

Prom. Nr. 2359

Über den Einfluß des Bleichens auf die Nylonfaser

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Hussein Sherif Sharaf

Dipl. Ingenieur-Chemiker ETH

ägyptischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Honegger



Zürich 1954 Dissertationsdruckerei Leemann AG

Buchhandelsausgabe erscheint im Verlag Leemann Zürich

*Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet*

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Hopff

der diese Arbeit durch wertvolle Anregungen gefördert und ihr stets großes Interesse entgegengebracht hat, bekunde ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank.

Herrn Prof. Dr. E. Honegger

spreche ich für die Erlaubnis, viele Versuche, im Laboratorium des Textilinstitutes der ETH durchzuführen, und für die zahlreichen Ratschläge meinen herzlichen Dank aus.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

1. Zur Theorie der Viskosität	9
2. Das Molekulargewicht hochpolymerer Stoffe	12
3. Anwendung der viskosimetrischen Methode zur Berechnung des Molekulargewichtes	
a) Apparatives	13
b) Das Lösungsmittel	13
c) Die Konzentration	14
d) Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration	14
e) Die Auswertung der Messungen	16

Allgemeiner Teil

1. Nylon	18
Die Eigenschaften von 66 Nylon	
a) Chemische Eigenschaften	19
b) Physikalische Eigenschaften	19
2. Über die Bestimmung des Molekulargewichtes von Polyamiden aus Viskositätsdaten in verschiedenen Lösungsmitteln	
a) in m-Kresol	20
b) in Schwefelsäure	21
c) in konzentrierter Ameisensäure	22
3. Berechnung des Molekulargewichtes durch die Endgruppen-Bestimmung	23
4. Über das Bleichen von Nylon mit Natriumchlorit	25
5. Über das Bleichen von Nylon mit Wasserstoffsperoxyd	26

Experimenteller Teil

I. Allgemeines	27
1. Über Natriumchlorit	27
2. Bestimmung des Chloritgehaltes im verwendeten Produkt	28

3. Bestimmung der p_H -Änderung von Chloritlösungen beim Erhitzen	29
4. Reinigung der Lösungsmittel	31
II. Die Bleichversuche mit Natriumchlorit	
1. Darstellung der Bleichlösungen	32
2. Ausführung	33
3. Messung des Weißgrades	33
4. Messung der Viskosität	34
5. Die Auswertung	34
6. Bestimmung der Endgruppen	39
7. Bestimmung von Zugfestigkeit und Bruchdehnung	41
Naßfestigkeit	44
Beurteilung der Resultate beim Bleichen mit Chlorit	44
Vergleich zwischen Hoesppler- und Ubbelohde-Viskosimeter	45
III. Bleichversuche mit Wasserstoffsperoxyd	
A. Allgemeines	46
1. Wasserstoffsperoxyd	46
2. Die Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumpermanganat	46
3. Die Bleichlösungen	47
B. Die Versuche	
1. Methode	48
2. Das Bleichen	48
3. Einstellung des p_H beim Bleichen	48
4. Messung der Viskosität	48
5. Titration der Endgruppen	49
6. Untersuchung der Festigkeit und Bruchdehnung	49
Beurteilung der Resultate beim Bleichen mit Wasserstoffsperoxyd	53
Bestimmung der Konstante K_η	55
Theoretischer Verlauf des Abbaus	56
Zusammenfassung	57
Literaturverzeichnis	59

Einleitung

Die Aufgabe, Nylon als Garn oder Gewebe zu bleichen, ist bis heute in der Textilindustrie ein unvollständig gelöstes Problem. Wie alle anderen Textilien, muß auch die Nylonfaser, wenn sie im Laufe der Vorbehandlungen eine gewisse gelbliche Färbung erhalten hat und für das Färben von zarten Tönen oder für Weiß bestimmt ist, gebleicht werden.

In der Literatur sind mehrere Verfahren für das Bleichen von Nylon angegeben; es fehlen aber genaue Angaben über den Einfluß der Bleiche auf das Molekulargewicht, bzw. die durch das Bleichen entstehende Schädigung der Faser.

In der vorliegenden Arbeit wurde Nylongarn mit Natriumchlorit- und Wasserstoffsuperoxydlösungen gebleicht und die Schädigung durch Messen von Viskosität und Zugfestigkeit und durch Titration der Endgruppen untersucht.

Leer - Vide - Empty

Theoretischer Teil

1. Zur Theorie der Viskosität

Die viskosimetrische Methode gehört nicht zu den Absolutmethoden der Molekulargewichtsbestimmung.

Die Viskosität einer Lösung hängt von der Größe der gelösten Teilchen, von ihrer Form und inneren Beweglichkeit ab [1].

Eine Theorie, die in eindeutiger Weise die Viskositätszahl mit dem Molekulargewicht verknüpft, ist daher grundsätzlich unmöglich.

H. Staudinger [2] schreibt darüber: „Man darf aus Viskositätsunterschieden von Lösungen kolloider Stoffe nicht auf Unterschiede in der Molekülgröße schließen.“

Die viskosimetrische Methode ist nur dann anwendbar, wenn eine eindeutige Beziehung zwischen der Molekülgröße und der Teilchenform gegeben ist. Das kann in strenger Weise nur in polymerhomologen Reihen der Fall sein und auch dann nur in einem jeweils bestimmten Lösungsmittel. In solchen Fällen ist es möglich, empirisch die viskosimetrische Methode an eine Absolutmethode anzuschließen.

Als Absolutmethoden werden die Bestimmung der Endgruppen und die Bestimmung des Molekulargewichts mit der Ultrazentrifuge oder mit Hilfe des osmotischen Druckes betrachtet.

Die Viskosität ist für jeden Stoff eine Konstante, sofern die Messungen bei gleicher Temperatur und in dem gleichen Lösungsmittel erfolgen.

Die im Gebiet der Viskosimetrie übliche Nomenklatur ist die folgende:

Ziffern in eckigen Klammern bedeuten Literaturhinweise (siehe Literaturverzeichnis S. 59).

η ist die Viskosität der Lösung,
 η_0 die Viskosität des reinen Lösungsmittels,
 c die Konzentration, wobei zu bemerken ist, daß *H. Staudinger*
 c in g pro 1000 ccm, dagegen die amerikanischen Autoren
 c in g pro 100 ccm angeben.

$\eta_{rel.}$ ist der Quotient η/η_0 ,

η_{sp} der Quotient $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$,

$[\eta]$ ist die Viskositätszahl oder die Grundviskosität und ist durch
den Ausdruck

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad [3]$$

definiert.

M ist das Molekulargewicht,

M_n das Zahlenmittel des Molekulargewichts,

M_w das Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

In der amerikanischen Literatur werden diese beiden Ausdrücke
mit „number average molecular weight“, bzw. „weight average
molecular weight“ bezeichnet.

Beim Auflösen eines makromolekularen Stoffes, dessen Moleküle
langgestreckten Bau haben, tritt eine Erhöhung der Viskosität der
Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel ein. Diese Viskositäts-
erhöhung ist sehr oft, mit guter Annäherung, der Konzentration
der Lösung proportional.

Die relative Viskositätserhöhung, die man mit spez. Viskosität
bezeichnet, ist durch die Gleichung:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (I)$$

definiert.

H. Staudinger verstand es als erster, das Verhältnis der spez.
Viskosität zur Konzentration dem Polymerisationsgrad propor-
tional zu setzen.

Da der Wert von η_{sp}/c mit der Konzentration ansteigt, wird
als Materialkonstante der Grenzwert, für die sehr kleine Konzen-
tration die dem Wert Null beliebig nahe kommt

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (II)$$

verwendet. In der Literatur wird er mit $[\eta]$ bezeichnet.

Der Ausdruck η_{sp}/c bedeutet die pro Konzentrationseinheit stattfindende Zunahme der relativen Viskosität. Daraus folgt, daß der Grenzwert $[\eta]$ die Geschwindigkeit des Anstieges der relativen Viskosität bei der Konzentration $c = 0$, oder der Differentialquotient der rel. Viskosität im Punkte $c = 0$, bedeutet.

Die amerikanischen Autoren benützen als charakteristischen Maßstab für die Teilchengröße die Bezeichnung „intrinsic viscosity“, die durch den Ausdruck:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta / \eta_0}{c} \quad \text{(III) [4]}$$

definiert ist.

Aus der graphischen Darstellung der Verhältnisse η_{sp}/c und $\frac{\ln \eta / \eta_0}{c}$ erkennt man, daß diese Ausdrücke mit abnehmender Konzentration dem gleichen Grenzwert zustreben: Wenn η und η_0 sehr wenig voneinander verschieden sind, stellen die Werte von

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \text{und} \quad \ln \frac{\eta}{\eta_0}$$

wechselseitig ersetzbare Näherungsausdrücke dar, denn $\eta / \eta_0 = 1 + (\eta - \eta_0) / \eta_0$. Setzen wir für $(\eta - \eta_0) / \eta_0$ den Wert x ein, so ist:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots$$

Sind η und η_0 wenig voneinander verschieden, dann kann man die Glieder mit x^2 und x^3 vernachlässigen und es bleibt: $\ln \eta / \eta_0 = x = (\eta - \eta_0) / \eta_0$.

Man darf also schreiben:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta}{c} = [\eta] \quad \text{(IV) [5]}$$

Während sich mit abnehmender Konzentration die Werte für $\frac{\eta_{sp}}{c}$ von oben her dem Grenzwert nähern, nähern sich die Werte für $\frac{\ln \eta / \eta_0}{c}$ diesem von unten her.

Die Formulierung $\frac{\ln \eta / \eta_0}{c}$ erlaubt es, mit erheblich höheren Konzentrationen zu arbeiten als bei Benutzung der Formulierung η_{sp}/c .

2. Das Molekulargewicht hochpolymerer Stoffe

Hochpolymere Stoffe sind meistens Mischungen von Molekülen verschiedener Länge, d. h. von verschiedenen Molekulargewichten. Die aus osmotischen oder kryoskopischen Messungen sowie durch Titration der Endgruppen erhaltenen Molekulargewichte sind Zahlenmittelwerte, d. h. die Summe der Molekulargewichte dividiert durch ihre Zahl (N).

$$\bar{M} = \frac{\sum_{(i=1,2,\dots)}^N M_i}{N} \quad (\text{V})$$

In einem hochpolymeren Stoff hat ein kleiner Gewichtsprozentsatz kleiner Moleküle einen großen Einfluß auf den Zahlenmittelwert des Molekulargewichtes. Z. B. reduziert 1% eines Stoffes vom Molekulargewicht 100, in einem polymeren Stoff vom Molekulargewicht 100 000, den Mittelwert des Molekulargewichts auf ca. 10 000.

Man muß deshalb die für einen hochpolymeren Stoff aus osmotischen oder kryoskopischen Daten erhaltenen Mittelwerte mit großer Vorsicht behandeln, wenn der polymere Stoff gleichzeitig Moleküle mit kleinem Molekulargewicht enthält.

Das aus Viskositätsdaten erhaltene Molekulargewicht eines polymeren Stoffes ist nicht ein Zahlenmittelwert, sondern ein anderer Mittelwert, der durch Gleichung (VI)

$$\bar{M}^{\nu} = \left(\frac{\sum M_i^{\nu+1}}{\sum M_i} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (\text{VI}) \quad [6]$$

definiert ist.

Falls die Regel von *Staudinger* richtig, d. h. $\nu = 1$ ist, reduziert sich Gleichung (VI) zu

$${}^w\bar{M} = \frac{\sum M_i^2}{\sum M_i} \quad (\text{VII})$$

Gleichung (VII) ist von *E. O. Kraemer* [7] für den Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts M_w aufgestellt worden.

P. Flory [8] schlug vor, daß der aus Viskositätsdaten erhaltene Mittelwert des Molekulargewichts „Viskositätsmittel“ genannt und mit M_v bezeichnet sein sollte.

Im allgemeinen ist M_v größer als M_n , aber kleiner als M_w . M_w und M_n bilden sehr oft ein konstantes Verhältnis.

G. Taylor [9] fand, daß für Nylon-66 dieses Verhältnis ungefähr den Wert 2 hat, und daß die Werte von M_v und M_w einander beinahe gleich sind.

Bei Viskositätsmessungen haben die großen Moleküle einen größeren Einfluß auf das Molekulargewicht als die kleinen. Es ist verständlich, daß der Mittelwert, den eine bestimmte Methode für das Molekulargewicht liefert, von der Verteilungsfunktion der Molekulargewichte, die in dem polymolekularen Stoff vorliegt, und der funktionellen Abhängigkeit der gemessenen Größe vom Molekulargewicht abhängt.

Die erheblichen Unterschiede, die man bei der Molekulargewichtsbestimmung nach verschiedenen Methoden erhält, beruhen nicht auf Meßfehlern, sondern auf der Polymolekularität des Stoffes.

3. Anwendung der viskosimetrischen Methode zur Berechnung des Molekulargewichtes

a) Apparatives

Das meist verwendete Viskosimeter ist wohl noch dasjenige von Ostwald; insbesondere in der Modifikation nach Ubbelohde. In der Industrie werden oft Kugelfallviskosimeter benutzt. Signer und Berneis [10] entwickelten ein Kapillarviskosimeter, bei dem man das Verdünnen im Viskosimeter selbst vornehmen kann. Es werden auch andere Apparate mit rotierenden oder schwingenden Meßkörpern vorgeschlagen.

b) Das Lösungsmittel

Leider ist die intrinsic viscosity keine eindeutige Materialkonstante des gelösten Stoffes, da auch das Lösungsmittel auf sie einen erheblichen Einfluß hat. In extremen Fällen unterscheidet sich $[\eta]$ in verschiedenen Lösungsmitteln um den Faktor 2—3. In guten Lösungsmitteln bekommt man allgemein höhere $[\eta]$ -Werte als in schlechten.

