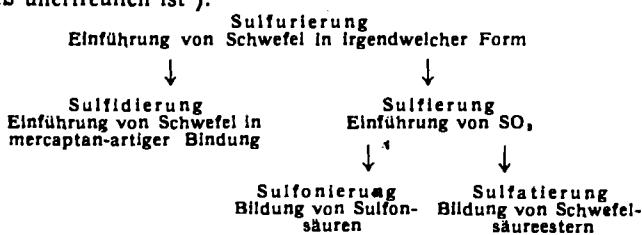


Um das Nomenklaturschema etwas weiter auszubauen, wird im folgenden als Sammelbegriff für die Einführung von Schwefel in irgendeiner Form die Bezeichnung „Sulfurierung“ verwendet. Alle diese Ausdrücke wurden bisher ad libidum nebeneinander gebraucht, ein Zustand, der für die exakte Naturwissenschaft gewiß unerfreulich ist<sup>1)</sup>.

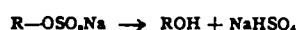


Man kann an dieses Schema andere Spezialreaktionen, wie die „Chlorsulfonierung“ bzw. „Sulfochlorierung“, die „Sulfitierung“ usw. ohne Schwierigkeit angliedern.

Die Fragen der Terminologie haben für den Analytiker Bedeutung, weil sie dazu beitragen, Mißverständnisse zu vermeiden. So wollen wir z. B. als „organisch gebundene Schwefelsäure“ die gesamte durch Sulfonierung und Sulfatierung umgesetzte Schwefelsäure ausdrücken, während die durch Sulfatierung gebundene als „abspaltbare“ Schwefelsäure bezeichnet werden soll. Sie kann durch saure Hydrolyse wieder entfernt werden.

Die vorgeschlagenen Bezeichnungsweisen werden in den folgenden Ausführungen benutzt, welche die Grundlage für die Analytik von Alkylsulfaten liefern sollen.

Durch Erhitzen von Alkylsulfat mit verdünnten Säuren tritt Hydrolyse ein. Man erhält einerseits (als ölige Schicht) den Gesamtalkohol, andererseits Schwefelsäure bzw. saures Alkalisulfat:



Der Gesamtalkohol kann ähnlich wie die Gesamtfettsäure bei der Analyse von Seifen volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden. Die volumetrische Bestimmung erfolgt in einem Bürettenkolben und verlangt die Umrechnung auf Gewichtsprozent mit Hilfe eines empirischen Faktors. Bei der gravimetrischen Bestimmung durch Ausschütteln mit Äther oder Petroläther ist darauf zu achten, daß die Entfernung des Lösungsmittels keine Verluste an Fettalkohol verursacht, da die technischen Alkylsulfate häufig flüchtige Anteile enthalten.

Die abspaltbare Schwefelsäure läßt sich als Aciditätszuwachs nach der Hydrolyse messen. Sie wird zweckmäßig als

<sup>1)</sup> Nach Mitteilung von Herrn Dr. F. Richter (BASF-Institut) liegen gegen die vorgeschlagenen Bezeichnungsweisen keine prinzipiellen Einwendungen vor.

$\text{NaSO}_3\text{H}$  ausgerechnet, weil man in diesem Fall durch Addition von Gesamtalkohol und abspaltbarer Schwefelsäure sofort den Wert für Gesamtalkylsulfat erhält, der ein Maß für die Beurteilung der Probe auf ihren Gehalt an Aktivsubstanz darstellt. Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß bei der Bestimmung der abspaltbaren Schwefelsäure die Alkalität des Analysenmusters zu berücksichtigen ist. Sie wird bestimmt durch Titration gegen einen Indikator von der Art des Methylorange. Wenn die titrierten  $\text{cm}^3$  prozentmäßig ausgewertet werden sollen, rechnet man sie meist auf Soda um, da Ätznatron in Feinwaschmitteln nicht in Frage kommt.

Zu einer vollständigen Analyse gehört noch die Ermittlung des Unsulfierten, welches bei primären Alkylsulfaten ähnlich wie das Unverseifte in der Fettchemie abgetrennt werden kann. Jedoch erfordert die Einstellung der richtigen Konzentrationen an festen Substanzen sowohl wie bei den verwendeten Lösungsmitteln weit mehr Sorgfalt, als es die Bestimmung des Unverseiften oder Unverseifbaren erfordert, denn die hier vorliegenden Stoffe sind ausgezeichnete Dispersionsmittel. Bei sekundären Alkylsulfaten wird die Bestimmung des Unsulfierten ausgesprochen schwierig. – Durch Subtraktion des Unsulfierten vom Gesamtalkylsulfat erhält man den Wert für Reinalkylsulfat.

