraffin gewonnen, dessen Fettsäuren nach chromatographischer Reinigung ein Glycerid ergaben, das nur noch einen sehr geringen Extraktionswert zeigte.

G 405	ohne Harderstufe, aus umkrist.Paraffin chromatographiert, nicht hydriert	$0,68 \pm 0,03$
-------	--	-----------------

Es ist also ohne weiteres möglich, Fette darzustellen, die im Hunderversuch völlig einwandfrei sind, doch stehen für solche Fette langanhaltende Fütterungsversuche noch aus.

Da die Umkristallisation von T.T.H.Paraffin gute, an verzweigten Säuren fast freie Fettsäuren gegeben hatte, wurde auch versucht, durch Umkristallisation der rohen Fischer-Paraffinfettsäuren zu Fettsäuren zu kommen (Dr.Kürzinger), die frei von verzweigten Säuren sind. Ein solches Fett zeigte einen Extraktionswert von:

G 426	Fischer-Fettsäuren umkrist.	$0,93 \pm 0,4$
-------	-----------------------------	----------------

Man sieht, daß auch auf diesem Wege aus Fischer-Paraffinfettsäuren bereits erheblich bessere Glyceride darstellbar sind.

Zum Schluß sei noch ein Versuch erwähnt, der auch die Schädlichkeit der Paraffin-Oxysäuren (von Dr. Schiller dargestellt) beweist. Werden diese zu nur 10 % mit Erdnußöl zusammen verfüttert, so zeigt sich bereits ein beträchtlicher Anstieg des Extraktionswertes.

G.421 Erdnußöl mit 10 % Paraffinoxysäuren $0,93 \pm 0,25$.

Zusammenfassung.

- 1.) Eine biologische Methode zur Prüfung erhöhter Ausscheidung pathologischer, Ätherlöslicher Harnbestandteile wird beschrieben.
- 2.) Synthetische Fette aus rohen Paraffinfettsäuren scheiden etwa 5-7 mal mehr Ätherlösliche Harnbestandteile aus als natürliche Fette.
- 3.) Durch Chromatographie mit Kieselgel oder durch Extraktion mit Natronlauge der Paraffinfettsäuren läßt sich die gesteigerte Ausscheidung zwar stark herabsetzen, aber nicht völlig beseitigen, da verzweigte Fettsäuren so nicht entfernt werden können.
- 4.) Paraffinfettsäuren, durch Oxydation von n-Eicosan gewonnen, zeigen, da sie völlig frei von verzweigten Fettsäuren sind, als Glyceride verfüttert keine Erhöhung der Ätherlöslichen Harnbestandteile mehr.
- 5.) Werden aus T.T.H.Paraffin durch Umkristallisation die verzweigten Paraffine weitgehend entfernt, so zeigen die daraus erhaltenen Fettsäuren als Glycerid verfüttert kaum noch eine Steigerung der Ätherlöslichen Harnbestandteile.

Die Versuche wurden vom 7. Juli 1939 bis zum 4. August 1940 im Ammoniaklaboratorium Oppau (Op. 411) ausgeführt.

Keil.

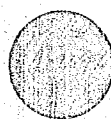
Ammoniaklaboratorium
Oppau

Laboratoriumsbericht Nr. 1638
vom 8. Februar 1941.

6901

Dr. Claren:

Ueber das Schicksal verfütterter Ameisensäure
im Verdauungstrakt des Wiederkäuers.



Sto/2 2/1296

gez. C. Wietzel

Über das Schicksal verfütterter Ameisensäure
im Verdauungstrakt des Wiederkäuers.

Ü b e r s i c h t .

Die Einführung der Ameisensäure als Gärfutterzusatz macht es nötig, Klarheit über den Verbleib verfütterter Säure zu schaffen.

Fütterungsversuche an Wiederkäuern, bei denen verfütterte und ausgeschiedene Ameisensäure bilanzmäßig erfaßt wird, liegen nicht vor.

An Hammeln wurde gezeigt, daß Ameisensäure auch in viel größeren Mengen, als sie durch Gärfutter in den Organismus gebracht wird, anstandslos verbrennt.

Ameisensäure ließ sich außerdem in den verschiedenen Teilen des Verdauungstraktes von Wiederkäuern regelmäßig nachweisen und kommt auch in den üblichen Futtermitteln in größerer Menge vor.

Damit ist sichergestellt, daß Ameisensäure dem Tierkörper vertraut ist und ein normales Stoffwechselprodukt des Wiederkäuers darstellt und daß durch Gärfutter eingebrachte Ameisensäuremengen mit Leichtigkeit umgesetzt werden.

Über das Schicksal verfütterter Ameisensäure
im Verdauungstrakt des Wiederkäuers.

Bei der Grünfütterkonservierung im Silo bildet sich unter Luftabschluß aus den Kohlehydraten der Pflanze neben kleinen Mengen anderer Säuren vor allem Milchsäure. In dem so entstandenen Milieu sind wiederum praktisch nur die milchsäurebildenden Bakterien lebensfähig, so daß mit der weiterhin entstehenden Milchsäure schließlich eine genügend konservierende Säuremenge vorhanden ist.

Enthält aber das Pflanzenmaterial, das siliert werden soll, sehr viel Protein - und grade an eiweißreichen Pflanzen besteht das größte Interesse -, so wird Ammoniak abgespalten, die Säuerung ist sehr viel geringer, ja das Futter kann sogar alkalisch werden und neben den Milchsäurebildnern kommen auch die Buttersäuregärer und andere Bakteriengruppen zum Zuge, das Gärfutter wird minderwertig oder verdirbt.

Eiweißreichen Pflanzen dieser Art hat man Mineralsäuren zugesetzt, um die notwendige Säuerung schnell künstlich zu erreichen; man hat aber feststellen müssen, daß mineralsäurehaltiges Gärfutter den Säure-Basenhaushalt unserer Nutztiere in bedenklicher Weise verändert. Bei einer organischen Säure wie der 1939 als Gärfutterzusatz eingeführten Ameisensäure war eine solche azidotische Wirkung nicht oder nicht in dem Maße wie bei Mineralsäuren zu erwarten. Es zeigte sich bald, daß der Einfluß von Ameisensäuregärfuttern auf die Basenwerte im Harn gering ist¹⁾ und daß eine Azidose nicht eintritt²⁾³⁾. Wenn sich aber nachweisen läßt, daß verfütterte Ameisensäure normales Stoffwechselprodukt der vor allem in Frage kommenden Wiederkäuer ist und in deren Körper verbrannt wird, können Bedenken gegen Ameisensäurezusatz zum Gärfutter nicht aufrechterhalten werden.

Anhaltspunkte hierfür liegen vor: E.Toennissen und E.Brinkmann haben mit Durchströmungsversuchen nachgewiesen⁴⁾, daß aus Brenztraubensäure

- 1) W.Lenkeit u.K.Deppe, Tierern. 4, 54 (1940).
- 2) W.Wöhlbier u.R.Siebert, Tierern. 4, 107 (1940).
- 3) W.Keil, Biedermanns Zentralbl. 1941, im Druck.
- 4) H.S. 187, 137 (1930) u. 252, 169 (1938).

und Essigsäure im Muskel des Kaninchens Ameisensäure gebildet und weiterverbrannt werden kann. O.Stepphuhn und H.Schellbach haben die Oxydation injizierter Ameisensäure an der Ratte nachgewiesen⁵⁾.

Die Aufgabe ist also, einmal das Vorkommen von Ameisensäure als normales Stoffwechselprodukt im Verdauungstrakt der Wiederkäuer festzustellen und weiterhin verfütterte, nicht wie bei Toennissen injizierte oder im Muskel aus Kohlehydrat entstandene Ameisensäure auf ihren Verbleib zu kontrollieren.

I. Über die analytische Erfassung der Ameisensäure.

Die Bestimmung der Ameisensäure macht in den in Frage kommenden, zum Teil dickflüssigen Koten, Harnen und Mageninhalten gewisse Schwierigkeiten und ist in den neueren Arbeiten aus diesem Grunde meistens nicht durchgeführt worden¹⁾²⁾. Während man nämlich z.B. aus Bakterien-suspensionen mit ihrem relativ geringen Trockengehalt ohne weiteres durch wiederholtes, nicht zu weit getriebenes Abdestillieren die Ameisensäure herausholen kann, ist das in den konsistenteren Materialien, auch bei entsprechender Verdünnung nicht möglich, weil sich beim Abdampfen zum Freimachen der Ameisensäure zugesetzte Schwefel- oder Phosphorsäure konzentriert und Karamelisierung und Ameisensäurebildung vor allem aus Kohlehydraten eintritt. Nach verschiedenen Versuchen diesen Übelstand zu beseitigen, half eine Arbeit von J.Großfeld und R.Payfer⁶⁾ über die Bestimmung von Ameisensäure in Lebensmitteln weiter, der mit einigen Abänderungen gefolgt werden konnte. Wir sind schließlich so vorgegangen, daß wir die (unenteiweißten) Verdauungsprodukte mit Äther extrahiert haben, wobei der vorgelegte Äther mit Calciumoxyd versetzt ist, um die flüchtige Ameisensäure zurückzuhalten. Eine zusätzliche Ameisensäurebildung tritt hierbei nicht ein. Aus den Calciumsalzen wird das leicht lösliche Salz der Ameisensäure mit Wasser ausgewaschen und angesäuert im Wasserbestimmungsapparat⁷⁾ mit Perchloräthylen übergetrieben. Durch die Ätherextraktion werden die Kohlehydrate und Celluloseanteile zurückgelassen, während bei der Perchloräthylendestillation/die ^{praktisch} reduzierenden Substanzen zurückbleiben, die Ameisensäure vortäuschen können. In dieser Lösung wird noch mit

5) H.S. 80, 282 (1912).

6) Zt.f.Untersuchung der Lebensmittel 78, 1 (1939)

7) H.Lundin, Chem.Ztg.55, 762 (1931 u.A.van der Werth, ebenda 52, 23 (1928).

Dinitrophenylhydrazin auf Aldehyde geprüft, da z.B. die verwendeten Rübenblätter Formaldehyd enthalten sollen. Damit ist eine weitgehende Reinigung der Ameisensäure erreicht, die nun als Calomel bestimmt wird. Während die Calomelmethode quantitative Werte gibt, schwanken die Bestimmungen bekannter Ameisensäuremengen in Kot nach Extraktion mit Äther und Destillation mit Perchloräthylen um $\pm 10\%$. Doch ist diese Fehlerbreite auf unsere Resultate ohne Einfluß.