Als gute Lösungsmittel sind hierbei solche bezeichnet, in denen eine stärkere Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz stattfindet. Man ist versucht, als Maß hierfür die Lösungswärme zu verwenden.

In guten Lösungsmitteln liegen die Viskositätszahlen dicht beieinander. Außerdem sind in den guten LM die Unterschiede zwischen den verschiedenen Polymeren einer Reihe schärfer ausgeprägt.

Es ist daher zweckmäßig, für jede polymerhomologe Reihe ein möglichst gutes LM als Standard zu nehmen und die darin gemessenen Viskositätszahlen mit einer Absolutmethode zu eichen.

c) Die Konzentration

Während in der Technik meist mit höher konzentrierten Lösungen gearbeitet wird (bis 8%igen), zeigte es sich bei wissenschaftlichen Untersuchungen, daß man in verdünnten Lösungen einfachere Verhältnisse vorfindet.

In Lösungen von z. B. über 1% üben die gelösten Moleküle noch erhebliche Kräfte aufeinander aus. Erst unterhalb 1% kann man sie als voneinander unabhängig betrachten. Dieser Konzentrationsbereich ist natürlich für jede Stoffklasse und für jeden Molekulargewichtsbereich verschieden.

Die Messung sehr verdünnter Lösungen wird meistens vermieden. Man zieht es vor, bei höheren Konzentrationen zu arbeiten und dann rechnerisch oder graphisch auf die Konzentration $c=0$ zu extrapolieren.

Der am meisten verwendete Konzentrationsbereich liegt zwischen 0,2 und 1%.

d) Beziehungen zwischen Viskosität und Konzentration

Die roheste Viskositätskonzentrationsformel, die man aufstellen könnte, wäre die Beziehung

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Diese Formel ist äußerst schlecht anwendbar und kann nur für sehr kleine c -Werte benutzt werden.

Eine bessere Beziehung zwischen η_{sp} und c wird durch die Formel

$$[\eta] = \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c}$$

gegeben. Aber auch hier muß man, um die Gültigkeit der Formel nicht zu überschreiten, die Anwendung auf noch einigermaßen kleine c -Werte beschränken.

Die Gültigkeit einer Viskositätskonzentrationsformel ist daher direkt durch die Höhe der erlaubten Konzentration definiert, bei der noch praktisch dieselbe Grundviskosität errechnet wird, wie bei Anwendung einer Konzentration nahe bei $c=0$.

Für die Bestimmung von $[\eta]$ werden praktisch zwei bessere Methoden angewendet.

Die erste Möglichkeit ist die graphische Darstellung. Sie wird am meisten gebraucht. Um auf diese Weise $[\eta]$ zu finden, muß man Messungen bei mehreren Konzentrationen ausführen und dann die für die verschiedenen Konzentrationen ermittelten η_{sp}/c - oder $\frac{\ln \eta/\eta_0}{c}$ -Werte gegen c auftragen und auf die Konzentration $c=0$ zurückextrapolieren. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate in $c=0$ ist dann $[\eta]$.

Die zweite Methode ist $[\eta]$ auf Grund einer experimentell gesicherten Gleichung zwischen η_{sp}/c und c rechnerisch zu ermitteln.

Hierfür stehen grundsätzlich eine Anzahl verschiedener Formeln zur Verfügung.

Sehr bequem zu handhaben ist die Gleichung von *G. V. Schulz* und *F. Blaschke* [11], die dieselbe auf Grund der linearen Abhängigkeit der η_{sp}/c -Werte von η_{sp} aufstellten. Die Neigung der Geraden ergibt sich als sehr genau proportional ihrem Ordinatenabschnitt, also dem jeweiligen Limeswert von η_{sp}/c . Dies erlaubt die Aufstellung folgender Gleichung

$$\frac{d \frac{\eta_{sp}}{c}}{d \eta_{sp}} = K_{\eta} \cdot \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (\text{VIII})$$

in der K_{η} eine Konstante ist. Aus (VIII) ergibt sich durch Integration unter Berücksichtigung des Anfangswertes

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) (1 + K_{\eta} \cdot \eta_{sp}). \quad (\text{IX})$$

Daraus folgt:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta] = \frac{\frac{\eta_{sp}}{c}}{1 + K_{\eta} \cdot \eta_{sp}} \quad (\text{X})$$

Ursprünglich war K_{η} als eine für jede polymerhomologe Reihe charakteristische empirische Konstante gedacht. Es zeigte sich jedoch, daß der Wert von K_{η} in ganz verschiedenartigen Stoffgebieten innerhalb der Fehlergrenzen den übereinstimmenden Wert 0,28 besitzt. Es ist daher möglich, $[\eta]$ aus dem bei einer Konzentration gemessenen η_{sp}/c -Wert nach Gleichung (X) auszurechnen. Man wählt die Konzentration zweckmäßig so, daß η_{sp} zwischen 0,2 und 1,5 liegt. Bei kleineren Konzentrationen ist die Messung ungenau, bei höheren Konzentrationen wird die Gültigkeit der Gleichung unsicher.

Um die Konstante K_{η} zu bestimmen, trägt man die η_{sp}/c -Werte einer Versuchsreihe gegen die zugehörigen η_{sp} -Werte graphisch auf und zieht eine Gerade durch die aufgetragenen Punkte. Das Verhältnis der Neigung der Geraden zu ihrem Schnittpunkt mit der Ordinate ist dann K_{η} [6].

M. L. Huggins [12] stellte für kleine Konzentrationen eine ähnliche Gleichung auf:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' \cdot [\eta^2] \cdot c \quad (\text{XI})$$

wobei k' allgemein den Wert 0,3 hat.

e) Die Auswertung der Messungen

Für die Berechnung des Molekulargewichtes aus Viskositätsdaten sind in der Literatur zahlreiche Beziehungen angegeben. Diejenigen dieser Beziehungen, die am meisten Verwendung finden, sind folgende:

Die Beziehung von *H. Staudinger*. Vor etwa 20 Jahren stellte *H. Staudinger* folgende Formulierung auf:

$$\eta_{sp}/c = Z_{\eta} = K_m \cdot P = K_{\text{aq}} \cdot n \quad (\text{XII})$$

wobei P = Polymerisationsgrad,
 n = Kettengliederzahl;
 K_m, K_{aq} = Konstanten, die aus kryoskopischen Daten bestimmt werden können.

Zu beachten ist, daß *H. Staudinger* die Konzentration als g/1000 cem definiert.

Mit der Zeit stellte sich aber heraus, daß die Gleichung von *H. Staudinger* häufig nur Annäherungswerte liefert, ja sogar in manchen Fällen, wie z. B. bei den Polyvinylverbindungen, um Größenordnungen zu niedrige Molekulargewichte. Praktisch ist die Gleichung nur bis zu Molekulargewichten von 10 000 anwendbar. In der Gleichung von *Staudinger* sind Z_η und K_{aq} meßbare Größen; daraus läßt sich n berechnen.

n gibt durch Multiplikation mit dem Kettenäquivalentgewicht das Molekulargewicht. Das Kettenäquivalentgewicht ist =

$$\frac{\text{Grundmolekulargewicht}}{\text{Kettengliederzahl des Grundmoleküls}}$$

Die Gleichung von *W. Kuhn*. Sie wurde 1936 [13], [24] unter Berücksichtigung der Valenzwinkelung und Drehbarkeit der Fadenmoleküle von *W. Kuhn* aufgestellt und lautet:

$$[\eta] = k \cdot M^a \quad \text{(XIII)}$$

Der Exponent a kann Werte von 0,5 bis 0,9 annehmen und muß, wie k, für jede polymerhomologe Reihe in einem bestimmten Lösungsmittel gefunden werden.

Für Nylon-66 fand *G. B. Taylor* [14], daß die Konstanten k und a die Werte $1,1 \cdot 10^{-3}$, bzw. 0,72 haben, wobei Ameisensäure als Lösungsmittel diente.

In den handelsüblichen Polyamidfasern ist ein Teil der Aminoendgruppen chemisch blockiert, z. B. durch Acylreste, da zur Regelung des Polykondensationsgrades kleine Mengen Säure zugesetzt worden sind.

Die Rohstoffquelle für die Herstellung von Nylon ist entweder das aus dem Steinkohlenteer stammende Phenol, oder Furfurol, das aus Neben- bzw. Abfallprodukten pflanzlichen Ursprungs (z. B. entkörnte Maiskolben) gewonnen wird.

Die Eigenschaften von Nylon-66

a) Chemische Eigenschaften

Alkalibeständigkeit: Relativ gut.

Säurebeständigkeit: Schlecht. Konzentrierte Salpeter- und Phosphorsäure zerstören Nylon sehr schnell. Konzentrierte Schwefel- und Ameisensäure lösen Nylon sehr gut.

Organische Lösungsmittel: Petroleum, Mineralöle, Benzol, Xylol, Äther, Ketone sind ohne Einfluß auf Nylon. Alkohole haben eine geringe Einwirkung. Bei höheren Temperaturen sind Benzylalkohol; Nitroalkohole, Chloralhydrat und Nitrobenzol mehr oder weniger gute Lösungsmittel für Nylon. Phenol und m-Kresol lösen Nylon sehr gut.

Nylon-66 ist gegen Sonnenlicht nicht sehr beständig. Wie andere Fasern verliert es durch UV-Strahlen an Festigkeit.

b) Physikalische Eigenschaften

Schmelzpunkt: 250°C. Erweichungspunkt: 235°C.

Das spez. Gewicht ist je nach der Luftfeuchtigkeit verschieden:

bei 0% rel. Luftfeuchtigkeit ist das spez. Gew. = 1,140

bei 65% rel. Luftfeuchtigkeit ist das spez. Gew. = 1,146

Bei 20°C und 65% rel. Luftfeuchtigkeit hat Nylon ein Feuchtigkeitsgehalt von ca. 4%.

Nach *Du Pont* hat Nylon folgende Festigkeitsgütezahl und Bruchdehnung:

		Nylon normal	Nylon hochfest
Festigkeitsgütezahl g/den.	trocken	4,7—5,5	6,4—7,5
	naß	4,2—5,0	5,7—6,6
Bruchdehnung %	trocken	25—28	17—19
	naß	29—32	20—22

Die Naßfestigkeiten betragen 85—90% der lufttrockenen Werte; die entsprechenden Bruchdehnungswerte sind dagegen 5—30% höher [15, 16, 17, 18, 19, 20, 47].

2. Über die Bestimmung des Molekulargewichtes von Polyamiden aus Viskositätsdaten in verschiedenen Lösungsmitteln

a) In *m*-Kresol

H. Staudinger und *H. Jörder* [21, 22] versuchten die Kettenlänge und das Molekulargewicht von Nylon zu bestimmen. Sie fanden durch Vergleichsmessungen mit in Chloroform löslichen Polyamiden, daß die K_{ga} -Konstante der Gleichung (XII) für *m*-Kresol $0,12 \cdot 10^{-3}$ beträgt.

Ihre Messungen in *m*-Kresol bei 20° C ergaben für Nylon-66 ein Molekulargewicht von 12400.

Staudinger machte ferner die Beobachtung, daß die Säureamidgruppen eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Polyamidmolekül und dem Lösungsmittel als bei KW-Gruppen bewirken, und daß dies der Grund für die Unterschiede der Viskositätszahlen zwischen Polyester und Polyamide sei. Ferner teilt *Staudinger* mit, daß bei Polyamiden Verzweigungen möglich sind.

J. R. Schaeffgen und *Ch. F. Trivisonno* [26] untersuchten die Viskosität von Poly- ϵ -Caproamiden in *m*-Kresol und bestimmten den Wert von $[\eta]$ nach folgenden Gleichungen:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta^2] \cdot c \quad \text{und} \quad \frac{\ln \eta_{rel.}}{c} = [\eta] - \beta \cdot [\eta^2] \cdot c \quad \text{(XIV)}$$

wobei für *m*-Kresol $k = 0,37$ und $\beta = 0,13$ sind.

b) In Schwefelsäure

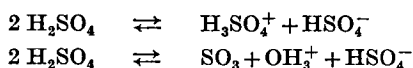
A. Matthes [24, 25] publizierte zwei Arbeiten über die Berechnung des Polymerisationsgrades beim Perlon aus viskosimetrischen Daten. Nach A. Matthes erhält man eine befriedigende Konstanz, wenn man eine Linearität, anstatt einer Proportionalität, zwischen dem Polymerisationsgrad P und $[\eta]$ annimmt. Auf Grund seiner Untersuchung stellte er folgende Gleichung auf:

$$P = 124 \cdot [\eta] - 5 \quad (\text{XV})$$

Ferner sind nach A. Matthes die Viskositätszahlen der Polyamino-capronsäuren in konzentrierter Schwefelsäure denen in m-Kresol praktisch gleich. Es wird auch bemerkt, daß dieselbe prozentuale Ungenauigkeit sich bei den niederen Ketten erheblich stärker auf das Rechenergebnis auswirkt als bei den höheren Ketten.