Man hat das Verhältnis von Unsulfiertem zu Gesamtalkohol zur Feststellung des Sulfiergrads verwendet, doch ist es richtiger, den Sulfiergrad oder genauer „Sulfatiergrad“ unter Verwendung der Hydroxylzahl des Ausgangsalkohols zu berechnen, da ja das Unsulfatierbare bei der Beurteilung der Vollständigkeit der Umsetzung außer Betracht bleiben muß. Aus der Hydroxylzahl des Ausgangsmaterials kann errechnet werden, wieviel Schwefelsäure bei vollständiger Umsetzung ester-artig gebunden werden kann und diese Zahl wird zur tatsächlich gebundenen Menge an abspaltbarer Schwefelsäure in Beziehung gesetzt. Der Sulfatiergrad drückt also aus, wieviel Prozent vom Reinalkohol zu Alkylsulfat umgesetzt wurden.

Technische Alkylsulfate enthalten als anorganische Bestandteile neben Feuchtigkeit, die nach der Xylo-Methode ermittelt werden muß, und Alkali in geringen Mengen nur Natriumsulfat und manchmal etwas Kochsalz. Der Prozentgehalt an Natriumsulfat wird mit hinreichender Genauigkeit erhalten, indem man den Schwefel der abspaltbaren Schwefelsäure vom Gesamtschwefel, den man nach einer der üblichen elementaranalytischen Methoden bestimmt, abzieht und die Differenz auf Natriumsulfat umrechnet. Kochsalz wird nach Mohr titriert.

Eingeg. am 21. Jan. 1948. [A 90].

## Zuschrift

# Polyacrylnitril-Fasern

Eine neue Gruppe von synthetischen Fasern

Von Dr. HERBERT REIN, Augsburg.

Der Anklang, den Nylonstrümpfe und Nylonborsten mit vollem Recht gefunden haben, zusammen mit sachlich nicht immer richtigen Darstellungen in der Tagesspresse haben in weiten Kreisen den Eindruck aufkommen lassen, daß mit Nylon die Entwicklung auf dem Gebiet der synthetischen Fasern als abgeschlossen und Nylon als die synthetische Faser der Zukunft schlechthin angesehen werden kann. Selbst ein erheblicher Teil der an der Erschließung und Entwicklung dieses neuen Gebietes Beteiligten konnte sich der suggestiven, in mancher Hinsicht übersteigerten Einschätzung der Nylonfaser nicht entziehen. Die meisten weiteren Forschungsarbeiten in fast allen Staaten, wie eine Durchsicht der einschlägigen Patentliteratur beweist, konzentrierten sich deshalb darauf, neue Verfahren zur Herstellung polyamid-artiger Kondensationsprodukte zu finden und so die amerikanischen Nylon- bzw. deutschen Perlonpatente zu umgehen. Praktischen Erfolg haben, soweit sich bisher überschauen läßt, diese Bemühungen nirgends gehabt, da diese neuen Verfahren, sofern sie überhaupt zu brauchbaren Fasern führten, wirtschaftlich nicht mit Nylon oder Perlon konkurrieren können. Es bedeutet deshalb zweifellos eine Überraschung, wenn nunmehr gerade aus den USA, der Wiege des Nylon, Veröffentlichungen in der Fachpresse bekannt werden, die von neuen synthetischen Fasern berichten, denen man in mancherlei Hinsicht Überlegenheit gegenüber Nylon zugesteht und die als Konkurrenz zum Nylon ernst genommen werden. In der ersten Veröffentlichung dieser Art berichtet Joseph V. Sherman<sup>1)</sup> insbesondere über eine von der F. P. herausgebrachte Faser A, die aus 100proz. Polyacrylnitril besteht und über deren Eigenschaften folgendes gesagt wird:

„Polyacrylnitril besitzt eine Reihe wichtiger Vorzüge, die vermuten lassen, daß es in steigendem Maße Verwendung zur Herstellung synthetischer Fasern

<sup>1)</sup> Textile World 97, Nr. 3, 101 und 215 [1947].

finden dürfte. Die Verbindung ist krystallin und es kann ihr Faserorientierung erteilt werden, wie sich an Hand von Röntgenuntersuchungen ergeben hat<sup>2)</sup>. Die durch Strecken orientierten Fasern besitzen gute Festigkeitseigenschaften, außerdem ist das Polymere unschmelzbar und hat ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegenüber Hitze, Licht und den gebräuchlichen Chemikalien. Schließlich kann damit gerechnet werden, daß das Ausgangsmaterial billig herstellbar ist, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit eröffnet, daß hochwertige synthetische Fasern zu niedrigen Preisen auf den Markt gebracht werden können.

Bemerkenswerterweise haben diese Fasern bessere Widerstandsfähigkeit gegen Hitze, Licht und Chemikalien als Nylon und werden u. U. dieses auf dem Strumpfgebiet preislich unterbieten“.

