

Entladestufe gebildete Fe(OH)_3 , 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 gebrühtes 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 3 mal 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-

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

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

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 (= Fe_3O_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. Bezuglich 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 , Ni(OH)_2 , ZnO , PbSO_4 . Zusätze von 1 bis 2% SiO_2 , Ni(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 Lade-temperatur 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.

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 $\mu\mu$ gegenüber der Absorption der zu Grunde liegenden Diazoverbindung in Lösung nach der langwelligen Seite 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

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].

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

verwandten eine sehr lichtstarke Einrichtung nach Bild 1. Das Licht einer Xenon-Hochdrucklampe XBO 162 (a) wurde auf den Eintrittsspalt eines Zeiß-Quarz-Monochromators mit einem Öffnungsverhältnis von 1 : 5 konzentriert,

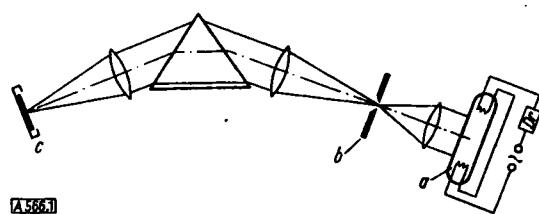


Bild 1
Versuchsanordnung. a) Xenon-Hochdrucklampe, b) Eintrittsspalt des Zeiß-Quarz-Monochromators, c) Abbildungsebene

im Ausgang des Monochromators wurde die Probe in der Abbildungsebene des Spaltes angebracht und ausreichend lang belichtet. Zur Eichung der Wellenlängen wurden gleichzeitig noch Vergleichsbelichtungen mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe HQA 500 durchgeführt, die vor den Spalt des Monochromators gesetzt werden konnte. Durch die relativ lichtstarke Apparatur und sorgfältiges Einjustieren ließ sich erreichen, daß bei Belichtungszeiten von 2 bis 20 min bereits gut auswertbare Ausbleichkurven erhalten wurden (Bild 2). Die Photometerkurve der Aus-

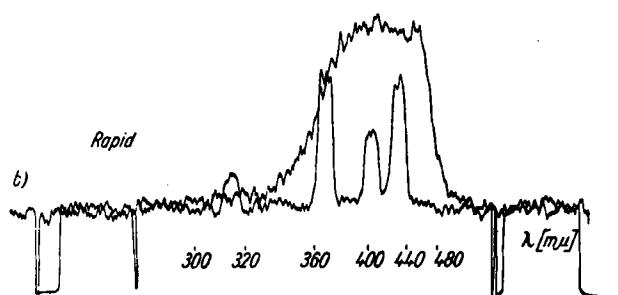
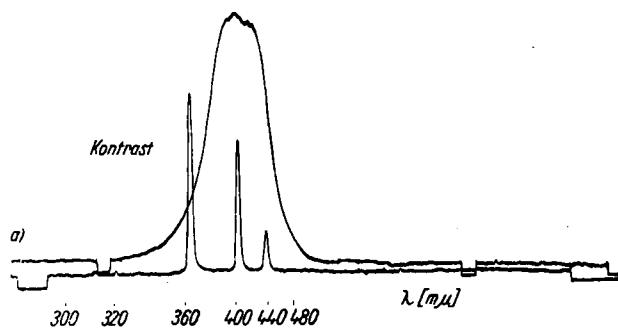


Bild 2
Photometerkurven der spektralen Ausbleichungen.
a) Kontrast-Papier, b) Rapid-Papier

bleichung auf „Blau-F-Rapid“ zeigt deutlich die Grobkörnigkeit und die im Vergleich zum Kontrast-Papier geringere Schwärzung des unbelichteten Untergrundes. Die Ausbleichkurven wurden über die Gradation der Papiere ausgewertet, wobei angenommen wurde, daß die Gradationskurve unabhängig von der Wellenlänge sei und die Ausbleichung direkt proportional dem Produkt aus Zeit \times Beleuchtungsstärke. Beide Annahmen sind nur näherungsweise gültig.

Als weitere Voraussetzung für die Ermittlung des Empfindlichkeitsverlaufs muß die spektrale Intensität der Beleuchtungseinrichtung pro Flächeneinheit des Papiers bekannt sein. Diese konnte zunächst nicht experimentell ermittelt werden. Die Lichtintensitätsverteilung ließ sich

aber auf Grund der bekannten Dispersion des Quarzprismas unseres Monochromators und der aus der Literatur⁴⁾ entnommenen spektralen Intensitätsverteilung der verwendeten Xenon-Lampe rechnerisch ermitteln. Man kann annehmen, daß der spektrale Intensitätsverlauf für den vorliegenden Zweck zunächst genügend bekannt ist.

