

Versammlungsberichte

Steinkohlenstag 1951 der Rheinisch-Westfälischen TH. Aachen

Aachen 16. bis 17. April 1951

I. G. DRYDEN, Leatherhead: *Neuere Fortschritte zum Verständnis der physikalischen Struktur und chemischen Natur von Glanzkohlen.*

Vortr. berichtet über Arbeiten der British Coal Utilisation Research Association. Eine grundlegende Kenntnis der Kohlenstruktur soll es ermöglichen, einmal die Kohle selbst unter milden und kontrollierten Bedingungen aufzulösen, um dabei neue Erzeugnisse zu gewinnen, und zum anderen die bisher üblichen empirischen Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der Eignung einer Kohle zur Verkokung durch genaue Messungen zu ersetzen. Neue Kohlenlösungsmitte wurden gefunden, die in der Molkekell ein Sauerstoff- oder besser ein Stickstoff-Atom mit einem freien Elektronenpaar besitzen, das weder an molekularer Resonanz teilnimmt, noch durch eine Wasserstoff-Bindung mit einer Nachbamolekell blockiert ist. Äthylendiamin z. B. löst bei Zimmertemperatur aus jungen Glanzkohlen 10 bis 20%, bei Siedetemperatur 40 bis 50%. Aus der Abnahme des Extraktes mit dem Inkohlungsgrad und dem Verlauf der Benetzungswärmen wurde geschlossen, daß die Wechselwirkungen bei den ältesten Kohlen hauptsächlich physikalischer, bei solchen mit nur 80% Kohlenstoff hauptsächlich chemischer Natur sind. Die löslichen Einheiten sind von kolloidaler Größe (Molekulargewicht etwa 300 in Brenzkatechin). Durch Wechselwirkung zwischen sauerstoffhaltigen Gruppen der Kohle und der Amino-Gruppe der Lösungsmittel tritt wahrscheinlich unter Wasserabspaltung Kondensation ein. Es entstanden Produkte mit wasserabstoßenden Eigenschaften. Bei den Kohlenmizellen könnte es sich dabei um sehr große dreidimensionale Moleküle handeln, die durch Niederschlag aus einer Lösung entstanden sind.

N. BERKOWITZ, London: *Kolloidstruktur der Kohle.*

Aus der Messung von Benetzungswärmen wurde die innere Oberfläche verschiedener Kohlen abgeleitet. Die große innere Oberfläche (bis zu 380 m² pro Gramm) deutet darauf hin, daß Kohle ein poröses System darstellt, das aus annähernd regelmäßigen, diskreten Bausteinen oder Mizellen besteht. Benetzungswärme und Porosität ändern sich in gleicher Weise mit dem Inkohlungsgrad. Die Benetzungswärmen wachsen ferner mit abnehmender Teilchengröße. Der Zuwachs ist besonders groß bei starker inkohlten Kohlen. Ausgehend von der Annahme, daß die Kohle aus einer großen Zahl hexagonal dicht gepackter Kugeln besteht, wurde ein strukturelles Modell der Kohle gegeben, woran die fortschreitende Undurchlässigkeit der Kohle mit dem Inkohlungsgrad aus einer wachsenden Zusammenpressung diskreter Kugeln von ungefähr gleicher und konstanter Größe abgeleitet wurde.

Weitere Beispiele für die Existenz von Mizellen und die Kräfte, die diese zusammenhalten, wurden durch Messen der für die Deformation erforderlichen Mindestkraft erbracht. Die Plastizität, eine Eigenschaft aller Kohlen, ist auf die verhältnismäßig schwachen intermizellaren Kräfte zurückzuführen. Es scheint die Auffassung möglich, daß in der ganzen Reihe der Kohlen ein im wesentlichen unverändertes Muster molekularer Packung existiert, wobei benzol-artige Gruppierungen eine wichtige Rolle spielen. Aus dem Studium der Verkokung mit Hilfe der Benetzungswärmen der Kokse wurde geschlossen, daß die Kohlenmizellen ihre Identität und räumliche Anordnung sogar im plastischen Bereich beibehalten.