Über die Verwendungsmöglichkeiten dieser neuen Faser wird folgende Voraussage gemacht:

„Wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften dürften Polyacrylnitril-Fasern viele bedeutende Verwendungsmöglichkeiten finden. Die hohe Festigkeit, Schmiegsamkeit und Elastizität der Garne macht sie für die Verwendung in der Strumpfindustrie sowie der sonstigen Bekleidungsindustrie geeignet. Ihre geringe Anschmutzbarkeit sowie leichte Reinigungsmöglichkeit (die gebräuchlichen Reinigungsmittel können ohne Schädigung der Faser angewendet werden) machen sie sowohl zur Herstellung glatter Gewebe als auch von Florgeweben, wie Samte, Plüsche, Polsterbezügen und Teppichen geeignet. In letzterem Falle können die Garne mit Vorteil sowohl als Flor als auch als Grundkette in diesen Geweben Verwendung finden.“

<sup>2)</sup> In der angezogenen Veröffentlichung wird nicht erwähnt, daß das Röntgendiagramm der Polyacrylnitril-Faser vollkommen von dem anderer Textilfasern abweicht. Dies wurde im Wiss. Photo-Laboratorium der Agfa-Filmfabrik, Wolfen, von den Herren Prof. J. Eggert und Dr. F. Siebe festgestellt. Beiden Herren sei auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung bestens gedankt.

Die geringe Wasseraufnahme, hohe Widerstandsfähigkeit gegen Faulnis und Verrottung sowie die besondere ausgeprägte UV-Beständigkeit läßt ferner an die Verwendung für Gewebe denken, die besonders der Bewetterung ausgesetzt sind, wie Zelte, Markisen, Planen, Flaggen, Segel und dergleichen. Speziell diese Eigenschaften in Verbindung mit dem niedrigen spez. Gewicht der Faser (1,16!) lassen die Verwendung zur Herstellung von Tropenbekleidung besonders interessant erscheinen, da für diesen Zweck leichte, schmiegsame Gewebe, die der Einwirkung des Klimas, der starken Sonnenbestrahlung sowie der Verrottung widerstehen, besondere erwünscht sind<sup>3)</sup>. Andere Verwendungszwecke, die vorgesohlagen werden, sind Angelschnüre, Fischereinetze, Tauwerk (besonders für die Schifffahrt), Badeanzüge und Regenschirmstoffe.

Acrylnitrilfasern können sowohl als endloser Faden wie auch als Spinnfaser mit beliebigem Stapel erhalten werden, ebenso lassen sich Phantasiezwirne mit jeder anderen Natur- oder Kunstfaser herstellen und schließlich ist Polyacrylnitril-Spinnfaser wegen ihrer hohen Bauschelastizität, besonders in gekräuseltem Zustand, auch als Beimischung zu Wolle verarbeitbar.

In Drahtform kommt eine Verwendung in der Korb- und Flechwarenindustrie in Betracht, desgl. als Borsten sowie Rolljablons, wo ihr leichtes Gewicht, geringe Wasserempfindlichkeit und hohe Beständigkeit gegen Ultraviolet, Rauchgase und Meeresluft wertvoll sind. Auf Grund ihrer hohen Schmiegsamkeit und Dauerhaftigkeit können derartige Jalousien, falls sie nicht benutzt werden, aufgerollt und so ausgebildet werden, daß sie ein Teil der Fensterkonstruktion sind.

Die ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit der Polyacrylnitrilfaser gegen Säuren und die meisten anderen Chemikalien, einschließlich Ölen und Fetten, sowie der hohe Erweichungspunkt und die geringe Quellung läßt besonders an gewisse industrielle Verwendungsmöglichkeiten, wie Filtertücher, Spinnspulenbezüge und Spinnkäschentücher in der Viskosespinnerei sowie Arbeitskleidung in Betrieben, wo Säuren und aggressive Dämpfe vorherrschen, denken<sup>4)</sup>.

Soweit die Ausführungen von *Sherman* über die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten dieser neuen Polyaerylnitrilfaser, denen nichts hinzuzufügen ist, da sich diese Beurteilung vollkommen mit den hier gemachten Feststellungen und gehegten Erwartungen deckt. Interessant an diesem Urteil ist lediglich, daß es direkt oder indirekt von der Firma stammt, die die Nylonfaser entwickelte und herstellt, und man wird deshalb nicht umhin können, dem Urteil Sachkenntnis und Gewicht beizumessen.

Den Chemiker wird besonders interessieren auch etwas über die Entwicklungsgeschichte dieser Polyacrylnitrilfasern zu erfahren, weshalb die darauf bezüglichen Angaben ebenfalls im Wortlaut gebracht werden sollen.