II. Über das Vorkommen von Ameisensäure in den Verdauungsorganen von Wiederkäuern.

Die ersten Untersuchungen auf Ameisensäure in den Verdauungsorganen wurden an Pansen von Ziegen vorgenommen, die man zu diesem Zweck mit einem Schlauch ausheberte. Zu den Untersuchungen an Rindern wurde der Inhalt von Pansen und Darm von Schlachttieren sofort nach dem Schlachten gewogen, angesäuert und aliquote Teile verarbeitet. In einzelnen Fällen wurde die Untersuchung von Dickdarm und Dünndarm getrennt vorgenommen, um festzustellen, ob der Ameisensäureabbau besonders in einem der beiden Darmteile stattfindet. Die Tabelle 1 gibt einen Teil dieser Versuche wieder.

Tabelle 1.

Ameisensäure in den Verdauungsorganen.

		Gesamtinhalt		Ameisensäure im Organ in g
		kg	%	
Ziegenpansen	1.	-	0,028	-
	2.	-	0,019	-
	3.	-	0,020	-
	4.	-	0,034	-
Rinderpansen	1.	74	0,014	10,6
	2.	45	0,012	5,2
	11.	52	0,022	11,3
	12.	43	0,027	11,3
Labmagen u. Dünndarm	84.	48	0,015	6,9
	11.	7,6	0,031	2,4
	12.	3,8	0,038	1,5
	84.	5,1	0,026	1,3
Dickdarm	11.	3,0	0,025	0,7
	12.	4,4	0,045	2,0
	84.	5,1	0,017	0,9

Aus der Tabelle geht hervor, daß zwischen den einzelnen Organen kein wesentlicher Unterschied im Ameisensäuregehalt besteht, sondern daß dieser, ziemlich gleichmäßig, durchschnittlich 0,02 % beträgt. Es

liegen also keine Anhaltspunkte dafür vor, daß irgendein Organ an dem Ameisensäureabbau hervorragend beteiligt ist, wenn man nicht annehmen will, daß der Umsatz der mit dem Futter hereingebrachten Ameisensäure schon im Pansen stattgefunden hat.

Da Schlachttiere vor dem Schlachten 24 Stunden nüchtern sind, könnte man vermuten, daß hierdurch Änderungen gegen das normale Säurevorkommen hervorgerufen sein könnten, gegen diese Annahme sprechen aber die übereinstimmenden Ergebnisse mit ausgehebertem Pansensaft normal gefütterter Tiere. Wohl aber sind Pansen und Darm sehr viel weniger gefüllt als normal.

III. Über den Verbleib verfütterter Ameisensäure.

Um eine Ameisensäurebilanz aufstellen zu können, wurde ein Fütterungsversuch mit vier Hammeln angestellt, bei dem die in den Futtermitteln enthaltene Ameisensäure, die recht beträchtlich sein kann, neben zugesetzter Säure und außerdem die anfallenden Harn- und Kote fortlaufend untersucht wurden. Die Tiere befanden sich zwei mal zehn Tage im Versuchskasten, in dem Harn und Kot in der üblichen Weise quantitativ abgenommen werden konnte. Zunächst wurde im Vorversuch den etwa 30 kg schweren Hammeln zehn Tage lang ein Normalfutter aus 3 kg Runkelrübenblättern und 250 g Heu pro Tier und Tag gegeben, dann eine Zwischenperiode von acht Tagen eingelegt, in der die Tiere die Fütterung des Hauptversuchs zur Umgewöhnung erhielten, in der Harn- und Kote aber nicht untersucht wurden, und dann als Hauptversuch zehn Tage je 3 kg Gärfutter aus Runkelrübenblättern und 250 g Heu verfüttert. Das Gärfutter war aus Runkelrübenblättern, wie sie beim Vorversuch gegeben worden waren, unter Zusatz von 0,2 % Ameisensäure bereitet, es war also mit dem Futter des Vorversuchs durchaus vergleichbar. Zwei von den Tieren (27 und 52) erhielten im Hauptversuch zu diesem Gärfutter noch weitere 0,6 % Ameisensäure als Ammonsalz zugesetzt. Während also das Gärfutter in Bezug auf seinen Säuregehalt normal ist und den Verhältnissen der Praxis entspricht - mengenmäßig stellt es etwa die obere verfütterbare Grenze pro Tier dar - ist bei den beiden Hammeln mit weiterem Säurezusatz die vierfache Menge der praktisch zu erwartenden Ameisensäuremenge, teilweise in gebundener Form verfüttert worden. Zu den Analysen sind jeweils fünf Tage zusammengefaßt worden, so daß für jedes der vier Tiere zwei Werte für den zehntägigen Vorversuch und zwei Werte für den zehntägigen Hauptver-

6907₅

such vorliegen. Die in Tabelle 2 und 3 angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus jeweils vier Analysen.

Tabelle 2.
Ameisensäure in Harn und Kot.

Lfd. Nr.		Hammel Nr.	Harn- menge i. Ltr.	Ameisensäure im Harn		Kot- menge kg	Ameisensäure im Kot	
				%	Gesamt- menge g		%	Gesamt- menge g
1)	Vorversuch	49	13,8	0,010	1,35	1,57	0,056	0,88
2)		51	14,2	0,015	2,16	1,85	0,075	1,39
3)	1.-5.Tag	27	13,5	0,010	1,47	1,93	0,037	0,73
4)		52	12,6	0,012	1,58	2,57	0,054	1,40
5)	Vorversuch	49	13,2	0,013	1,80	1,41	0,047	0,67
6)		51	13,4	0,012	1,62	1,53	0,045	0,70
7)	6.-10.Tag	27	14,9	0,010	1,45	1,68	0,049	0,83
8)		52	11,0	0,015	1,72	2,21	0,030	0,68
	8 Tage Umgewöhnung			0,012			0,049	
9)	Haupt- versuch	49	11,0	0,010	1,16	1,93	0,043	0,84
10)		51	11,1	0,007	0,78	2,04	0,039	0,81
11)	1.-5.Tag	27	10,7	0,029	3,17	1,98	0,048	0,97
12)		52	11,6	0,032	3,70	2,39	0,039	0,95
13)	Haupt- versuch	49	10,3	0,005	0,56	1,88	0,040	0,77
14)		51	12,8	0,008	1,10	1,99	0,031	0,63
15)	6.-10.Tag	27	13,0	0,012	1,67	1,86	0,075	0,42
16)		52	11,2	0,025	2,79	2,01	0,039	0,80
				0,016			0,044	

Tabelle 3.
Ameisensäure in den Futtermitteln.

Futtermittel	Ameisensäure
Gärfutter mit 0,2 % Ameisen- säure eingestampft	0,244 %
Rübenblätter frisch	0,106 %
Heu	0,264

Der Ameisensäuregehalt der Harn liegt nahe bei dem für die Verdauungsorgane gefundenen Durchschnittswert von 0,02 %, und zwar für den Vorversuch und den Hauptversuch mit Ameisensäurebelastung gleichmäßig. Die Säurewerte der Kote liegen etwas höher als die früheren Befunde an Rindern, bei 0,04-0,05 %; überraschenderweise auch hier wie bei den Harnen für Vor- und Hauptversuch etwa gleichhoch. Wenn man berücksichtigt, daß einzelne der Tiere für die jeweils untersuchte Fünftagesperiode mehr als 100 g Ameisensäure zusätzlich erhalten haben, ohne daß wesentliche Änderungen in Harn und Kot aufgetreten sind, so geht

6908₆

6908

aus diesen Werten eine weitgehende Unempfindlichkeit des Organismus gegen Ameisensäurebelastungen hervor. Durch die Gegenüberstellung der verfütterten und abgegebenen Ameisensäure wird das noch deutlicher.

Tabelle 4.

Ameisensäurebilanz.

Tier Nr.	Fünf- tage- peri- ode	Aufgenommen Futter	Ameisen- säure g	Abgegeben	Ameisen- säure g	Verbrannt	
						g	%
49	I	15,00 kg Rübenbl. 1,25 " Heu	15,9 3,3 19,2	13,8 Ltr. Harn 1,57 kg Kot	1,35 0,88 2,23	17,7	92
	II	ebenso		13,2 Ltr. Harn 1,41 kg Kot	1,80 0,67 2,47	16,7	87
	III	15,00 kg Gärfutter 1,25 " Heu	36,6 3,3 39,9	11,0 Ltr. Harn 1,93 kg Kot	1,16 0,84 2,00	38,0	95
	IV	ebenso		10,3 Ltr. Harn 1,88 kg Kot	0,56 0,77 1,33	38,6	97
51	I	15,00 kg Rübenbl. 1,25 " Heu	15,9 3,3 19,2	14,2 Ltr. Harn 1,85 kg Kot	2,16 1,39 3,55	15,6	81
	II	ebenso		13,4 Ltr. Harn 1,53 kg Kot	1,62 0,70 2,32	16,9	88
	III	15,00 kg Gärfutter 1,25 " Heu	36,6 3,3 39,9	11,1 Ltr. Harn 2,04 kg Kot	0,78 0,81 1,59	38,3	96
	IV	ebenso		12,8 Ltr. Harn 1,99 kg Kot	1,10 0,63 1,73	38,2	96
27	I	15,00 kg Rübenbl. 1,25 " Heu	15,9 3,3 19,2	13,5 Ltr. Harn 1,93 kg Kot	1,47 0,73 2,20	17,0	89
	II	ebenso		14,9 Ltr. Harn 1,68 kg Kot	1,45 0,83 2,28	16,9	88
	III	15,00 kg Gärfutter 1,25 " Heu Ameisensäure als NH_3 -Salz	36,6 3,3 90,0 129,9	10,7 Ltr. Harn 1,98 kg Kot	3,17 0,97 4,14	125,8	97
	IV	ebenso		13,0 Ltr. Harn 1,86 kg Kot	1,67 0,42 2,09	127,8	98
52	I	15,00 kg Rübenbl. 1,25 " Heu	15,9 3,3 19,2	12,6 Ltr. Harn 2,57 kg Kot	1,58 1,40 2,98	16,2	84
	II	ebenso		11,0 Ltr. Harn 2,21 kg Kot	1,72 2,21 3,93	15,3	80
	III	15,00 kg Gärfutter 1,25 " Heu Ameisensäure als NH_3 -Salz	36,6 3,3 90,0 129,9	11,6 Ltr. Harn 2,39 kg Kot	3,70 0,95 4,65	125,2	96
	IV	ebenso		11,2 Ltr. Harn 2,01 kg Kot	2,79 0,80 3,59	126,3	97

6909 7

Rechnet man den Inhalt der verschiedenen Magen und des Darms mit 3-4 kg, so enthalten diese Organe insgesamt etwa $\frac{3}{4}$ g Ameisensäure, wenn man den durchschnittlichen Gehalt von 0,02 % zu Grunde legt. Bei normalen Gaben von Rübenblättern und Heu setzt der Organismus täglich also etwa das Fünffache dieser Menge, 3-4 g pro Tag um.

