

mahlenem Asbest in den Filtern hält diese Aerosolteilchen zurück. Die radioaktiven Atome der Luft lagern sich dort zunächst an Aerosolteilchen an, diese werden an den Kanten der Filterporen zurückgehalten. Zimmerluft zeigt gegenüber der Luft im Freien eine erhöhte Aktivität, die durch die Emanation-Abgabe des Thorium- und Radium-Gehaltes der Zimmerwände entsteht. Aus der Art der Aktivität kann auf das Herkommen der Luft aus verschiedenen Höhen geschlossen werden. Damit ergeben sich wichtige Hinweise für die Meteorologie. Nach Atombombenversuchen zeigt sich eine erhöhte Aktivität der Luft, die die übrigen Messungen stört.

**CHR. GERTHSEN** und **W. van THIEL**, Karlsruhe: *Über die momentane Bedeckung von reinen Nickel-Oberflächen mit Sauerstoff* (vorgetr. von Chr. Gerthsen).

Aufgedampfte Nickel-Schichten nehmen Sauerstoff auf. Die adsorbierte Menge als Funktion der Zeit ergibt eine ungefähre Adsorptionsisotherme. Anfangs wird eine momentane starke Bedeckung beobachtet, die der Entstehung von Nickeloxyd zugeschrieben wird. Die elektrischen Widerstandsänderungen können als Maß für die Sauerstoff-Aufnahme benutzt werden. Mit einem Oszillographen kann der Verlauf der Adsorption zeitlich hoch aufgelöst werden. Die Nickel-Oberflächen nehmen zunächst in sehr kurzer Zeit innerhalb der Auflösungsgrenze des Oszillographen Sauerstoff auf. Dann folgt eine zweite schnelle Widerstandserhöhung des Nickels innerhalb von 2 sec. Auch bei der Temperatur der flüssigen Luft ist der erste Steilanstieg des Widerstandes unverändert. Nur der zweite Anstieg wird bei der tiefen Temperatur verlangsamt.

**B. SCHUHMACHER**, Hechingen-Stuttgart: *Schatten-Abbildungen von Gasströmungen durch Elektronenstrahlen*.

Es wurde eine neue Methode zur Abbildung von Gasströmungen bei kleinen Dichten angegeben. Elektronen von einigen Hundert Elektronenvolt werden mit hoher Stromdichte durch den zu messenden Gasstrahl durchgeschickt. Aus der Ablenkung der Elektronen im Gasstrahl kann die Dichte des Gases quantitativ bestimmt werden. Es wurden nach dieser Methode aufgenommene Strömungsbilder von Lavaldüsen gezeigt. Die Methode schließt sich an den Meßbereich der Interferometer nach unten an.

**A. E. GRÜN** und **E. SCHOPPER**, Hechingen-Stuttgart: *Zur Lichtanregung von Gasen durch schnelle Teilchen* (vorgetr. von A. E. Grün).

Mit der von *Schuhmacher* (s. o.) entwickelten Apparatur wurden Elektronen in verschiedene Gase geschossen und deren optische Anregung im Bereich von 2000 Å bis 5000 Å studiert. Bei Stickstoff ist die Ausbeute an Lichtquanten am größten. Alle an Stickstoff und Argon beobachteten Spektrallinien konnten mit dem Kayser-Ritschl Spektralatlas identifiziert werden. Die Anregung durch einen Elektronenstrahl ist verschieden von dem Leuchten der Gase in der Gasentladung. Es werden hier durch die Elek-

tronen die höheren Anregungszustände bevorzugt. Das wurde so gedeutet, daß bei der Gasentladung die Ladungsträger von der Geschwindigkeit Null auf höhere Geschwindigkeiten beschleunigt werden, so daß die unteren Anregungszustände stark beteiligt sein können. Bei der hier benutzten Methode werden dagegen die Elektronen von hoher Geschwindigkeit abgebremst, so daß die höheren Anregungszustände der getroffenen Atome bevorzugt werden.

**J. W. HIBY** und **M. PAHL**, Hechingen: *Fremdgasbehinderte Molekularströmungen – eine Methode zur Messung der Weile und inneren Oberfläche enger Strömungswege* (vorgetr. von J. W. Hiby).

Es wurde die Helium-Strömung durch Glasfritten oder Kapillaren beobachtet. Die Störungen dieser Strömung durch Benzoldampf wurden gemessen und unter einfachen Annahmen quantitativ ausgewertet. Für Jenaer Glasfritten ergaben sich hieraus Porenweiten von: G 4 Fritte 4,5 bis 5 µ und für die G 5 Fritte 1 bis 1,3 µ.