„Die ersten Arbeiten über Polyacrylnitril-Fasern wurden von der I.G. Farbenindustrie in Deutschland durchgeführt<sup>5)</sup>. Diese deutschen Verfahren wurden jedoch als undurchführbar befunden. Ein grundlegendes Patent<sup>6)</sup>, welches der du Pont Company unter dem 23. Juli 1946 erteilt wurde, beschreibt das erste erfolgreiche Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitril-Lösungen in einem organischen Lösungsmittel, welches die Erzeugung handelsfähiger Textilfasern und anderer Erzeugnisse erlaubt. Erreicht wurde dies durch die Entwicklung einer Gruppe organischer Lösungsmittel, welche Polyacrylnitril oder Mischpolymerisate mit mindestens 85 Gewichtsprozenten Acrylnitril zu lösen vermögen ohne mit den Polymeren zu reagieren oder dieselben abzubauen. Diese Lösungsmittel werden später aus den Fäden oder anderen Gebilden nach der Verformung entfernt unter Zurücklassung des intakten Polyacrylnitrils<sup>7)</sup>. Die so erhaltenen Fasern werden zur Erzielung einer Faserstruktur gestreckt und erhalten dadurch hohe Festigkeit, Dehnbarkeit und hohe Elastizität, die sie den Vergleich mit Seide vorteilhaft bestehen läßt. Eine Methode der Faserstreckung zum Zwecke der Festigkeitssteigerung ist von du Pont<sup>8)</sup> wie folgt beschrieben worden.

Ein ungezwirntes 440 den. Garn mit 40 Einzelfäden, hergestellt durch Trockenverspinnung einer Polyacrylnitril-Lösung in Dimethylformamid (durchschnittliches Molekulargewicht des verwendeten Polyacrylnitrils 103000) wird über eine Spreizvorrichtung und um eine auf 165—180° erhitzte Rolle mit einer Zulieferungsgeschwindigkeit von 3,8 m/min geführt und mit einer Geschwindigkeit von 36,25 m/min von der Rolle abgezogen, so daß der Faden also um das Zehnfache verstrekt wird.

Während der ungestreckte Faden von 440 den. eine Reißfestigkeit von 0,6 g/den. hat, besitzt das gestreckte Garn von 42—45 den. eine Reißfestigkeit von 4,3 g/den.<sup>9)</sup>.

Diese Darstellung der Entwicklungsgeschichte der Polyaerylnitril-Faser bedarf im Hinblick auf die Bedeutung des Gegenstandes sowie im Interesse einer späteren gerechten historischen Würdigung der nachstehenden Ergänzungen.

Die Angabe von *Sherman*, daß die ersten Arbeiten über Polyacrylnitril von der I.G. Farbenindustrie durchgeführt wurden, ist zutreffend, denn schon 1931—32 befaßte sich der Verfasser, noch ehe ihm die technische Durcharbeitung und der Aufbau der PeCe-Fasererzeugung übertragen wurde, im damaligen Laboratorium der Kunstseiden-Technischen Zentrale der I. G. mit Versuchen zur Herstellung von Fasern aus Polyacrylnitril. Die Überlegungen, die seinerzeit dazu führten gerade Polyacrylnitril, für welches einzig und allein konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel bekannt war, als Ausgangsmaterial für eine synthetische Faser in Betracht zu ziehen, waren in Kurze folgende:

1. Gerade die vollkommene Unlöslichkeit des Polyacrylnitrils in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme der bereits erwähnten konzentrierten Schwefelsäure schien damals noch eine wesentliche Voraussetzung für eine synthetische Faser, wenn diese Aussicht haben sollte, sich in größerem Umfang gegen die bekannten Natur- und Kunstfasern durchsetzen zu können.

2. Die Unschmelzbarkeit und der hohe Erweichungspunkt des Polyacryl-

<sup>3)</sup> In diesem Zusammenhang wird der ebenso wichtigen Termitenfestigkeit nicht gedacht; diese scheint jedoch nach den hier durchgeführten Prüfungen mit einer Termitenart ebenfalls gegeben zu sein.

<sup>4)</sup> US-Patent 2117210, *H. Rein*: IG-Farbenindustrie; US-Patent 2140921 *H. Rein*: IG-Farbenindustrie.

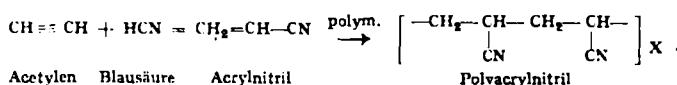
<sup>5)</sup> US-Patent 2404714, *G. H. Latham*: du Pont.

<sup>6)</sup> US-Patent 2404713, 2404717, 2404719, 2404720, 2404721, 2404722, 2404724, 2404727, *R. C. Houtz*: du Pont; US-Patent 2404715, 2404725, *A. O. Rogers*: du Pont; US-Patent 2404716, *V. L. Hansley*: du Pont; US-Patent 2404723, *R. R. Merner*: du Pont; US-Patent 2404726, *W. H. Charch*: du Pont; US-Patent 2404728, *T. G. Finzel*: du Pont.

