

Vorschrift für die Ausführung der Analysen.

Reagentien: HCl 10%ig; H₂O₂ 3%ig; HCl-KCl-Mischung (1 l enthält 250 g KCl und 250 cm³ HCl 10%ig).

Colorimeter und Zubehör: Weka-Photozellen-Colorimeter⁴⁾ mit Quecksilberspektrallampe; Lichtfilter UG 2; Glas- oder Quarzküvetten, Schichtdicke 20 bzw. 40 mm (Inhalt 25 bzw. 50 cm³).

Ausführung: 0,2 g Aluminiumspäne werden in einem 150-cm³-Erlenmeyerkolben mit 10 cm³ HCl 10% übergossen. Bei zu stürmischem Reaktionsverlauf wird der Kolben zeitweise in kaltes Wasser getaucht. Nach Auflösung der Späne werden drei Tropfen H₂O₂ zugegeben und kurz erhitzt (nicht kochen!). Die Lösung wird mit HCl-KCl-Lösung quantitativ in einen 100-cm³-Meßkolben gespült, der mit HCl-KCl-Lösung zur Marke aufgefüllt wird.

Messung: Nachdem die Hg-Lampe eingebrannt ist (~10'), wird das Colorimeter (Filter UG 2) auf Kompensation eingestellt. Hierauf wird sofort die Absorption der Analysenlösung gemessen. Die Ablesung an der Meßtrommel ergibt an Hand einer Tabelle die Extinktion der Lösung. Durch Multiplikation des Extinktionswertes mit dem Eichfaktor wird direkt der Eisengehalt der Legierung in Prozent Fe erhalten. Der Eichfaktor wird mit Hilfe einer eingestellten Eisenlösung bestimmt.

Fehlerquellen: Die Küvetten müssen zur Erhaltung ihres sog. Leerwertes (Näheres hierüber in der dem Instrument beigegebenen Gebrauchsanweisung) peinlichst sauber gehalten werden, da Verunreinigungen durch UV-absorbierende Stoffe dem Auge meist nicht sichtbar sind. Darum Leerwert gelegentlich kontrollieren! Bei einer

⁴⁾ Im Handel.

Trübung der Lösung (hoher Si-Gehalt) wird die fertige Analysenlösung durch ein trocknes Blaubandfilter oder ein Glassinterfilter filtriert.

Vergleichswerte:			
Eisengehalt	colorimetrisch	Eisengehalt	colorimetrisch
% Fe	% Fe	% Fe	% Fe
0,22	0,21 _s	0,26	0,25 _s
0,23	0,22 _s	0,32	0,31 _s
0,24	0,23 _s	0,40	0,40 _s

Da die Genauigkeit der hier beschriebenen Methode einige Ziffern der dritten Dezimalen umfaßt, wurden die Ergebnisse nicht aufgerundet.

Nach der obigen Vorschrift können Fe-Gehalte von 0,03—1,0% Fe erfaßt werden (Fehler <0,002% Fe). Zur Bestimmung in Raffinade-Al wird die 10fache Metallmenge (2 g) verwendet, deren Lösung auf nur 50 cm³ gebracht und in der 40-mm-Küvette analysiert wird. Dann können Gehalte unter 0,01% Fe mit einem Fehler von maximal 0,00005% Fe bestimmt werden. Legierungsmetalle (Cu, Ni, Co, Cr, Si, Mo) von den in Al-Legierungen verwendeten Höchstgehalten stören nicht. Beim Aufschluß von Raffinade-Al setzt man zur Beschleunigung durch Lokalelementbildung einen Tropfen 1%iger Sublimatlösung zu.

Vf. dankt auch an dieser Stelle Herrn Dr. Steinhäuser (Vereinigte Aluminiumwerke-Lautawerk) für die Überlassung einiger Proben analysierter Aluminiumlegierungen sowie für wertvolle Ratschläge bei der Ausarbeitung dieser Vorschrift.

Eingeg. 8. März 1941. [A. 18.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 19. März 1941.

