

Röntgenkontrastmittel, die patentfähig sind, weil sie nicht als therapeutische Mittel auf den Organismus physiologisch einwirken, sondern nur als technische Mittel die Herstellung des Röntgenbildes ermöglichen, und solchen Mitteln, die erst durch eine physiologische Einwirkung auf die inneren Organe zu einem Kontrastmittel werden und daher nicht patentfähig sind⁴⁾.

Der 5. Beschwerdesenat hatte kürzlich die Frage zu entscheiden⁵⁾, ob die Verwendung eines synthetisch hergestellten Farbstoffes als Desodorierungsmittel für den inneren Gebrauch patentfähig sei. Der Anmelder hatte ausgeführt, daß der Stoff ähnlich wie das Chlorophyll den üblen Körpergeruch beseitige, inbes. auch den Geruch aus dem Munde oder den Geruch menschlicher Ausscheidungen, wie er auch bei gesunden Menschen nach dem Genuß von Zwiebeln oder Knoblauch oder nach dem Verzehren von Spargel auftritt. Es war auch der Beweis dafür angeboten worden, daß diese Wirkung nicht nur „in vivo“, sondern auch „in vitro“ beim Zusatz des Stoffes zu den genannten Nahrungsmitteln erzielt werde.

Der Senat hat sich in seiner Entscheidung auf den Standpunkt gestellt, daß in dem beanspruchten Desodorierungsmittel zwar kein echtes Arzneimittel vorliege, weil die Beseitigung der Gerüche auch bei gesunden Menschen eintritt und das Entstehen der Gerüche nicht auf einem Krankheitszustand beruht, jedoch das Mittel den Arzneimitteln gleichzustellen sei, weil es im Verdauungstraktus lebender Menschen zur Wirkung gelangt und somit physiologische Vorgänge im Innern des Menschen an der Wirkung beteiligt sind, die einer Arzneimittelwirkung gleichkommen. Es handele sich somit nicht um eine technische, sondern eine physiologische Wirkung, die der therapeutischen gleichzusetzen sei, denn sie diene zur

Steigerung des Wohlbefindens des Menschen im Sinne des Zwischenbescheides vom 10. 11. 1950⁶⁾. Die Patentfähigkeit war daher verneint worden.

Den gleichen Standpunkt, daß für die Entscheidung der Frage, ob ein Arzneimittel im Sinne des Gesetzes vorliege, die physiologische Wirkung auf den Organismus ausschlaggebend sei, hat der Senat in einem Beschwerdeverfahren⁶⁾ eingenommen, das zur Erteilung des Patents 914 541 der Klasse 30 h, Gruppe 2 geführt hat. Die Anmeldung betraf ein Mittel zur Verhütung der Empfängnis, das parenteral, per os, rectal oder örtlich angewendet werden kann und das auf der Hemmung der Hyaluronidase beruht. Obschon der Senat im Gegensatz zur früheren Rechtsprechung⁷⁾ die Patentfähigkeit derartiger Mittel an sich anerkennt, weil er auf dem Standpunkt steht, daß sie weder gegen die guten Sitten verstoßen, noch daß sie in jedem Falle als Arzneimittel anzusehen sind, da die Schwangerschaft keine Krankheit ist, glaubte er aus der Patentschrift doch den Hinweis auf jene Anwendungen, die eine physiologische Einwirkung auf den Gesamtorganismus betreffen, wie die parenterale, per os usw., streichen zu müssen, weil es sich um einen Gebrauch handelt, der dem eines echten Arzneimittels gleichkommt. In der örtlichen Anwendung sieht der Senat eine technische Wirkung, da sie die eines Desinfektionsmittels ist. Derartige, vaginal anzuwendende Desinfektionsmittel sind keine Heilmittel, weil bei ihnen keine physiologische Einwirkung auf den menschlichen Organismus erfolgt, sondern lediglich Mikroorganismen (Spermatozoen) abgetötet werden. Da die Anmelder mit dieser Änderung einverstanden waren, wurde das Patent mit den geänderten Unterlagen erteilt.