**W. GENTNER**, Freiburg: *Das Projekt des Europäischen Instituts für kernphysikalische Forschung (CERN) in Genf*.

Vortr., zusammen mit **W. Heisenberg** deutscher Vertreter bei der Gründung der *Coopération Européenne Recherche Nucleaire*, berichtete über den Ablauf der vorbereitenden Verhandlungen. Norwegen, Schweden, Dänemark, Deutschland, Belgien, Holland, Frankreich, England, Schweiz, Italien, Jugoslawien und Griechenland wollen zusammen ein gemeinsames großes Institut bauen. Die Aufgabe des Instituts ist, neue Beiträge zur Kenntnis der Kernkräfte zu liefern. Es sollen keine militärischen Atomenergiefragen gelöst werden, sondern alle Ergebnisse sollen publiziert werden. Vier Arbeitsgruppen wurden gebildet. Die erste Gruppe hat schon den Entwurf für den Bau eines Synchrocyclotrons für Beschleunigungsspannungen bis zu 600 Millionen Elektronenvolt fertiggestellt. Die zweite Arbeitsgruppe soll den Bau eines großen Synchrotrons vorbereiten. Diese Maschine soll Beschleunigungen bis zu 10000 Millionen Elektronenvolt erlauben. Für sie ist ein Durchmesser von 300 Metern vorgesehen. Eine dritte Arbeitsgruppe bereitet den Bau der kernphysikalischen Laboratorien vor. Eine vierte Arbeitsgruppe unter **N. Bohr** soll sich theoretischen Aufgaben widmen. Als Ort des internationalen Institutes ist ein Gelände bei Genf an der französisch-schweizerischen Grenze vorgesehen. Die Kosten des Institutsbaues betragen rund 120 Millionen Schweizer Franken. Die beteiligten Länder sollen sich dabei aufgeschlüsselt nach dem Nationaleinkommen beteiligen. Dabei entfallen auf England und Frankreich je 25 % der Gesamtkosten und auf Deutschland 17 %. Diese Summe wird im Verlauf von sieben Jahren benötigt. Bei Genehmigung dieses Planes sind nicht nur große Fortschritte der Wissenschaften zu erwarten, sondern für Europa ergibt sich der große Vorteil, daß der kernphysikalische Nachwuchs nicht wie bisher laufend nach Amerika abwandern würde. –L. [VB 472]

## Erweitertes makromolekulares Kolloquium

Freiburg/Br. 28.–25. April 1953

Aus dem Vortragsprogramm:

**R. SIGNER**, Bern: *Zerlegung von Proteinen im Scheidetrichter*.

Proteine lassen sich durch Gegenstromextraktion in zweiphasigen Systemen kontinuierlich zerlegen. Hierzu wurde eine neue Apparatur entwickelt, welche eine Vermischung der Phasen verhindert. 40 runde Einzelkammern von 50 cm<sup>3</sup> Volumen enthalten die beiden Phasen und sind hintereinander geschaltet. Die Durchmischung ohne Emulsionsbildung besorgt eine rotierende Scheibe. Der Wirkungsgrad je Kammer beträgt bei kontinuierlichem Arbeiten 70–80 %. Das elektrophoretisch aus 3 Hauptfraktionen bestehende Casein konnte mit einem Dreikomponentensystem bei der kritischen Zusammensetzung zerlegt werden. Das System besteht aus Phenol, Äthanol und Wasser bzw. n/20 Natronlauge, der p<sub>H</sub>-Wert wird zwischen 6,5 und 9,0 eingestellt. Bei p<sub>H</sub> 8,2 wandert das α-Casein in die obere wäßrige Phase, die untere Phenol-Phase enthält β- und γ-Casein sowie eine Globulinfraktion. Vortr. hofft, die Methode auch zur Zerlegung labilerer Proteingemische ohne Denaturierung verwenden zu können.

Aussprache:

**H. Staudinger**, Freiburg: Ist das neue Gerät auch zur Trennung anderer makromolekularer Stoffe anwendbar? Vortr.: Wahrscheinlich lassen sich Stoffe von verschiedenem Molgewicht und/oder Konstitution zerlegen. **Schramm**, Tübingen: Kann man das System auf die Säulenchromatographie übertragen? Vortr.: Wahrscheinlich möglich, jedoch muß die Temperatur auf 1/10 °C konstant gehalten werden.

**E. WALDSCHMIDT-LEITZ**, München: *Über Clupein*.

Nach einer Zusammenfassung des heutigen Standes der Clupein-Forschung (*Felix*) wird über den Nachweis von Threonin und Isoleucin in Übereinstimmung mit *Felix* berichtet. Durch chromatographische Trennung des dinitrophenylierten Clupeins an Tonerde gelang es, in einer Ausbeute von 89 % Threonin- und Isoleucin-freies Clupein zu gewinnen. Eine Fraktion mit 10 % Ausbeute ist niedermolekular und enthält Threonin und Isoleucin. Die Hauptkomponente enthält auf Grund der Dinitrophenylierung nur Prolin als Amino-Endgruppe. Nach dem Abbau mit Trypsin und Fraktionierung der Abbauprodukte wurde ein kristallines Picrolonat isoliert, aus welchem die Reihenfolge am Aminoende: Prolin – Serin – Arginin, nachgewiesen wurde. Zur Feststellung der C-Endständigen Aminosäure wurde Clupein mit Carboxypeptidase vom Carboxyl-Ende aus abgebaut und Alanin, Serin und Arginin nachgewiesen. Es wird folgende Reihenfolge der Aminosäuren am Carboxyl-Ende wahrscheinlich gemacht: Serin – Alanin – Arginin – Arginin. Die niedermolekulare Clupein-Fraktion B<sub>2</sub> enthält mit Sicherheit nach der Carboxypeptidase-Technik Alanin als Carboxyl-Endgruppe.