Mattauch: Die Widersprüche bei der experimentellen Bestimmung der Atomkonstanten e, m, h und ihre Aufklärung.

Von den Atomkonstanten ist nur die Elektronenladung e direkt messbar. Die Elektronenmasse m und das Plancksche Wirkungsquantum h ergeben sich aus Messungen, die die Kombinationen der Atomkonstanten liefern. Von solchen Kombinationen ist die spezifische Ladung der Elektronen e/m am exaktesten messbar. Man erhält sie bei Kathodenstrahlen (freien Elektronen) nach folgenden Methoden: 1. absolute Geschwindigkeitsmessung durch Vergleich mit einer Hochfrequenzschwingung; 2. Kreisbahn von Elektronen, die in einem Magnetfeld durch eine Hochfrequenzspannung beschleunigt werden, in einer dem Zyklotron ähnlichen Anordnung; 3. Fokussierung schräg zur Achse in ein longitudinales magnetisches Feld eintretender Elektronen (*Buschsche Linse*); 4. Fokussierung in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. Ferner läßt sich e/m aus spektroskopischen Messungen (gebundene Elektronen) bestimmen: 1. aus dem Zeeman-Effekt; 2. aus der Rydberg-Konstanten; 3. aus der Brechung von Röntgenstrahlen. In älteren Arbeiten bestand eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen bei freien und gebundenen Elektronen. Eine separate Mittelung der neueren Resultate der spektroskopischen und der Kathodenstrahlmethoden führt aber zum gleichen Wert. Das Mittel aus allen Messungen ist $e/m_0 = (1,7591 \pm 0,0005) \cdot 10^7$ elektromagnetische Einheiten (m_0 = Ruhmasse des Elektrons). Das Verhältnis der Protonenmasse zur Elektronenmasse ergibt sich zu $M_H/m_0 = 1837,6 \pm 0,5$.

Die Präzisionsmessung der Elementarladung e nach der Millikan'schen Ölträpfchenmethode liefert den Wert $e = (4,770 \pm 0,005) \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. Neuerdings wird die absolute Wellenlänge von Röntgenstrahlen gemessen und durch Beugung die Gitterkonstante von Calcit bestimmt. Hieraus erhält man die Loschmidt'sche Zahl L, die mit e durch die Faraday-Konstante $F = e \cdot L$ zusammenhängt. Danach ist $e = (4,8022 \pm 0,002) \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. Die starke Diskrepanz zwischen beiden Werten läßt sich dadurch erklären, daß Millikan für die innere Reibung der Luft einen Wert benutzt hat, der nicht genau stimmt. Bringt man die Korrektur an, erhöht sich der e-Wert auf $4,805 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten.

Das Plancksche Wirkungsquantum h erhält man in Kombination mit e oder m oder beiden nach folgenden Methoden: 1. Die Messung der Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrums liefert h/e . Nach DuMond und Bollman ist $h/e = (1,3765 \pm 0,0003) \cdot 10^{-17}$. Unter Verwendung dieses Wertes ergibt sich aus der Rydberg-Konstanten ein Wert für e, der zwischen dem Millikan'schen und dem aus der Röntgenwellenlängen bestimmten Wert liegt. Setzt man umgekehrt letzteren ein, wird $h/e = (1,37929 \pm 0,00040) \cdot 10^{-17}$. Die Abweichung der beiden Werte ist größer als die angegebenen Fehlergrenzen. Weitere Präzisionsmethoden liefern: 2. h/m aus dem

Compton-Effekt oder einer Messung der de Broglie-Wellenlänge; 3. h/\sqrt{em} aus de Broglie-Wellenlänge und Entladestrom; 4. e^2/mh durch magnetische Ablenkung von Photoelektronen, die durch Röntgenstrahlen bekannter Energie ausgelöst werden; 5. me^4/h^3 aus der Rydberg-Konstanten.