Die Einzelheiten dieser beiden Entscheidungen sind aus den abgedruckten Texten^{5, 6)} zu entnehmen.

Eingegangen am 8. Juni 1954 [A 598]

⁴⁾ Beschwerde-Entscheidung v. 29. 6. 1937, Mitt. des Patentamtes 1937, S. 250.

⁵⁾ Beschwerde-Entscheidung v. 5. 10. 1953, Blatt pp. 1954, 231.

⁶⁾ Zwischenbescheid v. 14. 12. 53, Blatt pp. 1954, 232.

⁷⁾ Beschwerde-Entscheidung v. 12. 9. 1928, Markenschutz u. Wettbewerb 1929, 91.

Fremdstoffeinflüsse auf die Kapazität der Eisenpulver-Elektrode im alkalischen Akkumulator

Von Dr. W. LORENZ

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig¹⁾

Die gegenwärtigen Vorstellungen über die Kinetik der Eiselektrode in alkalischer Lösung werden dargelegt; auf die Problematik der kapazitätsbestimmenden Faktoren bei Pulverelektroden wird hingewiesen. Über den Einfluß von Hg, Eisen(III)-oxyden, Mn, CaO und Al₂O₃ auf den Kapazitätsverlauf von Eisenpulverelektroden bei aufeinanderfolgenden Lade- und Entlade-Cyclen wird berichtet.

Kinetik der Eiselektrode in alkalischer Lösung

Die Vorgänge in der aus hochdisperssem Eisenpulver bestehenden Kathode des Edison-Akkumulators²⁾ (Elektrolyt ~4n KOH) sind zuerst von Förster³⁾ genauer untersucht worden. Bei der Entladung findet bei einem Potential $\epsilon_h \approx -0,9$ bis $-0,7$ V zunächst die Reaktion



unter Bildung von Fe(OH)₂ statt. Bei fortgeschrittener Entladung tritt in der Spannungs-Zeit-Kurve ab $\epsilon_h \approx$

–0,6 V eine zweite Spannungsstufe auf, in der außer Reaktion (1) zusätzlich die Reaktion



unter Bildung von Fe(OH)₃ abläuft. Das Ende der ersten Stufe kann im wesentlichen durch Konzentrationspolarisation einer weitgehend Hydroxyd-bedeckten Eisenoberfläche gedeutet werden. Bei der Ladung einer bis in die zweite Entladestufe hinein entladenen Elektrode treten ebenfalls zwei Spannungsstufen auf^{4, 5)}, die den beiden Entladestufen rückläufig entsprechen⁶⁾. Neuerdings ist die Kinetik der Eiselektrode in alkalischer Lösung von Kabanov, Frumkin und Mitarbeitern untersucht worden^{6, 7)}. Auf Grund verschiedener experimenteller

¹⁾ Z. Zt. Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen.

²⁾ Th. A. Edison, DRP 157290; 170540; 170558; 174676; 190263; 203284, u. a.

³⁾ F. Förster, Z. Elektrochem. 11, 948 [1905]; Abh. Bunsen-Ges. 2 [1909]; F. Förster u. V. Herold, Z. Elektrochem. 16, 461 [1910]; F. Förster: Elektrochemie wäßriger Lösungen, Leipzig 1923, S. 265 f.

⁴⁾ H. Winkler, Dtsch. Elektrotechn. 6, 355 [1952].

⁵⁾ B. Kabanov u. D. Letkis, Acta physicochim. URSS. 21, 769 [1946].

⁶⁾ B. Kabanov, R. Burstein u. A. Frumkin, Discuss. Faraday Soc. 1, 259 [1947].