J. R. Schaeffgen und Ch. F. Trivisonno [26] begründen das verschiedene Verhalten der Polyamide in konzentrierter Ameisensäure und Schwefelsäure mit der hohen Selbst-Ionisation dieser Polyamide, deren Amidgruppen in den beiden konzentrierten Säuren wie starke Basen reagieren.

Hiernach ist eine 100%ige reine Schwefelsäure nach folgenden Reaktionsgleichungen ionisiert:



Das entstehende SO_3 ist für den geringen Abbau des Polyamides durch die Schwefelsäure verantwortlich. Die Anwesenheit von auch nur 1% Wasser in der konzentrierten Schwefelsäure ergibt schon etwa ein Mol Bisulfationen pro Liter, welche die Ionisation des Polyamids zurückdrängen und dadurch auch den Polyelektrolyteffekt, der bei Verwendung von konzentrierter Ameisensäure mehr zum Vorschein kommt.

Die Wirkung der Bisulfationen als Gegen-Ionen ist der Grund der Linearität der Kurven von η_{sp}/c gegen c für in 96%iger Schwefelsäure gelösten Polyamiden.

Die Werte von $[\eta]$ in m-Kresol sind etwas höher als diejenigen in konzentrierter Schwefelsäure. Sie nähern sich aber mit zunehmendem Molekulargewicht dem gleichen Werte.

Schaeffgen und *Trivisonno* berechneten die Werte von $[\eta]$ in Schwefelsäure nach den Gleichungen (XI) und (XIV), worin die Konstanten k und β die Werte von 0,35 bzw. 0,15 haben.

c) *In konzentrierter Ameisensäure*

Schaeffgen und *Trivisonno* [26] führten auch Viskositätsmessungen in konzentrierter Ameisensäure durch.

Die graphische Darstellung von η_{sp}/c gegen c für Poly- ϵ -Caproamide in 99,6% iger Ameisensäure, bei Konzentrationen von 0,1 bis 4 g/100 ccm, zeigten, daß mit abnehmender Konzentration die Kurven stark steigen, was für Polyelektrolytlösungen charakteristisch ist. Das abnormale Verhalten der untersuchten Polyamide in Ameisensäure wurde auf die Ionisation der Amidgruppen zurückgeführt.

N-substituierte Amide wie ϵ -Caprolactam sind in Ameisensäure mäßig starke Basen ($pK_1 = 1,63$) und stark ionisiert. Diese Ionisation wird beim Verdünnen größer. Sie ist ferner auf kleine Molekulargewichtsänderungen unempfindlich; dadurch nimmt in verdünnten Lösungen das Volumen großer Moleküle relativ mehr zu als dasjenige der kleinen Moleküle, was mit abnehmender Konzentration (bei Polymeren mit hohem Mol.-Gewicht) einen schärferen Anstieg der Kurven von η_{sp}/c gegen c verursacht.

Bei Polymer-Konzentrationen über 1 g/100 ccm ist der Wert von η_{sp}/c in Ameisensäure kleiner als in m-Kresol und nimmt nur langsam mit steigender Konzentration zu. Es scheint, daß in konzentrierten Polyamidlösungen Reaktionen zwischen geladenen Polymermolekülen die Viskosität herabsetzen. Der Zusatz von Gegenionen, wie Butylammoniumformiat oder Kaliumbromid, zu Polyamidlösungen in wasserfreier Ameisensäure, vermindert den Einfluß des Polyelektrolyteffektes auf die Viskosität, weil die Formiat-Ionen sich mit den Poly-Ionen assoziieren. Wenn die Konzentration der Formiat-Ionen genügend groß ist, werden die Kurven von η_{sp}/c gegen c linear.

Der Zusatz von Wasser zur konzentrierten Ameisensäure verursacht, wegen Hydrolyse der Amidbindungen, einen Abbau des Polymeren. Der Zusatz von Wasser hat die gleiche Wirkung wie der

Zusatz von Gegen-Ionen, da das Wasser Oxonium- und Formiat-Ionen in der Lösung erzeugt.

U. P. Strauß und *R. M. Fuoss* [37] zeigten auch, daß für starke Polyelektrolyte die Werte von η_{sp}/c beim Verdünnen stark zunehmen, statt linear mit abnehmender Konzentration kleiner zu werden.

G. B. Taylor [28] führte auch Viskositätsmessungen über Nylon-66 in konzentrierter Ameisensäure durch und stellte auf Grund seiner Messungen zwischen $[\eta]$ und M_n folgende Gleichung auf:

$$[\eta] = 11 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,72} \quad (\text{XVI})$$

Für die Berechnung von $[\eta]$ verwendete *Taylor* Gleichung (XI)

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k \cdot [\eta^2] \cdot c$$

worin er für k den Wert 0,11 einsetzte.

Die Abweichungen seiner M_n -Werte voneinander sind in der Größenordnung von 10%.

Gleichung (XVI) wurde von *Taylor* auch noch anders geschrieben, um aus den $[\eta]$ -Werten direkt M_n zu berechnen:

$$\bar{M}_n = 13\,000 [\eta]^{1,39} \quad (\text{XVII})$$

3. Berechnung des Molekulargewichtes durch die Endgruppen-Bestimmung

J. E. Waltz und *G. B. Taylor* [27] ermittelten das Molekulargewicht von Nylon-66 durch Titration der Endgruppen. Die Titration ist durch die Löslichkeit der Polymere bedingt. Nach *Waltz* und *Taylor* zerfallen die Polyamide hinsichtlich ihrer Löslichkeit in drei Gruppen.

- a) Löslich in niedrigen Alkoholen in Anwesenheit von Wasser.
- b) Löslich bei Zimmertemperatur in Phenolen, Ameisensäure und halogensubstituierten, niedrigen Fettsäuren.
- c) Unlöslich.

Nylon-66 gehört zur Gruppe b). *Waltz* und *Taylor* fanden, daß 2 g Nylon in 50 ccm reinem Phenol gelöst, beim Zusatz von 25 ccm 95%igem Äthanol und 25 ccm Wasser, in einer Phase bleiben. Es

ist auf diese Weise möglich, die Amino-Endgruppen konduktometrisch mit 0,1 n Salzsäure zu titrieren. Der Widerstand wird jeweils nach der Zugabe von 0,2 ccm Säure aus einer Mikrobürette gemessen, bis der Äquivalenzpunkt mit 0,8 ccm Säure überschritten wird.

Die reziproken Werte des Widerstandes werden graphisch gegen die ccm zugegebener Säure aufgetragen. Die Punkte fallen so auf zwei Geraden, deren Schnittpunkt der Äquivalenzpunkt ist.

Die Theorie der Titration ist folgende. Die Beweglichkeit der Nylonmoleküle ist so klein, daß sie nicht berücksichtigt zu werden braucht. Bis der Äquivalenzpunkt erreicht ist, werden durch die Zugabe von Salzsäure die nicht sehr beweglichen Cl^- -Ionen der Lösung zugefügt. Die Leitfähigkeit nimmt dadurch linear zu. Beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes bewirkt die Salzsäure-Zugabe das Auftreten der Cl^- - und der sehr beweglichen H^+ -Ionen in der Lösung; die Leitfähigkeit nimmt linear stark zu.

Für die Titration der freien Carboxylgruppen eignet sich Phenol als Lösungsmittel nicht, weil es nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes mit der zugegebenen Base reagiert und die Zunahme der OH^- -Ionen Konzentration verhindert. Für die Titration der Carboxylgruppen benutzten *Waltz* und *Taylor* Benzylalkohol als Lösungsmittel, das bei 175°C 10% Nylon-66 löst. Benzylalkohol ist nie absolut neutral. Ferner entwickeln sich beim Erhitzen auf 175°C saure Produkte mit einer Geschwindigkeit von 0,005 bis 0,02 Milliäquivalente pro 100 ccm und Stunde. Diese Erscheinung bedingt die Ausführung eines Blindversuches bei jeder Titration.

Die Titration wird mit 0,1 n Kalilauge in 10% Methanol und 90% Benzylalkohol ausgeführt. Als Indikator dient Phenolphthalein. Um eine konstante Temperatur von 175°C zu erhalten, wurde das Titrationsgefäß mit p-Cymol-Dampf erhitzt.

Die Autoren fanden, daß die beobachteten Werte mit den berechneten gut übereinstimmen.

Aus den Titrationen und der Einwaage berechnet man die Anzahl. Grammäquivalente der Endgruppe pro Gramm Polymer und erhält so z. B. $x \cdot 10^{-a}$ g Äquivalente COOH und $y \cdot 10^{-b}$ g Äquivalente NH_2 . Der Zahlenmittelwert des Molekulargewichtes M_n ergibt sich dann als:

$$\frac{2}{(x \cdot 10^{-a}) + (y \cdot 10^{-b})}$$

(XVIII)

Die Genauigkeit der Methode ist nach *G. B. Taylor* [28] gleich ± 3 Endgruppen.

S. Basu [29] und *S. R. Palit* [30] lösten Nylon in Phenol unter Zugabe von wenig Glykol und führten die Titration elektrometrisch mit $1/10$ -, $1/50$ - und $1/100$ -normaler Perchlorsäure in 1:1 Glykol-Iso-propylalkohol aus. Das Molekulargewicht wurde aus dem Äquivalenzpunkt, unter Annahme, daß eine freie primäre Aminogruppe am Ende jeder Kette sei, ausgerechnet. Sie fanden auf diese Weise Molekulargewichte von 11 000.

J. R. Schaeffgen und *P. J. Flory* [31, 32] bestimmten die Amino-Endgruppen durch Lösen von Perlon in m-Kresol und titrierten mit 0,1 n p-Toluolsulfonsäure. Als Indikator verwendeten sie Thymolsulfonphthalein.

4. Über das Bleichen von Nylon mit Natriumchlorit

Wie alle anderen Textilien, muß auch die Nylonfaser, wenn sie im Laufe der Vorbehandlungen eine gewisse gelbliche Färbung erhalten hat und für das Färben von zarten Tönen oder für Weiß bestimmt ist, gebleicht werden.

Die Firma Rhodiaceta, welche das Bleichen der Nylonfaser einer eingehenden Untersuchung unterwarf, fand, daß die Chloritbleiche am geeignetsten ist. Dieses Verfahren ist Gegenstand des franz. P. 865 678 der Mathieson Alkali Works. Das Bleichen kann entweder kalt oder bei 80°C vorgenommen werden. Man verwendet hierzu Bäder, welche 2 g aktives Chlor oder 8 g pro Liter vom kristallisierten Produkt enthalten und einen p_{H} von ca. 4—5 haben, welcher durch Zusatz von Ameisensäure eingestellt wird. Bei der kalten Behandlung fällt das Weiß etwas weniger gut aus als wenn bei 80°C gearbeitet wird. Hierdurch erleidet die Faser gar keine Verminderung der Reißfestigkeit.

Nach *J. Mouton* [33] wird das Nylon vor dem Bleichen in einem Bad, welches

- 1—2 g/l Orthosil, und
- 0,5 g/l eines Fettalkoholsulfonates

enthält, entschlichtet, und zwar am besten bei 90° C. Nachher wird gespült und bei 80° C gebleicht.

J. Meybeck [34] untersuchte die Wirkung von Natriumchlorit auf Nylonplatten und beobachtete, daß die Platten nach einer 2—8tägigen Behandlung brüchig werden.

In der amerikanischen Literatur [35, 36] sind auch zwei Verfahren zum Bleichen von Nylon mit Chlorit beschrieben, die sich aber von den hier erwähnten kaum unterscheiden.

5. Über das Bleichen von Nylon mit Wasserstoffsuroxyd

In der Literatur sind über das Bleichen von Nylon mit Wasserstoffsuroxyd fast keine präzisen Angaben erwähnt. Gemäß einer Publikation der Rhodiaceta, Lyon, wirken Peroxydbleichmittel wenig bleichend auf Nylon, führen jedoch rasch zu Faserabbau.

Allgemeine Methoden für die Wasserstoffsuroxydbleiche sind aber in großer Zahl beschrieben. *L. Diserens* [38] hat in seinem Buch eine reiche Zusammenstellung von Verfahren gebracht, die für die Anwendung der Wasserstoffsuroxydbleiche von großem Wert sind.

Beim Bleichen mit Wasserstoffsuroxydlösungen ist es ratsam, mit frischen Bädern zu arbeiten. Man soll die Flotte gleichmäßig erwärmen, weil plötzliche Temperatur- und Druckänderungen die Zersetzung des Wasserstoffsuroxyds hervorrufen können. Die Flotte soll nicht zuviel Alkalien enthalten und nur solche, die eine stabilisierende Wirkung haben, wie Wasserglas, Phosphate und dergleichen. Es muß aber genügend Alkali zugesetzt werden, so daß die während des Bleichens durch den Oxydationsprozeß entstehende Säure neutralisiert wird und dennoch ein Alkaliüberschuß vorhanden ist.

Die vorzeitige Erschöpfung der Suroxydbäder hängt nicht bloß vom Alkaligehalt und vom zugesetzten Stabilisator ab, sondern auch davon, daß die verdünnten gebrauchsfertigen Lösungen sehr empfindlich gegen Temperaturschwankungen und mechanische Stöße sind. Peroxydlösungen werden auch durch die katalytische Wirkung von Metallteilen und Mikroorganismen zersetzt.

Experimenteller Teil

I. Allgemeines

Für die vorliegende Arbeit wurde Nylon-66 der „Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke“ verwendet.