Insgesamt können aus Präzisionsmessungen die folgenden acht Kombinationen der Atomkonstanten gewonnen werden: e, h/e , h/\sqrt{em} , h/m , e/m , e^2/mh , me^4/h^3 , h/e^2 . Die genauesten Messungen sind die von e aus der Röntgenwellenlänge, von e/m nach den verschiedenen Methoden, und von h/e aus der Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrums. An einer neuartigen graphischen Darstellung der prozentualen Abweichungen der Meßwerte von Näherungswerten diskutierte DuMond¹⁾ die erwähnten Diskrepanzen und kam zu dem Schluß, daß in der h/e -Bestimmung ein theoretischer oder experimenteller Fehler liegen müsse. Auch Siegbahn vertritt die Ansicht (unveröffentlicht), daß der Fehler in der h/e -Messung liegt; er gibt $h/e = (1,37913 \pm 0,00042) \cdot 10^{-17}$ an. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem aus der Rydberg-Konstanten ermittelten Wert $h/e = (1,37929 \pm 0,00040) \cdot 10^{-17}$ (s. oben).

Eine Aufklärung aller bei der Bestimmung der Atomkonstanten auftretenden Diskrepanzen ist deshalb von großer Bedeutung, weil sich aus e, m, h zwei dimensionslose Größen bilden lassen, die sowohl für die Theorie als auch als Grundlage für ein zukünftiges Maßsystem sehr wichtig sind: die Feinstrukturkonstante α bzw. ihr reziproker Wert $1/\alpha$ und das Verhältnis der Protonenmasse zur Ruhmasse des Elektrons M_H/m_0 .

Institut für angewandte Photochemie der T. H. Berlin

Colloquium am 25. März 1941.

Dr. F. G. Kleinschrod, Wolfen: Zur spektralen Empfindlichkeit photographischer Schichten²⁾.

Die spektrale Empfindlichkeit photographischer Schichten gibt einen Einblick in das Eigenabsorptionsvermögen des Bromsilbers sowie in den Mechanismus der Sensibilisation. Die spektrale Empfindlichkeit wird zunächst an unsensibilisierten Schichten untersucht. Man beobachtet bei allen Emulsionen — Ammoniakemulsion, Siedemulsion, Peptisationsemulsion, Diffusionsemulsion — von kurzen Wellen her einen zunächst geringen, dann immer steileren Abfall der Empfindlichkeit bis etwa $\lambda = 500 \text{ m}\mu$. Hier tritt ein Knick in der Kurve auf. Nach längeren Wellen hin nimmt die Empfindlichkeit weniger stark ab. Auffällig bei allen Kurven ist die bemerkenswerte Rotempfindlichkeit des Bromsilbers. Die Vermutung, daß diese anomale Rotempfindlichkeit durch Behandlung der Gelatine mit verschiedenen Oxydationsmitteln — Chromsäure, Jod, Kaliumpermanganat, Ammoniumpersulfat — beeinflußt wird, konnte nicht bestätigt werden. Emulsionen, die mit der so behandelten Gelatine hergestellt wurden, zeigten qualitativ keine Änderung der spektralen Empfindlichkeit. Bei Verwendung einer Spezialgelatine tritt eine sehr starke Minderung der Rotempfindlichkeit ein. Es liegt nahe,

¹⁾ Physic. Rev. 56, 153 [1939].

²⁾ Vgl. Eggert u. Blitz, diese Ztschr. 51, 339 [1938].