Aussprache:

**Schramm**, Tübingen: Die Carboxypeptidase-Methode ist nicht völlig zuverlässig, da die Geschwindigkeit der Abspaltung der verschiedenen Aminosäuren im Verhältnis 1 : 1000 verschieden ist. Daher kann die Reihenfolge nur in einfachen Fällen zweifelsfrei

bestimmt werden. *Vortr.*: Versuche mit Protaminase haben ebenfalls zweifellos gezeigt, daß 2 Arginin-Molekeln am C-Ende des Clupeins eingebaut sind.

G. SCHRÄMM, Tübingen: *Die Zahl der Peptidketten im Tabakmosaikvirus<sup>1)</sup>*.

A. FREY-WYSSLING, Zürich: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen über den makromolekularen Bau der Chloroplasten<sup>2)</sup>*.

CH. SADRON, Straßburg: *Über Polyvinyl- $\alpha$ -chloroessigsäure*

Einige Polyelektrolyte wurden viscosimetrisch untersucht. Das Polymerisat der Vinyl- $\alpha$ -chloroessigsäure ist der Polyacrylsäure formal vergleichbar, unterscheidet sich jedoch durch die Gegenwart des Chlor-Atoms. Polyvinyl- $\alpha$ -chloroessigsäure ist unlöslich in Wasser und löst sich in Methanol. Es wurden 4 Fraktionen gewonnen, deren Molegewichte mit Hilfe der Methode der Lichtstreuung gemessen wurde (12–300000). Bei den Viscositätsmessungen ergab sich die Gültigkeit der Formel:  $[\eta] = k \cdot N^\alpha$  mit dem abnorm niedrigen  $\alpha = 0,12 \cdot k = 4,5$  (Messungen in Methanol). Versetzt man das Methanol mit Wasser, so sinkt  $\alpha$  bis auf 0 ab, so daß die spezifische Viscosität unabhängig von der Masse wird. Das Natriumsalz in Lösung zeigt eine höhere Viscosität, die bei Zusatz von Natriumchlorid absinkt. Auf Grund dieser Versuche ist die Struktur der Kette eine andere als die der Polyacrylsäure. Es muß eine starke Knäuelung angenommen werden.

G. V. SCHULZ und K. von GÜNNER, Mainz: *Lösungswärme und Phasenumwandlung bei Polystyrolen*.

Die Lösungswärmen des Polystyrols sind größer als die des Äthylbenzols und sind exotherm. Die heutigen Ansichten über den Glaszustand, die Einfriertemperatur, den Gang der spezifischen Wärmen in Abhängigkeit von der Temperatur, des Wärmeinhaltes usw. werden diskutiert und die Arbeiten von E. Jenkel, Aachen berücksichtigt. Aus der Messung der Lösungswärmen in Abhängigkeit von der Einfriertemperatur verschieden hochmolekularer Polystyrole, von Polystyrolen verschiedenen Polymerisationsgrades in Toluol, Aceton und Cyclohexan kann man die theoretische Schmelzwärme des Glaszustandes berechnen. Die Ergebnisse werden so gedeutet, daß beim Abkühlen des Polystyrols Poren und Spalten übrigbleiben, welche im Glas ein Röhrensystem bilden.

J. HENGSTENBERG, Ludwigshafen: *Bestimmung der molekularen Verteilungskurven von Polyvinyl-Verbindungen*.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung durch Fällung und Fraktionierung von Lösungen makromolekularer Stoffe ist für die laufende Betriebskontrolle in der Industrie zu langwierig. Es wird eine optische Methode beschrieben, welche es erlaubt, bei sedimentierenden Niederschlägen die ausgefallene Menge in Suspension durch Absorption des durchfallenden Lichtes zu erfassen. Die Absorption wird als Funktion des Volumens Fällungsmittel aufgetragen. Durch Eichung mit Fraktionen bekannten Molegewichtes erhält man empirische Kurven, die sich in der Praxis bewährt haben, unter der Voraussetzung, daß alle Versuchsbedingungen, insbes. Zufluß des Fällungsmittels, Rühren des Systems standardisiert werden. Die Niederschläge müssen bis zu 5 min stabil bleiben, die makromolekularen Stoffe müssen chemisch einwandfrei sein und die Mischungsregel für Fraktionen muß experimentell bewiesen sein. Versuche werden ausgeführt an Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcarbazol, Celluloseestern.

P. H. HERMANS, Utrecht: *Untersuchung der Kleinwinkelstreuung bei Reyonfasern*.

25 verschiedene Reyonmuster verschiedener Provenienz wurden lufttrocken sowie in Wasser gequollen röntgenographisch auf Kleinwinkelstreuung untersucht. Mit Hilfe einer Hochleistungs-drehkammer (streng monochromatisiert), einer Vakuumkammer bei einem Abstand Präparat-Film von 77 cm gelang bei einigen hochgezüchteten Reyonproben der Nachweis scharfer Intensitätsmaxima auf dem Äquator (Fortisan und verschiedene amerikanische Spezialfasern). Im Mittel lagen die Reflexe zwischen 45 und 55 Å trocken und 70 bis 85 Å naß. Eine Korrelation dieser Perioden mit anderen Fasereigenschaften konnte bis jetzt nicht festgestellt werden. Die Photometerkurven wurden nach Guinier, Kratky und Porod theoretisch ausgewertet. Eine theoretische Deutung der gefundenen Äquatorreflexe ist jedoch beim heutigen Stand der Forschung noch nicht möglich.