<sup>7)</sup> DRP. 631527, Priorität 9.12.1934, *H. Rein*, IG. Farben.

nitrils waren weitere Eigenschaften, die voraussehen ließen, daß einer derartigen Faser breite Einsatzmöglichkeiten offen stehen würden.

3. Den letzten Ausschlag für die Wahl des Polyacrylnitrils gab jedoch die aus Analogiegründen theoretisch denkbare Möglichkeit der Synthese aus Acetylen und Blausäure.



Durch eine derartige direkte Synthese mußte sich der Preis derartig verbilligen, daß die Polyacrylnitrilfaser auch preislich mit den bisherigen Kunst- und Naturfasern in Wettbewerb treten konnte.

Die Versuche schwefelsaure Polyacrylnitril-Lösungen zu verspinnen führten jedoch zu keinem brauchbaren Ergebnis, was weniger auf eine zu geringe Haltbarkeit der Spinnlösungen als vielmehr darauf zurückzuführen war, daß es nicht gelang ein genügend starkes Gefälle gegenüber der konzentrierten Schwefelsäure zu erzielen, um die Säure so schnell aus dem ankoagulierten Faden zu entfernen bevor Verseifung zu Polyacrylamid oder Polyacrylsäure eintritt. Das Verfahren scheiterte also an den gleichen Schwierigkeiten, die auch bei der Verspinnung von Cellulose-Schwefelsäure-Lösungen nicht überwunden werden konnten. Beobachtet wurde bei diesen Versuchen jedoch, daß Polyacrylnitril-Schwefelsäure-Lösungen in ihrem Verhalten mancherlei Ähnlichkeit mit Cellulose- und Fibroin-Lösungen haben. Verfolgung dieser Feststellung zeigte, daß Polyacrylnitril analog diesen Naturfasern in konzentrierten Salzlösungen (der Hofmeisterschen Reihe<sup>10)</sup>) sowie quarternären Ammonium-Verbindungen lösbar ist<sup>11)</sup>. Auf diesem Wege laboratoriumsmäßig erprobte Polyacrylnitril-Fasern ließen bei der Prüfung erkennen, daß ihre Eigenschaften den auf sie gesetzten Erwartungen entsprachen, jedoch waren auch diese Verfahren für eine betriebsmäßige Herstellung noch nicht geeignet, weshalb von einer weitergehenden Patentierung Abstand genommen wurde<sup>12)</sup>.

Der naheliegende Gedanke, an Stelle des Polyacrylnitrils dessen Mischpolymerisate zu verwenden, da derartige Produkte erfahrungsgemäß bessere Löslichkeitseigenschaften besitzen, wurde zwar parallel verfolgt, jedoch war aus allgemeinen Erfahrungen heraus vorauszusehen, daß derartige Fasern hinsichtlich ihrer Temperaturbeständigkeit geringe oder gar keine Überlegenheit gegenüber den inzwischen in Großproduktion befindlichen PeCe-Fasern besitzen würden. Diese Voraussage hat sich im Zuge der Durchprüfung ganzer Mischungsreihen von Acrylnitril-Mischpolymeraten mit anderen Vinyl-Verbindungen, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, Vinylester und anderen durchweg bestätigt. Als verhältnismäßig bestes Produkt erwies sich hierbei das Mischpolymerisat aus Acrylnitril und Vinylchlorid, welches nach *Sherman* jetzt zur Herstellung der Vynon N-Faser von der Carbide u. Carbon Chemical Corp. verwendet wird<sup>13)</sup>. Die Wärmebeständigkeit dieser Faser, die wenig über Kochtemperatur liegt sowie die goldgelbe Eigentümlichkeit, lassen jedoch ebensowenig einen generellen Einsatz zu wie bei der PeCe-Faser, weshalb dem Produkt hier keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Mit dem Aufkommen der Nylon- resp. Perlonfaser entstand auf dem Gebiet der synthetischen Fasern eine neue Lage, da hiermit erstmalig Produkte auf den Markt kamen, denen auf Grund ihrer hohen Temperaturbeständigkeit wenigstens theoretisch alle Gebiete des Textilsektors offen standen. Dieser Umstand sowie die Tatsache, daß in der Zwischenzeit auch die direkte Synthese des Acrylnitrils aus Acetylen und Blausäure durch die Arbeiten von *O. Bayer* und *P. Kurz* im Werk Leverkusen der I.G. Farbenindustrie technisch gelöst worden war<sup>14)</sup>, gaben den Arbeitern über Polyacrylnitril-Faser naturgemäß neuen Impuls und waren der Anlaß, die betriebsmäßige Herstellung derartiger Fasern nunmehr nachdrücklich zu betreiben.