Befunde an kompakten Eisenelektroden wird für die Reaktion (1) folgender Mechanismus vorgeschlagen:

- (a) $\text{Fe} + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{FeOH})_{\text{ads.}} + \text{e}$ (schnell)
 (b) $(\text{FeOH})_{\text{ads.}} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{FeO})_{\text{ads.}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}$ (langsam)
 (c) $(\text{FeO})_{\text{ads.}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HFeO}_2^-$ (schnell)
 (d) $\text{HFeO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ (Hydrolyse)

Das HFeO_2^- -Ion war schon früher bekannt, seine Hydrolyse ist als homogene Reaktion in Lösung möglich und gestattet so die Ablagerung des Hydroxyds in Form eines sehr lockeren Niederschlages, der wegen des vielen Atomschichten entsprechenden Umsatzes in der ersten Stufe und wegen des völligen Fehlens eines Ohmschen Widerstandes der Hydroxyd-Deckschicht anzunehmen ist. Die adsorbierten Oberflächenverbindungen werden wegen der beobachteten außerordentlich großen Polarisationskapazität von $\sim 1500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, die Aufteilung der Schritte (a) bis (c) wegen der beobachteten geringen Konzentrationsabhängigkeit der Überspannung gefordert. Über eine nebenher verlaufende Passivierungsreaktion wurden orientierende Betrachtungen angestellt. Eine Weiterführung der Untersuchungen erscheint lohnend.

Kapazitätsbestimmende Einflüsse

Das Potential der Nickelhydroxyd-Anode des Edison-Akkumulators liegt bei $\epsilon_h \approx +0.5$ bis $+0.4 \text{ V}^7$). Die Akkumulatorspannung beträgt somit bei anodischem Kapazitätsüberschuß in der ersten Entladestufe der Kathode rd. 1,4 bis 1,5 V, während die zweite Entladestufe unterhalb $\sim 1,05 \text{ V}$ beginnt.

Die bei vollständigem Umsatz theoretisch erreichbare Kapazität (= Entladestrommenge) in der ersten Entladestufe beträgt 0,96 Ah/g Fe. Erfahrungsgemäß werden bei Eisenpulver-Elektroden (Taschenelektroden) in der ersten Stufe günstigstenfalls 0,3 bis 0,4 Ah/g erreicht. Wir haben an einem derartigen Eisenpulver (hergestellt aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ durch Entwässern, Pulvern, Abrösten zu Fe_2O_3 bei 800 bis 900 °C, und Reduktion im H_2 -Strom bei 500 bis 600 °C) durch lichtmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen die Größe der Primärkriställchen, die als sehr lockeres Aggregat zu größeren Sekundärteilchen verwachsen sind, zu $\sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ festgestellt. Hieraus ergibt sich ein elektrochemischer Umsatz von $\geq 10^2$ Atomschichten, dessen Möglichkeit an folgende Bedingungen geknüpft ist:

A) Das bei anodischer Belastung (Entladung) entstehende $\text{Fe}(\text{OH})_2$ darf die Eisenoberfläche nicht fest abdecken. Keimbildung und Abscheidungsbedingungen des Hydroxyds sind demnach für die Entladestrommenge kritisch⁸).

B) Bei Pulverelektroden muß darüber hinaus stets elektrischer Kontakt zwischen den elektromotorisch aktiven Stellen und der Elektrodentasche vorliegen, auch wenn die der Tasche benachbarten Schichten der Elektrodenmasse weitgehend entladen sind. Einen Einfluß hierauf könnte die Sekundärstruktur der Eisenpulver-Teilchen haben. Es sei daran erinnert, daß Carbonyleisen in gesintertem Zustand⁹) eine anscheinend normale, in einer Taschenelektrode gepreßt dagegen nur eine sehr kleine Entladestrommenge ($< 0,005 \text{ Ah/g}^4$) liefert. Während Ferrum reductum ein lockeres Kristallhaufwerk mit vielen Verwachsungspunkten bildet, besteht Carbonyleisen aus $\leq 10^{-2} \text{ cm}$ langen, $\sim 10^{-5} \text{ cm}$ dünnen Einzelfäden⁹). Von Winkler⁴)

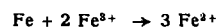
wurde die außerordentlich geringe Kapazität des Carbonyleisens primär auf das Fehlen von Sulfid-Spuren zurückgeführt, die bei Ferrum reductum auf Grund der Herstellung aus Sulfat stets vorhanden sind und allgemein für die Aktivität des Eisens verantwortlich sein sollen. Wir halten andererseits einen ursächlichen Zusammenhang zwischen dem Kapazitätsunterschied und dem bisher nicht beachteten Strukturunterschied für möglich. Widerstandsmessungen könnten hierüber Klarheit bringen.