G. WUNDERLICH, Aachen: *Änderung des Inkohlungsgrades in der Natur.*

Vortr. stellt Theorien einander gegenüber, die die Inkohlung erklären sollen. Von geologischer Seite aus wird dabei meist auf Druck, Temperatur und Zeit verwiesen, während die Chemiker oft neben energetischen Effekten auch den Charakter des Ausgangsmaterials, dessen Reaktionsmöglichkeiten sowie mikrobiologischen Einflüssen größeren Wert bemessen. Gegen den Einfluß der Zeit spricht, daß Kohlen aus jüngeren geologischen Epochen wie Tertiär und Mesozoikum nahezu Anthrazitcharakter haben (Sibirien, USA, Canada). Andererseits stammen die Moskauer und ukrainischen Braunkohlen aus dem Carbon. Daß Druck und Temperatur nicht maßgeblich bei der Inkohlung waren, wurde am Pittsburgher Flöz und am Wealden Beeken gezeigt. Und zwar wird dies einmal an Hand vieler Beispiele von Eruptivkontakten und magmatischen Intrusionen erklärt, zum anderen zeigt eine energetische Betrachtung sowie experimentelle Erfahrung, daß durch Druck allein chemische Bindungen, wie z. B. zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff, nicht aufzubrechen sind. Letzteres ist ja das Prinzip der Inkohlung, die praktisch nichts anderes als eine endogene Reduktion ist. An der Luft kehrt sich dieser Vorgang um, d. h. die gebildete Kohle nimmt wieder Sauerstoff auf, wobei es zufolge des nun exogenen Prozesses zu Selbstentzündungen kommen kann.

Zur Erklärung des Inkohlungsbildes wird ein Gedankengang von W. Fuchs herangezogen, wonach die zur Reduktion des pflanzlichen Ausgangsmaterials nötige Energie durch Redoxpotentiale von Mikrokulturen, die überall anzutreffen sind, geliefert wird. Druck war nur von sekundärem Einfluß und diente lediglich zur Kompression des lockeren Materials.

Aussprache:

Teichmüller: Der Faltungsdruck hat nur geringen Einfluß auf die Inkohlung gehabt. Die thermische Tiefenstufe ist aber von großer Bedeutung. Patteksy: Für die Inkohlung der Kohlen am Böhmerwald und im Walden-

burger Gebiet war der Gebirgsdruck und da besonders der Faltungsdruck ausschlaggebend. Fuchs: Der chemisch wesentliche Vorgang bei der Inkohlung ist die Abnahme des Sauerstoff-Gehaltes, d. h. die Entfernung des Sauerstoffs aus chemischer Bindung. Durch Druck können Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen nicht gesprengt werden.

E. STACH, Krefeld: *Mikroskopischer Vergleich geologischer und technischer Kokse.*

Zahlreiche Vergrößerungen von Anschläften, die unter Verwendung von Olimmerschliffen hergestellt wurden, geben ein anschauliches Bild über die Möglichkeit der Auflösung der Kokse in leicht unterscheidbare Bestandteile. Da Kokse das auffallende Licht viel stärker reflektieren als Kohlen, erhält man davon auch viel bessere Anschliffbilder. Es wurden carbonischer Naturkoks des Saarlandflözes 7 Süd und carbonischer Naturkoks einer Tiefbohrung bei Dobrilugk untersucht. Die Kristallinität der Koksschmelze wurde in Mikrobildern mit bis zu 3000 facher Vergrößerung gezeigt. Besonders eingegangen wurde auf den Gasgraphit (Graphit-Spärolith), der kein echter Graphit ist, sondern eine graphitähnliche Bildung, wie optische Untersuchungen zeigten. Die gefügezeigenden Einlagerungen waren Holz-, Periderm- und Pilzgewebereste, die bis 25% der Grundmasse einnahmen.