Da ein Verspinnen aus dem Schmelzfluß wegen der Unschmelzbarkeit des Polyacrylnitrils nicht in Frage kommen konnte, mußten sich die Arbeiten darauf konzentrieren organische Lösungsmittel zu finden, die genügend Lösevermögen für Polyacrylnitril besitzen und die Herstellung hochprozentiger, haltbarer Lösungen erlauben. Derartigen Arbeiten war sogar allgemeine Bedeutung für die Kunststoffindustrie beizumessen, da sich die Technik mit der Verarbeitung hochtemperaturbeständiger Linearpolymerivate, die eine Häufung polarer Gruppen hohen Molochänsionsinkrementen enthalten, wegen des Fehlens geeigneter Verformungsverfahren bisher kaum befaßt hat. Andererseits ist aber anzunehmen, daß derartige Verbindungen in der Regel nur über die Lösung der Verarbeitung zugänglich sein werden. Dies setzte allerdings voraus, daß man sich gedanklich von der landläufigen Vorstellung, für die technische Verarbeitung von Kunststoffen aus Lösung kämen nur Niedrigsiedler in Frage, freimachen mußte. Solche Gedankengänge führten in schneller Folge zur Auffindung einer ganzen Gruppe von organischen Verbindungen, die nicht nur ausgezeichnete Lösungsmittel für Polyacrylnitril sind, sondern welche auch mit Vorteil für die Verarbeitung von Polyamiden, Polyurethanen und vielen anderen als schwer oder gar, wie Polysulfone u. a., als unlöslich geltenden Polymerisations- und Kondensationsprodukten Verwendung finden können. Hinsichtlich der praktischen Bedeutung steht vor diesen Lösungsmitteln das Dimethylformamid an erster Stelle, da diese Verbindung großtechnisch leicht zugänglich ist. Dementsprechend wird Dimethylformamid jetzt auch von du Pont zur Herstellung der Polyacrylnitril-Faser verwendet. In der folgenden Tabelle sind die diesbezüglichen deutschen Patentanmeldungen mit Angabe des Einreichungsdatums aufgeführt.

Deutsche Patentanmeldung  
Nr. 69994 IVc/39b  
Einreichungsdatum: 4. Juli 1941

*H. Rein*: I.G. Farben.

Herstellung von Polyacrylnitril-Fasern und Filmen aus Lösungen in Laktamen.  
*H. Rein*: I.G. Farben.

<sup>10)</sup> DRP. 631756, Priorität 22.8.1934, *H. Rein*, IG. Farben.

<sup>11)</sup> Nacharbeiter in Japan scheinen später, wie aus unvollständigen Berichten während des Krieges hervorging, Patentschutz auf die Verspinnung in alkoholischen Fällbädern beantragt zu haben.

<sup>12)</sup> Textile World 97, 102 [1947].

<sup>13)</sup> DRP. 728767 v. 13.7.1939.

