

sehr feine Unterschiede erfaßbar. Die Grundlage für exakte Versuche auf diesem Gebiet ist eine genau reproduzierbare Messung der Farbstoffaufnahme unter bestimmten Bedingungen, die colorimetrisch erreicht werden konnte. Die unegal aufziehenden Farbstoffe zeigen einen erheblichen, allmählich zunehmenden Einfluß der Elektrolytzusätze, ferner einen Temperatureinfluß derart, daß erst bei hohen Temperaturen das Maximum der Farbstoffaufnahme erreicht wird, und endlich schwerere Auswaschbarkeit mit ganz reinem, elektrolytfreiem Wasser. Die leicht egalisierenden Farbstoffe dagegen ziehen schon bei geringen Elektrolytzusätzen stärker auf, sind ferner auch bei Temperaturen von etwa 70° schon auf dem höchsten Punkt der Farbstoffaufnahme angelangt und lassen sich in vielen Fällen sehr leicht herunterwaschen. Dasselbe gilt auch für ein und denselben Farbstoff bei verschiedenen Fasern, z. B. Viscoseseide (unegal) einerseits und Kupferseide (egal) andererseits. Für die Theorie der substantiven Färbung ist dabei die Feststellung besonders wichtig, daß ein intensives Auswaschen bei 70° sowohl bei Baumwolle als bei Kunstseide mit mehr oder minder großer Geschwindigkeit eine Entfernung der überwiegenden Mengen des Farbstoffes bewirkt, wobei viele Fasern wieder fast vollkommen weiß werden. Dieses Ergebnis läßt erkennen, daß von einer Fixierung im eigentlichen Sinne des Wortes bei der substantiven Färbung keine Rede sein kann, sondern daß lediglich unter dem Einfluß des Elektrolyten eine momentane Bindung mit der Faser zustande kommt, die durch einen natürlichen Aschengehalt sowie durch den Elektrolytgehalt aller technischen Wässer begünstigt wird.

Sitzung am 31. Januar 1931.

Prof. F. M. Jaeger, Groningen: „Präzisionsmessungen physiko-chemischer Größen, insbesondere der spezifischen Wärme der Metalle und ihrer Legierungen bei hohen Temperaturen.“

Vortr. behandelt zunächst einige der Prinzipien und Versuchsbedingungen sowie einige der hauptsächlichsten Fehlerquellen, denen bei Präzisionsmessungen bis 1650° besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist, insbesondere die Handhabung und fortwährende Kontrolle der Thermoelemente und die Inhomogenität der Temperaturverteilung im Ofen. Die zugrunde gelegte Temperaturskala und die Kalibrierung der Thermoelemente werden eingehend besprochen.

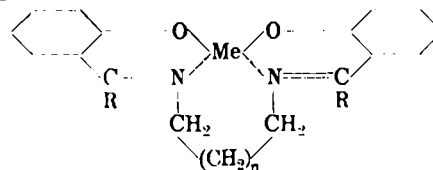
Im zweiten Teile des Vortrages werden die Messungen der spez. Wärme hochschmelzender Metalle bei Temperaturen zwischen 0 und 1625° erörtert, welche mit Hilfe eines großen Metallblockcalorimeters ausgeführt wurden. Die Methode wurde vom Vortr. so verfeinert, daß die mit stabilisierten Metallen erhaltenen Werte für  $c_p$  bis auf 0,1–0,2% reproduzierbar sind, auch bei den höchsten Temperaturen. Der erschreckende Mangel an Übereinstimmung der Werte der Literatur ist verursacht durch die Verwendung fehlerhafter und ungenügend kontrollierter Versuchsmethoden sowie durch den ungenügend definierten Zustand der verwendeten Metalle selbst. Nur nach ganz bestimmter thermischer Vorbehandlung erscheint es möglich, die Metalle in solchem „normalisierten Zustand“ zu erhalten, daß die entsprechenden Zahlen vollkommen eindeutig und reproduzierbar sind; andernfalls sind die Versuchsdaten mehr oder weniger zufällige, je nach der vorhergehenden mechanischen Vorbehandlung der Metalle. Diese Tatsachen wurden nachgewiesen an Platin, Silber, Kupfer und Gold. Die Verhältnisse der sechs Platinmetalle in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme, die Eigentümlichkeiten bei eintretender statischer (Ruthenium) oder dynamischer (Rhodium) Allotropie werden näher erörtert. Es wird gezeigt, daß bei keinem einzigen Metalle die von der Theorie geforderte obere Grenze der Atomwärme von 3 R Cal. zutage tritt, daß dieser Wert vielmehr schon zwischen 0–100° schnell überschritten wird in einer Weise, die von keinem der bisherigen theoretischen Ansätze erklärt werden kann. An den Legierungen PtSn, AuSn, AuSb<sub>2</sub> wird durch systematische Vergleichung der Eigenschaften der Komponenten und der Verbindungen gezeigt, daß das Neumann-Kopp'sche Gesetz der Additivität der Atomwärmen in den Verbindungen keine Gültigkeit hat und die Abweichungen selbst eine Funktion der Temperatur sind. Die Abweichungen stehen in keinem direkten Zusammenhang mit den Änderungen des spezifischen Volumens bei der Entstehung der Verbindung aus ihren Komponenten; bei Mischkristallbildung treten sehr kleine Abweichungen von dem Additivitätsgesetze auf, diese

sind aber von ganz anderer Größenordnung als bei intermetallischen Legierungen. Vortr. beleuchtet zum Abschluß das eigentümliche Verhalten des Berylliums bezüglich seiner Wärmeabgabe, je nachdem es von vornherein auf 450° und darüber erhitzt wurde oder nicht. —