Bei Verfütterung hoher Gaben von Gärfutter mit Ameisensäurezusatz kann die zu bewältigende Säuremenge auf das Doppelte des Normalen steigen. Aber selbst eine Belastung auf das 6-7 fache des normalen Umsatzes ruft in Harn und Kot nur unwesentliche Steigerungen des Ameisensäuregehaltes hervor. Innerhalb der angegebenen Grenzen jedenfalls wird zugeführte Ameisensäure bis zur Erreichung der Normalkonzentration umgesetzt.

Zusammenfassung.

Ameisensäure kommt in den verschiedenen Teilen des Verdauungstraktes von Wiederkäuern ziemlich gleichmäßig in einer Menge von 0,02 % vor, nur im Kot ist der Gehalt gelegentlich etwas höher (0,04 %).

Auch in normalen Futtermitteln fanden wir größere Mengen von Ameisensäure, in Rübenblättern etwa 0,1 %, im Heu über 0,2 %.

Bilanzversuche an Hammeln zeigen, daß verfütterte Ameisensäure den Normalgehalt der Harn- und Kote an Ameisensäure praktisch nicht verändert. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um ein normales Futter mit 3-4 g Ameisensäure pro Tag, oder - als natürlicher Grenzwert - um hohe Gaben von Ameisensäuregärfutter mit 8 g pro Tag handelt. Selbst bei Belastungen mit 26 g pro Tag, also Mengen, die das Dreifache der Grenzwerte der Praxis betragen, bleiben Harn und Kot im wesentlichen unbeeinflusst, 96-98 % werden anstandslos verbrannt.

Damit ist sichergestellt, daß Ameisensäure dem Tierkörper vertraut ist und ein normales Stoffwechselprodukt des Wiederkäuers darstellt und daß durch Gärfutter eingebrachte Ameisensäuremengen anstandslos verbrannt werden.

Die Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1939 bis zum Dezember 1940 im Ammoniaklaboratorium Oppau ausgeführt.

Karen

6910

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. *1643*.....
vom 26. Februar 1941

Dr. R. Brill.

Das Verhalten von Polyamiden bei erhöhter Temperatur.
.....

340
HA-1299

840/57.1299

6911

AMMONIAKLABORATORIUM OPFAU

Labor-Bericht Nr. ...
vom 26. Februar 1941 /GbDr. R. Brill.Das Verhalten von Polyamiden bei erhöhter Temperatur. +)
=====Übersicht.

Da eine Anzahl von Verfahren, die die Vergütung von Polyamidfasern zum Ziel haben, mit Einwirkung von höheren Temperaturen arbeiten und da weiterhin die Fasern die nachteilige Eigenschaft besitzen, beim Erhitzen ziemlich stark zu schrumpfen, wurde das Verhalten geeigneter Präparate bei erhöhter Temperatur und zwar sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Wasserdampf röntgenographisch untersucht.

Dabei ergab sich ein besonders klares Bild bei Polyamid aus Hexamethylendiamin + Adipinsäure (Lupamid A). Mit steigender Temperatur erleidet das Gitter allmählich eine kristallographische Umwandlung, die bei 160° vollendet ist. Die Umwandlung beruht darauf, daß die Moleküle Rotationsschwingungen um ihre Längsachse ausführen. Dabei findet ein Aufkracken der intermolekularen H-Bindung statt, die durch Anwesenheit von Wasserdampf erleichtert wird. Die Umwandlungsvorgänge im Gitter sind mit Hysterese-Erscheinungen verbunden.

Ähnlich verhalten sich Polyamide aus ω -Aminocapronsäure (Lupamid B) und Polyurethan aus Hexandiisocyanat + Butylenglycol. Nur wird bei beiden Substanzen der Umwandlungspunkt unterhalb des Schmelzpunktes nicht erreicht, was auf tiefer liegende Unterschiede im Gitter dieser Substanzen gegenüber dem des Lupamids A zurückgeführt werden muß. Eine Folge davon ist auch, daß Lupamid B und Polyurethan bei Erhitzung auf höhere Temperaturen rekristallisieren, während jede gleichartige Erhitzung bei Lupamid A mit einer Verschlechterung des Kristallgitters verbunden ist.

Der Zusammenhang dieser Befunde mit dem technischen Verhalten der Produkte wird diskutiert, insbesondere die Verarbeitung bei höheren Temperaturen und die Vorgänge bei der "Fixierung" und der Schrumpfung, von der gezeigt werden kann, daß sie überwiegend durch die amorphen, intermizellaren Anteile verursacht wird.

+) In gekürzter Form vorgetragen auf der dritten Polyamid-Sitzung in Berlin am 9.1.1941 .

Gez. G. Wietzel

Es gibt eine Anzahl technischer Verfahren, nach denen Polyamidfasern, Borsten oder Bänder zur Vergütung auf höhere Temperatur kurzzeitig erhitzt werden und zwar teils unter gleichzeitiger Einwirkung von nichtlösenden Quellmitteln, insbesondere also Wasser bzw. Wasserdampf teils ohne diese. Dies gab den Anlaß dazu, das Verhalten der Polyamide bei erhöhter Temperatur röntgenographisch zu verfolgen.

Experimentell wurde dabei so vorgegangen, daß vorzugsweise Polyamid-Borsten mit angeheiztem, strömendem Stickstoff auf die gewünschte Temperatur gebracht wurden und dann, während sie sich auf dieser Temperatur befanden, von ihnen eine Röntgenaufnahme hergestellt wurde. Die Messung der Temperaturen geschah mittels Thermoelement, das unmittelbar neben der zu untersuchenden Probe angebracht wurde bzw. mit einem Thermometer, das sich an geeigneter Stelle im Gasstrom befand. Der Raum, in dem sich der erhitzte Polyamidfaden befand, war durch eine dünne Cellophanfolie von dem die photographische Schicht enthaltenden Raum getrennt.

Die ersten Untersuchungen wurden an Borsten aus einem Hexamethylen-diamin-Adipinsäure-Kondensat (Lupamid A) angestellt. Die erhaltenen Röntgenaufnahmen zeigten eine interessante Veränderung des Diagrammes, die darin bestand, daß sich die zwei starken Äquator-Interferenzen mit steigender Temperatur mehr und mehr nähern, bis sie schließlich in einen einzigen Reflex zusammenfallen (vgl. Fig 1). Zur Deutung dieses Befundes muß daran erinnert werden, daß ähnliche Erscheinungen auch bei Paraffinen beobachtet werden. Ganz allgemein bedeuten derartige Überlagerungen von Röntgen-Interferenzen eine Symmetrie-Erhöhung des Kristallgitters. Speziell gehen bei den Paraffinen die Gitter mit steigender Temperatur von der monoklinen Symmetrie zur hexagonalen über. Man erklärt dies dadurch, daß man eine Rotationsbewegung der Moleküle um ihre Längsachse annimmt, die dem Molekül, das vorher eine ebene Zick-Zack-Kette war, Zylinder-Symmetrie verleiht. Eine ganz ähnliche Erscheinung haben wir offenbar auch bei Lupamid A vor uns. Wie sich aus früheren Berichten ergibt, besteht ja das Gitter der Polyamide aus linearen Ketten, die eine zu ihrer Längsausdehnung senkrechte Ebene so durchstoßen, wie es in Figur 2 dargestellt ist. Figur 2a gibt den Identitätsbereich der Durchstoßpunkte vergrößert im richtigen Maßstabe ($1 \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$) wieder. Bei Zimmertemperatur sind die Moleküle-Zick-Zack-Ketten, deren Ebene parallel zu a verläuft. Die Auswertung der bei erhöhter Temperatur erhaltenen

Röntgendiagramme ergibt nun, daß sich die Abmessung von a bei Temperaturerhöhung praktisch nicht ändert, daß hingegen die Achse b immer größer wird, während gleichzeitig der Winkel γ gegen 60° hinstrebt. Das Zusammenfließen der Interferenzen in einem Punkt ist erreicht, wenn $a = b$ und $\gamma = 60^\circ$ ist. Dieser Befund stimmt ausgezeichnet mit der Annahme von Rotationsschwingungen innerhalb des Gitters überein. Diese Schwingungen werden nämlich, wenn ihre Amplitude groß genug ist, die bevorzugte Ebene der Zick-Zack-Ketten verschwinden lassen, die Moleküle werden Zylindersymmetrie annehmen und dann muß sich sozusagen eine dichteste Packung der zylindrischen Moleküle einstellen, die zu der durch $a = b$, $\gamma = 60^\circ$ gekennzeichneten hexagonalen Symmetrie der Durchstoßpunkte in der zur Längsausdehnung der Moleküle senkrechten Ebene führt. (Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Ebene bei Lupamid A kristallographisch nicht ausgezeichnet ist. Die Basisebene dieser Substanz bildet vielmehr einen schiefen Winkel mit den Molekülachsen. Vergleiche Vortrag auf der Polyamid-Besprechung in Frankfurt am 7.5.1940). Sehr schön ist dieses Verhalten auch bei höher orientierten, gewalzten Proben zu erkennen. In Fig. 3 und 3a sind die Röntgenogramme einer solchen Probe bei Zimmertemperatur und bei 200° wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß die Hochtemperatur-Modifikation eine sechszählige Anordnung der starken Interferenzen aufweist. Es ergibt sich somit aus dem Röntgenbefund, daß Lupamid A einen kristallographischen Umwandlungspunkt besitzt, oberhalb dessen die Moleküle rotationssymmetrisch sind, oberhalb dessen also die ausgezeichnete Ebene der Wasserstoffbindungen aufgehört hat zu existieren.

Der Übergang in diese zweite Modifikation erfolgt, wie bereits erwähnt, allmählich. In Figur 4 ist die Größe der Gitterkonstanten a und b sowie des Winkels γ in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Man entnimmt der Figur, daß sich die a -Achse praktisch nicht in ihrer Größe ändert und die b -Achse ganz allmählich bis auf die Größe der a -Achse anwächst. Der Umwandlungspunkt ist etwa bei 161° erreicht. Oberhalb dieses Punktes finden wir noch eine schwache Zunahme der Gitterdimensionen, die als normale thermische Ausdehnung anzusprechen ist.