Das Material war ein geschlichtetes, geöltes Garn und hatte folgende Eigenschaften:

Titer	=	30 Den.
Zahl der Fasern	=	10
Drehung Z	=	1200

Es handelte sich bei dieser Untersuchung nicht um die Ermittlung absoluter Werte, sondern um Vergleiche zwischen ungebleichtem und gebleichtem Material.

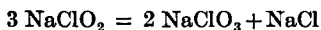
Die untersuchten Eigenschaften waren die Viskosität in m-Kresol, die Festigkeit und Dehnung. Bestimmungen von Endgruppen durch Titration wurden auch durchgeführt.

1. Über Natriumchlorit

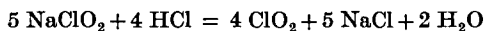
Natriumchlorit [39, 40, 41, 42, 43], welches unter dem Namen Texton [44] in den Handel gebracht wurde, ist im Jahre 1939 durch die Mathieson Alkali Works, USA, zuerst als Bleichmittel verwendet worden.

Natriumchlorit kann in zwei Formen existieren, wasserfrei (NaClO_2) oder als Trihydrat ($\text{NaClO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$).

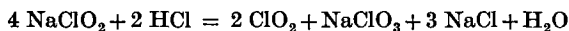
Während sich bei der Zersetzung alkalischer Chloritlösungen Chlorat, nach der Gleichung:



bildet, verläuft die Zersetzung saurer Chloritlösungen unter Bildung von ClO_2 . Für diesen Vorgang finden sich in der Literatur zwei verschiedene Gleichungen:



oder



Verschiedene Untersuchungen deuten darauf hin, daß bei der sauren Chloritbleiche nicht nur das ClO_2 , sondern auch das Chlorit-Ion und — in Lösungen unter $p_{\text{H}} 4$ — eventuell auch die chlorige Säure (HClO_2) am Bleichvorgang beteiligt ist.

Bleicht man bei einem p_{H} von 3, so zerfällt das Natriumchlorit je nach der Temperatur sehr deutlich, was man an der grünlichen Färbung der Lösung ersehen kann. Bei p_{H} -Werten über 4,5 ist dies nicht mehr der Fall.

In der Industrie wird meistens bei einem p_{H} -Wert von 4—5 gebleicht, da in diesem Gebiet die besten Ergebnisse erhalten werden.

2. Bestimmung des Chloritgehaltes im verwendeten Produkt

Die Bestimmung wurde nach der Methode von *Treadwell* [45] ausgeführt. Es wurde zu einer Chloritlösung Kaliumjodid zugegeben und das freigesetzte Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

Ausführung: Es wurde genau 1 g des gekauften Chlorits abgewogen und in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst. Davon wurden jeweils 10 ccm für die Titrationen verwendet.

Für die Titration wurden zu 10 ccm der Stammlösung

15 ccm 10% iger Kaliumjodidlösung und

10 ccm 50% iger Essigsäure zugegeben

und das freigesetzte Jod mit 0,1 normaler Thiosulfatlösung titriert. Als Indikator wurden 5 ccm einer 1% igen Stärkelösung zugegeben.

Es wurden im Durchschnitt 38,17 ccm 0,1 n Thiosulfatlösung für die Titration des Jods verbraucht, daraus wurde der Prozentgehalt an Chlorit berechnet.

$$\% \text{-Natriumchlorit} = 86,6.$$

3. Bestimmung der p_H -Änderung von Chloritlösungen beim Erhitzen

Es wurde beim Bleichen mit Chloritlösungen bei 90° C eine mit der Zeit entstehende p_H -Änderung beobachtet. Um diese Veränderung quantitativ zu bestimmen, wurden einige Versuche durchgeführt.

Der Untersuchung wurden die gleichen Lösungen, die zum Bleichen dienten, unterworfen. Das p_H wurde mit einem p_H -Meßgerät, welches eine Glas- und eine Kalomelelektrode hatte, bestimmt. Mit drei Pufferlösungen wurde bei 90° C eine Eichkurve aufgenommen und nachher aus den gemessenen Millivolt direkt das p_H aus der Eichkurve abgelesen.

Es wurden jeweils 100 ccm Chloritlösung untersucht, die während 30 Minuten auf 90° C erhitzt wurden.

Das Ansäuern der Chloritlösungen erfolgte mit verdünnter Essigsäure, wovon soviel zugegeben wurde, daß ein Anfangs- p_H von ca. 4 erhalten wurde.

Die Versuche wurden einmal ohne Nylon, ein zweites Mal mit Nylon ausgeführt. Die Ergebnisse sind nachstehend wiedergegeben.

Versuche ohne Nylon

a) Mit Chloritlösung I

Minuten	Millivolt	p_H
0	-192	3,65
5	-185	3,75
10	-185	3,75
15	-180	3,80
20	-179	3,83
25	-175	3,88
30	-172,5	3,93

p_H -Änderung = 0,28 Einheiten nach 30 Minuten

b) Mit Chloritlösung II

Minuten	Millivolt	p_H
0	-175	3,88
5	-165	4,03
10	-159	4,12
15	-154	4,20
20	-150	4,25
25	-147	4,30
30	-145	4,35

p_H -Änderung = 0,47 Einheiten

c) Mit Chloritlösung III

Minuten	Millivolt	p_H
0	-185	3,75
5	-170	3,95
10	-162	4,06
15	-155	4,17
20	-152,5	4,20
25	-150	4,25
30	-147,5	4,30

p_H -Änderung = 0,55 Einheiten

Man sieht, daß die p_H -Änderung um so größer ist, je konzentrierter die Lösung ist.

Versuche mit Nylon

a) Mit Chloritlösung I + 0,1 g Nylon

Minuten	Millivolt	p_H
0	-165	4,03
5	-157,5	4,15
10	-150	4,25
15	-146	4,30
20	-143	4,35
25	-143	4,35
30	-140	4,40

p_H -Änderung = 0,37 Einheiten

b) *Mit Chloritlösung II + 0,1 g Nylon*

Minuten	Millivolt	p_H
0	-170	3,95
5	-146	4,30
10	-145	4,34
15	-137,5	4,45
20	-134	4,50
25	-130	4,55
30	-129	4,57

p_H -Änderung = 0,62 Einheiten

c) *Mit Chloritlösung III + 0,13 g Nylon*

Minuten	Millivolt	p_H
0	-160	4,10
5	-135	4,50
10	-124	4,65
15	-115	4,80
20	-110	4,85
25	-105	4,93
30	-100	5,00

p_H -Änderung = 0,90 Einheiten

Daraus ist ersichtlich, daß die Zugabe von Nylon die p_H -Änderung der Chloritlösungen stark beeinflußt.

4. Reinigung der Lösungsmittel

a) *Reinigung des gekauften m-Kresols*

Das gekaufte m-Kresol hatte eine rote Farbe und enthielt saure Produkte, die das m-Kresol in diesem Zustande als Lösungsmittel unbrauchbar machten.

J. R. Schaeffgen und *P. J. Flory* [31] geben eine Methode für die Reinigung von m-Kresol an. Nach dieser Methode werden zu 1,5 Liter rohem m-Kresol 5 g Zinkstaub und 5 cm konzentrierte Schwefelsäure gegeben und unter vermindertem Druck destilliert.

Zum destillierten Produkt werden 10 g Bariumoxyd gegeben und wieder destilliert. Man erhält so ein wasserklares, neutrales m-Kresol.

Ausführung: Es wurden 5 Liter rohes m-Kresol nach der vorhergehend beschriebenen Methode bei 7 mm Hg destilliert. Das erhaltene Produkt hatte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt bei 7 mm Hg	= 84—84,5° C
Dichte bei 20° C	= 1,0334 (Literatur = 1,034)
Viskosität bei 20,06° C	= 17,30 Centipoises

b) Reinigung des gekauften Phenols

J. E. Waltz und *G. B. Taylor* [27] geben eine Methode für die Reinigung von Phenol an. Danach wird das Handelsprodukt mit Kaliumkarbonat behandelt und dann destilliert.

Ausführung: 1 kg rohes Phenol wurde in einem Becherglas geschmolzen und mit 20 g Kaliumkarbonat behandelt. Das Phenol wurde dann so gut als möglich heiß filtriert und der Klarlauf bei atmosphärischem Druck aus einem gewöhnlichen Destillierkolben ohne Wasserkühlung destilliert. Das so erhaltene Produkt war schneeweiß.

II. Die Bleichversuche mit Natriumchlorit

1. Darstellung der Bleichlösungen

Es wurden drei verschieden konzentrierte Natriumchloritlösungen hergestellt. Unter Berücksichtigung des Prozentgehaltes an Natriumchlorit im verwendeten Produkt wurde

Lösung I = 0,25 g/l, durch Lösen von 1,165 g 85%igem Chlorit in 4 Liter destilliertem Wasser,

Lösung II = 1,0 g/l, durch Lösen von 4,65 g in 4 Liter Wasser,

Lösung III = 2,5 g/l, durch Lösen von 11,65 g in 4 Liter Wasser hergestellt.

2. Ausführung

Da das Nylongarn auf Spulen aufgewickelt war, mußte für jeden Versuch eine gewisse Fadenlänge abgewickelt werden. Das wurde in der Weise gemacht, daß die Garnspule auf einer waagrechten Welle fixiert wurde, und eine gewisse Fadenlänge mittels eines Rührmotors abgewickelt wurde. Für die Bleichversuche wurde der abgewickelte Faden auf einem Kork aufgewickelt und dann vom Kork als loser Strang abgenommen. Für die Bestimmung des Weißgrades wurde eine genügende Fadenlänge auf einem Objektträgerglas aufgewickelt, so daß die aufgewickelte Nylonmenge für Licht undurchlässig war.

Vor dem Bleichen wurden die Nylonproben während einer halben Stunde bei 60°C in einem Bad, das

1 g Nekal BX/Liter und
5 ccm 30% iger NH_3 -Lösung/Liter

enthielt, entschlichtet, dann mit Leitungswasser gespült und gebleicht.

Das Bleichen wurde bei 90°C und p_{H} 4 in einem 2-Liter-Becherglas ausgeführt und zwar jeweils mit ca. 4 g Nylon, in Form eines losen Stranges.

Die Flotte bestand aus 1 Liter Chloritlösung und wurde mit verdünnter Essigsäure auf das gewünschte p_{H} eingestellt. Im Laufe des Bleichens war es nötig, der Flotte einige Tropfen Essigsäure beizufügen, weil sich das p_{H} mit der Zeit änderte. Das Nylon wurde mit den drei Chloritlösungen jeweils während 1, 1 $\frac{1}{2}$ und 2 Stunden gebleicht. Die Bleichversuche wurden zweimal ausgeführt, da die Nylonstränge, die für Viskositätsmessungen gebleicht wurden, nicht gleichzeitig für Weißgradmessungen dienen konnten.

3. Messung des Weißgrades

Der Weißgrad wurde mit einem „Lumetron“ Kolorimeter in bezug auf Magnesiumoxyd als 100%iges Weiß gemessen. Die Messungen wurden mit Filter 465 M ausgeführt.

4. Messung der Viskosität

Die gebleichten Nylonproben wurden über Nacht unter Hochvakuum getrocknet; dann davon die benötigte Menge abgewogen und in doppelt destilliertem m-Kresol gelöst, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag die Viskosität der Lösungen gemessen. Dazu wurden die Nylonlösungen durch eine Glasnutsche filtriert und der Klarlauf in ein Hoesppler-Viskosimeter gefüllt. Es wurde auf diese Weise die Viskosität von 4 verschiedenen konzentrierten Nylonlösungen bei $20^\circ \pm 0,02^\circ \text{C}$ gemessen. Die Konzentrationen waren:

0,3, 0,4, 0,5 und 0,6 g trockenes Nylon / 100 ccm m-Kresol.

Die Fallzeit der Kugel (Glaskugel 2) wurde 4 mal mit einer Stoppuhr bestimmt und der Mittelwert davon für die Berechnung der Viskosität verwendet.

Um die Wirkung der Bleiche auf das Nylon feststellen zu können, wurde die Viskosität des gebleichten Materials mit derjenigen des ungebleichten verglichen.

5. Die Auswertung

Sämtliche Viskositätsmessungen wurden zur Kontrolle doppelt ausgeführt.

Aus der Fallzeit \bar{t} der Kugel und der Differenz der spez. Gewichte zwischen Kugel und Lösung ergibt sich die absolute Viskosität η der Lösung in Centipoise nach der Gleichung:

$$\eta = \bar{t}(S_K - S_L) \cdot K$$

\bar{t} = Mittelwert der Fallzeit.

S_K = Spez. Gewicht der Kugel (für Kugel 2 = 2,402 bei 20°C).

S_L = Spez. Gewicht der Lösung bei der Meßtemperatur.

K = Kugelkonstante (für Glaskugel 2 = $7,516 \cdot 10^{-2}$).

Aus der Viskosität η der Lösung und derjenigen von m-Kresol wurde η_{sp} berechnet:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

Die Werte von η_{sp}/c wurden graphisch gegen c aufgetragen und daraus $[\eta]$ durch Extrapolation auf $c=0$ bestimmt. (Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate.)

Zur Kontrolle wurden auch einige Werte von η_{sp}/c (für das ungebleichte Material) gegen η_{sp} aufgetragen und so die Konstante K_η von Gleichung (X) (vgl. S. 16) ermittelt. Mit K_η wurde dann $[\eta]$ berechnet. Der so erhaltene Wert von $[\eta]$ war fast gleich mit dem, der mittels der graphischen Methode bestimmt wurde.