Wirkung von Fremdstoff-Zusätzen

Es sollen einige Befunde mitgeteilt werden, die neues Material über die Wirkung verschiedener Fremdstoffe auf die Kapazität der Eisenpulverelektrode liefern. Sofern nicht anders angegeben, liegen den folgenden Angaben folgende Versuchsbedingungen zugrunde: Das Eisenpulver (Herstellung s. oben) wurde gegebenenfalls mit den zu prüfenden Zusätzen vermischt, in eine Taschenelektrode gestopft und bei 150 at gepreßt. (Formierung $\sim 0,6 \text{ Ah/g}$ aktiver Masse, Entladestromdichte $\sim 15 \text{ mA}/\text{cm}^2$, Ladestrommenge $\sim 0,35 \text{ Ah/g}$, Elektrodendicke $\sim 3,5 \text{ mm}$, Elektrolyt KOH, spez. Gew. 1,20.) Gemessen wurde die Spannungs-Zeit-Kurve und insbes. die Entladestrommenge bis zur Akkumulatorspannung 1 V, die ungefähr der Kapazität der ersten Stufe entspricht.

1.) Quecksilber. Zur Erhöhung der Kapazität war von Edison ein Zusatz von Hg vorgeschlagen worden. Unseren Proben war normalerweise stets 3% HgO beigemischt. Dieser Zusatz hat die Wirkung, daß bei Eisenpulver mit $> 78\%$ Fe nach üblicher Formierung die Kapazität im Laufe der Entladungen von Anfang an ungefähr konstant $\sim 0,2$ bis $0,3 \text{ Ah/g}$ beträgt. Bei entsprechenden Proben ohne HgO betrug die Kapazität anfangs nur $\sim 0,1 \text{ Ah/g}$, worauf im Laufe von ~ 5 Entladungen eine wesentliche Kapazitätserhöhung eintritt. Das gleiche Verhalten wie Proben mit HgO zeigten Proben ohne HgO nach längerer Formierung ($\sim 3 \text{ Ah/g}$). Nach 10 bis 15 Entladungen war ein Einfluß des zugesetzten HgO nicht mehr festzustellen. Wir glauben hiernach, daß das Hg nicht irgendeinen katalytischen Einfluß hat, wie man früher vermutete, sondern einfach einen Kontaktvermittler im Sinne von B darstellt.

2.) Eisen(III)-oxyde. Schwach reduzierte Eisenproben mit $< 77\%$ Fe, die Fe^{3+} in Form von Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 enthalten ($\text{FeO} = 77,7\%$ Fe), haben eine geringe Anfangskapazität von $\sim 0,03$ bis $0,1 \text{ Ah/g}$, worauf im Laufe von ~ 3 bis 10 Entladungen die Kapazität bis über $0,2 \text{ Ah/g}$ ansteigt und dann ungefähr konstant bleibt. Nach Förster³) verringert ein Fe^{3+} -Gehalt die Kapazität der ersten Entladestufe zugunsten der zweiten Stufe u. U. bis auf fast Null, besonders bei großer Stromdichte, was unter Hinweis auf eine mögliche Disproportionierung



gedeutet wurde. Im Gegensatz hierzu war bei unseren Proben eine verlängerte zweite Stufe nicht zu beobachten. Eine solche trat ganz allgemein erst nach mehreren Entladungen auf. Der Unterschied dürfte darauf beruhen, daß Förster meist bei etwa 10mal kleinerer Stromdichte, bei sehr kleiner Elektrodendicke ($< 1 \text{ mm}$) und mit 20% Graphit-Zusatz arbeitete; letzterer dürfte für die stark ausgedehnte zweite Stufe verantwortlich sein (Kontaktsubstanz). Unsere Beobachtungen über den Kapazitätsverlauf zeigen, daß die elektrolytische Reduktion des von vornherein (als Fe_3O_4 oder Fe_2O_3) vorhandenen Fe^{3+} nur langsam vor sich geht, während das in der zweiten

⁷) F. Förster, Z. Elektrochem. 13, 414 [1907]; 14, 17 [1908]; O. Glemser u. J. Einerhand, Z. Elektrochem. 54, 302 [1950].