Die Auswertung der Ausbleichkurven, Bild 3, zeigt, daß die Empfindlichkeitskurven beider Papiere trotz Verwendung von Diazoverbindungen mit gleicher Absorption in der Lösung recht verschieden sind. Zum Vergleich ist die Absorptionskurve der Lösung miteingetragen (Kurve 3),

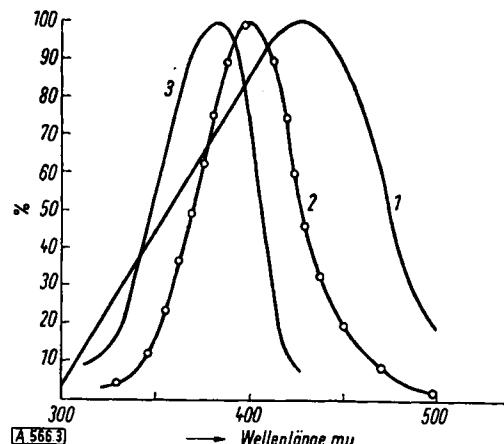


Bild 3
Spektrale Empfindlichkeitsverteilung für Rapid-Papier (Kurve 1) und Kontrast-Papier (Kurve 2) sowie Absorptionsverlauf der Diazo-verbindung in Lösung (Kurve 3)

wobei für das Rapid-Papier (Kurve 1) die Verschiebung des Maximums etwa 40 mμ , für das Kontrast-Papier (Kurve 2) etwa 15 mμ beträgt. Auch der Verlauf ist entsprechend nach der langwelligen Seite hin verschoben und reicht beim Rapid-Papier bis fast 500 mμ , beim Kontrast-Papier bis etwa 460 mμ . Diese Ergebnisse wurden auch durch Messungen, bei denen statt der Absorption der Lösung die Absorption am unbelichteten Ozalid-Papier untersucht wurde, bestätigt. Bild 4 zeigt den Absorptionsverlauf des Rapid-Papiers und des Kontrast-Papiers in

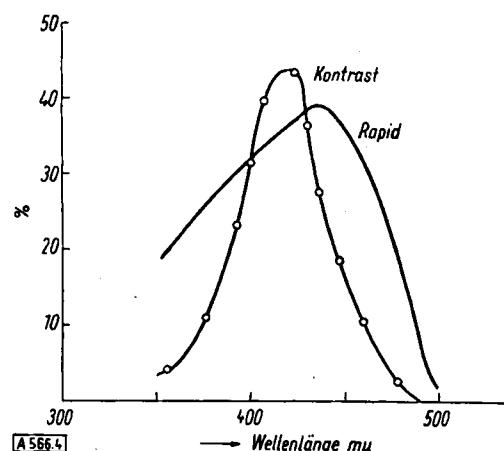


Bild 4
Differenzkurven der Absorption von unbelichteten und ausgebleichten Papiere

Abhängigkeit von der Wellenlänge, gemessen mit dem Beckman-Spektralphotometer. Während der langwellige Abfall der Absorptionskurve sich hier weitgehend mit dem Empfindlichkeitsverlauf des Papiers deckt, wurde auf der kurzwelligen Seite zunächst noch ein Unterschied zwischen

⁴⁾ W. T. Anderson jr., J. optic. Soc. Amer. 41, 385 [1951].

beiden Kurven gefunden. An Hand des Absorptionsverlaufs des ausbelichteten Papiers, das keine lichtempfindliche Substanz mehr enthält, ergab sich aber, daß die Diskrepanz dadurch vorgetäuscht wird, daß der Papieruntergrund ebenfalls im Ultraviolett absorbiert. Bei Bildung der Differenzkurven zeigt sich, daß die spezifische Farbstoffabsorption auch nach kürzeren Wellenlängen zu wieder zurückgeht und daß auch dieser Teil weitgehend mit der gefundenen spektralen Empfindlichkeitsverteilung übereinstimmt. Eine Verschiebung des Absorptionsspektrums und der spektralen Empfindlichkeit nach der langwelligeren Seite zu, ist demnach sicher. Man beobachtet solche Verschiebungen auch in anderen Fällen beim Übergang von der Lösung zur reinen Verbindung (z. B. bei den Ketonen), und es erscheint prinzipiell möglich, daß dies mit speziellen Bindungs- und Assoziationskräften zusammenhängt. Diese wären demnach beim Ozalid-Kontrastpapier, wo eine Lackzwischenschicht aufgebracht ist, nicht so ausgeprägt wie beim Ozalid-Rapid F-Blau-Papier mit direkter Einfärbung.

Die genaue Kenntnis der Empfindlichkeitsverteilung ist für die Auswahl der richtigen Lampensorte wichtig. Bei

Quecksilber-Dampflampen z. B. ist die Energie in dem hier in Frage kommenden Spektralbereich um 3 Linien konzentriert (366, 404 und 436 m μ), deren relative Intensitäten sich etwa wie 100:40:80 verhalten. Aus dem oben gefundenen Empfindlichkeitsverlauf, Bild 3, geht nun hervor, daß beim Kontrast-Papier die Linie bei 436 m μ nur mit 30% und die 366 m μ mit 60% der maximalen möglichen Empfindlichkeit erfaßt wird. Beim Rapid-Papier sind die entsprechenden Ausbeuten dagegen 100% für die Linie bei 436 m μ , 80% für 404 m μ und 65% für 366 m μ . Man sieht die Verhältnisse auch in Bild 2, in dem die Photometerkurven der spektralen Ausbleichungen der Papiere gezeigt sind.