<sup>1)</sup> Vgl. Z. Naturforsch. 8b, 61 [1953].

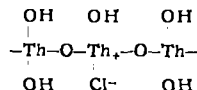
<sup>2)</sup> Vierteljahresschrift d. Naturforsch.-Ges. Zürich 98, 1951 [1953].

Aussprache:

Kast, Krefeld: Es kann sich um Abstände zwischen Stellen größerer Dichte handeln, wobei die Teilchengrößen verschieden sein können. E. Husemann, Freiburg: Sind die vermessenen Präparate elektronenmikroskopisch untersucht worden? *Vortr.*: Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

A. DOBRY-DUCLAUX, Paris: *Über ein fadenförmiges anorganisches Kondensationsprodukt*.

Thoriumhydroxyd bildet elektronenmikroskopisch fadenförmige Molekeln, die teilweise verzweigt, teilweise verknäuel sind. Durch Zusatz von Elektrolyten knäueln sich die Molekel. Die Fäden sind 160–250 Å lang und weniger als 18 Å dick. Oberhalb einer bestimmten Konzentration findet man im Elektronenmikroskop nur noch Knäuel, während bei niedrigeren Konzentrationen nur Fäden vorliegen. Die Makromolekel wird folgendermaßen formuliert:



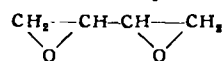
Die Eigenschaften dieses Kolloids in Lösung werden besprochen.

Aussprache:

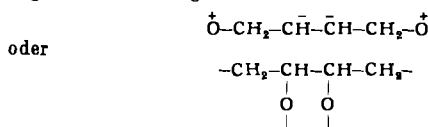
Sadron, Straßburg: Die elektronenmikroskopischen Befunde müssen mit äußerster Vorsicht ausgewertet werden. Es ist nicht einwandfrei aus derartigen Bildern abzuleiten, daß wirklich Fadenmolekeln abgebildet wurden.

H. HOPFF, Zürich: *Einige Reaktionen des Butadiendioxyds*.

Das 1884 entdeckte Butadiendioxyd



kann heute aus Butendiol durch Chlor-Anlagerung und HCl-Abspaltung technisch leicht hergestellt werden. Ähnlich wie Äthylenoxyd nach Untersuchungen von Staudinger polymerisiert auch Butadiendioxyd mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator explosionsartig. Eine einwandfreie Polymerisation gelingt mit metallischem Natrium oder Kalium in 8–14 Tagen. Man erhält ein farbloses Gel und schließlich eine feste farblose Masse. Weitere Katalysatoren sind Lithiumphenyl, Lithiumbutyl, festes KOH und NaOH, Amine, indifferente feste Stoffe wie CaCO<sub>3</sub>. Poly-butadiendioxyd ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Butadiendioxyd kann tetrafunktionell folgendermaßen reagieren:



Mit Glykolen und Diaminen wurden stets vernetzte Produkte erhalten, die später unlöslich werden. Diamine reagieren explosionsartig. Mit Benzidin entsteht nach 24 h eine zementartige Substanz. Mischungen aus 4 Molen Butadiendioxyd und 1 Mol Diamin bleiben 4 h flüssig und werden nach 24 h hart. Sie erinnern hierin an das Verhalten von Isocyanaten. Das beste Produkt erhält man aus 1 Mol perhydriertem 4,4'-Diamino-diphenylmethan und 4 Molen Butadiendioxyd. Aus Butadiendioxyd und Ammoniak entsteht in Hauptreaktion Dioxypyrollidin und als Nebenprodukt Dioxypyrollidin. Mit Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid wird einseitig eine C–C-Bindung erreicht. Butadiendioxyd wirkt nach englischen Forschungen cytostatisch.

W. KERN, Mainz: *Synthesen von Makromolekeln einheitlicher Größe*.

Arbeiten über definierte kristallisierte höher molekulare Verbindungen werden referiert und das Duplikationsverfahren von Hibbert zur Darstellung eines Polyäthylenoxyds vom Polymerisationsgrad 186 mit dem Molegewicht 8202 besonders hervorgehoben. Es gelang, Toluylen- sowie Naphthylen-diisocyanat mit Glycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol dadurch zur Bildung definierter Verbindungen zu veranlassen, daß man in einen großen Überschuß des Glykols Diisocyanat allmählich zugebt. In der ersten Stufe wurde auf diese Weise ohne die Bildung des makromolekularen Stoffes z. B. das Hexamethylen-N,N'-di(ω-ox-äthylurethan) erhalten. Aus zwei derartigen Molekeln und einer weiteren Molekel Isocyanat gelangt man zu einem Produkt des Molegewichtes 1129–1353 (je nach Wahl der Komponenten). In der dritten Stufe wurde ein Molegewicht von 1898 erreicht. Die Endgruppen wurden durch Umsatz mit 3,4-Dichlor-phenylisocyanat und Chlor-Bestimmung ermittelt. Das höchste Molegewicht war

2274. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse charakterisiert und waren auf Grund der Mikrophotographien kristallin.