C. A. SEYLER, Leatherhead: *Entwicklung der Kohlenpetrographie. Praktische Anwendungen der Kohlenpetrographie.*

Ein Gestein kann nach A. Seward definiert werden als „jeder beträchtliche Bestandteil der Erdkruste, der gleichbleibende geologische Eigenschaften aufweist“. Danach ist Kohle ein sedimentäres Gestein. Die von Stopes festgestellten Gesteinstypen in Kohlen, zwei in Glanzkohlen – und zwar Vitrit und Clarit – und zwei in Mattkohlen – nämlich Durit und Fusit –, können bei der Untersuchung der Reflexion von Kohleschliffen mit Hilfe der Olimmerschliffen in petrographisch homogene Gefügebestandteile (Komponenten) der verschiedensten Kohlen zerlegt werden. Die petrographischen Einheiten heißen Maceralien (in Analogie zu Mineralien). Die Gefügebestandteile, deren Reflektanz sich stufenweise ändert, werden mit V₀ bis V₉ bezeichnet. Viele Vitrite bestehen aus einer einzigen Komponente. Meist findet man aber eine begrenzte Zahl von Komponenten, die ein petrographisches Spektrum bilden. Das petrologische Spektrum bleibt so lange unverändert, bis der Kohlenstoff-Gehalt einen bestimmten kritischen Wert erreicht hat, bei dem das Spektrum sich plötzlich verändert. Die Komponente V₀ verschwindet und wird durch V₁ ersetzt. Die übrigen Komponenten steigen ebenfalls jeweils um eine Stufe. Das höchst auffallende Kennzeichen der 10 Kohlenkomponenten liegt darin, daß ihr Reflexionsvermögen sich nicht stetig, sondern sprunghaft ändert. Zwischen den einzelnen Stufen besteht ein Steigungsfaktor von 1,363. Man kann daher die Formel benutzen:

$$R_0 = 0,26 \cdot 1,363^{NR}$$

worin NR eine gerade Zahl zwischen 1 und 9 darstellt, R₀ die gemessene Reflexion, 1,363 den Steigungsfaktor und 0,26 die Reflexion des Vitrins in dem niedrigsten griechischen Lignite, der bisher untersucht wurde. Diese überraschenden Ergebnisse wurden von verschiedenen Seiten nachgeprüft und bestätigt.

Die 10 Komponenten wurden zur Erklärung der natürlichen Umwandlung der Kohlen, sowie zum Studium der industriellen Schwellung und Verkokung benutzt. Die Beziehungen zwischen den petrologischen Reflexionswerten von Kohlen eröffnete die Möglichkeit einer petrologischen Klassifizierung der Kohle, die eingehend behandelt wurde. Mit Hilfe der neuen Klassifikation können z. B. die Kohlenstoff- und Wasserdampf-Werte nachgeprüft werden, indem man die Übereinstimmung zwischen den im Seyler-Diagramm errechneten Werten und den durch Analyse gefundenen Werten vergleicht. Weitere praktische Anwendungen bezogen sich auf die Bestimmung der Beziehungen zwischen verschiedenen Flözen, auf die Identifizierung eines Lagers, auf die Herstellung geeigneter Mischungen zur Verkokung u. a.

S. HUCK, Dortmund-Eving: *Aktivkohle aus Steinkohle.*

Beim Aktivkohle-Herstellungsverfahren der Gesellschaft für Kohlen-technik wird feingemahlene Kohle einige Stunden bei 230° C mit Luft oxydiert und mit Pech briekettiert. Zur Entfernung des Bitumens wird die erhaltene „Oxykohle“ verschwelt und der zurückbleibende, thermisch sehr stabile Schwelkoks bei 900° C mit Wasserdampf zum Teil ver-gast. Das Adsorptionsvermögen der Aktivkohle kennzeichnet den Einfluß der einzelnen Stufen dieses Verfahrens.

J. NEUKIRCHEN, Mehlem: *Kohle und Graphit als Werkstoff im chemischen Apparatebau.* (Vgl. Chem.-Ing.-Technik 22, 345–47 [1950].)

H. G. FRANK, Duisburg-Meiderich: *Die Bedeutung der azeotropen Destillation für die Aufarbeitung des Steinkohleinteres¹⁾.*

H. WILLE, Duisburg-Meiderich: *Entwicklung des Cumaronharzes zum neuzeitlichen Rohstoff der Lack- und Farbenindustrie.*

Die bei der Herstellung für die Qualität der Harze wichtigen Faktoren wurden zusammengestellt. Die Eigenschaften, die den heutigen Inden-Cumaronharzen eine vielseitige Verwendung sichern, sind hoher Glanz, große Lichtbrechung und Erweichungspunkte zwischen 60 und 150° C. Bestimmungen des mittleren Molekulargewichtes der Harze erwiesen

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 260 [1951].

eine funktionelle Abhängigkeit zwischen Erweichungspunkt und mittlerem Molekulargewicht. Die aus der Mangelzeit des 1. Weltkrieges stammende Einstufung des Cumaronharzes als Ersatzstoff ist völlig abwegig.