Sitzung am 6. Februar 1933.

Prof. Dr. P. Pfeiffer: „Über Nebenvalenzringe.“

Man muß bei dem heutigen Stand der Wissenschaft drei Arten von Nebenvalenzringen unterscheiden, solche erster, zweiter und dritter Art. Zu denen erster Art gehören die inneren Komplexsalze, zu denen zweiter Art z. B. die Äthylendiaminmetallsalze, zu denen dritter Art die Diolmetallsalze. Es wird gezeigt, daß sich die Verbindungen mit Nebenvalenzringen ihrer Zusammensetzung nach viel enger an die carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen anschließen, als man meist geglaubt hat. Bei den Nebenvalenzringen erster und zweiter Art gibt es fast nur Fünfer- und Sechseringe; bei denen dritter Art sind die Viererlinge bevorzugt, deren Bildung ganz der Polymerisation der Zimtsäuren zu Truxillsäuren und der Ketene zu Cyclobutadionen entspricht. — Dann werden eingehend die Verbindungen des Typus:



besprochen, die außerordentlich fest gefügt sind. In diesen und ähnlichen polycyclischen Nebenvalenzringsystemen, in denen die Nebenvalenzringe in hochatomare Hauptvalenzringe eingeschlossen sind, können die Nebenvalenzringe zweiter Art ebenfalls hochatomar sein, ja es können sich an ihrer Bildung sogar m-Phenylendiamin und Benzidin beteiligen.

## Deutsche Geologische Gesellschaft, Berlin.

Sitzung am 1. Februar 1933.

Dr. Hans Stach: „Zur Chemie der oberbayrischen Pechkohlen<sup>1)</sup>.“

Die oberbayrischen Pechkohlen sind trotz ihres pechartigen Glanzes und ihres steinkohlenähnlichen Aussehens ihrer chemischen Natur nach echte Humusbraunkohlen. Ihre Humussubstanz besteht aus Huminsäuren, Huminen und sogenannter Restkohle. Diese Dreiteilung erfolgt auf Grund des Verhaltens gegenüber Alkalien. Huminsäuren sind darin in der Kälte leicht löslich, Humine bedürfen zu ihrer Auflösung der Erhitzung, und die Restkohle ist überhaupt nicht löslich. Der Gehalt der Pechkohlen an Huminsäuren beträgt nur 1 bis 3%, während er bei der gewöhnlichen deutschen Erdbraunkohle zwischen 25 bis 100% liegt. Erdmann führt den Mangel der Pechkohlen an Huminsäuren darauf zurück, daß die Bildung der Pechkohle aus Erdbraunkohle an Temperaturen von 250 bis 290° gebunden war. Huminsäuren sollen sich dabei unter Anhydridbildung in Humine bzw. durch Decarboxylierung und Verlust der sauren Eigenschaften in Restkohle umgewandelt haben. Neuere Untersuchungen konnten diese Ansicht nicht bestätigen. Mit Diazomethan lassen sich Huminsäuren in hellbraune, den Ligninen ähnliche Verbindungen umsetzen. In den Methylprodukten lassen sich Ester- und Äthermethoxyle nachweisen. Auch die Pechbraunkohlen, sogar die ihrer Huminsäuren beraubten Kohlen, reagieren mit Diazomethan unter Methylierung. Erhebliche quantitative Unterschiede im Methoxylgehalt der methylierten Huminsäuren und der methylierten Pechkohlen bestehen nicht. In den Huminen und Restkohlenbildungen der Pechbraunkohlen liegen vermutlich nur gealterte Huminsäuren vor ( $\beta$ - und  $\gamma$ -Huminsäuren), die sich von den  $\alpha$ -Huminsäuren nur im Alterungsgrad unterscheiden. Die Entstehung des Pechglanzes der oberbayrischen Kohlen ist nach diesen Untersuchungen wahrscheinlich nur eine Folge des Druckes des sich faltenden Gebirges. Aus kolloidalem Huminsäure-Gel läßt sich künstlich eine Pechbraunkohle (Dopplerit) herstellen. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß kolloidale Vorgänge (Peptisation und Quellung der Humussubstanz) während der Gebirgsbewegung und Gebirgsbildung die Entstehung der Pechbraunkohlen hervorriefen.

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 44, 118 [1931].