dass die spektrale Empfindlichkeit bei längeren Wellen durch das Bindemittel beeinflusst wird. Es wurden Versuche an Kollodium-Hydratcellulose-Acetylcellulose sowie einer bindemittelfreien Schicht durchgeführt. Der Verlauf der Empfindlichkeitskurve bei Verwendung dieser Bindemittel stimmt qualitativ mit denjenigen der Gelatineemulsion überein. Bei der bindemittelfreien Schicht ist der Knick im Verlauf der spektralen Empfindlichkeitskurve verschwunden. Auch zeigt diese Schicht keine Empfindlichkeit für das längerwellige Spektralgebiet mehr. Die bindemittelfreie (sog. bindemittelfreie) Schicht ähnelt in ihrer Empfindlichkeit dem reinen Bromsilber. Eine Gegenüberstellung der Werte der spektralen Empfindlichkeit mit dem Extinktionsmodul von reinem kristallinen Bromsilber ergibt, dass die Empfindlichkeit des Bromsilbers für lange Wellen ebenso groß ist wie für kurze und nur das Absorptionsvermögen geringer wird. Die Kollodiumschicht wurde bis zu mehreren Stunden gewässert. Der hierdurch erzielte Nachreifungseffekt äußert sich in einem Ansteigen der Rotempfindlichkeit mit zunehmender Wässerungsdauer. Die Rotempfindlichkeit unsensibilisierter Schichten muss auf einer substantiellen Veränderung der Oberfläche der Silberbromidkörner beim Emulsionierungsvorgang beruhen und nicht auf dem Einfluss physikalischer Gitterstörungen, sonst könnte nicht der Verlauf der spektralen Empfindlichkeit für die Spezialgelatineemulsion erklärt werden. Das Ansteigen der Rotempfindlichkeit der Kollodiumschichten mit zunehmender Wässerungsdauer hat keine Verschiebung des Knicks in der Empfindlichkeitskurve zur Folge. Die Knickverschiebung ist keine Folge der Reifung, sondern nur des Sensibilisators, wie ein Versuch an AgBr-Schichten mit Zusatz von AgJ ergab; mit steigendem AgJ-Zusatz verschiebt sich der Knick nach längeren Wellen.

Bei der Sensibilisierung könnte man meinen, dass eine chemische Reaktion zwischen dem Sensibilisator und dem Bromsilberkorn unter dem Einfluss des Lichtes stattfindet; um so mehr als chemische Verbindungen zwischen Sensibilisierungsfarbstoff und Bromsilber bekannt sind (Erythrosinsilber). Es zeigt sich aber, dass diese Vorstellung nicht aufrechtzuerhalten ist, da das Sensibilisatormolekül mehrmals reagieren kann und somit der Sensibilisierungsfarbstoff nur die Rolle des Energieüberträgers spielen kann. Auf die Sensibilisation über einen Einfluss aus: Konzentration, Konstitution und Polarität der Sensibilisierungsfarbstoffe sowie die Anwesenheit von Fremdmolekülen³⁾.

Deutsche Keramische Gesellschaft.

Tagung der Märkischen Bezirksgruppe am 3. April 1941 in Berlin.

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Rieke.

Prof. Dr. Joh. Behr, Berlin: *Ein Gang durch die Lagerstätten der keramischen Rohstoffe im Sudetenland und im Protektorat⁴⁾.*

Vortr. gab einen Überblick über die geologischen Verhältnisse des Sudetenlandes und des Protektorats im Zusammenhang mit dem Vorkommen und den wichtigsten Lagerstätten keramischer Rohstoffe, wie Kaoline, Tone, Feldspat, Quarzsand und Quarzit.

Dipl.-Chem. Fr. Lipinski, Berlin: *Die Rolle der Magnesia in keramischen Massen.*