H. EISENLOHR, Frankfurt: Eigenschaften verschiedener Stein-kohlen-schweleere.

Auf Veranlassung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau wurde ober-schlesische Kohle der Oheimgrube (Kattowitz) nach verschiedenen Heizflächen- und einem Spülgasverfahren versehwelt. Ein Vergleich der Heizflächenteere zeigte keine Abweichungen hinsichtlich Zusam-men-setzung und Ausbeute. Dagegen gab die Spülgasschwelung gegenüber den Heizflächenschwelungen eine höhere Teerausbeute mit einem grö-ßen Benzin- und Pechgehalt.

O. ROSAHL, Oberhausen: Unsere Einsicht in das Wesen der Ver-brennung.

W. FUCHS, Aachen: Schwefel in der Kohlepyrolyse.

Bei der Verkokung bleibt der Kohleschwefel etwa zur Hälfte im Koks zurück, ungefähr 3% gehen in den Teer und 45 bis 50% in das Gas. Die Hauptmenge 94–97% des Gasschwefels liegt als Schwefelwasserstoff vor, daneben sind geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff und Spuren von Kohlenoxysulfid, Mercaptanen und Thioäthern vorhanden. Es wurde thermodynamisch geprüft, welche Gleichgewichte ausgehend vom System Kohle und Schwefel bei der Verkokung in Betracht kommen. Bei tiefen Temperaturen sind eine Anzahl gasförmiger Schwefel-Verbindungen beständig, im Temperaturbereich der Verkokung aber nur Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Mercaptane und Sulfide zerfallen in Olefine und Schwefelwasserstoff oder sogar in die Elemente. Die Spuren der neben Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff noch vorhandenen organischen Schwefel-Verbindungen sind einmal durch die Gleichgewichtskonzentrationen der berechneten Reaktion gegeben, zum anderen stammen sie daher, daß die Einstellung der Gleichgewichte Zeit erfordert, die während der Verkokung nicht immer zur Verfügung steht.

Unterhalb 500°C liefern Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauer-stoff, Fluor, Phosphor und Brom flüchtige Schwefel-Verbindungen. Zwischen 500 und 1000°C flüchtige Verbindungen geben Bor, Silicium, Arsen, Antimon und Wismut. Durch Ketten- und Ringbildung besteht die Mög-lichkeit, daß sich neben flüchtigen auch eine ganze Reihe schwer- und im Temperaturgebiet der Verkokung sogar nichtflüchtiger Schwefel-Verbin-dungen bilden. So wenn etwa einzelne Kohlenstoffatome eines Graphit-gitters durch Schwefel ersetzt sind.

Der Schwefel-Gehalt des Kokses könnte auch durch Vermittlung aschenbildender Mineralsubstanzen gesteigert werden. Eine direkte Ver-minderung des Schwefel-Gehaltes der Festphase wäre durch die thermo-dynamisch gleichfalls gut mögliche Reduktion von Pyrit oder Eisensulfid mittels atomarem oder naszierendem Wasserstoff zu erreichen.

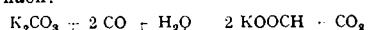
H. MÜLLER-NEUGLÜCK, Essen: Einfluß von Schwefel und Phosphat auf die Ansatzbildung von Kesselheizflächen.

Die chemischen Umsetzungen, die bei der Verschmutzung von Kessel-heizflächen eine Rolle spielen, konnten analytisch geklärt werden. Es wurde ein neuer Arbeitsgang vorgeschlagen, der auf der gesonderten Un-tersuchung der verschiedenen Ansatzschichten beruht. Die tatsächlichen Ansatzreger sind nämlich auf der Rohroberfläche zu suchen. Am Aufbau der Kesselverschmutzungen sind in erster Linie der aus der Kohle stammende Schwefel und Phosphor beteiligt. Bei der Steinkohle spielt insbes. die Umsetzung des Pyrits mit Aluminiumsilicaten in reduzierender Atmosphäre eine Rolle. Außerdem entstehen aus organisch und an Tonerde gebundenem Phosphor unter den vorliegenden Bedingungen Schwefel-phosphor-Verbindungen. Schließlich wirken noch die leicht verdampfen-den Alkalialze und Taupunktsunterschreitungen durch Schwefeltrioxid mit. Bei Braunkohlen spielt neben evtl. vorhandenen Alkalialzen der Gips die Hauptrolle als Verschmutzungserreger.