Die Rotationsschwingungen der Moleküle hat man sich nicht so vorzustellen, daß etwa das Molekül als Ganzes um seine Längsachse rotiert, sondern es werden stets nur Teile des Moleküls Rotationsschwingungen ausführen, also um eine gegebene Ruhelage pendeln, ohne jedoch eine

volle Rotation zu zeigen. Solche Schwingungen müssen selbstverständlich eine Verkürzung der Moleküle mit sich bringen, denn die ebene Zick-Zack-Kette besitzt die größte Längsausdehnung. Jede spiralisch gewundene Kette ist kürzer. In der Tat ist röntgenographisch die Verkürzung der Identitätsperiode zu messen. Sie beträgt etwa $2\frac{1}{2}\%$, was einem Ausschlagen der Moleküle um über 60° entspricht.

Figur 5 zeigt nun die Verfolgung der Temperatureinwirkung etwas ausführlicher insofern, als hier das Aufheizen und das Abkühlen, sodann ein zweites Aufheizen und Abkühlen derselben Borste verfolgt wurde. Der Übersichtlichkeit halber ist nur die Länge der Kanten a und b dargestellt. Die Meßpunkte sind durch Kurven miteinander verbunden und der Richtungssinn der Temperaturänderung ist durch Pfeile an den Kurven gekennzeichnet. Die schwarzen Kurven betreffen das erste Aufheizen und Abkühlen, die roten Kurven das zweite. Man entnimmt der Figur folgendes: Das Aufheizen verläuft völlig analog zu Figur 4 (die mit einem anderen Präparat erhalten wurde). Der Umwandlungspunkt liegt auch hier bei 161° ; die Messungen sind aber nicht bis zu so hohen Temperaturen ausgedehnt wie bei Figur 4. Beim Abkühlen findet man nun eine sehr ausgeprägte Hysterese. Der Umwandlungspunkt verschiebt sich herunter bis zu 140° . Die Hysterese, die insbesondere bei der b-Achse auffallend ist, läßt sich folgendermaßen deuten: Der Energieinhalt E einer thermischen Schwingung ist gegeben durch die Gleichung: $E = \frac{1}{2} L y^2$, wobei L die Schwingungs-Amplitude und y die rücktreibende Kraft bedeutet, die das Molekül in die Ruhelage zurückzwingt. Es ist ohne weiteres verständlich, daß in einem gut ausgeprägten Kristallgitter y größer ist als in einem schlecht ausgebildeten Gitter, das z.B. irgendwelche Störungen im regelmäßigen Aufbau besitzt. Beim aufsteigenden Ast der schwarzen Kurve in Fig. 5 ist das Gitter noch sehr gut ausgebildet, da die Versuche an einer unter Spannung in Wasser gekochten Borste (Exton-Borste, amerik. Fabrikat) angestellt wurden. Infolgedessen ist y ziemlich groß, was bedingt, daß L relativ klein ist. Anders liegen die Verhältnisse auf dem absteigenden Ast. Hier ist das Gitter gestört, da es ja auf Temperaturen, die oberhalb des Umwandlungspunktes liegen, erhitzt war. Das bedingt zunächst, daß der Umwandlungspunkt an sich herabgesetzt wird. Auch bei einer Temperatur von 140° haben wir wegen der relativen Kleinheit von L noch verhältnismäßig große Schwingungsamplituden. Bei weiterer Abnahme der Temperatur frieren nur manche Molekülteile falsch ein. Das bedeutet sinnfällig ausgedrückt, daß die Moleküle,

da ja oberhalb des Umwandlungspunktes a und b gleich sind, sozusagen nicht wissen, welche Richtung beim Abkühlen a bzw. b-Achse werden soll. Durch dieses falsche Einfrieren werden somit Störstellen im Gitter geschaffen, die nun wiederum bewirken, daß beim Abkühlen immer kleiner ist als bei der gleichen Temperatur beim Aufheizen. Kleineres γ bedeutet aber größere Schwingungsamplitude und infolgedessen finden wir auf dem absteigenden Ast die größeren b-Werte. So erklärt sich ebenfalls die Hysteresis. Das Präparat besitzt also nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur nicht mehr die gut ausgebildete Kristallstruktur wie im ursprünglichen Zustand. Man kann dies dem Röntgendiagramm ohne weiteres ansehen.

Durch längeres Liegen, insbesondere, wenn man das Präparat dabei noch auf tiefere Temperaturen abkühlt, heilen die Gitterstörungen ein wenig wieder aus, jedoch ist das nur geringfügig, denn beim erneuten Aufheizen erhält man nunmehr die rote Kurve, die sehr nahe an der beim Abkühlen erhaltenen schwarzen liegt. Der Umwandlungspunkt liegt jetzt auch beim Aufheizen schon bei 140° und bleibt beim erneuten Abkühlen an derselben Stelle. Die Hysteresis ist praktisch verschwunden. Wir sind also in der Lage, die durch Figur 5 dargestellten Erscheinungen qualitativ gut zu verstehen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn man die Temperatursteigerung in Gegenwart von Wasserdampf vornimmt. Feuchtigkeit vormag, wie ich früher zeigen konnte (Labor-Bericht Nr. 1579), die intermolekularen Wasserstoffbindungen zu lockern. Diese Tatsache macht sich nun ganz deutlich in dem Diagramm der Figur 6 bemerkbar, das in völlig analoger Weise zu dem der Figur 5 erhalten wurde, nur wurde hier der Stickstoff mit Wasserdampf bis zur Sättigung vermischt. Die Lockerung der Wasserstoffbindungen erleichtert selbstverständlich die Rotationsbewegungen der Moleküle. Infolgedessen finden wir in dieser Figur

- 1.) von vornherein eine viel geringere Hysteresis und
- 2.) den erniedrigten Umwandlungspunkt von 140° auch schon auf der jungfräulichen Kurve.

Beim zweiten Aufheizen fällt die Kurve fast genau zusammen mit der der ersten Abkühlung. Immerhin erhält man auch bei der zweiten Abkühlung noch eine sehr kleine Hysteresis zum Zeichen dessen, daß das Gitter durch die Temperaturbehandlung noch etwas weiter verschlechtert wird. Schließlich vergleichen wir in Figur 7 die jungfräuli-

ohen Kurven, die einerseits ohne und andererseits mit Wasserdampf erhalten wurden, miteinander. Wir erkennen dabei deutlich, daß die Anwesenheit von Wasserdampf sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen die Erreichung des Endzustandes erleichtert, so wie wir es auch erwarten müssen, wenn das Wasser eine Lockerung der Wasserstoffbindungen hervorruft.

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß die bei Temperaturerhöhung beobachteten Erscheinungen bei Lupamid A gut übereinstimmen mit unseren bisherigen Kenntnissen und Anschauungen über den Bau des Gitters und über die Einwirkung des Wasserdampfes.

Etwas anders liegen nun die Dinge bei anderen Polyamiden und zwar haben wir hier bisher untersucht Perluran (Lupamid B) und ein Polyurethan aus Hexandiisocyanat und Butylenglycol. Betrachten wir zunächst die Kurven, die wir bei Perluran in Gegenwart von Wasserdampf erhalten (Figur 3). Man sieht, daß hier nur eine außerordentlich geringe Hysterese beobachtet wird, daß aber im übrigen ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen wie beim Lupamid A. Ein grundlegender Unterschied ist nur darin zu sehen, daß der eigentliche Umwandlungspunkt unterhalb des Schmelzpunktes nicht erreicht wird. Das bedeutet offenbar, daß bei dieser Substanz die Rotationschwingung in irgendeiner Weise behindert sein muß, ehe ein Schmelzen eintritt, bevor noch die Rotationsamplitude so große Werte angenommen hat, wie bei Lupamid A am Umwandlungspunkt. Es ist beachtlich, daß diese Rotationsbehinderung da ist trotz der Gegenwart von Wasserdampf und man könnte geneigt sein, daraus zu schließen, daß der Wasserdampf in diesem Falle die Wasserstoffbindungen nicht oder nur schwach zu lockern vermag. Das ist aber sicher nicht der Fall und zwar aus folgenden Gründen:

- 1.) Die Hysterese ist auffallend klein und
- 2.) liegt der röntgenographische Schmelzpunkt in Gegenwart von Wasserdampf bei 133° , während er bei Abwesenheit von Wasserdampf bei 221° liegt.

Diese Tatsachen zeigen deutlich, daß die Wasserstoffbindungen auch hier durch Wasser gelockert werden. Die Rotationsbehinderung muß also einen anderen Grund haben, den wir allerdings noch nicht mit Sicherheit angeben können. Möglicherweise ist er in einer Verschiebung der Gitter der beiden Substanzen zu suchen, die auf einer Verschiebung benachbarter Moleküle in Richtung der Längsachse der

Moleküle beruht. Diese Verschiebung könnte bei beiden Körpern verschieden sein und zwar derart, daß die Moleküle von Lupamid A bei einer Drehung um 60° wieder Wasserstoffbindungen zum Nachbarn bilden können, bei Perluran aber nicht, weil hier die Verschiebung eine solche Bindung nicht zuläßt (vgl. die schematische Zeichnung Fig. 9 und 9a). Eine solche Struktur würde bewirken, daß die Moleküle des Perlurans bei hinreichend großer Rotationsschwingungsamplitude den Gitterzusammenhalt verlieren, während sie bei Lupamid A bei der gleichen Amplitude wieder in den Bereich von H-Brücken-Möglichkeiten gelangen und infolgedessen noch nicht schmelzen. In Fig. 9 sind diese Bindungs-Möglichkeiten rot punktiert eingezeichnet, während die normalen Wasserstoffbindungen durch schwarz punktierte Linien markiert sind. Die Moleküle sind der Übersichtlichkeit halber durch gerade Linien, die Stellen an NH_2 - bzw. CO -Gruppen durch offene bzw. gestrichelte Kreise gekennzeichnet.