Vortr. besprach vor allem die Flussmittelwirkung, d. h. die Beeinflussung des Kegelschmelzpunkts durch Zusatz von Magnesia oder Magnesiaverbindungen. Er unterschied hierbei drei verschiedene Fälle: die Wirkung von MgO oder MgCO₃ auf Kaolin bzw. Ton, die Wirkung von Speckstein oder Talk und die Wirkung von MgO in feuerfesten Spezialmassen, vor allem in Chrommagnesiasteinen. Im erstgenannten Falle wird nach früheren Feststellungen von Rieke der Kegelschmelzpunkt des Kaolins mit steigendem Magnesitzusatz herabgesetzt bis zu einem Gehalt von 30% MgO; bei weiterem Zusatz steigt der Kegelschmelzpunkt wieder an bis zu dem der reinen Magnesia. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Einführung von MgO in Form von Speckstein. Nach Untersuchungen von Rieke u. Thurnauer sinkt der Schmelzpunkt von Kaolin mit steigendem Specksteinzusatz bis zu 1280° bei einem Gehalt von 70% Speckstein, steigt aber bei weiterem Zusatz, also im Gebiet der Steatiterzeugnisse, nur bis 1500°, d. h. bis zum Kegelschmelzpunkt des Specksteins. Außer dem Kegelschmelzpunkt des Kaolins wird auch die Sinterungstemperatur herabgesetzt, doch wird das Intervall zwischen diesen beiden Punkten mit steigendem MgO-Gehalt kleiner, und der Sinterungspunkt fällt bei den niedrigstschnelzenden Mischungen fast mit dem Schmelzpunkt zusammen; bei noch höherem MgO-Gehalt rücken beide Punkte wieder weiter auseinander. — In Chrommagnesiasteinen tritt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein, dagegen eine Verbesserung der Druckfeuerbeständigkeit. Eine eigentliche Flussmittelwirkung übt die Magnesia also nur in kieselsäureren Massen aus. Ähnlich, wenn auch modifiziert, ist die Wirkung, wenn gleichzeitig andere Flussmittel, wie Kalk und Alkalien, zugegen sind. — MgO-haltige Massen zeigen zwischen 1200 und 1400° eine mehr oder weniger starke Verdichtung und eine

³⁾ Vgl. hierzu auch Götz u. Socher, „Zum Problem der Sensibilisierung des Halogen-silbers durch Cyaninfarbstoffe“, Beifl. zur Ztschr. des VDCh Nr. 40; auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. 53, 499 [1940].

⁴⁾ Vgl. a. Kirnbauer, Chem. Fabrik 14, 148 [1941].

hohe Festigkeit, wobei die Verdichtung auf die Bildung der eutektischen Schmelze mit 20,3% MgO, 18,3% Al₂O₃ und 61,4% SiO₂ zurückzuführen ist. Da MgO bei höheren Temperaturen eine große Reaktionsfähigkeit besitzt, bilden sich Mg-Silicate (MgSiO₃, Mg₂SiO₅) und -Aluminat (MgO·Al₂O₃) schon weit unterhalb ihrer Schmelztemperatur. Die Wirkung der Magnesia beschränkt sich aber nicht nur auf das Brennverhalten, sondern auch auf die Eigenschaften der gebrannten Massen, wie Wärmeausdehnung, mechanische Festigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, Quellungsvermögen usw., die meist günstig beeinflusst werden.

Prof. Dr. R. Rieke, Berlin: *Einiges über die wirtschaftliche Entwicklung der keramischen Industrie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.*

Vortr. besprach zuerst die Entwicklung der Produktion, der Arbeiterzahl und der Lohnsummen von 1919—1935, wobei er an graphischen Darstellungen und Tabellen in anschaulicher Weise die Hochkonjunktur von 1923—1927 und den starken Abfall bis 1932 zeigte. Der Wert der Produktion sank in diesem Jahre auf weniger als ein Viertel des Jahres 1925, die Anzahl der Betriebe auf etwa die Hälfte und die ausgezahlten Löhne auf fast ein Fünftel. Weiterhin wurde die Beteiligung der einzelnen Zweige der Grob- und Feinkeramik an der Gesamtproduktion dargestellt, wobei sich manche bemerkenswerten Verschiebungen zeigten, z. B. die starke Verringerung der Baustoffproduktion, die um 1900 fast drei Viertel der Gesamtproduktion ausmachte, im Jahre 1910 noch etwas mehr als die Hälfte, 1933 jedoch nur noch ein Drittel. Die Feinkeramik nimmt mit den Jahren einen immer breiteren Raum ein. Die nicht aus Ton hergestellten feuerfesten Erzeugnisse, die noch im Weltkrieg keine größere Rolle spielten, machen 1936 wertmäßig fast 12% der Gesamtproduktion aus. Von 1932 an trat auf fast allen Gebieten eine Erholung ein. Elektroporzellan hielt sich von 1919 an ziemlich auf der gleichen Höhe von 10—11% der feinkерamischen Produktion, während Steingut prozentual merklich abnahm; Sanitätporzellan hatte im Jahre 1936 mit 22% wieder den Stand von 1914—1917 erreicht, während die Herstellung von Sanitästeingut in ständigem Abnehmen begriffen ist.