⁸) L. Schlicht, G. Kränzlein u. R. K. Müller, E.P. 310383 [1927].

⁹) D. Beischer, Z. Elektrochem. 44, 375 [1938]; D. Beischer u. F. Krause, diese Ztschr. 57, 331 [1938].

Entladestufe gebildete $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bei der anschließenden Ladung offenbar wesentlich leichter reduziert wird.

3.) Mangan. Gleichgültig, in welcher Art das Mn dem Fe beigemischt wurde (als Mischkristall im $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oder Zusatz von MnO_2 zum Fe-Pulver), verringerte ein Gehalt von 0,05%, 0,2% bzw. 0,5% Mn die Kapazität auf ~80%, ~35% bzw. ~20% des gewöhnlichen Wertes. Die Kapazität bleibt dabei im Laufe der Entladungen ziemlich konstant, was auf eine Passivierung während des anodischen Vorganges hinweist¹⁰⁾. Interessant ist, daß bei einer anderen Eisensorte (handelsübliches, sehr grob-disperses Ferrum reductum unbekannter Herstellung) ein nachteiliger Einfluß eines Mn-Gehaltes von 0,4% viel weniger zu bemerken war.

4.) Calciumoxyd und Aluminiumoxyd. Für CaO- und Al_2O_3 -Verunreinigung ist charakteristisch, daß nach der ersten Entladung ein starker Kapazitätsrückgang eintritt (bei 0,1% bzw. 1% CaO z. B. auf ~0,03 bzw. 0,01 bis 0,005 Ah/g). Die schädliche Wirkung des Al_2O_3 ist bedeutend geringer als die des CaO und abhängig von der vorausgegangenen Temperaturbehandlung: Ein Zusatz von 1% bei 500 °C getrocknetem Al_2O_3 verringerte die Kapazität der zweiten Entladung auf ~0,05 Ah/g, während bei 1000 °C geglähtes Al_2O_3 fast unschädlich ist. Im Laufe der weiteren Entladungen durchläuft die Kapazität bei CaO- und Al_2O_3 -Anwesenheit im allgemeinen ein Minimum und strebt nach ~15 Entladungen einem Endwert zu, der rd. 2- bis 3mal so groß ist wie der Minimalwert. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von CaO und Al_2O_3 war eine gegenseitige Beeinflussung im Sinne eines Verstärkungseffektes bemerkbar; ein analoger Verstärkungseffekt ist bei Inhibitoren bekannt¹¹⁾. Während bei Eisen-

pulver mit ~78% Fe die Kapazität der ersten Entladung durch CaO und Al_2O_3 praktisch nicht beeinflusst wurde, trat bei einem Eisenpulver mit 74% Fe ($= \text{Fe}_3\text{O}_4$) eine völlige Änderung des Verhaltens ein. Hier ist an sich die Kapazität der ersten Entladung klein (s. 2), sie steigt mit zunehmendem CaO- oder Al_2O_3 -Gehalt stark an und ist bei 0,3% CaO mit ~0,4 Ah/g beinahe größer als die Kapazität der besten Proben. Ein störender Einfluß von Ca (sowie auch von Mn) bei Cd-Fe-Mischelektroden ist unabhängig schon von Lyslow¹²⁾ festgestellt und damit erklärt worden, daß diese Substanzen die Reduktion des Hydroxyds beim Laden hemmen. Bezüglich des Ca erscheint diese Auffassung gerechtfertigt; man könnte z. B. annehmen, daß CaO die Wasserstoff-Überspannung anders beeinflusst als die Metallüberspannung, in dem Sinne, daß die kathodische Wasserstoff-Abscheidung bevorzugt wird. Bemerkenswert ist andererseits die Aktivierung des Fe_3O_4 .

5.) Zusätze von SiO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ZnO, PbSO_4 . Zusätze von 1 bis 2% SiO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ZnO, PbSO_4 hatten praktisch keine Wirkung.