Beim trockenen Erhitzen finden wir nun außer der bereits erwähnten Erhöhung des röntgenographischen Schmelzpunktes noch eine andere sehr merkwürdige Erscheinung (Figur 10). Wir beobachten zunächst, daß der absteigende Ast der Kurven auf der zu dem Befund bei Lupamid A entgegengesetzten Seite des aufsteigenden Astes liegt. Eine Aufklärung des Verhaltens gibt uns Figur 11. Hier ist die Temperatur-Kurve einer Probe dargestellt, die bis auf 199° erhitzt wurde. Man bemerkt, daß nach Überschreiten des bei Gegenwart von Wasserdampf gefundenen Schmelzpunktes von 193° plötzlich eine Abnahme der Gitterkonstanten b stattfindet. Diese Abnahme ist verknüpft mit einem Schärferwerden der Röntgeninterferenzen. Das bedeutet also, daß oberhalb von 163° eine Rekristallisation eingesetzt hat. Innere Spannungen haben sich ausgeglichen und die Ausbildung des Gitters hat sich verbessert. Dieser Vorgang ist völlig analog zu der ganz bekannten Rekristallisation der Metalle, bei denen man bei Erhitzung auf die sogenannte Rekristallisationstemperatur eine Ausheilung der Gitterfehler findet, die im allgemeinen auch mit einem Kristall-Wachstum verbunden ist. Etwas ganz Ähnliches liegt offenbar hier auch vor. Infolge der mit der Rekristallisation verbundenen Gitterverbesserung werden natürlich die d -Werte wieder größer, sodaß die Rotationsschwingungsamplitude abnimmt, was sich eben in der Abnahme der Gitterkonstanten b ausdrückt. In Figur 10 war diese Rekristallisation beim ersten Aufheizen nur schwach, beim zweiten aber erheblich stärker aufgetreten, sodass wir dort eine größere Hysterese beobachten. Die Verbesserung des Gitters bleibt natürlich bei der Abkühlung erhalten, sodass wir durch Erhitzen von Perluran auf Temperaturen bis in die Nähe von 200° im Gegensatz zu Lupamid A eine Verbesserung der Gitter-

ausbildung erhalten. Es ist noch zu erwähnen, daß die Rekristallisation meist mit einer geringen Verschlechterung der Kristallorientierung verbunden ist. Zusammenfassend ist also festzustellen, daß auch beim Perluran Rotationsschwingungen der Moleküle auftreten, daß jedoch ihre Amplitude kleiner bleibt als bei Lupamid A und daß der röntgenographische Umwandlungspunkt unterhalb des Schmelzpunktes nicht erreicht wird. Außerdem findet bei hohen Temperaturen eine Rekristallisation statt, die mit einer Verbesserung der Gitterausbildung und meist mit einer schwachen Verschlechterung der Kristallorientierung parallel zur Faserachse verbunden ist.

Ganz ähnliche Erscheinungen erhält man auch bei Polyurethan aus Hexandiisocyanat und Butylenglykol (vergleiche Figur 12 und 13). Mit Perluran stimmt zunächst die Tatsache überein, daß eine Umwandlung unterhalb des Schmelzpunktes nicht stattfindet, was ähnlich erklärt werden kann wie bei Perluran. Weiterhin entspricht dem Verhalten des Perlurans, daß auch hier die Hysterese nach der verkehrten Seite verläuft. Diese Erscheinung ist auch hier mit einer Rekristallisation verknüpft, die sogar noch etwas deutlicher in Erscheinung tritt als bei Perluran. Ebenfalls wird der Schmelzpunkt durch Gegenwart von Wasserdampf herabgesetzt. Besonders schön kommt in den Kurven zum Ausdruck, daß nach der Rekristallisation aufgenommene Kurven (die roten Kurven der Figuren) praktisch keine Hysterese mehr zeigen. Unterschiedlich ist aber das Verhalten in folgenden Punkten:

- 1.) Auch die Gitterkonstante von a zeigt hier Hysterese von derselben Größenordnung wie b.
- 2.) Es findet eine Intensitätsveränderung mit steigender Temperatur im Röntgendiagramm statt. Die bei Zimmertemperatur schwächere der beiden starken Äquatorinterferenzen ist bei hoher Temperatur die stärkere. (Die Intensitätsänderung zeigt eine Hysterese.)

Dies deutet auf eine Umwandlung im Gitter hin, über deren Natur wir noch keine Aussage machen können, weil uns das Gitter des Polyurethans von allen Polyamiden noch am wenigsten bekannt ist. Jedenfalls weisen diese Beobachtungen auf Unterschiede im Gitterbau gegenüber den anderen Polyamiden hin. Schließlich unterscheidet sich Polyurethan auch noch insofern von Perluran, als bei ihm die Rekristallisation bevorzugt in Gegen-

wart von Wasserdampf stattfinet, während sie bei Perluran in Abwesenheit von Wasserdampf⁺⁾ gefunden wird. Sie ist bei Polyurethan mit einer geringeren Orientierungsverschlechterung verbunden als bei Perluran. Zusammenfassend ist aber festzustellen, daß im großen und ganzen das Verhalten dem des Perlurans weitgehend entspricht.

Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen wollen wir nun einige Überlegungen anstellen, die die Vergütung der Polyamidfasern durch Temperaturerhöhung ohne bzw. in Gegenwart von Feuchtigkeit betreffen.

Bei der thermischen Behandlung von Polyamiden fällt vor allen Dingen die ausgesprochene Schrumpfung orientierter Fasern auf und eine Anzahl Patentanmeldungen befassen sich mit ihrer Herabsetzung. Worauf beruht nun dieses Verhalten, das doch dem der üblichen Ausdehnung bei Temperaturdehnung gerade entgegengesetzt ist? Der Grund dafür ist ziemlich leicht einzusehen: In den durch Dehnung orientierten Fäden liegt eine Mizellarstruktur vor, die der in den natürlichen Hochpolymeren ähnelt und die in Figur 14 schematisch dargestellt ist. Danach wechseln Mizellen, in denen eine kristallinische Anordnung der Moleküle vorliegt, ab mit Bereichen, in denen die Ordnung weniger regelmäßig ist. Nun können lineare Faden-Moleküle thermische Energie nur aufnehmen durch Transversal- oder durch Rotationsschwingungen. Daß die Polyamid-Moleküle Rotationsschwingungen ausführen, wurde oben gezeigt und ebenso, daß dadurch eine Verkürzung der Molekül-Ketten hervorgerufen wird. Jedoch beträgt diese Verkürzung nur etwa 2 - 3%, während die praktisch beobachtete Schrumpfung bei nicht speziell vorbehandelten Produkten etwa 10% beträgt. Es müssen also zu den Rotationsschwingungen noch Transversalschwingungen hinzukommen, deren Amplitude in den zwischenmizellaren Bereichen besonders groß sein muß, da hier die Moleküle nur mit schwachen Kräften an ihre Ruhelage gebunden sind. Derartige Transversalschwingungen sind aber nur möglich in Verbindung mit erheblicher Verkürzung der Ketten. Es ergibt sich also, daß der wesentliche Anteil der Schrumpfung auf dem Vorhandensein der schlechterorientierten, zwischenmizellaren Teile des gedehnten Fadens beruht.

⁺⁾ In Gegenwart von Wasserdampf liegt die Rekristallisationstemperatur offenbar zu nahe am Schmelzpunkt.

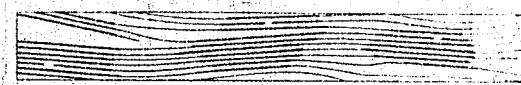


Abb. 14 Anordnung der Fadenmoleküle (schematisch) nach der neueren Theorie.

Man kann daher die Schrumpfeigung dadurch verringern, daß man die kristallisierten Anteile vermehrt. Das geschieht z.B. durch den sogenannten Fixierungsprozeß, bei dem die gedehnten Fäden unter Spannung mit heißem Wasser oder Dampf behandelt werden. Infolge der Erwärmung treten dabei Zugkräfte auf, die in erster Linie auf die Transversalschwingungen der zwischenmizellaren Anteile zurückzuführen sind.

Die Gegenwart von Wasser bewirkt dabei außerdem die Lockerung der zwischenmolekularen Wasserstoffbindungen und zwar sowohl im kristallinen als auch im nichtkristallinen Anteil. Infolgedessen treten Gleitungen innerhalb der Mizellen auf unter Lösung von Spannungszuständen, die zum Beispiel durch die besondere Formgebung dem Faden aufgezwungen sind. Jede Bewegung ist mit einer solchen Spannung verbunden, die z.T. aus Zugkräften, z.T. aus Druckkräften besteht. Außerdem verursacht der durch die Temperatursteigerung entstehende Zug in gleicher Weise wie ein Dehnungsvorgang eine Vermehrung der kristallinen Anteile. Es erklärt sich so

- 1.) die Tatsache, daß die Schrumpfeigung durch die geschilderte Behandlung abnimmt,
- 2.) daß eine Fixierung eintritt und
- 3.) daß eine einmal vorgenommene Fixierung nur durch eine stärkere Behandlung aufgehoben oder verändert werden kann.

Man kann die Schrumpfeigung auch dadurch verringern, daß man den in hohem Grade irreversiblen Schrumpfungsvorgang a priori ablaufen läßt, bevor die Fäden Beanspruchungen unterworfen werden, die sonst eine an dieser Stelle unerwünschte Schrumpfung verursachen. Dabei wird aber großer Wert darauf zu legen sein, daß diese Vorschrumpfung nicht mit einer Fixierung verbunden ist, sondern im Gegenteil, daß eine nachträgliche Fixierung noch möglich bleibt. Nach einer Anmeldung von Dupont läßt sich dieses Ziel durch trockenes Erhitzen bei Lapamid erreichen. (Der Anspruch der Anmeldung umfaßt zwar alle Polyamide, die Beispiele beschränken sich doch auf Hexamethylonlupamid). Das ist ohne weiteres verständlich. Die Temperaturen, die dabei angewandt werden, liegen über dem Umwandlungspunkt. Das Gitter ist also weitgehend aufgelockert und die Vorschrumpfung kann ungehindert erfolgen. Nach dieser Behandlung ist die Gitterausbildung der Mizellen deutlich verschlechtert, sodaß auch Formierungsprozesse nicht behindert sind. Nach den obigen Ausführungen ist vorauszu-

hen, daß sich Perluran und Polyurethan in dieser Hinsicht anders verhalten werden. Da bei diesen Körpern eine Erhitzung mit einer Verbesserung der Kristallausbildung verbunden ist, sind sie höchstwahrscheinlich nach der trocknen Erhitzung in einem fixierten Zustand.

Schließlich kann man noch danach fragen, welchen Einfluß die bei Perluran und Polyurethan beobachtete Rekristallisation und die bei Lupamid A nach Erhitzung über den Umwandlungspunkt beobachtete Verschlechterung des Kristallgitters auf die Festigkeit daraus hergestellter Produkte besitzt. Die Beantwortung dieser Frage kann sich natürlich nur auf den kristallinen Anteil der Fasern beziehen. Bei Metallen findet man beim Übergang vom Polykristall zum Einkristall, also mit zunehmendem Rekristallisationsgrad, im allgemeinen eine starke Abnahme der Härte und auch der Festigkeit. Das beruht darauf, daß jede Formänderung bei diesen Körpern verbunden ist mit einer Gleitung längs bevorzugter Gleitebenen. Im Einkristall ist ein solcher Gleitvorgang leicht durchführbar, weil die Gleitebenen durch den ganzen Kristall hindurchlaufen. Im Polykristall dagegen haben die Gleitebenen in den verschiedenen Kristalliten verschiedene Lagen. Benachbarte Kristallite blockieren sich daher gegenseitig. Ganz ähnlich können die Verhältnisse bei den Polyamiden liegen. Hier kommt als Gleitebene nur die die a- und c-Achse enthaltende Ebene in Frage (vgl. Fig. 9a). Eine Verfestigung durch Rekristallisation bei Lupamid B z.B. ist nicht denkbar, jedoch könnten die nach der Erhitzung von Lupamid A etwa noch vorhandenen, die Gitterausbildung verschlechternden Wasserstoff-Bindungen zwischen den Gleitebenen eine Verfestigung verursachen, wenn dadurch der ganze Gitteraufbau in der Umgebung einer solchen Stelle nicht zu sehr gestört wird. Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange.