Interessante Einblicke gewährten auch die Angaben über die Einfuhr, die bei Porzellan, vor allem bei Geschirrporzellan, am größten war. Die Gesamteinfuhr von feinkeramischen Erzeugnissen stieg von 11,3 Mio. \$ im Jahre 1920 auf 24,4 Mio. \$ im Jahre 1929, sank innerhalb der nächsten 4 Jahre auf 6,9, um 1936 mit 10,2 Mio. fast wieder den Stand von 1920 zu erreichen. Bemerkenswert ist auch die Verteilung der Einfuhr von Geschirrporzellan auf die einzelnen Einfuhrländer. Während z. B. die Einfuhr aus Deutschland im Jahre 1927 mengenmäßig 86,4% und wertmäßig 83,6% betrug, sank sie 1934 mengenmäßig auf 46,6% und wertmäßig auf 46,8%. Die Einfuhr aus Japan betrug 1927 der Menge nach nur 0,7% (dem Werte nach 2,9%), im Jahre 1934 dagegen 49,7% bzw. 33,4%. Vortr. besprach dann noch einige weitere Statistiken und ging kurz auf die Einstellung der amerikanischen keramischen Industrie und der Verbraucherkreise zu der in USA vielfach üblichen Bevorzugung europäischen Porzellans gegenüber dem amerikanischen ein.

American Electrochemical Society

Hauptversammlung

2.—5. Oktober 1940 in Ottawa (Canada).

J. Read u. K. Graham, University of Pennsylvania, und Jenkinson: *Elektrolytfilme in sauren Kupferbädern.⁵⁾*

Für die Galvanotechnik (und auch für die Elektrometallurgie) wird der Mechanismus der Vorgänge an der Anode und der Kathode sehr stark durch die Struktur des Anoden- und Kathodenfilms beeinflusst. Über die Struktur dieser Filme, die z. B. von der durchschnittlichen Badzusammensetzung, der Stromdichte, der Temperatur und der Stärke der Badbewegung abhängt, ist noch wenig bekannt, nähere Kenntnisse sind aber für die Theorie und Praxis der Metallabscheidung außerordentlich wichtig. Die Vortr. beschreibt eine neue Methode, nach welcher der an der Kathode unmittelbar anliegende Flüssigkeitsfilm von der Rückseite aus mit Hilfe einer Durchbohrung langsam abgesaugt und analysiert wird. Bei sauren Kupferbädern zeigt sich dabei, dass der Kupfergehalt des Bades von geringerem Einfluss auf den Film als der Säuregehalt ist und dass Temperatursteigerung den Konzentrationsunterschied zwischen der Hauptmenge des Bades und dem Kathodenfilm verringert. Neue Experimentaluntersuchungen sind zur weiteren Aufklärung erforderlich.

M. de K. Thompson u. H. Sistare, M. I. T., Cambridge, Mass.: *Die Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannungen von Chrom-Nickel-Legierungen in 1 m-Kaliumhydroxydösung.*

Die hier beschriebenen Messungen sind bereits im Jahre 1932 ausgeführt, ihre Veröffentlichung unterblieb damals, weil einige Legierungen und geeignetes Tiegelmateriale für die höherprozentigen Chromlegierungen fehlten.

⁵⁾ Vgl. hierzu Müller, „Grundlagen und Probleme der elektrolyt. Metallabscheidung in ihrer Bedeutung für die Oberflächenveredlung von Metallen mit Hilfe von galvanotechn. Verfahren“, diese Ztschr. 54, 97 [1941].