#### Aussprache:

H. Zahn, Heidelberg: Es wurden einige Oligoamide der Nylonreihe synthetisch dargestellt. Schon das Dimer aus einer Molekel Adipinsäure und 1 Molekel Hexamethyldiamin zeigt charakteristische Polyamid-Reflexe und daneben eine Periode, welche mit der Kettenlänge zusammenhängt. Die vom Vortr. in Aussicht gestellte röntgenographische Untersuchung der Urethane dürfte daher von besonderem Interesse sein. P. H. Hermans: van der Want stellte die Oligoamide der  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure dar. Röntgenographische Untersuchungen ergaben beim Dimeren noch ein eigenes Röntgenogramm, während das Trimer bereits die Reflexe des makromolekularen Perlons zeigt.

#### K. HAMANN, Stuttgart: Über die Umsetzung von Vinyl-Verbindungen mit trocknenden Ölen.

Die historische Entwicklung der Lackrohstoffe wird geschildert. Die Reaktion zwischen Leinöl und Styrol wurde experimentell untersucht, um zu klären, ob sich zwischen dem Öl und dem Styrol eine Verbindung bildet. Die bisherigen Arbeiten darüber widersprechen sich. Das Öl wurde mit Styrol erhitzt und das Reaktionsprodukt aus Lösung in Xylol mit Butanol gefällt. Durch sorgfältige Verseifungsversuche wurden Fettsäureseifen, Styrolfett-säureseife und Polystyrol isoliert und festgestellt, daß bis zu 37 % des verwendeten Styrols an das ungesättigte Öl chemisch gebunden wird. Auch konnte Monostyrolfettsäure isoliert werden. Neben dieser Reaktion (Styrolisierung trocknender Öle) tritt Polymerisation des Styrols zu Polystyrol ein. Der Mechanismus der Styrolisierung hängt davon ab, ob das trocknende Öl isolierte oder konjugierte (Rizinenöl) Doppelbindungen enthält. Die neuen Erkenntnisse sind von Bedeutung auch für das Verständnis der Standölbildung und des Trocknens der Öle.

#### OTTO FUCHS, Frankfurt/M.-Höchst: Über die Löslichkeit von Hochpolymeren in Mischlösungsmitteln.

Zahlreiche makromolekulare Stoffe lösen sich in einzelnen Lösungsmitteln nicht, während das Gemisch der Nichtlöser ein gutes Lösungsmittel darstellt. Ausführlich wird die Löslichkeit von Polyvinylchlorid im Gemisch Aceton und Schwefelkohlenstoff behandelt. Es wird angenommen, daß Schwefelkohlenstoff Aceton entassoziiert und auf diese Weise Dipole für das Lösen frei macht. Umgekehrt bindet Methanol Carbonyl-Gruppen durch Wasserstoff-Brückenbildung. An eingehenden Zahlenwerten über die Löslichkeit von Hochpolymeren in verschiedenen Lösungsmittelkombinationen werden Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmitteln und der Makromolekel diskutiert, welche die beobachteten Lösungserscheinungen erklären könnten.

#### H. BATZER, Freiburg: Polyester mit dreifacher Bindung.

Es wird über die Darstellung von Polyestern der Acetylen-dicarbonensäure berichtet. Zuerst wurde in Äther vorkondensiert, dann in Benzol in Umlaufdestillation zu Ende kondensiert. Durch sorgfältiges Arbeiten und Niedrighaltung der Konzentration kann man eine Vernetzung vermeiden. Die fraktionierten Polyester wurden charakterisiert durch Verseifungszahl, Verseifung und Identifizierung der Verseifungsprodukte, katalytische Hydrierung zum Polybernsteinsäureester, Viscositätszahl. Der Polyester erwies sich entgegen der Erwartung als plastisch-harzige Substanz, zeigte keine Faserbildung wie die Ester der Terephthalsäure; auf Grund des Stuart-Modells können sich die Ketten nicht genügend ordnen. Die Viscositätszahlen sprechen für eine Knäuelung der Molekeln.

#### F. WILOTH, Obernburg/M.: Zum Mechanismus der Caprolactam-Polymerisation.

Fraktionierungen verschiedener Caprolactam-Polymerisate ergaben, daß die Polymerisate unabhängig vom mittleren Polymerisationsgrad und in jedem Stadium des Polymerisationsablaufes eine statistische Normalverteilung der Polymerisationsgrade haben.

Die Lactamumsatz-Zeit-Kurven zeigen in Gegenwart von Wasser einen steilen Anstieg, von dem gezeigt wurde, daß er ausschließlich eine Funktion des Wassers ist. Benzoesäure zeigt in Gegenwart von Spuren Wasser innerhalb 100 h einen linearen Umsatzverlauf, in absolut wasserfreiem Medium aber keine katalytischen Eigenschaften.

Beim Zusammenwirken mit nicht zu wenig Wasser ist Benzoesäure ein ausgesprochener Kokatalysator, der den Lactam-Umsatz und damit eine offenbar vorliegende Startreaktion stark beschleunigt. Der Polymerisationsgrad nimmt bei Wasser nach einer gewissen Anlaufzeit praktisch linear zu und geht schließlich in den konstanten Wert des Gleichgewichtszustandes über. Bei

Benzoesäure wird demgegenüber ein durchweg parabolischer Polymerisationsgradanstieg beobachtet, der wesentlich schneller in den Gleichgewichtszustand einmündet. Die Caprolactam-Polymerisation mit Wasser läßt sich als eine bimolekulare Kondensation beschreiben, der eine besondere Lactam-Öffnungsreaktion vorangeht. Der beobachtete zeitliche Umsatzsteilanstieg deutet darauf hin, daß die Lactam-Öffnungsreaktion mit dem Fortschreiten der Polymerisation eine eigentümliche autokatalytische Beschleunigung erfährt.