Zusammenfassung.

Röntgenographische Untersuchungen über das Verhalten von Polyamiden bei höheren Temperaturen führten zu folgenden Ergebnissen:

- I. Bei Lupamid A (Kondensat aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure) wird eine Veränderung des Gitters mit steigender Temperatur gefunden, die einer allmählich erfolgenden kristallographischen Umwandlung entspricht. Dabei werden folgende Beobachtungen gemacht:
 - 1.) Der Umwandlungspunkt liegt bei jungfräulichen, gut orientierten Fäden oder Borsten bei 161° , bei schon einmal über diese Temperatur erhitzten Präparaten oder bei Erhitzung in Gegenwart von Wasserdampf bei 140° .
 - 2.) Die Umwandlung wird durch Rotationsschwingungen der Moleküle verursacht, die mit einer Aufkrackung der intermolekularen Wasserstoffbindungen verbunden ist.
 - 3.) Die durch die Rotationsschwingungen verursachten Veränderungen zeigen eine ausgeprägte Hysterese, die besonders stark im jungfräulichen Zustand ist.
 - 4.) In Gegenwart von Wasserdampf werden die Gitterveränderungen erleichtert, die Hysterese ist geringer.
 - 5.) Durch Überschreiten des Umwandlungspunktes wird das Gitter gestört. Die Störung bleibt beim Abkühlen erhalten.
- II. Bei Lupamid B (Perluran, Kondensat aus ϵ -Aminocapronsäure) treten ähnliche Erscheinungen wie bei Lupamid A auf, jedoch finden sich folgende Unterschiede:
 - 1.) Die kristallographische Umwandlung wird vorbereitet, der Umwandlungspunkt wird jedoch nicht unterhalb des Schmelzpunktes erreicht.
 - 2.) Der röntgenographische Schmelzpunkt liegt bei trockenem Lupamid B bei 221° , in Gegenwart von Feuchtigkeit bei 193° .
 - 3.) Zwischen 183° und 199° findet eine Rekristallisation statt, die durch eine Verbesserung der Gitterausbildung innerhalb der einzelnen Mizellen gekennzeichnet ist und die mit einer Verschlechterung der Orientierung der Mizellen relativ zur Faserachse verbunden ist.
 - 4.) Die Rekristallisation verursacht einen andersartigen Verlauf der Hysterese-Kurven als bei Lupamid A.
- III. Polyurethanborsten (aus Hexandiisocyanat und Butylenglycol) verhalten sich wie Lupamid B, jedoch wird hier auch eine auffallende Intensitäts-Änderung im Röntgendiagramm beobachtet, die auf eine an-

- dersartige Gitterumwandlung hindeutet, die neben der durch die Rotationsschwingungen verursachten noch vorhanden ist.
- IV. Die bei Lupamid A gefundenen Erscheinungen lassen sich zwanglos deuten. Bei den anderen Substanzen sind noch nicht alle beobachteten Einzelheiten zu deuten.
- V. Die bei den untersuchten Polyamiden beobachteten Erscheinungen werden zur Deutung des Schrumpfvorganges und zur Deutung der bei der Vergütung von Polyamidfasern durch Einwirkung höherer Temperatur mit und ohne Gegenwart von Wasserdampf stattfindenden Vorgänge herangezogen.

6924

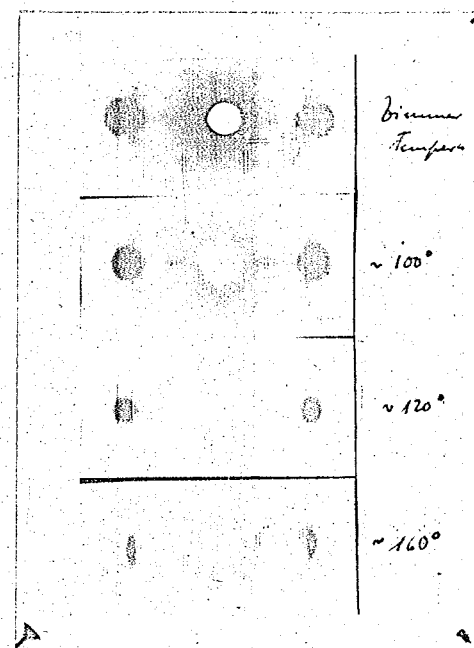
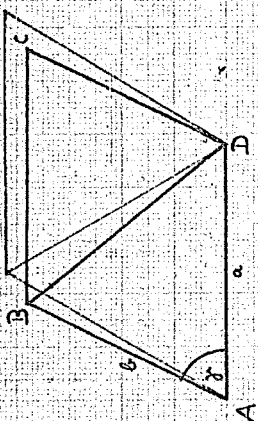
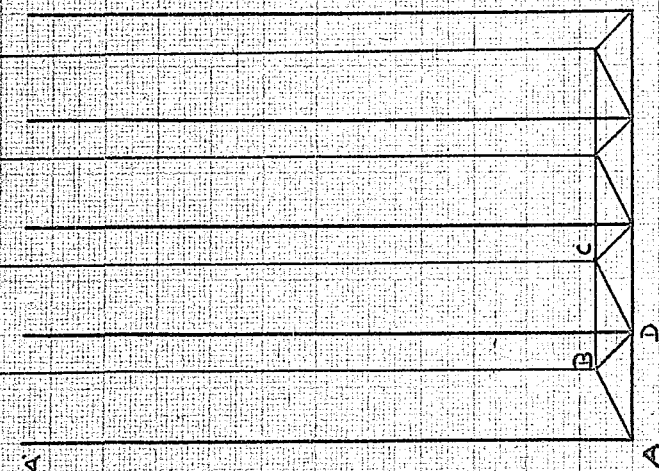


Fig. 1

6925



Figur 2a.



Figur. 2.

6926

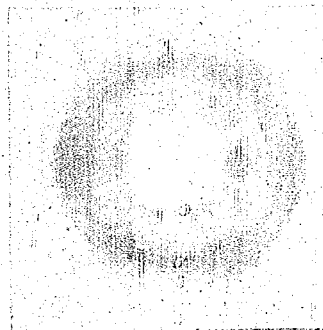


Fig. 3
Höher orientierte, gewalzte
Polyamidfolie. Röntgenaufnahme
bei Zimmertemperatur erhalten.

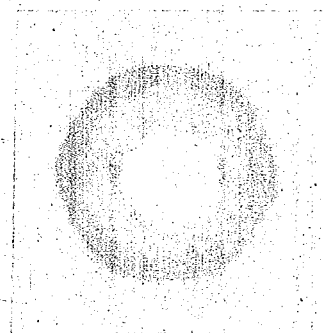
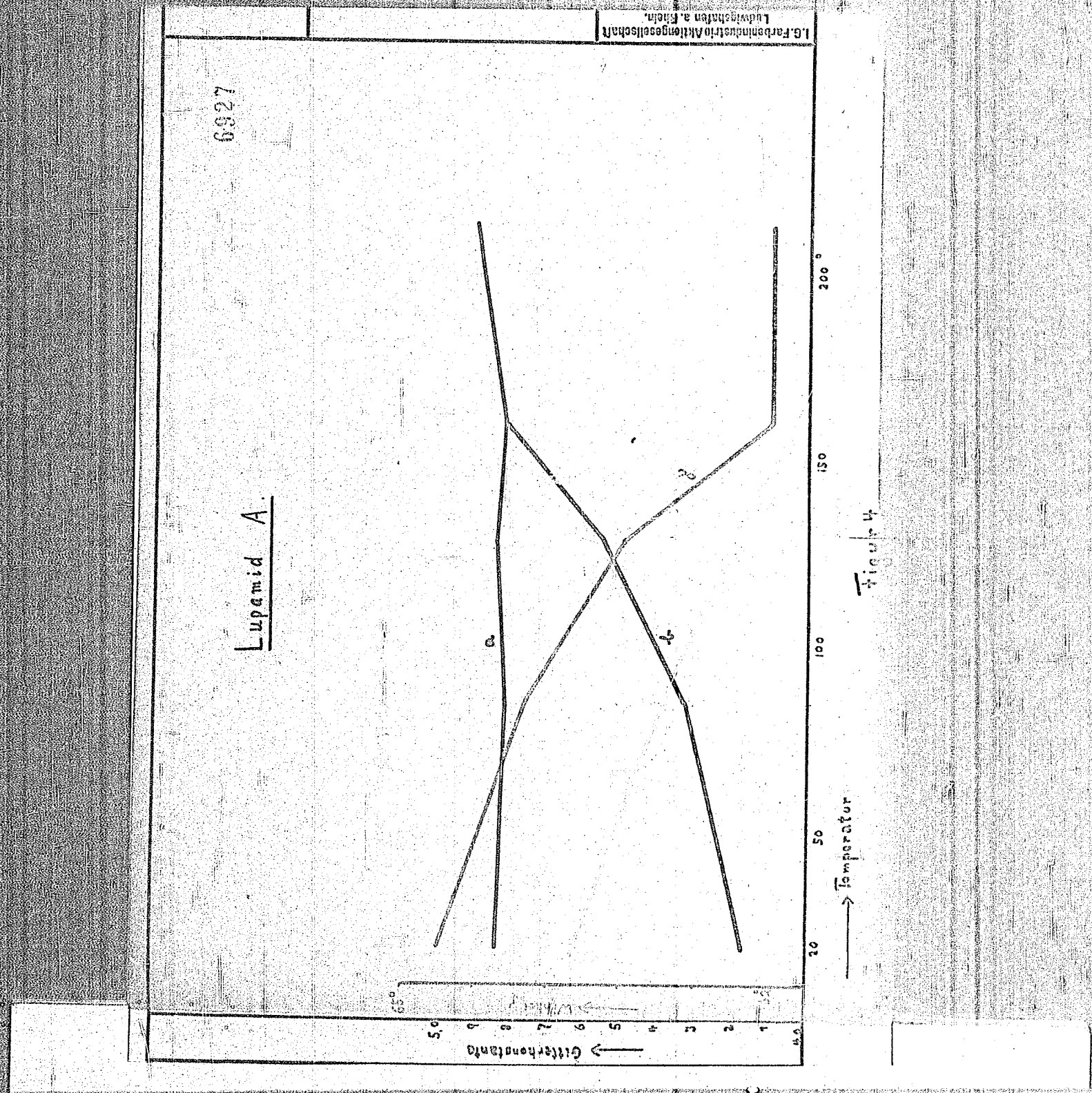
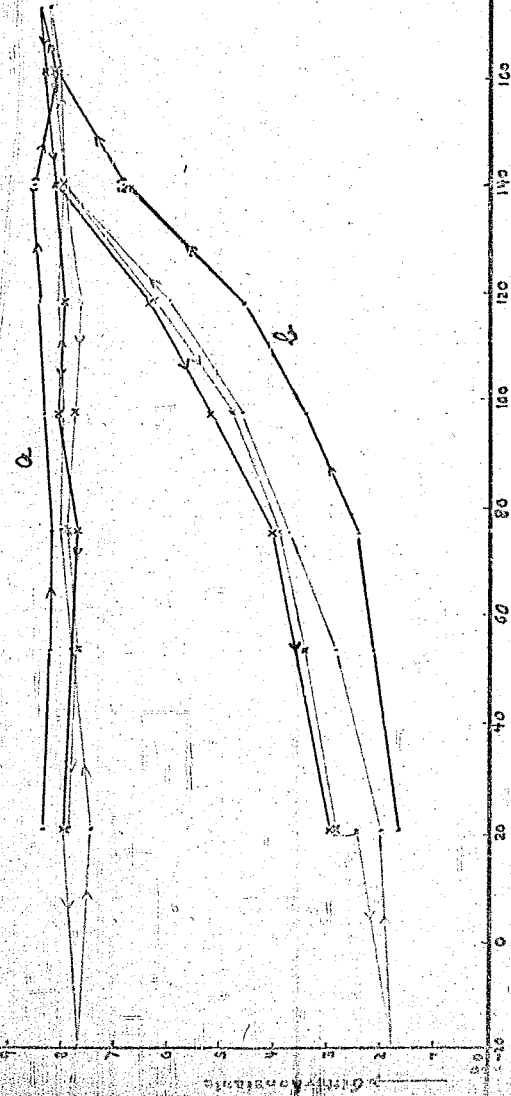