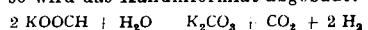
H. HEUMANN, Aachen: Einige neuere wissenschaftlich interessante Synthesen ausgehend vom Kohlenoxyd.

P. ROYEN, Frankfurt: Der Reaktionsmechanismus der Kohlenoxydgas-Konvertierung an alkalisierte Aktivkohle.

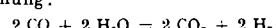
Im Temperaturgebiet von 200–250°C findet an der reinen Kohle praktisch keine Konvertierungsreaktion statt. Tränkt man die Kohle (nach vorangegangenem Anheizen im Hochvakuum) mit Kaliumcarbonat-Lösung, so tritt bis zu einer Grenze eine dem steigenden Kaliumcarbonat-Gehalt proportionale Aktivierung in Bezug auf die Konvertierungsreak-tion ein. Beim Maximum der Konvertierungsleistung wird das gesamte Kaliumcarbonat nach:



in Kaliumformiat überführt. Ersetzt man, nachdem ein konstanter Kon-vertierungsumsatz erreicht ist, das Kohlenoxyd im überströmenden Gas durch Stickstoff, so wird das Kaliumformiat abgebaut:



Gesamtreaktionsgleichung:



Die Bildung von Formiat, kann als eine normale unkatalysierte Reak-tion aufgefaßt werden, da bekanntlich heiße Kaliumcarbonat-Lösung beim Durchleiten von Kohlenoxyd langsam in Kaliumformiat übergeht. Auf der Kohle verläuft der Vorgang infolge der günstigen Oberflächen-verhältnisse wesentlich schneller.

Die zweite Teilreaktion ist eine typische katalytische Reaktion, da die jeweils in sehr kleiner hydrolytischer Gleichgewichtskonzentration vorliegende Ameisensäure katalytisch in Kohlendioxyd und Wasserstoff gespalten wird.

In der Chemie-Ingenieur-Technik erscheinen folgende gleichzeitig gehaltene Vorträge: Fr. Totzek, Essen: Entwicklung der Vergasung von Kohlenstaub. H. Leist, Aachen: Grundlagen der Gasturbintechnik. H. Becker, Walsum: Brennstoffvergasung als Hilfsmittel für Aufbereitung und Kraftwirtschaft eines Zechenbetriebes. W. Petersen, Aachen: Die Vorgänge bei der Steinkohlenbrikettierung mit Wasser-, Pech-Emulsionen. G. Lorenz, Bochum: Beitrag zur Steinkohleschwellung. W. Urban, Gelsenkirchen-Buer: Benzol-Druckraffination. K. Patteisky, Bochum: Gasführung der Steinkohle und Möglichkeiten der Grubengasgewinnung. H. Stratmann, Bochum: Wirtschaftlicher Vergleich zwischen Setz- und Zyklonwäsche. Sch. [VB 277]

Zementtagung

19. und 20. April 1951 in Düsseldorf.

G. MUSSGNUG, Oberhausen: Arbeitsweisen und Arbeitsbedingun-gen in der amerikanischen Zementindustrie.

Zwischen der amerikanischen und der deutschen Zementindustrie besteht ein grundlegender Unterschied in den Aufbereitungsverfahren und der Mahltechnik. So wird die Zementrohmischung weit sorgfältiger aufbereitet als bei uns und bei der Vermahlung der Rohstoffe und des Zementes wird vorzugsweise das Mehrstufigensystem angewendet. Die Betriebswirtschaft ist durch den relativ niedrigen Preis für Kohle und Strom und durch die hohen Löhne gekennzeichnet. Der Preis für 1 t Zement entspr. in Amerika etwa 2 t Kohle.