Diese Verhältnisse spielen neben der Herstellung von Kontaktkopien auch für Fragen der Vergrößerung auf Lichtpaspapier eine besondere Rolle⁵⁾. Hier ist man von vornherein auf die Quecksilber-Hochstdrucklampen angewiesen, bei denen das Verhältnis von wirksamer Strahlung zur Gesamtemission von allen in Frage kommenden Lampentypen das günstigste ist.

eingeg. am 18. Januar 1954 [A 566]

⁵⁾ Vgl. K. Hoffmann, Elektrotechn. Z. 74, 82 [1953].

Analytisch-technische Untersuchungen

Phasenanalyse unter Verwendung von nichtwässerigen Lösungsmitteln

Trennungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln I¹⁾

Von BRUNO SANSONI, Regensburg

Aus dem Institut für anorgan. und analytische Chemie der Phil.-Theol. Hochschule Regensburg

Über tausend qualitative Löslichkeitsversuche mit einfachen anorganischen Salzen zeigen, daß zu analytischen Untersuchungen nicht nur Wasser, sondern auch verschiedene nichtwässerige Lösungsmittel verwendet werden können. Die Analyse von Rückstand und Lösung eines mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel behandelten Salzgemisches ergibt oftmals, als welche Salze die Ionen einer trockenen Analysensubstanz vorliegen.

Es ist seit langem bekannt, daß sich zahlreiche anorganische Salze in bestimmten nichtwässerigen, protonenhaltigen Lösungsmitteln sehr gut auflösen. In Wasser unlösliche Salze sind manchmal in nichtwässrigen Lösungsmitteln löslich. Beispielsweise löst sich basisches Nickel- oder Zinkcarbonat gut ohne Gasentwicklung in geschmolzenem Acetamid, während dagegen Natriumcarbonat oder Natriumchlorid unlöslich sind. Häufig kann eine ausgeprägte Selektivität der Löslichkeit gerade von solchen Salzen beobachtet werden, welche sich gegenüber Wasser kaum unterscheiden. So löst sich, um ein anderes Lösungsmittel zu nennen, Calciumnitrat vollständig in Eisessig (99–100proz.), während Strontium- und Bariumnitrat unlöslich sind. Kaliumdichromat löst sich in Dimethylformamid, aber Kaliummonochromat ist vollkommen unlöslich. Nickelchlorid, Nickelsulfat, Nickelcarbonat und Nickelacetat bleiben in Dioxan praktisch vollkommen ungelöst, während Nickelnitrat sich in der Wärme gut löst. Diese selektiven Löslichkeitsunterschiede sind in der Praxis der klassischen anorganischen Analyse weniger

geläufig. Das scheint damit zusammenzuhängen, daß viele allgemeine Begriffe der Chemie in Lösungen früher definitionsgemäß oft streng auf das eine Lösungsmittel Wasser beschränkt waren – wie das Beispiel der Säure-Base-Theorien zeigt – und so in der klassischen Analyse der Blick von der Verwendung anderer Lösungsmittel ferngehalten wurde. Einen Übergang bilden die analytischen Arbeiten in gemischt-wässrigen Lösungsmitteln, z. B. die Fällung der Chloride in wässriger konz. Salzsäure nach W. Fischer und Mitarbeiter, oder Fällungen unter Alkohol-Zusatz.

Der bekannte qualitative Trennungsgang in wässriger Lösung gestattet es nur festzustellen, welche Ionen in einem gegebenen Substanzgemisch enthalten sind. Es wurde gefunden, daß sich einige organische Lösungsmittel in entsprechender Kombination dazu eignen, nach Behandlung des festen Salzgemisches einer Analysenprobe und anschließender Analyse von Lösung und Rückstand festzustellen, als welche Salze die Ionen in dem Analysengemisch vorliegen. Einfachere Analysenbeispiele werden seit einiger Zeit im hiesigen Anfängerpraktikum ausgeführt. Die Methode ist auch für quantitative Bestimmungen geeignet. Etwa 100 bis 140 in der Analysenausgabe gebräuchliche anorganische Salze werden auf ihre Löslichkeit in Acetamid, geschmolzen (rein, Merck), Dime-

¹⁾ Herrn Prof. Dr. K. Andress, Erlangen, zum 60. Geburtstag. Die folgende Arbeitsreihe wurde angeregt durch Untersuchungen von Janrik Bjerrum über die Kinetik der Komplexbildungsreaktion, in denen mit verdünnten alkoholischen Lösungen anorganischer Salze gearbeitet wird (private Mitteilung 1951; Vortrag Symposium of Coordination Chemistry, Kopenhagen, August 1953) und den modernen Säure-Base-Antibase-Begriff von Brønsted-Lewis-J. Bjerrum.