Deutsche Patentanmeldung Nr. 69995 IVC/39 b Einreichungsdatum: 4. Juli 1941 <i>H. Rein; I.G. Farben.</i>	Herstellung von Polyacrylnitril-Fasern und Filmen aus Lösungen in Laktonen.	Deutsche Patentanmeldung Nr. 74965 IVC/39 b Einreichungsdatum: 7. Mai 1943 <i>H. Rein; I.G. Farben</i>	Herstellung von beständigen Lösungen aus Hochpolymeren.
Deutsche Patentanmeldung Nr. 72024 IVC/39 b Einreichungsdatum: 13. April 1942 <i>H. Rein; I.G. Farben.</i>	Herstellung von Polyacrylnitril-Fasern und Filmen aus Lösungen in formylierten prim. und sek. Aminen.	Deutsche Patentanmeldung Nr. 75353 IVC/39 b Einreichungsdatum: 25. Juni 1943 <i>W. Zerweck, H. Rein, W. Kunze; I.G. Farben.</i>	Lösen und Weichmachen von Polyacrylnitril mittels Dinitriilen.
Deutsche Patentanmeldung Nr. 72524 IVC/39 b Einreichungsdatum: 17. Juni 1942 <i>W. Zerweck, H. Rein, C. Schultis; I.G. Farben.</i>	Dialkyl-cyanamide als Lösungs- und Weichmachungsmittel für Polyacrylnitril.	Deutsche Patentanmeldung Nr. 75388 IVC/39 b Einreichungsdatum: 29. Juni 1943 <i>W. Zerweck, H. Rein, W. Kunze, C. Schultis; I.G. Farben.</i>	Herstellung von Polyacrylnitril-Fasern oder Filmen aus Lösungen in N-Nitro-oder Nitroso-Alkylaminen.
Deutsche Patentanmeldung Nr. 72617 IVC/39 b Einreichungsdatum: 1. Juli 1942 <i>H. Rein, W. Zerweck, C. Schultis; I.G. Farben.</i>	Herstellung von Polyacrylnitril-Lösungen mittels cycl. Carbonate mehrwertiger Alkohole.	Diese Patentliste dürfte die Prioritätsfrage eindeutig klarstellen, da nach Sherman das grundlegende US-Patent 2404714 von du Pont erst am 4. November 1944 angemeldet wurde. Leider sind die betreffenden amerikanischen Patentschriften bis jetzt in Deutschland nicht im Originaltext erhältlich, jedoch geht bereits aus den bekannt gewordenen Auszügen hervor, daß hier überraschende Übereinstimmungen zu bestehen scheinen, auf die vielleicht zu gegebener Zeit zurückzukommen sein wird. Jedenfalls waren Ende 1943, also ein Jahr vor Einreichung der du Pont-Patente, die Vorarbeiten hier abgeschlossen und es stand zu diesem Zeitpunkt fest, daß mit der Polyacrylnitril-Faser eine weitere synthetische Faser geschaffen war, die genau wie Nylon auf allen Gebieten des Textilsektors Verwendung finden kann, in manchen Eigenschaften diesem sogar überlegen ist und die aller Wahrscheinlichkeit nach einmal die billigste synthetische Faser werden dürfte, die überhaupt hergestellt werden kann. Wenn es im Laufe des Jahres 1944 nicht mehr zur Aufnahme der geplanten Versuchspproduktion in Deutschland gekommen ist und somit die USA in technischer Hinsicht einen Vorsprung gewinnen konnten, so hängt dies lediglich mit der Entwicklung der Dinge bei uns in den letzten vier Jahren zusammen. Eine ausführliche Veröffentlichung befindet sich in Vorbereitung und wird, sobald die Verhältnisse die Fertigstellung erlauben, an dieser Stelle erscheinen.	
Deutsche Patentanmeldung Nr. 72798 IVC/39 b Einreichungsdatum: 22. Juli 1942 <i>H. Rein, W. Zerweck, E. Schwaamberger; I.G. Farben.</i>	Herstellung von Hochpolymeren-Lösungen mittels Oxsäurenitride.	Eingeg. am 22. März 1948. [A 114].	
Deutsche Patentanmeldung Nr. 73203 IVC/39 b Einreichungsdatum: 21. Sept. 1942 <i>P. Schlack; I.G. Farben.</i>	Lösen und Verformen von Polyacrylnitril mit Sulfonen		
Deutsche Patentanmeldung Nr. 73398 IVC/39 b Einreichungsdatum: 21. Okt. 1942 <i>H. Rein; I.G. Farben.</i>	Nachbehandlung von Polyacrylnitril-Formkörpern mit Aldehyden.		
Deutsche Patentanmeldung Nr. 73397 IVC/39 b Einreichungsdatum: 21. Okt. 1942 <i>H. Rein; I.G. Farben.</i>	Nachbehandlung von Polyacrylnitril-Formkörpern mit Säuren oder Alkalien.		

## Versammlungsberichte

### Deutsche Physikalische Gesellschaft (Gauverein Niedersachsen) Göttingen

12./13. April 1947

Über 100 auswärtige Teilnehmer, darunter auch Kollegen aus Berlin, waren erschienen, so daß die Veranstaltung wesentlich über den Rahmen einer „Gautagung“ hinausging. Mit besonderer Freude wurden Gäste aus England begrüßt, die durch ihr Erscheinen das Interesse an der Deutschen Physik bekundeten und zu dem für uns so nötigen Brückenschlag zu den Kollegen anderer Länder beitrugen.

Die Tagung wurde durch den Vorsitzenden der Gesellschaft M. v. Laue eröffnet. Er konnte die freudige Mitteilung machen, daß die 1946 verstorbenen Gattin des langjährigen Förderers der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Karl Scheel, der Nachfolge-Gesellschaft den Betrag von RM. 100000.— vermacht und damit die Verbundenheit der Familie Scheel mit der Gesellschaft noch über den Tod hinaus bezeugt habe. Der Vormittag zeigte ebenso wie der Nachmittag ein reichhaltiges Vortragsprogramm, während am Abend Dr. Fraser vom British Research Branch einen Teil der Tagungsteilnehmer zu einem Bierabend zusammenführte. Am Sonntagmorgen fand in einer Geschäftssitzung des Gauvereins die Vorstandswahl statt, in der Prof. Mannkopff-Göttingen zum Gauvereinsvorsitzenden gewählt wurde; der Nachmittag brachte den Rest des Vortragsprogramms. Am Sonnagnachmittag und Montag nahmen vor allem die ausländischen Gäste Gelegenheit zu Institutsbesuchen, denen sich viele fruchtbare Unterhaltungen anschlossen, so daß die Tagung allseits als voller Erfolg empfunden wurde.