W. WITTEKINT, Wiesbaden-Amöneburg: Prüfung und For-schung in USA.

Vortr. berichtete über seine Erfahrungen in amerikanischen Laborato-riern und Verarbeitungsstätten von Zement. Das mit reichen Mitteln erbaute Institut der Portland Cement Association ist nicht mit Normen-prüfungen belastet. Bei Normungsfragen geben die Verbraucher den Ausschlag. Der Zement wird in USA feiner gemahlen als bei uns. Die Schwierigkeiten eines derartigen Zements im Straßenbau, besonders noch bei weicher Verarbeitung, sucht man durch Zusätze von Luftporenstoffen zu beheben. Interessant ist, daß die USA erst jetzt anfangen, Autobahnen zu bauen und z. Zt. erst 400 km davon fertiggestellt sind. Weit voraus ist man mit Fertigbetonwerken, welche in großen Mengen Fertigbeton mit Festigkeitsgarantie auf die Baustellen liefern.

H. KÜHL, Berlin: 50 Jahre Zementchemie in Theorie und Praxis.

R. NACKEN, Tübingen: Mineralsynthesen, insbes. die Quarz-synthese.

Die Beobachtungen des natürlichen Vorkommens der Mineralien, die Ermittlung ihrer Genese geben Hinweise für eine künstliche Darstellung. So hat sich die Mineralsynthese als eine Spezialwissenschaft entwickelt, die vor 150 Jahren mit Versuchen von J. Hall begann. In der hydrother-malen Phase, die für wäßrige Lösungen bei etwa 400 bis 500°C anzusetzen ist, also im kritischen Gebiet des Wassers liegt, sind in der Natur pracht-volle Kristalle, so von Bergkristall und vielen anderen Mineralien ent-standen. In diesem Gebiet besitzt das Wasser besondere Eigenschaften, ohne deren genaue Kenntnis ein erfolgreiches Arbeiten nicht möglich ist. Vortr. zeigte einige wichtige Beziehungen auf und berichtete über For-schungen dieser Art an dem so überaus schwer löslichen Quarz. Heute ist es möglich, in wenigen Tagen große, klare Kristalle herzustellen¹⁾, die größte Bedeutung als Schwingquarze besitzen. Sie sind besser als natür-liche, weil sie fehlerfreier und unverzwillig sind. Zweifellos birgt die hydrothermale Forsehung noch viele Möglichkeiten zur Herstellung tech-nisch wichtiger Kristalle. Mineralisierung, Verkieselung organischer Pro-dukte, die Herstellung von Silicaten und die Behandlung von Kalksand-steinen, von Zement u. a. mit erhitztem Wasserdampf gehören hierher.

K. SPANGENBERG, Heidenheim/Brenz: Die chemischen und mineralogischen Vorgänge bei der Dampfhärtung der Zemente.

Die seit 1938 zu verzeichnende Erweiterung unserer Kenntnisse von den bei der Dampfhärtung von Zementmörteln möglichen Neubildungen können noch keine endgültige Antwort auf die Frage nach den in der Praxis tatsächlich gebildeten Produkten geben. Es ist aber möglich, we-nigstens für die mengenmäßig wichtigsten Neubildungen der Kalk-hydrosilicate eine Reihe von Phasen auszuscheiden, die sich nicht bilden werden, und andere zu nennen, die in Betracht zu ziehen sind, und schließ-lich solche, die sich bevorzugt zu bilden scheinen.

Für die viel untersuchten Kalkaluminathhydrate ergibt sich, daß diese wahrscheinlich bei der Dampfhärtung von quaternären und polynären Phasen, an deren Aufbau sie wesentlich mitbeteiligt sind, verschwinden.

Als solche Al_2O_3 und Fe_2O_3 enthaltende Kalkhydrosilicate sind uns zur Zeit die Hydrogranate bekannt geworden, deren Auftreten die Ver-besserung der Beständigkeit gegen sulfat-haltige Wässer zu verursachen scheint.

Über das Verhalten der besonders bei den normalen Abbindebedingun-gen der Zemente technisch sicherlich sehr bedeutsamen komplexen hexagonalen Schichtkristalle der Mischkristallphasen aus Kalkaluminat-hydrat bei hydrothermalen Bedingungen wissen wir leider noch nichts.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 542 [1950].