Die *Staudingersche* Viskositätszahl Z_η ist dann gleich $[\eta]/10$, weil *Staudinger* die Konzentration in g/Liter verwendet. Aus Z_η wurde das Molekulargewicht mit der Gleichung von *Staudinger* ausgerechnet:

$$Z_\eta = K_{\text{äq}} \cdot n.$$

Für *m*-Kresol ist $K_{\text{äq}}$ nach *Staudinger* gleich $1,2 \cdot 10^{-4}$. Das Kettenäquivalentgewicht für Nylon-66 ist $= \frac{226,2}{14} = 16,2$. Daraus folgt, daß:

$$M = n \cdot 16,2$$

und da

$$n = \frac{Z_\eta}{K_{\text{äq}}}$$

ergibt sich:

$$M = \frac{16,2 \cdot Z_\eta \cdot 10^4}{1,2}$$

Durch Ersetzen von Z_η durch $[\eta]$ folgt:

$$M = \frac{16,2 \cdot [\eta] \cdot 10^3}{1,2}$$

oder

$$\underline{M = 1,35 \cdot 10^4 \cdot [\eta]}$$

Die Resultate der Messungen sind aus den Tabellen I—IV zu ersehen.

Tabelle I. Nylon ungebleicht

c g/100 ccm	η in Cp	η_0	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]_{c=0}$	M	Weiß- grad
0,3	22,95	17,3	0,326	1,086			
0,4	25,05	17,3	0,447	1,111			
0,5	27,2	17,3	0,572	1,144	0,986	13310	78,5%
0,6	29,3	17,3	0,695	1,175			

Tabelle II. Nylon gebleicht mit Chloritlösung I

Bleich- dauer	c	η	η_0	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]_{c=0}$	M	Weiß- grad
1 Std.	0,3	22,78		0,317	1,056			
	0,4	24,85	17,3	0,436	1,090	0,955	12900	79%
	0,5	27,0		0,561	1,122			
	0,6	29,3		0,695	1,158			
0,3	22,6	0,308		1,026				
1½ Std.	0,4	24,6	17,3	0,422	1,055	0,926	12500	81%
	0,5	26,6		0,544	1,088			
	0,6	29,1		0,691	1,133			
	0,3	22,5		0,299	0,997			
2 Std.	0,4	24,33	17,3	0,406	1,014	0,910	12290	81%
	0,5	26,27		0,517	1,034			
	0,6	28,4		0,638	1,062			

Tabelle III. Nylon gebleicht mit Chloritlösung II

Bleich- dauer	c	η	η_0	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]_{c=0}$	M	Weiß- grad
1 Std.	0,3	22,55		0,302	1,006			
	0,4	24,4	17,3	0,411	1,026	0,920	12420	80%
	0,5	26,5		0,530	1,060			
	0,6	28,8		0,655	1,093			
0,3	22,5	0,298		0,992				
1½ Std.	0,4	24,3	17,3	0,403	1,008	0,900	12150	83%
	0,5	26,2		0,516	1,032			
	0,6	28,25		0,632	1,054			
	0,3	22,32		0,290	0,967			
2 Std.	0,4	24,2	17,3	0,397	0,994	0,882	11900	84%
	0,5	26,1		0,507	1,013			
	0,6	27,9		0,610	1,016			

Tabelle IV. Nylon gebleicht mit Chloritlösung III

Bleich- dauer	c	η	η_0	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]_{c=0}$	M	Weiß- grad
1 Std.	0,3	22,4		0,291	0,970			
	0,4	24,2		0,399	1,000			
	0,5	26,25	17,35	0,515	1,030	0,882	11900	81,5%
	0,6	28,3		0,634	1,056			
1½ Std.	0,3	22,0		0,270	0,902			
	0,4	23,6		0,365	0,912			
	0,5	25,42	17,35	0,467	0,935	0,842	11360	83,5%
	0,6	27,2		0,570	0,950			
2 Std.	0,3	21,4		0,236	0,787			
	0,4	22,9		0,321	0,802			
	0,5	24,3	17,35	0,409	0,819	0,738	9960	85%
	0,6	26,05		0,504	0,838			

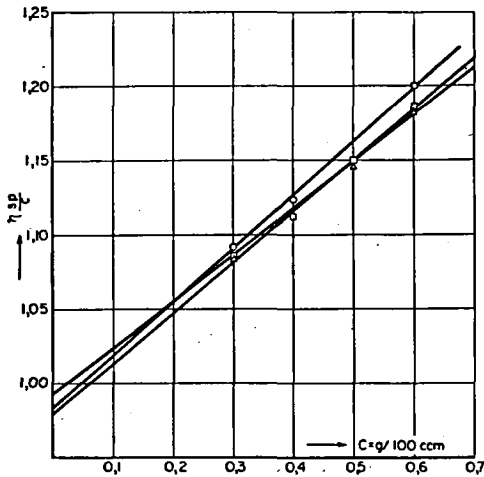


Fig. 1. Nylon ungebleicht

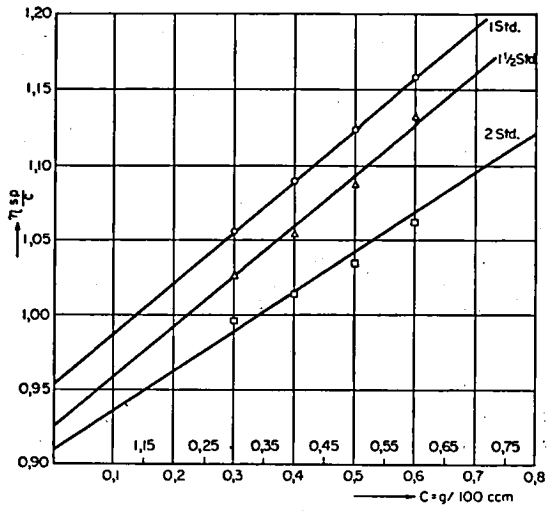


Fig. 2. Nylon gebleicht mit Chloritlösung I

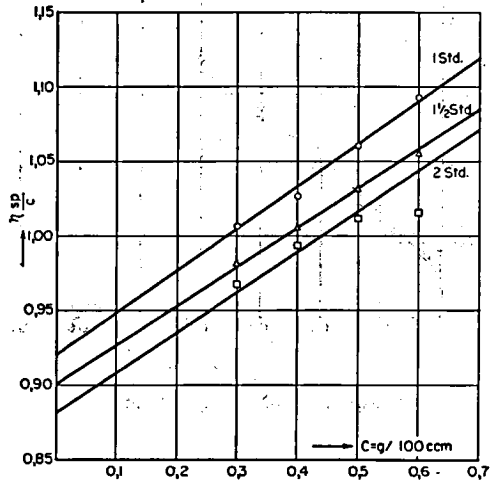


Fig. 3. Nylon gebleicht mit Chloritlösung II

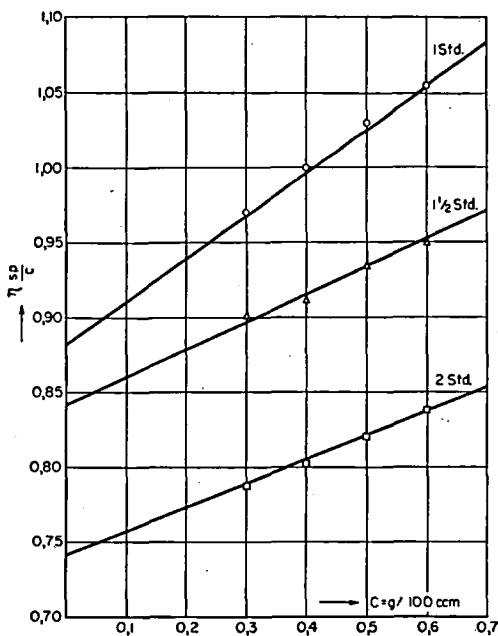


Fig. 4. Nylon gebleicht mit Chloritlösung III

6. Bestimmung der Endgruppen

a) Methode und Ausführung

Die Bestimmung der Endgruppen wurde nach der Methode von *J. E. Waltz* und *G. B. Taylor* durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurden für die Bestimmung der Amino-Gruppen 0,5—0,7 g trockenes Nylon in 50 cc reinem Phenol, unter Zugabe von 25 cc 96%igem Äthanol und 25 cc destilliertem Wasser gelöst. Die Titration wurde konduktometrisch bei $30^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ mit 0,1 n Salzsäure ausgeführt, wobei der Widerstand mit einer Philips „Philoskop Universal-Meßbrücke GM 4140“ jeweils nach der Zugabe von 0,04 cc Säure aus einer Mikrobürette gemessen wurde. Die Temperatur wurde leicht mittels eines Thermostaten konstant gehalten.

Für die Titration der Carboxylgruppen wurden 0,3—0,5 g trockenes Nylon in 20 ccm Benzylalkohol bei 175°C gelöst, wobei gleichzeitig mit jeder Titration ein Blindversuch mit der gleichen Menge Lösungsmittel, aber ohne Nylon, durchgeführt wurde.

Um Probe und Blindprobe bei der gleichen Temperatur und gleich lang zu erhitzen, wurden die Erlenmeyer mit Nylonlösung und Lösungsmittel allein, je durch einen Korkstopfen in der großen Öffnung eines 500 ccm-Dreihalskolbens fixiert. Dieser wurde bis zu einem Drittel mit Benzaldehyd (anstelle von p-Cymol) gefüllt. In den zwei kleinen Öffnungen jedes Dreihalskolbens waren Rückflußkühler und Thermometer angebracht. Die beiden Dreihalskolben wurden in dasselbe Ölbad, welches auf 220°C erhitzt wurde, getaucht. Die Dämpfe des siedenden Benzaldehyds brachten die Temperatur der Probe und Blindprobe auf 175°C. Nachdem das Nylon gelöst war, was ca. 2 Stunden brauchte, wurde mit $\frac{1}{20}$ n Kaliumhydroxydlösung in 10% Methanol und 90% Benzylalkohol titriert.

b) Auswertung

Um die Titration der Aminogruppen auszuwerten, wurden die reziproken Werte der gemessenen Widerstände graphisch gegen die verbrauchten ccm Salzsäure aufgetragen. Die Punkte fielen so auf zwei Geraden, deren Schnittpunkt den Äquivalenzpunkt angab. Daraus wurden die ccm verbrauchter Säure pro Gramm Nylon ausgerechnet.

Es entspricht 1 ccm 0,1 n Salzsäure $1 \cdot 10^{-4}$ Äquivalente NH_2 und 1 ccm $\frac{1}{20}$ n KOH entspricht $0,5 \cdot 10^{-4}$ Äquivalente COOH. Alle Werte wurden in Äquivalente $\cdot 10^{-6}$ ausgedrückt.

Die Resultate sind aus den Tabellen V—VII zu ersehen.

Tabelle V. Nylon ungebleicht

Äquivalente $\text{NH}_2/\text{g Nylon} \cdot 10^{-6}$	42,1
Äquivalente COOH/g Nylon $\cdot 10^{-6}$	212

Tabelle VI. Nylon gebleicht mit Chloritlösung I

	1 Std.	1½ Std.	2 Std.
Äquivalente $\text{NH}_2/\text{g Nylon} \cdot 10^{-6}$	56,4	72,1	31,7
Äquivalente COOH/g Nylon $\cdot 10^{-6}$	206	251	262

Tabelle VII. Nylon gebleicht mit Chloritlösung II

	1 Std.	1½ Std.	2 Std.
Äquivalente NH ₂ /g Nylon · 10 ⁻⁶	47,6	55,5	51,37
Äquivalente COOH/g Nylon · 10 ⁻⁶	228,6	261,2	274

Tabelle VIII. Nylon gebleicht mit Chloritlösung III

	1 Std.	1½ Std.	2 Std.
Äquivalente NH ₂ /g Nylon · 10 ⁻⁶	45,1	52	50,5
Äquivalente COOH/g Nylon · 10 ⁻⁶	242,7	276,2	444

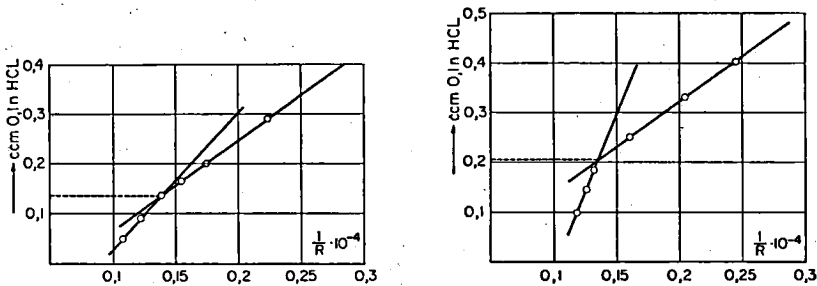


Fig. 5. Titration der NH₂-Gruppen. Nylon ungebleicht

7. Bestimmung von Zugfestigkeit und Bruchdehnung

Als Zugfestigkeit P_z eines Garnes bezeichnet man diejenige effektive Belastung, angegeben in g, bei welcher die normalfeuchten Proben reißen.

Die Festigkeitsgütezah K wird erhalten, indem man die Zugfestigkeit P_z durch den Titer dividiert und in g/den. angibt.

$$K = \frac{P_z}{\text{den.}}$$

Die Differenz zwischen der Probenlänge, gemessen unmittelbar vor dem Bruch, und der Einspannlänge, ausgedrückt in Prozent der Einspannlänge, bezeichnet man als Bruchdehnung δ .