6.) Temperatureffekte. Innerhalb +10 bis +25°C hat die Entlade- und Ladetemperatur nur einen unwesentlichen Einfluß (<5%) auf die Kapazität. Bei einer Ladetemperatur von etwa +5 °C war die Kapazität bei der folgenden Entladung um ~10% kleiner als nach einer Ladung bei Normaltemperatur. Bei Anwesenheit von Al_2O_3 war dieser Effekt wesentlich stärker, die Kapazitätsverringerung betrug ~50% (bei einer 2. und 5. Entladung). CaO wurde in dieser Hinsicht nicht untersucht.

Die Versuche liegen z. T. 5 bis 7 Jahre zurück. Anlaß zu dieser nachträglichen Mitteilung sind neuere Untersuchungen der Eisenelektrode.

¹⁰⁾ Vgl. P. Krassa, Z. Elektrochem. 15, 490 [1909]. Manganat kann als Sauerstoff-Überträger die Bildung einer Passivschicht beschleunigen.

¹¹⁾ H. Fischer, Z. Elektrochem. 49, 342, 376 [1943].

Eingeg. am 8. März 1954 [A 576]

¹²⁾ W. S. Lyslow, nach Chem. Zbl. 1942 I, 2239.

Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit von Lichtpauspapier

Von Dr. KONRAD HOFFMANN und LOTTE FISCHER

Physikalische Abteilung der Farbwerke Hoechst A.G., Frankfurt a. M.-Höchst

Es wird über Messungen der spektralen Empfindlichkeitsverteilung von Ozalid-Kontrast und Blau-F-Rapid-Papier berichtet, die zeigen, daß das Maximum um 15 bzw. 40 m μ gegenüber der Absorption der zu Grunde liegenden Diazoverbindung in Lösung nach der langwelligen Seite zu verschoben ist. Dagegen stimmt der Absorptionsverlauf bei Messung am unbelichteten Lichtpauspapier relativ gut mit dem Empfindlichkeitsverlauf überein, wenn berücksichtigt wird, daß im kurzwelligeren UV das Papier selbst absorbiert.

Die normalen Lichtpauspapiere enthalten bekanntlich Diazoverbindungen, die durch Lichteinwirkung zersetzt werden. Nach der Belichtung wird durch alkalische Entwicklung der nicht zersetzte Rest durch Kupplung in einen Farbstoff verwandelt, der dann das sichtbare Bild liefert. Über die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit der Lichtpauspapiere ist wenig bekannt. Vor kurzem sind einige Messungen der spektralen Empfindlichkeit von Turner¹⁾ unter Verwendung von Farbfiltern beschrieben worden, und auch aus dem Philips-Laboratorium wurde früher eine Spektralkurve mitgeteilt^{2, 3)}. Als Maß für die spektrale Empfindlichkeit wird daher in der Literatur durchweg die

Lichtabsorption der verwendeten Diazoverbindungen in wäßriger Lösung angegeben. Es ist aber bekannt, daß der Absorptionsverlauf in Lösung und im Fertigprodukt große Unterschiede aufweisen kann.

Hier sollen die Empfindlichkeits-Verhältnisse zweier Lichtpauspapiere „Ozalid Blau-F-Rapid“ und „Ozalid-Kontrast“ der Firma Kalle & Co. A.G., Wiesbaden-Biebrich, beschrieben werden. Das Rapid-Papier liefert nach der Entwicklung einen blauen Ton, das Kontrast-Papier ist mit einer Lackierung präpariert und ergibt ein schwarzes Bild, bei dem der Papieruntergrund nicht mehr hervortritt.

Für die spektralen Empfindlichkeitsmessungen werden große Beleuchtungsstärken benötigt, um auf dem Papier genügend intensive Eindrücke zu erhalten. Wir

¹⁾ R. E. Turner, Brit. J. Photogr. 100, 420 [1953].

²⁾ R. J. H. Alink, Nederl. Tijdschr. Natuurkunde 9, 135 [1942].

³⁾ W. Elenbaas, K. R. Labberté; Philips' techn. Rdsch. 13, 305 [1952].