Aus dem Vortragsprogramm:

W. DÖRING, Göttingen: Die Permeabilität von Nickel unter Zug in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Anfangspermeabilität von Nickel unter Zug steigt bei konstanter Zugspannung mit wachsender Temperatur bis zum Curie-Punkt an. Diese Tatsache läßt sich aus der Quantenmechanik des Ferromagnetismus in ähnlicher Weise ableiten wie das Blochsche  $T^{\frac{1}{2}}$ -Gesetz für die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung. Da bei tiefen Temperaturen benachbarte Spins nahezu parallel stehen, kann man näherungsweise Mittelwerte über viele benachbarte Spins betrachten. Für solche Mittelwerte gilt die klassische Mechanik, so daß man auf einfache Weise zu einer Formel kommt, die im Grenzfall  $H \rightarrow 0$  für Sättigungsmagnetisierung die Blochsche Beziehung ergibt und durch Hinzufügung der Zugspannung das Ergebnis liefert, daß die Anfangspermeabilität am absoluten Nullpunkt proportional mit  $J_{\infty}/J_0$  ansteigt, in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment.

E. JUSTI, Braunschweig: Galvanomagnetische Messungen an Alkali-Metallen.

Galvanomagnetische Experimente an Metallen sind deshalb besonders ausschließlich für den metallischen Leitungsmechanismus, weil zu ihrer Klärung

die Elektronentheorie sehr spezielle Angaben, z. B. über die Brillouin-Zonen, machen muß. Die elementare Form der Sommerfeldschen Theorie liefert beispielweise für den Hall-Effekt einen temperatur- und feldstärkeunabhängigen Koeffizienten und für die durch ein magnetisches Querfeld bewirkte Widerstandserhöhung einen Betrag, der einem Sättigungswert von höchstens einigen 0,1% des feldfreien Widerstandes zustrebt; ein zum Strom longitudinalen Magnetfeld soll überhaupt keine Widerstandsänderung bewirken. Demgegenüber konnte Kapitza in seinen bekannten Experimenten von 1929 durch Magnetfelder bis zu 300000 Gauß und Temperaturen bis zu 78° abschneiden Widerstände im Magnetfeld teilweise nahezu verdoppeln, ohne daß Sättigung auftrat; auch magnetische Längsfelder lieferten Widerstandsänderungen vergleichbarer Größenordnung.

In ihren 1935 begonnenen Untersuchungen verwendeten Justi, Scheffer und Mitarb. sehr viel niedrigere Temperaturen — bis zu 1° abs herab — und erreichten so mit geringeren Magnetfeldern (bis zu 40000 Gauß) noch größere Widerstandsänderungen; z. B. konnte der Widerstand von reinstem Wolfram um den Faktor 100000 erhöht werden, und hierbei zeigte sich auch die Ursache für das Versagen der elementaren Theorie: die jeweilige Widerstandszunahme hängt von dem Winkel ab, den das magnetische Querfeld mit den Krystallachsen der einkristallinen Metallproben bildet. Diese Versuchsserien lieferten zusammen mit den in der Literatur bekannten Messungen eine unabsehbare Fülle von relativen Widerstandsänderungen, die zwischen etwa  $10^{-8}$  bis  $10^{+7}\%$  der unmagnetisierten Proben liegen, je nach Art des Metalls, Reinheit (Restwiderstand), Temperatur, Feldstärke, Krystallorientierung usw. Als ordnendes Prinzip bewährt sich die von Justi und Scheffers eingeführte Kohlersche Regel, der entsprechend für ein einziges Metall sämtliche gemessenen Widerstandsvermehrungen unabhängig von den expliziten Werten für Temperatur, Restwiderstand, Magnetfeld, spezifischen Widerstand usw. auf einer einzigen Kurve liegen. Falls man die relativen Widerstandsänderungen als Funktion des Koeffizienten Feldstärke/Widerstandsverhältnis  $\Delta\rho_{H,T}/\rho_H = 0, r_T = f(H/r_T)$ , wobei  $r_T = R_T/R_{0,0}$ , bei  $H = 0$  aufträgt. Bezieht man die Widerstandsverhältnisse  $r_T$  nicht auf die Eispunkt-Temperatur, sondern auf die jeweilige Debyesche charakteristische Temperatur  $\Theta_D$ , so eliminiert man die verschiedenen Störschwingungs-Amplituden verschiedener Metalle und gelangt so zum reduzierten Kohlerschen Diagramm, in dem die relativen Widerstandsänderungen als Funktion von Feldstärke/reduziertes Widerstandsverhältnis  $= H/r_T (r_T = R_T/R_0)$  dargestellt sind. Die Sichtung aller Beobachtungsergebnisse, die bei einkristallinen Proben über alle Azimute ermittelt wurden, zeigt, daß die Kurven für die Metalle der 2., 4. und 6. Spalte des Periodischen Systems dicht beieinander liegen und annähernd mit  $H^2$  anwachsen,