

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].