Die Zugfestigkeitsprüfung von ungebleichtem und gebleichtem Material wurden bei 65% relativer Feuchtigkeit und 20°C ausgeführt. Die Einspannlänge betrug 50 cm, die Zerreißdauer ca. 20

Sekunden. Aus der Zugfestigkeit in g wurde die Festigkeitsgütezah durch Dividieren durch 30 den. erhalten.

Aus der Summe der Einzelmessungen wurde der Mittelwert und aus der Abweichung der Einzelwerte die Streuung s^2 berechnet [46]. Die Quadratwurzel der Streuung ist die „mittlere quadratische Abweichung“. Daraus wurde die Streuung σ des Mittelwertes berechnet

$$\sigma = \frac{s}{\sqrt{N}}$$

N ist die Zahl der Messungen.

Um die Unterschiede der Mittelwerte zwischen ungebleichtem und gebleichtem Material beurteilen zu können, mußte geprüft werden, ob sie nur zufällig sind oder aus ihnen auf eine Veränderung der untersuchten Eigenschaft geschlossen werden kann. Dafür wurden folgende Regeln, die von *U. Graf* und *H. Henning* angegeben sind [46], befolgt:

Eine Abweichung, die mit einer statistischen Sicherheit von weniger als 95% erschlossen ist, gilt als zufällig.

Eine Abweichung, die mit einer statistischen Sicherheit von mehr als 99% erschlossen ist, gilt nicht mehr als zufällig [46].

Die Mittelwerte wurden nach dem t- und F-Verfahren verglichen [46] und in allen Fällen wurde gefunden, daß die Unterschiede nicht zufällig sind.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen eingetragen.

Tabelle IX. Festigkeitsgütezah

	N	\bar{K} g/den.	mittl. quadrat. Abweichung	σ	Abnahme in %	
Ungebleicht	25	4,94	$\pm 0,2$	$\pm 0,04$		
gebleicht mit Chlorit- lösung I	1 Std.	14	4,44	$\pm 0,3$	$\pm 0,08$	10,1
	1½ Std.	15	4,43	$\pm 0,3$	$\pm 0,08$	10,3
	2 Std.	13	4,42	$\pm 0,4$	$\pm 0,11$	10,5
gebleicht mit Chlorit- lösung II	1 Std.	14	4,5	$\pm 0,5$	$\pm 0,13$	8,9
	1½ Std.	15	4,26	$\pm 0,4$	$\pm 0,10$	13,7
	2 Std.	13	4,31	$\pm 0,37$	$\pm 0,10$	12,7
gebleicht mit Chlorit- lösung III	1 Std.	14	4,61	$\pm 0,3$	$\pm 0,08$	6,7
	1½ Std.	14	4,44	$\pm 0,6$	$\pm 0,16$	10,1
	2 Std.	15	4,2	$\pm 0,2$	$\pm 0,05$	14,9

Bruchdehnung in %

	N	$\bar{\delta}$	mittl. quadrat. Abweichung	σ	Abnahme in %
Ungebleicht	25	16,75	$\pm 2,28$	$\pm 0,45$	
gebleicht mit Chlorit- lösung I	1 Std.	14	$\pm 2,28$	$\pm 0,61$	11,9
	1½ Std.	15	$\pm 2,0$	$\pm 0,50$	17,3
	2 Std.	13	$\pm 2,53$	$\pm 0,7$	16,3
gebleicht mit Chlorit- lösung II	1 Std.	14	$\pm 3,68$	$\pm 0,98$	8,5
	1½ Std.	15	$\pm 1,7$	$\pm 0,44$	25,3
	2 Std.	13	$\pm 2,27$	$\pm 0,63$	21,6
gebleicht mit Chlorit- lösung III	1 Std.	14	$\pm 2,39$	$\pm 0,64$	5
	1½ Std.	14	$\pm 3,4$	$\pm 0,91$	11
	2 Std.	15	$\pm 1,61$	$\pm 0,41$	20

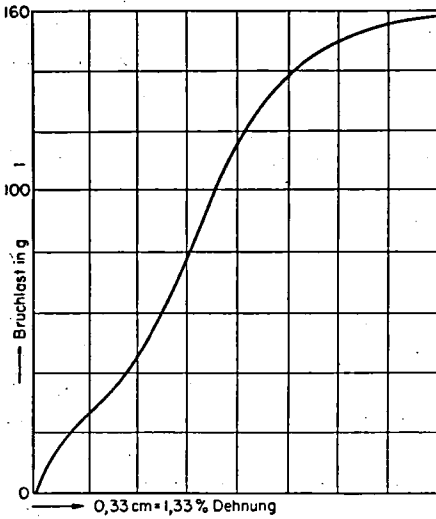


Fig. 6. Nylon 30/10 ungebleicht.
 $V_P = 30$, $V_K = 20$, $L = 50$ cm, $S = 0,2$ kg

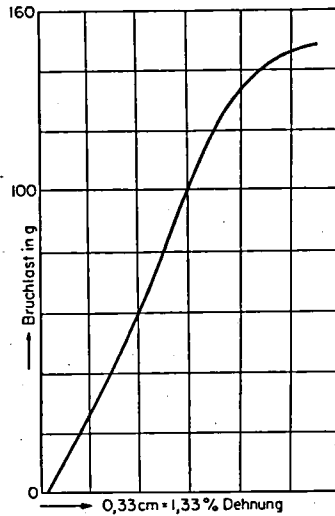


Fig. 7. Nylon 30/10 gebleicht mit
 Chloritlösung III, 2 Std. $V_P = 30$,
 $V_K = 20$, $L = 50$ cm, $S = 0,2$ kg

Naßfestigkeit

Es wurde die Naßfestigkeit des ungebleichten und des mit Chloritlösung III während zwei Stunden gebleichten Nylons bestimmt. Es wurden folgende Werte gefunden:

	K naß	K trocken
Nylon ungebleicht	4,07 g/den.	4,94 g/den.
	$\bar{\delta}$ naß	$\bar{\delta}$ trocken
	17,14%	16,75%
	K naß	K trocken
Nylon gebleicht	3,84 g/den.	4,20 g/den.
mit Chloritlösung III	$\bar{\delta}$ naß	$\bar{\delta}$ trocken
2 Stunden	13,08%	13,4%

Beurteilung der Resultate beim Bleichen mit Chlorit

Bei Viskositätsmessungen von hochpolymeren Substanzen kann man eine Fehlergrenze von 5% annehmen. Danach liegt bei der Bestimmung von $[\eta]$ die Genauigkeit der Extrapolation zum Wert $c=0$ innerhalb dieser Grenze.

Eine Abweichung der $[\eta]$ -Werte um 0,05 ergibt einen Unterschied im Molekulargewicht von

$$13,5 \cdot (0,05) \cdot 10^3 = 675$$

also ca. 5% von 13310.

Es war bei der graphischen Extrapolation in manchen Fällen schwierig die Neigung der Geraden zu bestimmen. Es zeigte sich aber, daß die Abweichungen, die durch verschiedene Neigung der Geraden entstehen könnten, innerhalb der Fehlergrenze lagen. Aus den Tabellen I—IV ist zu ersehen, daß die Molekulargewichte mit zunehmender Konzentration und Bleichdauer abnehmen.

Um die Schädigung der gebleichten Proben zu beurteilen, wurden ihre Molekulargewichte mit dem Molekulargewicht des ungebleichten Materials verglichen und die Unterschiede in % ausgedrückt. Die Werte der Schädigung sind in Tabelle X wiedergegeben. Die günstigste Bleiche wäre also die mit Chloritlösung II während 1½ und 2 Stunden ausgeführte.

Tabelle X

gebleicht mit	Bleichdauer in Stunden	Abnahme in % von			Erreichter Weißgrad
		M	K	δ	
Chloritlösung I	1	3,08	10,1	11,9	79%
	1½	6,09	10,3	17,4	81%
	2	7,67	10,5	16,3	81%
Chloritlösung II	1	6,68	8,9	8,5	80%
	1½	8,72	13,7	25,3	83%
	2	10,6	12,7	21,3	84%
Chloritlösung III	1	10,6	6,7	5	81,5%
	1½	14,65	10,1	11	83,5%
	2	25,1	14,9	20	85%

Wenn man den Einfluß der Bleiche mit Chlorit auf die Festigkeitsgütezah und Bruchdehnung betrachtet, sieht man, daß in allen Fällen eine Abnahme entsteht. Dabei sind Zeit sowie Konzentration maßgebend beteiligt. Die gebleichten Proben verlieren an Elastizität, was aus den Kraft-Dehnungsdiagrammen deutlich zu erkennen ist.

Die Abnahme von Festigkeitsgütezah und Bruchdehnung wurde auf folgender Weise berechnet:

$$\text{Abnahme in \%} = \frac{(K_{\text{ungebleicht}} - K_{\text{gebleicht}}) \cdot 100}{K_{\text{ungebleicht}}}$$

Bei der Titration der Endgruppen können nur die Äquivalente Carboxyl in Betracht gezogen werden, da die Aminogruppen leicht durch das Bleichen oxydiert werden. In der Tat wurde bei der Titration der Aminogruppen ein mit zunehmender Bleichdauer zuerst größer, dann kleiner werdender Wert für die Äquivalente Amin gefunden, was ein Beweis für die Oxydation der Aminogruppen ist.

Vergleich zwischen Hoesppler- und Ubbelohde-Viskosimeter

Um die Messung der Viskosität mit dem Hoesppler-Viskosimeter, die durch die Fallzeit einer Kugel in der Lösung berechnet wird, mit der Ausflußgeschwindigkeit der gleichen Lösungen zu verglei-

chen, wurden einige Viskositätsmessungen mit einem Ubbelohde-Viskosimeter durchgeführt. Diese Methode ergab größere Werte als mit dem Hoeppler-Viskosimeter.

Zwischen den beiden Methoden wurde ein Verhältnis von 1,16 gefunden.

Mikroanalysen

Es wurde anhand von Mikroanalysen untersucht, ob beim Bleichen mit Chlorit das Nylon chloriert wurde. Die Analysen zeigten, daß Nylon kein Chlor aufgenommen hatte.

Analyse Nr. 6248

4,783 mg kein AgCl gef. kein Cl

III. Bleichversuche mit Wasserstoffsuperoxyd

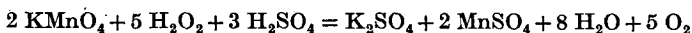
A. Allgemeines

1. Wasserstoffsuperoxyd

Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 wird durch Elektrolyse aus verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die handelsüblichen Konzentrationen betragen 30 und 40 Volumenprocente. D. h. eine 30 volumenprozentige Lösung weist 300 g H_2O_2 im Liter auf. Da die Dichte der 30 volumenprozentigen Lösung etwa 1,111 beträgt, würde 1 kg etwa 270 g H_2O_2 enthalten. Eine Lösung von 30 Volumenprocenten hat also 27 Gewichtsprocente. Ein Liter der 30 volumenprozentigen Lösung enthält 141 g, ein Liter 40 volumenprozentige Lösung 188 g aktiven Sauerstoff.

2. Volumetrische Bestimmung von H_2O_2 mittels Kaliumpermanganatlösung

Diese Bestimmung erfolgt auf Grund der Gleichung:



Die Titration erfolgt in ziemlich stark saurer Lösung. Ist die Lösung salzsauer, so wird etwas Mangansulfat zugesetzt, um die Oxydation der Salzsäure durch das Kaliumpermanganat zu Chlor zu verhindern.

Die Permanganatmethode ist die bewährteste und gibt sowohl mit verdünnten als auch mit konzentrierteren Lösungen genaue Resultate. Organische Stoffe, oder Stoffe mit reduzierenden Eigenschaften müssen fehlen.

Zur Ausführung der Bestimmung verdünnt man 10 ccm 30%iges H_2O_2 in einem Meßkolben auf 100 ccm und verdünnt davon wieder 10 ccm auf 100 ccm. Davon nimmt man 20 ccm und titriert nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung.

$$1 \text{ ccm } 0,1 \text{ n } \text{KMnO}_4 = 0,0017 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2$$

Die Anzahl der verbrauchten ccm 0,1 n KMnO_4 -Lösung mit 1,7 multipliziert, ergibt daher den Prozentgehalt der ursprünglichen Wasserstoffsperoxydlösung.

3. Die Bleichlösungen

Es wurden drei verschieden konzentrierte Wasserstoffsperoxydlösungen hergestellt. Dazu wurde das nötige Volumen 30%iger H_2O_2 -Lösung auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

Bleichlösung I wurde durch das Verdünnen von 86,8 ccm 30%igem H_2O_2 auf 4 Liter hergestellt. Die Titration mit 0,1 n KMnO_4 ergab einen Gehalt von 7,6 g H_2O_2 pro Liter.

Bleichlösung II wurde durch Verdünnen von 173,6 ccm 30%igem H_2O_2 auf 4 Liter hergestellt. Die Titration ergab einen Gehalt von 12,7 g H_2O_2 pro Liter.

Bleichlösung III wurde durch Verdünnen von 260 ccm 30%igem H_2O_2 auf 4 Liter hergestellt und hatte einen Gehalt von 22 g H_2O_2 pro Liter.

B. Die Versuche

1. Methode

Um die Schädigung des gebleichten Nylons feststellen zu können, war es notwendig, Vergleiche zwischen den Eigenschaften des ungebleichten und des gebleichten Materials zu machen. Es wurde deswegen die Viskosität des ungebleichten Materials bestimmt, sowie, dessen Endgruppen titriert und mit den Ergebnissen des gebleichten Nylons verglichen.