Fig. 3 a
Präparat der Figur 3 .
Röntgenaufnahme jedoch
bei 200° erhalten.

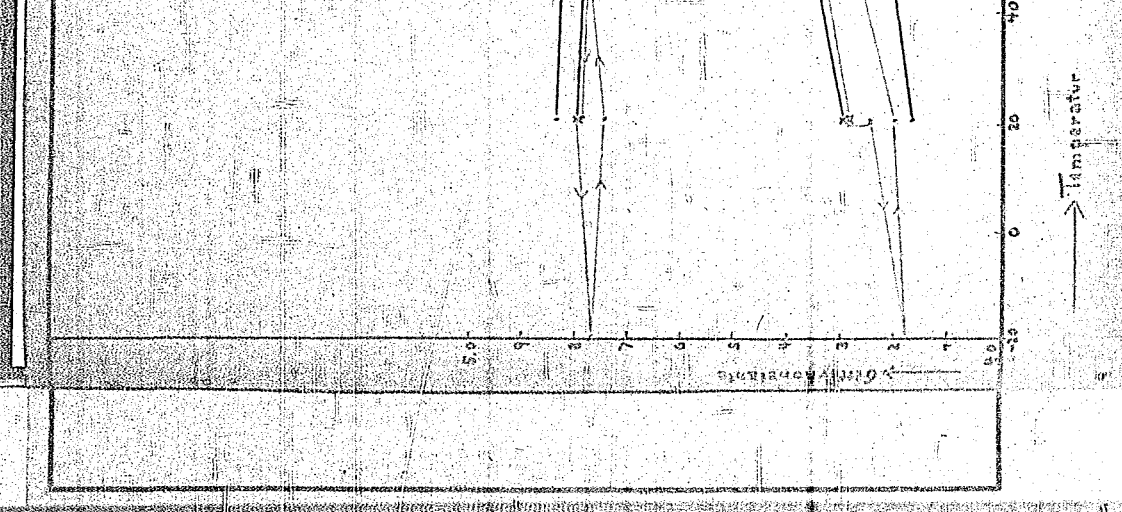
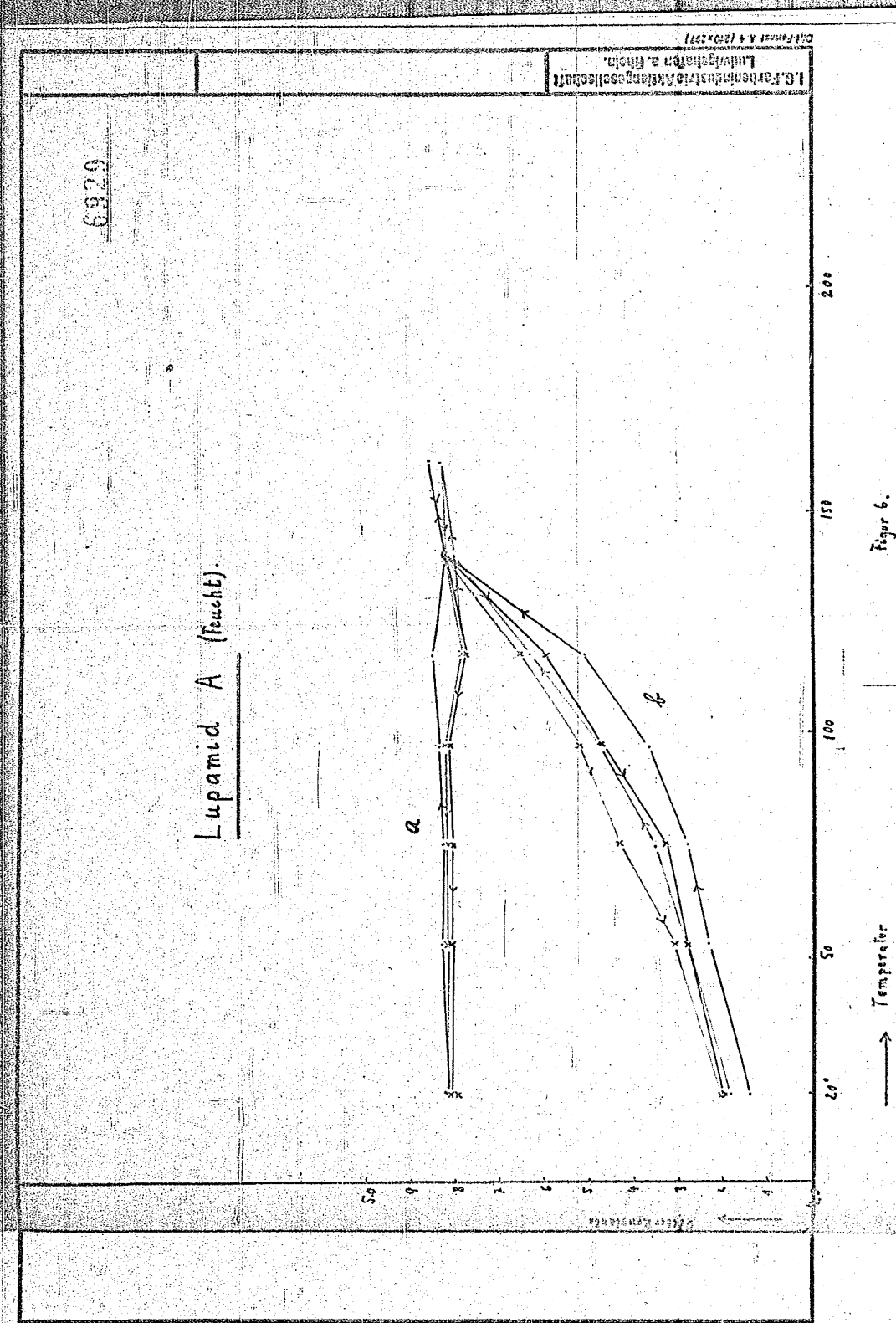


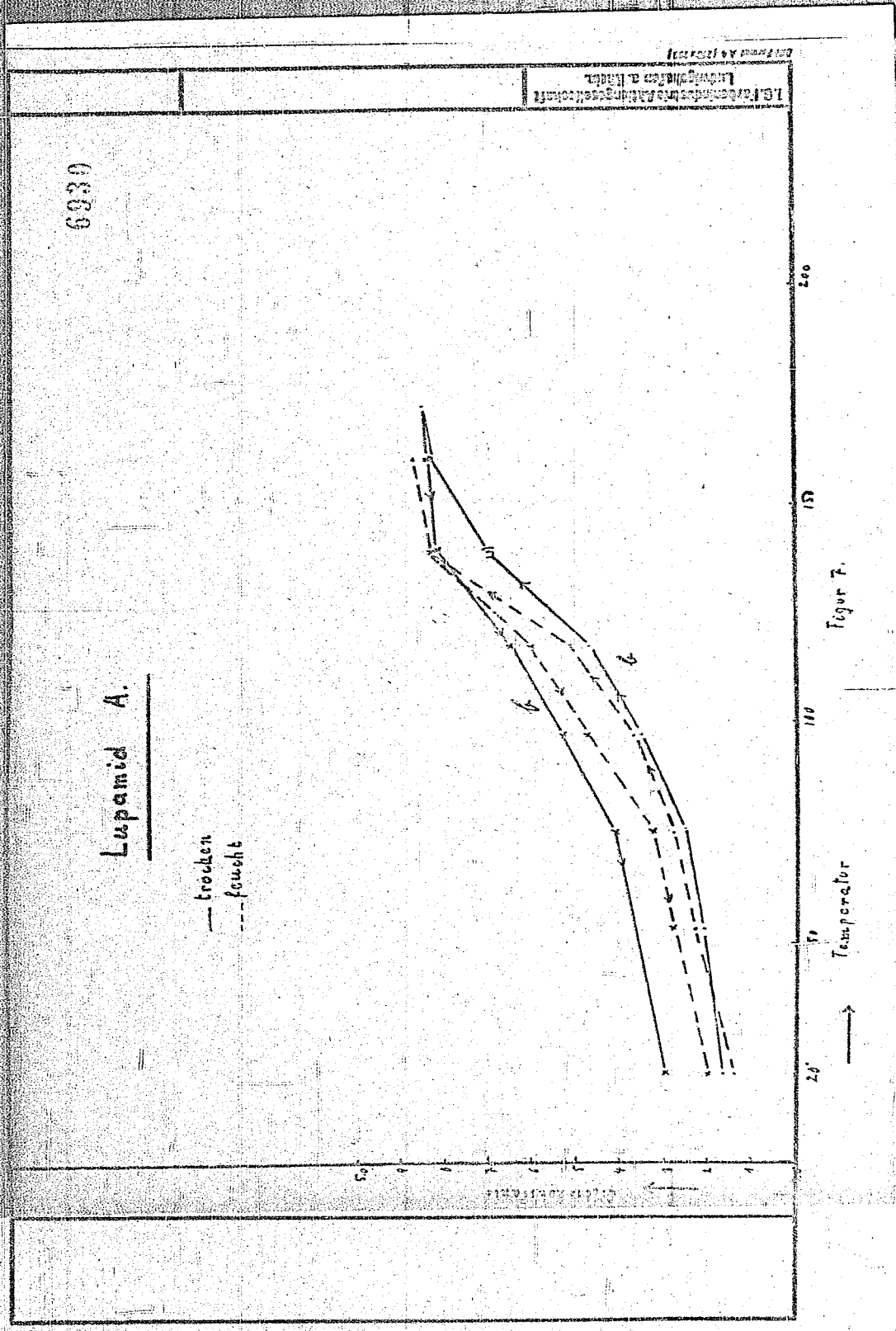
Lupamid A (frozen).