Das Perlon-Gleichgewicht ist ein Kondensationsgleichgewicht. Der Lactam-Gehalt ist eine Funktion der vorhandenen Wassermenge und rührt, wie sich auch theoretisch zeigen läßt, von einem zwischen Aminocaprinsäure und Lactam bestehenden Ring-Kettengleichgewicht her.

#### W. KAST, Krefeld: Kristallinität und Angreifbarkeit von Cellulosefasern.

„Kristallinität“ mißt den kristallinen Bruchteil der Gesamtcellulose, „Angreifbarkeit“ den Bruchteil, der für eine Reaktion unter speziellen Bedingungen verfügbar ist. Zahlenwerte der ersten können heute für eine große Anzahl nativer, regenerierter, mercerisierter und hydrolysierter Cellulosefasern als gesichert gelten. Werte der Angreifbarkeiten sind für die Reaktion der Wasseradsorption durch die OH-Gruppen der Cellulose gleichfalls bekannt. Man darf nicht Angreifbarkeit (A) gleich Nicht-Kristallinität (100- $\alpha$ ) setzen, denn nicht nur die OH-Gruppen der nicht-kristallinen Gebiete sind der Reaktion zugänglich, sondern auch die in den Oberflächen der kristallinen Gebiete gelegenen; bei Hydratcellulose (Cellulose II) auch ein bestimmter Prozentsatz im Inneren. Es gilt also:

$$A = \sigma \cdot a + (100 - a)$$

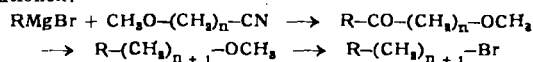
wobei  $\sigma$  der Bruchteil der reaktionsfähigen OH-Gruppen der kristallinen Gebiete ist. Bei nativen Cellulosen (Cellulose I) gibt es im Inneren der Kristallite keine angreifbaren OH-Gruppen, so daß bei gleicher Kristallinität die Angreifbarkeit der Regeneratfasern stets größer ist als die der nativen. Außerdem ist die Angreifbarkeit bei gleicher Kristallinität um so größer, je geringer die Kristallitgrößen sind. Vortr. versuchte die Teilchengrößen unter Einsetzung der Hermannschen Werte für die Sorptionsfähigkeit (A) und für die (röntgenographische) Kristallinität ( $\alpha$ ) derselben Fasern in die obige Gleichung zu bestimmen. Dabei ergaben sich nahezu die von Hovsman geschätzten  $\sigma$ -Werte, nämlich 0,19 für native Fasern, 0,40 für Fortisan (Celanese Corp.), 0,56 für Fiber G (Du Pont) und 0,64 für die Mehrzahl der Regeneratfasern. Die Teilchengrößen liegen danach für die nativen Fasern bei 50 Å (Cell. I), für Fortisan ebenfalls bei 50 Å (Cell. II), für Fiber G bei 25 Å und für die normalen Regeneratfasern etwa bei 20 Å. Außerdem konnten Einblicke in den Einfluß der Mercerisation und der Hydrolyse auf die Teilchengrößen gewonnen werden.

#### A. KIRRMANN, Straßburg: Darstellung langkettiger aliphatischer Molekeln.

Vortr. berichtete über die Herstellung einer Reihe genau definierter Verbindungen mit normalen und verzweigten gesättigten Ketten. Die Herstellung geschah in der Absicht, physikalische Messungen an ihnen vorzunehmen.

Am zweckmäßigsten sind Grignard-Synthesen. Mit Mono- und Dinitrilen wurden Mono- und Diketone erhalten mit normaler Kette bis zu 44 C-Atomen. Mit verzweigten Ketten ergaben sich tertiäre Alkohole bis  $C_{40}H_{80}O_2$  (Fp 62 °C).

Ein verhältnismäßig einfaches Verfahren zur Kettenverlängerung normaler primärer Halogenide wurde ausgearbeitet nach folgenden Reaktionen:



So wurde das Nonacosylbromid  $CH_3-(CH_2)_{27}-CH_2-Br$  (Fp 63 °C) hergestellt.

Die Versuche wurden von Mme. Brini und Melle. Berschandy ausgeführt.

#### E. HUSEMANN, Freiburg: Über die Pharmakologie von wasserlöslichen Polysacchariden und Polysaccharid-Derivaten<sup>3)</sup>.

In Zusammenarbeit mit R. Lötterle sowie M. Wiedersheim und W. Hertlein (Pharmakolog. Inst. der Univers. Freiburg/Br.) wurden Zusammenhänge zwischen physiologischer Wirkung und Größe und Gestalt der Molekeln sowie Art der Substituenten untersucht. Wir prüften folgende Substanzgruppen:

1) unverzweigte homöopolare Makromolekeln: Methylcellulosen, Salepmannan und Xylan;

<sup>3)</sup> Arch. exper. Path. u. Pharmakol. 217, 107–129 [1953].