Das Nylon wurde mit den drei Wasserstoffsperoxydlösungen jeweils während 1, 1 $\frac{1}{2}$ und 2 Stunden gebleicht; von jeder gebleichten Probe wurde die Viskosität bestimmt und die Endgruppen titriert. Zum Schluß wurde noch die Reißfestigkeit und die Dehnung gemessen.

2. Das Bleichen

Das Bleichen wurde in einem 2-Liter-Becherglas bei einer Temperatur von 90°C ausgeführt.

Das Nylon wurde in Form eines losen Stranges durch langsames Rühren in Bewegung gehalten und man sorgte dafür, daß das Material stets von der Flotte bedeckt war. Der Bleiche wurden jeweils ca. 4 g Nylon unterworfen.

3. Einstellung des p_H beim Bleichen

Das Bleichen wurde alkalisch durchgeführt. Da Wasserstoffsperoxyd eine schwache Säure ist wurden einige Tropfen 20%ige Natronlauge der Flotte zugegeben, um den p_H auf 7 einzustellen. Als Indikator wurde das Universal-Indikatorpapier verwendet.

4. Messung der Viskosität

Wie bei den mit Chlorit gebleichten Proben wurde auch hier für die Untersuchung der Viskosität von jeder gebleichten Probe vier verschieden konzentrierte Nylonlösungen in m-Kresol hergestellt. Die Konzentrationen der Lösungen waren die gleichen wie beim Bleichen mit Chlorit.

Die Resultate sind aus den Tabellen XI—XIV zu ersehen.

5. Titration der Endgruppen

Sie wurden in der gleichen Weise wie im Abschnitt „Bleichen mit Chlorit“ durchgeführt.

In den Tabellen XV—XVII sind die Resultate eingetragen.

6. Untersuchung der Festigkeit und Bruchdehnung

Auch diese Untersuchung wurde genau wie die Untersuchung der mit Chlorit gebleichten Proben durchgeführt.

Aus Tabelle XVIII sind die Ergebnisse zu ersehen.

Tabelle XI. Nylon ungebleicht

c g/100 ccm	η in Cp	η_0	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]_{c=0}$	M	Weiß- grad
0,3	22,95	17,3	0,326	1,086			
0,4	25,05	17,3	0,447	1,111			
0,5	27,2	17,3	0,572	1,144	0,986	13310	78,5%
0,6	29,3	17,3	0,695	1,175			

Tabelle XII. Nylon gebleicht mit H_2O_2 -Lösung I

Bleich- dauer	c	η	η_0	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]_{c=0}$	M	Weiß- grad
1 Std.	0,3	23,25		0,325	1,084			
	0,4	25,42		0,449	1,124			
	0,5	28,1	17,54	0,600	1,200	0,920	12430	81%
	0,5	30,7		0,752	1,254			
1½ Std.	0,3	23,05		0,315	1,050			
	0,4	25,10	17,54	0,430	1,075			
	0,5	27,50		0,568	1,136	0,890	12020	84,4%
	0,6	29,8		0,700	1,166			
2 Std.	0,3	22,80		0,300	1,000			
	0,4	24,85		0,416	1,040			
	0,5	27,0	17,54	0,540	1,080	0,860	11610	85%
	0,6	29,35		0,673	1,122			

Tabelle XIII. Nylon gebleicht mit H₂O₂-Lösung II

Bleich-dauer	c	η	η_0	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]_{c=0}$	M	Weiß-grad
1 Std.	0,3	23,10		0,322	1,108	0,936	12630	82%
	0,4	25,4	17,35	0,465	1,163			
	0,5	27,95		0,610	1,220			
	0,6	30,05		0,760	1,266			
1½ Std.	0,3	22,97			0,323	1,076	0,906	12230
	0,4	25,22	17,35	0,455	1,136			
	0,5	27,72		0,599	1,198			
	0,6	30,2		0,743	1,238			
2 Std.	0,3	22,85			0,308	1,026	0,874	11800
	0,4	25,2	17,5	0,440	1,100			
	0,5	27,35		0,564	1,130			
	0,6	29,8		0,704	1,174			

Tabelle XIV. Nylon gebleicht mit H₂O₂-Lösung III

Bleich-dauer	c	η	η_0	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]_{c=0}$	M	Weiß-grad
1 Std.	0,3	23,4		0,337	1,124	0,950	12820	83,6%
	0,4	24,95	17,5	0,426	1,170			
	0,5	28,08		0,605	1,210			
	0,6	30,85		0,764	1,275			
1½ Std.	0,3	23,02			0,316	1,054	0,884	11930
	0,4	25,3	17,5	0,445	1,112			
	0,5	27,62		0,580	1,160			
	0,6	30,4		0,737	1,228			
2 Std.	0,3	22,82			0,305	1,016	0,844	11300
	0,4	25,06	17,5	0,431	1,076			
	0,5	27,45		0,566	1,132			
	0,6	30,2		0,725	1,208			

Tabelle XV. Nylon gebleicht mit H₂O₂-Lösung I

	1 Std.	1½ Std.	2 Std.
Äquivalente NH ₂ /g Nylon · 10 ⁻⁶	62,7	53,02	59,5
Äquivalente COOH/g Nylon · 10 ⁻⁶	240,2	265,1	295,2

Fig. 8. Nylon gebleicht mit H₂O₂ I

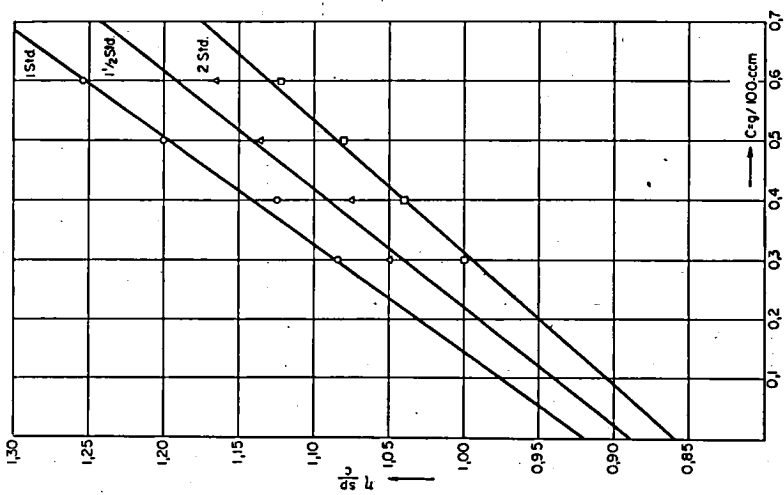
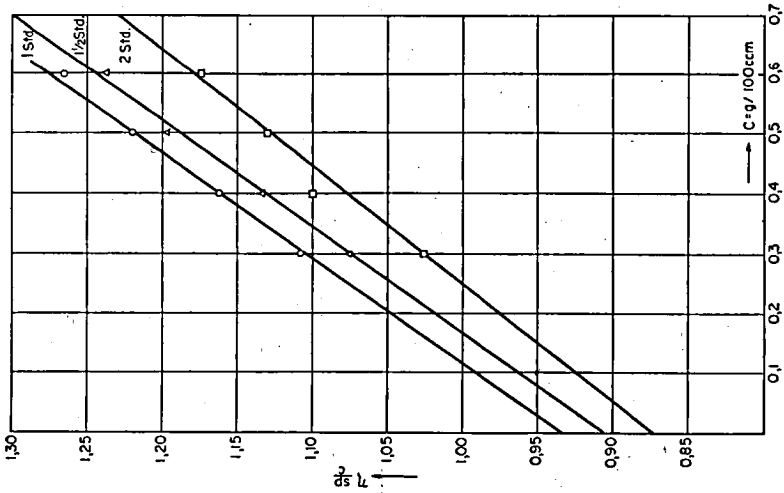


Fig. 9. Nylon gebleicht mit H₂O₂ II



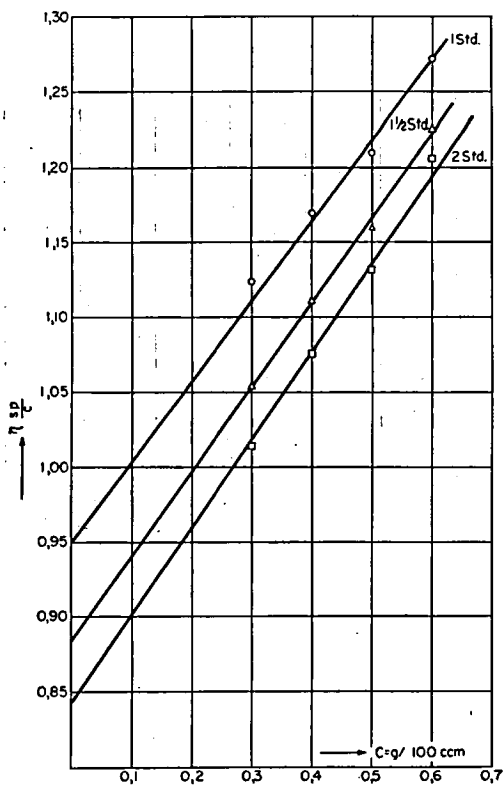


Fig. 10. Nylon gebleicht mit H_2O_2 III

Tabelle XVI. Nylon gebleicht mit H_2O_2 -Lösung II

	1 Std.	1 1/2 Std.	2 Std.
Äquivalente NH_2/g Nylon $\cdot 10^{-6}$	53,92	55,75	50,75
Äquivalente $COOH/g$ Nylon $\cdot 10^{-6}$	229,5	240,5	311,2

Tabelle XVII. Nylon gebleicht mit H_2O_2 -Lösung III

	1 Std.	1 1/2 Std.	2 Std.
Äquivalente NH_2/g Nylon $\cdot 10^{-6}$	59,6	63,9	61,6
Äquivalente $COOH/g$ Nylon $\cdot 10^{-6}$	265,4	302,2	322,4

Tabelle XVIII. Festigkeitsgütezah

		N	\bar{K} g/den.	mittl. quadrat. Abweichung	σ	Abnahme in %
Gebleicht mit H_2O_2 - Lösung I	1 Std.	15	4,08	$\pm 0,5$	$\pm 0,13$	17,4
	1½ Std.	14	3,56	$\pm 0,4$	$\pm 0,11$	27,9
	2 Std.	15	2,53	$\pm 0,2$	$\pm 0,07$	48,8
gebleicht mit H_2O_2 - Lösung II	1 Std.	15	4,28	$\pm 0,5$	$\pm 0,13$	13,3
	1½ Std.	14	3,64	$\pm 0,4$	$\pm 0,10$	26,3
	2 Std.	12	3,30	$\pm 0,2$	$\pm 0,06$	33,2
gebleicht mit H_2O_2 - Lösung III	1 Std.	13	4,06	$\pm 0,46$	$\pm 0,12$	17,8
	1½ Std.	15	3,62	$\pm 0,35$	$\pm 0,09$	26,7
	2 Std.	16	3,25	$\pm 0,3$	$\pm 0,07$	34,2

Bruchdehnung in %

		N	$\bar{\delta}$	mittl. quadrat. Abweichung	σ	Abnahme in %
gebleicht mit H_2O_2 - Lösung I	1 Std.	15	11,4	$\pm 1,8$	$\pm 0,46$	31,9
	1½ Std.	14	9,9	$\pm 1,02$	$\pm 0,27$	40,9
	2 Std.	15	7,5	$\pm 0,53$	$\pm 0,13$	55,2
gebleicht mit H_2O_2 - Lösung II	1 Std.	15	12,7	$\pm 2,17$	$\pm 0,56$	24,2
	1½ Std.	14	9,5	$\pm 1,03$	$\pm 0,27$	43,2
	2 Std.	12	8,8	$\pm 0,41$	$\pm 0,11$	47,5
gebleicht mit H_2O_2 - Lösung III	1 Std.	13	10,88	$\pm 2,02$	$\pm 0,56$	35
	1½ Std.	15	9,72	$\pm 1,18$	$\pm 0,30$	42
	2 Std.	16	8,5	$\pm 0,81$	$\pm 0,20$	49,2

Beurteilung der Resultate beim Bleichen mit
Wasserstoffsperoxyd

Wie beim Bleichen mit Chlorit, nimmt auch hier das Molekulargewicht mit zunehmender Konzentration und Bleichdauer ab. Die Berechnung der Molekulargewichtsabnahme wurde genau wie für das Bleichen mit Chlorit ausgerechnet. Die Resultate sind in Tabelle XIX zusammengestellt.

Die günstigste Bleiche wäre während 1 und 1½ Stunden mit Lösung II.