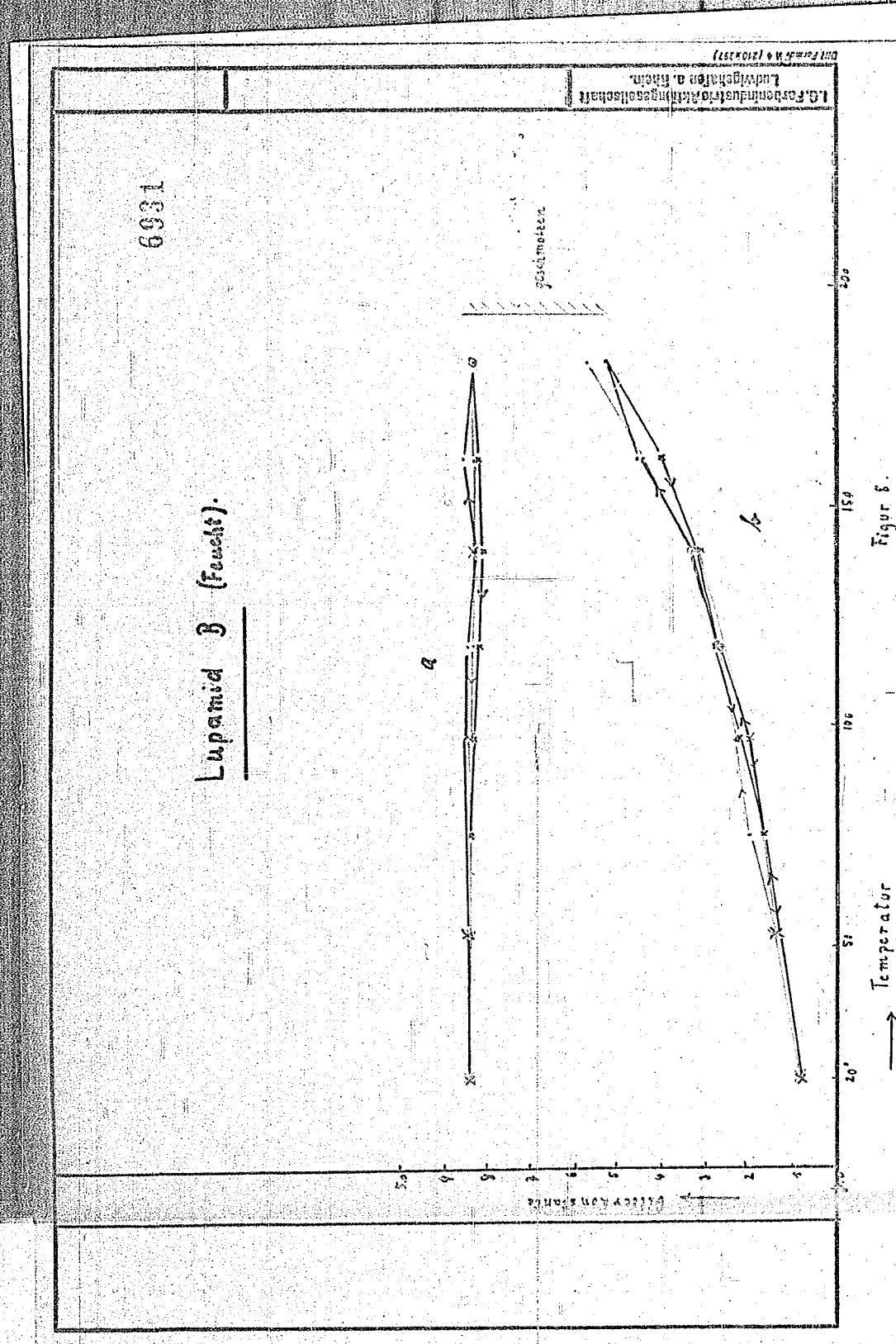
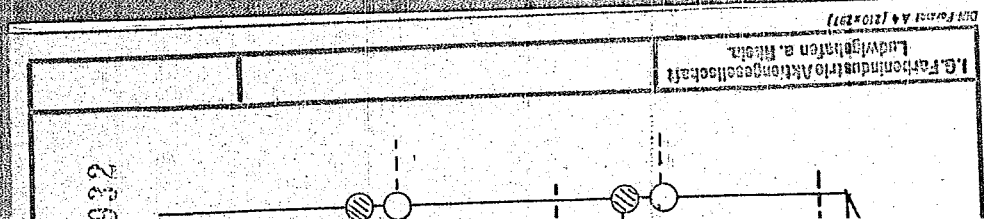
6928

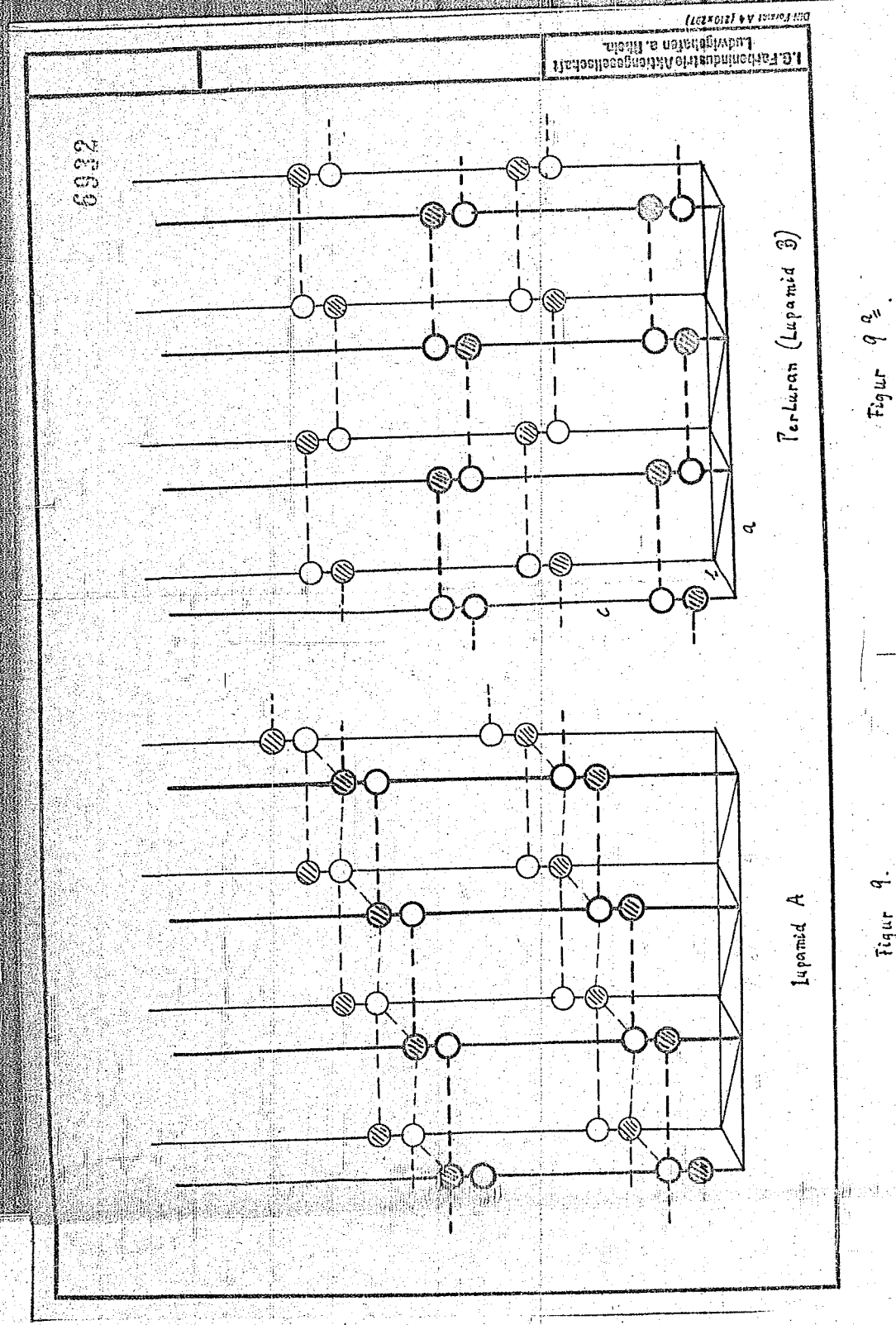
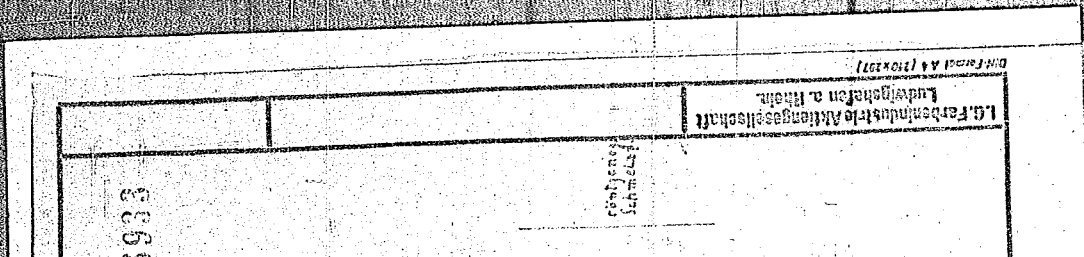


I.G. Farbenindustrie Aktienengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
(Patent A 4 (1912/13))









Figur 9.

Figur 9 a.