2) verzweigte homöopolare Makromolekeln: Methylamylopektin, Glycogen, Dextran;

3) heteropolare unverzweigte Makromolekeln: a) mit Carboxyl-Gruppen: Cellulose-glycolsäureäther, b) mit Sulfo-Gruppen: Cellulose-schwefelsäureester und Xylan-schwefelsäureester.

Als Tests wurden die Einwirkung auf das weiße Blutbild, die Körpertemperatur und die Blutkörperchensenkung bei Kaninchen verwendet.

C. H. BAMFORD, Maidenhead: *Einige neue Resultate auf dem Gebiete der heterogenen Vinyl-Polymerisation.*

Die Kinetik der Bildung unlöslicher Polymerisate (z. B. des Polyacrylnitrils und anderer technisch wichtiger Substanzen) unterscheidet sich in mehreren Beziehungen von der Kinetik der

homogenen Vinyl-Polymerisation. So z. B. nimmt in heterogenen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeit während der Reaktion zu, und der Katalysator-Exponent ist höher als 0,5. Zur Erklärung nimmt man an: Da das inaktive Polymerisat unlöslich ist, muß auch bereits das aktive, wachsende Radikal bei genügend großer Kettenlänge unlöslich werden. Durch die Knäuelung dieser Radikale sowohl als durch ihre Koagulierung mit anderen Knäueln wird das Radikal verhältnismäßig unzugänglich; dies verkleinert sämtliche Geschwindigkeitskoeffizienten, vor allem aber den Geschwindigkeitskoeffizienten des Kettenabbruchs.

Die Ergebnisse bei der Mischpolymerisation von Styrol und Maleinsäureanhydrid und bei der Polymerisation des Acrylnitrils in Substanz lassen sich so deuten. Beim Acrylnitril liegt auch ein direkterer Beweis für die Bildung solcher unzugänglicher Radikale vor. [VB 468]

## Steinkohlentagung

27. und 28. April 1953, Rheinisch-Westfälische T. H. Aachen

Auf Einladung des Direktors des Chemisch-technischen Institutes der Technischen Hochschule Aachen, Professor Dr. phil. W. Fuchs, nahmen in diesem Jahr etwa 400 in- und ausländische Gäste an der Steinkohlentagung teil. Für die Vortragsfolge waren am 27. April Themen der chemischen Technologie der Kohle und der Kohlenwirtschaft, am 28. April Themen der wissenschaftlichen Kohlenforschung vorgesehen.

Wir geben im folgenden Kurzreferate eines Teiles dieser Vorträge.

A. JÄPPELT, Dortmund: *Probleme um die Backfähigkeit von Brennstoffen.*

Die Backfähigkeit wird durch hohe Erhitzungsgeschwindigkeit bei der Aufheizung erhöht. Als Nutzenanwendung wird die schnelle Vorerhitzung bei der Verkokung der Steinkohle besprochen. Es wird vorgeschlagen, die Koks-kohle durch Behandlung mit heißen Gasen auf eine Temperatur bis kurz unterhalb der Erweichung zu erhitzen und unmittelbar anschließend im Koksofen zu verkokken. Ferner wird die thermische Vorbehandlung mit heißen Gasen auch für die Briкетierung im plastischen Zustand empfohlen. Die Backfähigkeit wird durch thermische Zersetzung des Bitumens oder durch Oxydation der Bitumenbildner vermindert oder vernichtet. Es wird auf eine neue Methode hingewiesen, die sich bei der Oxydation gebundenen Sauerstoffs (Metalloxyde) bedient. Diese Arbeitsweise sowie die Herstellung von Erzkoks eröffnen neue Aussichten auf eine gleichzeitige Teerveredlung.

G. LORENZEN, Bochum: *Vergasung ballastreicher Brennstoffe.*

Bei der Vergasung ballastreicher Brennstoffe liegt die Schwierigkeit darin, das Vergasungsmittel in so gleichmäßigem Strom durch den Brennstoff zu leiten, daß dieser weder örtlich überhitzt wird und der mineralische Rückstand dort zusammensintert, noch an anderen Stellen unausgebrannter Brennstoff zurückbleibt. Der Querstromofen entspricht diesen Bedingungen. Er ist ein Vertikalkammerofen, dessen Kammer der Brennstoff stetig von oben nach unten durchwandert. Die Vergasungsmittel, Luft und Dampf, gehen dagegen waagrecht durch die Kammer hindurch, deren Längsseitenwände zu diesem Zweck mit Öffnungen versehen sind. Um die Temperaturen richtig einzustellen, wird das Vergasungsmittel vorgewärmt und mit entspr. Mengen Dampf gesättigt. Es ergeben sich unter diesen Bedingungen Wasserstoff- und Methan-reichere Gase als das übliche Generatorgas, deren Menge und Heizwert von dem C-Gehalt des Brennstoffes und dem Erweichungspunkt seines mineralischen Ballastes ebenso abhängig ist wie der Vergasungswirkungsgrad.