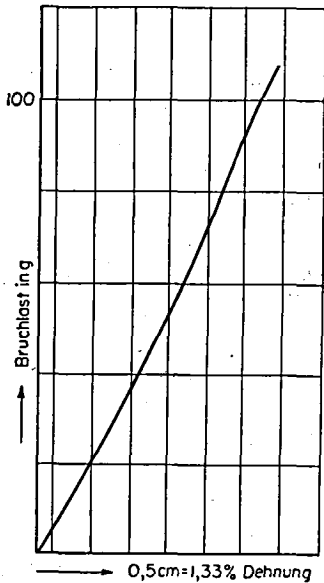


Fig. 11. Nylon 30/10 gebleicht
mit H_2O_2 -Lösung II, 2 Stunden
 $V_F = 30$, $V_K = 20$, $L = 50$ cm, $S = 0,2$ kg

Tabelle XIX

gebleicht mit	Bleichdauer in Stunden	Abnahme in % von			erreichter Weiß- grad in %
		M	K	δ	
H_2O_2 -Lösung I	1	6,61	17,4	31,9	81
	$1\frac{1}{2}$	9,7	27,9	40,9	84,4
	2	12,78	48,8	55,2	85
H_2O_2 -Lösung II	1	5,51	13,31	24,2	82
	$1\frac{1}{2}$	8,1	26,3	43,2	85
	2	11,34	33,2	47,5	85,2
H_2O_2 -Lösung III	1	3,68	17,8	35	83,6
	$1\frac{1}{2}$	10,35	26,7	42	85
	2	15,1	34,2	49,2	85,2

Man sieht, daß Festigkeitsgütezah und Bruchdehnung beim Bleichen mit Wasserstoffsperoxyd sehr stark abnehmen. Aus den Kraft-Dehnungsdiagrammen sieht man, daß keine Fließzone mehr vorhanden ist. Besonders markant ist die Abnahme der Bruchdehnung.

Auf die Endgruppen hat Wasserstoffsperoxyd die gleiche Wirkung wie Chlorit. Aus den Tabellen sieht man, daß bis zu einer Bleichdauer von $1\frac{1}{2}$ Stunden zuerst die Molekülketten geteilt werden, und dadurch mehr Amino- und Carboxylgruppen entstehen. Bei längerem Bleichen werden dann die Aminogruppen oxydiert. Es könnten aber auch die beiden Vorgänge, Kettenteilung und Oxydation, gleichzeitig stattfinden, wobei am Anfang die Kettenteilung schneller verläuft als die Oxydation.

Bestimmung der Konstanten K_η der Gleichung von Schulz und Blaschke

Es wurden die Werte von η_{sp}/c für ungebleichtes Nylon (in m-Kresol gelöst) gegen η_{sp} aufgetragen und, wie es auf S. 16 beschrieben wurde, die Konstante K_η bestimmt. (Vgl. nachstehende graphische Darstellung.)

Die Neigung der Geraden ist durch $\text{tg } \alpha$ gegeben:

$$\text{tg } \alpha = \frac{(y_1 - y_2)}{(x_1 - x_2)} = \frac{0,27}{0,117} \quad (\text{für die Punkte } c=0,3 \text{ und } 0,4)$$

daraus ist $\text{tg } \alpha = 0,23$.

Der Schnittpunkt mit der Ordinate liegt bei 0,975, daraus folgt, daß $K_\eta = \frac{0,23}{0,975} = 0,23$. Der Wert von *Schulz* und *Blaschke* ist 0,28.

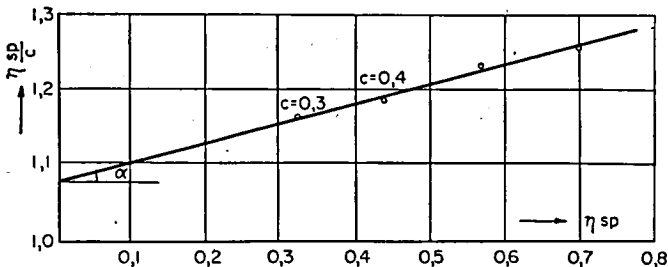


Fig. 12. Bestimmung von K_η

Theoretischer Verlauf des Abbaus

Für die Erklärung des Abbaus der Nylonfaser beim Bleichen kann man sich folgendes Bild machen:

Wie auf S. 18 erwähnt wurde, sind die Fadenmoleküle in der Faser durch Restvalenzen, d. h. Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Wird die Faser mit einer Bleichmittellösung bei z. B. 85°C behandelt, so lagern sich wegen der quellenden Wirkung der wässrigen Lösung Wassermoleküle um die NH_2 - und NH -Gruppen der Faser, die dadurch solvatisiert werden. Diese Zwischenlagerung von Wassermolekülen zwischen den Molekülen der Faser bewirkt eine Abstandsvergrößerung der letzteren quer zur Hauptrichtung, wodurch der Abstand der Wasserstoffbrücken vergrößert wird. Diese werden auch zum Teil aufgehoben, was eine Verminderung der Bindungsenergie zwischen parallelen Molekülen verursacht. Dadurch werden die Fadenmoleküle leichter gegeneinander verschiebbar. Ist das Material gleichzeitig unter mechanischer Spannung, dann können die Fadenmoleküle aneinander abgleiten, bis wieder eine Stelle genügender Bindungsenergie auftritt. Diese Stellen sind aber NH -Gruppen, die durch das Bleichmittel oxydativ angegriffen werden, so daß sie nicht mehr fähig sind, H-Brücken zu bilden. Deswegen wird es jetzt weniger H-Brücken geben als vor dem Bleichen, d. h. es vermindern sich die Bindungen zwischen den Fadenmolekülen, wodurch auch die Festigkeit der Faser erniedrigt wird.

Die Abnahme des Molekulargewichtes, d. h. die Verkürzung der Kettenlänge oder die Sprengung der CO-NH -Bindung, könnte durch Verseifung entstehen. Tatsächlich wurde bei der Titration der Endgruppen von gebleichtem Material ein größeres Äquivalentgewicht von Carboxyl und Amin im Vergleich zum ungebleichten Material gefunden.

Zusammenfassung

Aus den Versuchsergebnissen der Nylonbleiche mit Natriumchlorit und Wasserstoffsuperoxyd kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Im allgemeinen sind die Unterschiede im Weißgehalt vor und nach dem Bleichen nicht sehr groß (max. 7%). Da aber in manchen Mischgeweben Nylon gleichzeitig mit der anderen Faser gebleicht wird, sind die Resultate der vorliegenden Arbeit für diesen Fall von besonderer Wichtigkeit.
2. Da die individuellen Ansprüche an den Weißgehalt sehr verschieden sind, ist es schwer, ein Maß für denselben anzugeben, besonders weil dafür keine Normen bestehen. Man könnte aber durch Berücksichtigung der Schädigung ersehen, daß die günstigste Chloritbleiche diejenige ist, welche während $1\frac{1}{2}$ und 2 Stunden mit einer Konzentration von 0,25 g Chlorit pro Gramm Nylon und pro Liter Flotte ausgeführt wird.
3. Die Titration der Endgruppen zeigte, daß die Aminogruppen beim Bleichen oxydiert werden. Diese Erscheinung machte es unmöglich, aus den Resultaten der Titrations das Molekulargewicht auszurechnen und so einen Vergleich mit der viskosimetrischen Methode aufstellen zu können.
4. Um aus $[\eta]$ das Molekulargewicht von Nylon anhand einer Potenzfunktion wie derjenigen von *Kuhn* oder *Taylor* zu berechnen, braucht man eine Konstante, welche für m-Kresol als Lösungsmittel nicht bekannt ist. Deswegen wurde das Molekulargewicht mit Hilfe der Proportionalität von *Staudinger* ausgerechnet, der für seine Gleichung die Konstante für m-Kresol festgelegt hat. Vergleicht man die mit dieser Gleichung erhaltenen Molekulargewichte mit denen von anderen Autoren bei Ameisensäure oder konzentrierter Schwefelsäure gefundenen, so ist kein großer Unterschied festzustellen.

5. Für die Viskositätszahlen in m-Kresol wurde der lineare Zusammenhang zwischen η_{sp}/c und c bestätigt.
6. Für die Konstante K_η der Gleichung von *Schulz* und *Blaschke* wurde der Wert von 0,23 (Literatur 0,28) gefunden.
7. Chlorit hat eine viel mildere Wirkung auf Nylon als Wasserstoff-superoxyd. Letzteres ergibt eine sehr starke Abnahme von Festigkeitsgütezah und Bruchdehnung.

Literaturverzeichnis

1. *G. V. Schulz*. Kolloid Z. **115**, 90 (1949).
2. *H. Staudinger*. Die hochmolekularen org. Verbindungen. 55 (1932).
3. *G. V. Schulz*. J. prakt. Chemie (2). **188**, 130 (1941).
4. *E. O. Kraemer*. Ind. and Eng. Chemistry. **30**, 1200 (1938).
5. *A. Matthes*. Z. angew. Chemie. **54**, 517 (1941).
6. *M. L. Huggins*. Ind. and Eng. Chemistry. **35**, 981 (1943).
7. *E. O. Kraemer and Lansing*. J. Amer. Soc. **57**, 1369 (1935).
8. *P. Flory*. J. Amer. Soc. **58**, 1877 (1936).
9. *G. B. Taylor*. J. Amer. Soc. **70**, 760 (1948).
10. *H. Signer und K. Berneis*. Makromol. Chemie **268**, 282 (1952).
11. *G. V. Schulz und F. Blaschke*. J. prakt. Chemie. **158**, 130 (1941).
12. *M. L. Huggins*. J. Amer. Soc. **64**, 2716 (1942).
13. *W. Kuhn*. Z. angew. Chemie. **49**, 858—862 (1936).
14. *G. B. Taylor*. J. Amer. Soc. **69**, 635 (1947).
15. *E. K. Bolton*. Ind. and Eng. Chemistry. **34**, 53—58 (1942).
16. *K. R. Goldstein*. Mell. Text. Berichte. 900 (1951).
17. *Kirk-Othmer*. Encyclopedia of Chem. Technology. **10**, 916 (1953).
18. Amer. Dyestuff Reporter 582 (1939).
19. J. Soc. Dyers and Colorists 71 (1942).
20. Amer. Dyestuff Reporter 295 (1948).
21. *H. Staudinger und H. Jörder*. J. prakt. Chemie. **160**, 176 (1942).
22. *H. Staudinger*. Mell. Text. Berichte. 631 (1939).
23. *H. Staudinger und H. Schnell*. Makromol. Chemie. I, 44 (1947).
24. *A. Matthes*. J. prakt. Chemie. (2) **162**, 245 (1943).
25. *A. Matthes*. Makromol. Chemie. **5**, 165—178 (1950) und 197 (1951).
26. *J. R. Schaefgen and Ch. F. Trivisonno*. J. Amer. Soc. **73**, 4580 (1951).
27. *J. E. Waltz and G. B. Taylor*. Analytical Chemistry. **19**, 448 (1947).
28. *G. B. Taylor*. J. Amer. Soc. **69**, 635 (1947).
29. *S. Basu*. J. Polymer Sc. **5**, 735 (1950).
30. *S. R. Palit*. Analytical Chemistry. **18**, 246 (1946).
31. *J. R. Schaefgen and P. Flory*. J. Amer. Soc. **70**, 2709 (1948).
32. *J. R. Schaefgen and P. Flory*. J. Amer. Soc. **72**, 689 (1950).
33. *J. Mouton*. L'industrie textile. **64**, 64 (1947).
34. *J. Meybeck*. Teintex. **17**, 89 (1952).
35. *W. C. Peurifoy jr.* Amer. Dyestuff Reporter. **39**, 605 (1950).

36. Rayon and Synth. Textiles. **30**, 69 (1949).
37. *U. P. Strauß* and *R. M. Fuoß*. *J. Polymer Sc.* **3**, 602 (1948).
38. *L. Diserens*. Neue Verfahren in der Technik der chem. Veredlung der Textilfasern. Bn. I, 500 (1948).
39. *Korte* und *Kaufmann*. *Mell. Text. Berichte.* 234—239 (1942).
40. *A. L. Dubeau*, *J. Mac-Mahon* and *G. Vincent*. *Amer. Dyestuff Reporter.* **28**, 590—592 (1939).
41. *M. C. Taylor* and *J. F. White*. *Ind. and Eng. Chemistry.* **32**, 899 (1940).
42. *H. Baier*. *Mell. Text. Berichte.* 696 (1950).
43. *E. Elöd* und *A. Klein*. *Mell. Text. Berichte.* 191 und 263 (1945—1946).
44. *Mathieson Alkali Works U.S.A.* *Amer. Pat.* 2 145 062; 2 100 496; 2 129 719; *fr. Pat.* 862 355; 806 912.
45. *Treadwell*. *Analytical Chemistry.* **2**, 553—554 (1928).
46. *U. Graf* und *H. J. Henning*. *Statistische Methoden bei Textil-Untersuchungen* (1952).
47. *F. Fourné*. *Synthetische Fasern* (1953).

Lebenslauf

Ich wurde am 17. August 1927 in Kairo (Ägypten) geboren. Die Primar- und Sekundarschule absolvierte ich im „Collège des Pères Jésuites“ in Kairo und bestand im Juni 1946 die Staatsmaturitätsprüfung (Abteilung Naturwissenschaften). Vom Oktober 1946 bis Juli 1947 besuchte ich die zwei ersten Semester der „Faculty of Science“ der Fouad I. University, Kairo, und bestand die am Schluß des Studienjahres abzulegende Prüfung.

Im August 1947 kam ich nach Zürich und mußte wegen Platzmangel an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule zwei Semester an der chemischen Fakultät der Universität Zürich studieren.

Auf Grund einer Aufnahmeprüfung (1. Vordiplomprüfung) trat ich im Herbst 1948 in das 3. Semester der Abteilung für Chemie der ETH ein und beendete im Sommer 1951 mit dem Diplom als Ingenieur-Chemiker mein Studium. Darauf begann ich im Herbst 1951 mit der vorliegenden Promotionsarbeit, die ich im Januar 1954 abschloß.

Zürich, Januar 1954.