R. H. GILLETTE, Brüssel: *Ununterbrochene Kohlenförderung.* (Tonfilm).

Die Carbide and Carbon Chemicals Company verfügt in West-Virginia über größere leicht zugängliche Kohlenvorräte, die sich für eine Vergasung im Flöz eignen. Dazu mußten durch die horizontal verlaufenden Flözschichten Bohrlöcher getrieben werden. Zu diesem Zwecke wurde eine Maschine entwickelt, die sich wie ein Maulwurf in die Flöze hineinarbeitet, wobei sie vorne die Kohle schrägt und diese nach hinten über Transportbänder abführt. Die elektrisch angetriebene Maschine fördert auf wirtschaftliche Weise in einem kontinuierlichen, ununterbrochenen Verfahren. Sie trägt vorne drei große Fräsköpfe, die sich in ihrem Wirkungsbereich überdecken, und bewegt sich, nach Höhe und Seite lenkbar, über Raupenkette. Elektronische „Fühler“ tasten die Härte des geschränten Materials und zeigen auf dem Bildschirm einer Braunschen Röhre die Lage der von der Maschine

angefassten härteren Gesteine an. Dem Bedienungsmann ist es derart möglich, die Maschine stetig durch das Flöz zu steuern. Sinnreiche Vorrichtungen gestatten das Ankuppeln der mitzuschleppenden Förderbänder in wenigen Minuten. Ebenso ist der Versatz der Maschine nach Höhe und Seite nach Fertigstellung eines Bohrloches vollmechanisiert und nimmt nur kurze Zeit in Anspruch. Zur Zeit werden Bohrlöcher mit einem Querschnitt von ca. 0,5·1,5 m<sup>2</sup> und einer Länge bis zu etwa 200 m geschrämt. Es erscheint aber möglich, auch noch größere Längen zu erreichen. Zu den Vergasungsversuchen kann gesagt werden: 1) Ein stabiler Verbrennungszustand kann in einem Bohrloch durch Luftzufuhr für längere Zeit aufrechterhalten werden. 2) Grundwasser und Steinschlag sind störend, bieten aber keine unüberwindlichen Schwierigkeiten. 3) Die 20 % betragenden Wärmeverluste an die Umgebung waren größer als erwartet, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, daß die Wärme durch zahlreiche Wasserzirkulationssysteme abgeleitet wurde. 4) Der chemische Nutzeffekt kann durch Anwendung von Sauerstoff wahrscheinlich auf 60 bis 70 % erhöht werden. 5) Gasverluste durch Lecks in den oberen Schichten waren scheinbar nicht übermäßig groß.

J. L. ELDER und M. H. FIES, Birmingham: *Untertagevergasung von Kohle* (vorgetr. von G. Wunderlich).

Es wird über Großversuche des U. S. Bur. of Mines und der Alabama Power Company von 1946 bis Ende 1952 in Gorgas, Ala. berichtet. Bei den ersten Versuchen wurden mit Bergbaumethoden vorbereitete Stellen benutzt. Dabei wurde Luft entlang den glühenden Kohlenflächen getrieben. Es erwies sich als schwierig, derart einen wirksamen Kontakt zwischen den reagierenden Stoffen aufrechtzuerhalten. Später wurden Vergasungsstrecken mit elektrischen Methoden vorbereitet. Zwischen zwei Bohrungen, in die Elektroden eingesetzt werden, wird ein elektrischer Strom durch die Kohle geschickt, wobei sich Koks bildet (Elektro-Linking-Verkokung). Es entsteht so ein Bett, durch welches das Vergasungsmittel getrieben werden kann. Mit Luft wurde 1557 h kontinuierlich gearbeitet, wobei ein Generatorgas mit einem Durchschnittsheizwert von 765 Kcal/Nm<sup>3</sup> geliefert wurde. Allerdings betrug zeitweilig der Verlust infolge Undichtigkeiten mehr als 50 % vom Volumen der eingesetzten Luft. Dieser Nachteil konnte durch verbesserte Auswahl der Lage der Eingangs- und Ausgangsbohrlöcher weitgehend beseitigt werden. Seit November 1952 wurde Sauerstoff an Stelle von Luft verwendet. Der Heizwert der erhaltenen Gase stieg dabei auf 1735 Kcal/Nm<sup>3</sup>. Die Anwesenheit von Wasser vermindert dabei die Qualität der erhaltenen Produkte und erhöht den Sauerstoff-Verbrauch. Noch höhere Heizwerte von ca. 2670 Kcal/Nm<sup>3</sup> erhält man, wenn abwechselnd ein Luftstrom und ein Dampfstrom verwendet wird. Es erscheint auf Grund der experimentellen Ergebnisse wahrscheinlich, daß die Untertagevergasung von Kohle zur Herstellung von Gasen mit gewünschter Zusammensetzung für die verschiedensten Verwendungszwecke angewandt werden kann.

H. SPIES, Hamborn: *Die Bedeutung der Prallzerkleinerung für die Herstellung von metallurgischem Koks.*

Auf Grund der verschiedenen physikalischen Eigenschaften von Vitrit einerseits und Clarit, Durit bzw. Brandschiefer andererseits ist es durch Prallzerkleinerung möglich, den Vitrit-Gehalt der Kohle herauszulösen und dadurch den Gehalt an backenden Bestandteilen zu vergrößern. Gleichzeitig wird in der Prallmühle das grobe inerte Material so weit zerkleinert, daß es sich in das nach der Schmelze entstehende vitritische Kokaskelett einbauen