

# Polarographische Bestimmung organischer Vulkanisationsbeschleuniger

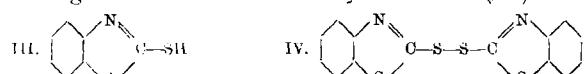
Von Dr. GERHARD PROSKE, Deka Pneumatik, GmbH., Berlin

Trotz der großen Bedeutung der Vulkanisationsbeschleuniger für die Kautschukindustrie fehlen bisher genaue Analysemethoden sowohl für die Gehaltsbestimmung von reinem Beschleuniger als auch für die Auffindung von Beschleunigern in Vulkanisaten fast vollständig. Abgesehen von dem gänzlich unzureichenden und unsicheren Nachweis organischer Beschleuniger in Vulkanisaten durch eine Stickstoffbestimmung nach dem *Kjeldahl*-Verfahren ist in der Literatur nur wenig Brauchbares zu finden. *Twiss u. Martin* geben einige qualitative Reaktionen auf Beschleuniger an<sup>1)</sup>. Vor kurzem berichtete *Shimada* über Farbreaktionen von Beschleunigern mit Kobaltoleat<sup>2)</sup>, deren analytische Verwendbarkeit aber recht zweifelhaft erscheint. Wesentlich günstigere Aussichten eröffnet die polarographische Methode, deren Brauchbarkeit für die analytische Bestimmung einer ganzen Reihe wichtiger Beschleuniger durch die im folgenden besprochenen Untersuchungen erwiesen werden konnte.

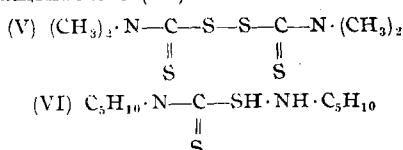
Aus früheren polarographischen Arbeiten war bekannt, daß organische Verbindungen mit doppelt gebundenem Stickstoff elektrolytisch reduzierbar sind, sofern sich auflockernd wirkende Gruppen in der Nähe der Doppelbindung befinden<sup>3)</sup>. Dies hatten *Shikata u. Tachi*<sup>4)</sup> am Azobenzol (I) gezeigt sowie *Winkel u. Proske*<sup>5)</sup> am Dimethylchinoxalin (II).



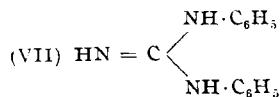
daher die Vermutung nahe, daß Vulkanisationsbeschleuniger, die ebenfalls doppelt gebundenen Stickstoff und außerdem auflockernde Gruppen enthalten, wie Mercaptobenzothiazol (III) und die sich von diesem ableitenden wichtigen Beschleuniger wie Dibenzothiazyldisulfid (IV) ebenfalls



elektrolytisch reduzierbar und damit polarographisch bestimmbar sind. Dies konnte durch die vorliegenden Untersuchungen in vollem Umfang bestätigt werden. Darüber hinaus zeigte sich, daß auch andere Beschleuniger mit einer ähnlichen polarographisch wirksamen Gruppe bestimmt werden können, wie z. B. die wichtigen Beschleuniger Tetramethylthiuramdisulfid (V) und das Piperidinsalz der Pentamethylenedithiocarbaminsäure (VI).



Als nicht bestimmbar erwiesen sich dagegen basische Beschleuniger, die sich vom Guanidin ableiten, wie Diphenylguanidin (VII).



Die Grundlagen der polarographischen Methode sind in dieser Zeitschrift bereits ausführlich besprochen worden<sup>6)</sup>. Es soll daher an dieser Stelle nur auf einige bemerkenswerte Einzelheiten hingewiesen werden.

## Die polarographische Apparatur.

Für die Untersuchungen wurde ein Polarograph Modell 1938 der Firma E. Leybold's Nachfolger, Köln-Bayenthal, verwendet. Dieser gegenüber früheren Konstruktionen vereinfachte Polarograph, der besonders für die Industriepraxis geschaffen worden ist, hat sich für die vorliegenden Untersuchungen sehr gut bewährt. Die Elektrolysespannung wird bei diesem Apparat von 2 Drehpotentiometern abgenommen. Das eine dient dazu, die Elektrolysespannung, bei der man die polarographische Aufnahme beginnen will, auf einen

beliebigen Anfangswert im Bereich von —2 bis +2 V einzustellen. Das andere Potentiometer wird von dem eingebauten Motor gedreht und umfaßt einen Bereich von 2 V, sofern an die Apparatur ein 4-V-Akkumulator angeschlossen wird. Das Gerät enthält weiterhin einen Regler, mit dem die Empfindlichkeit des Galvanometers in einem Bereich von 1:2500 in 22 Stufen verändert werden kann. Um das unbequeme Neueichen der Apparatur bei Verwendung einer neuen Capillare zu vermeiden, ist ein Eichgerät eingebaut, das es ermöglicht, die Stufenhöhe der Polarogramme auf eine bestimmte Größe einzustellen. Bei dem zu diesem Apparat gehörenden Elektrolysenstativ ist das Problem des unangenehmen Arbeitens mit Quecksilber in denkbar bester Weise gelöst. Ein Verspritzen von Quecksilberresten ist kaum möglich, ebensowenig ein Beschädigen der feinen Glascapillare. Um den Verbrauch an Quecksilber auf ein Minimum herabzusetzen — es kann nur reinstes destilliertes Quecksilber verwendet werden — wurde für die vorliegenden Untersuchungen ein sehr zweckmäßig konstruiertes Elektrolysegefäß verwendet. Auf dem Boden des etwa 30 cm<sup>3</sup> fassenden Gefäßes befindet sich eine als Anode dienende Quecksilberschicht. Diese überschichtet man mit einer n-KCl-Lösung. In das sich nach oben verjüngende Gefäß hängt man nun ein kleines Einsatzgefäß ein, das die Untersuchungslösung enthält. Der Stromtransport zwischen Einsatzgefäß und Anodenflüssigkeit findet durch ein in das Einsatzgefäß eingekittetes Diaphragma statt. Man vermeidet auf diese Weise ein Vermischen der Untersuchungslösung mit der Anodenflüssigkeit. Von Zeit zu Zeit erneuert man die über dem Bodenquecksilber befindliche KCl-Lösung; das Quecksilber selbst kann sehr lange ohne Erneuerung verwendet werden.

## Herstellung der Untersuchungslösungen.

Die wichtigste Voraussetzung für die Erzielung einwandfreier gut auswertbarer polarographischer Kurven ist die Herstellung einer geeigneten Untersuchungslösung. Für die vorliegenden Untersuchungen erwies sich Methylalkohol als das geeignete Lösungsmittel. Einige in Methylalkohol unlösliche Beschleuniger wurden in wenig Chloroform gelöst, das danach mit Methylalkohol verdünnt wurde.

Nach früheren Arbeiten von *Winkel u. Proske*<sup>7)</sup> hängt die elektrolytische Reduzierbarkeit organischer Verbindungen in hohem Maße von der Wasserstoffionenkonzentration der Untersuchungslösung ab. In stark saurer Lösung geht die Reduktion am leichtesten vonstatten, mit steigendem pH-Wert immer weniger leicht. Bei einem pH-Wert von etwa 4 ändert sich dann die Depolarisationsspannung sprunghaft, sie nimmt einen wesentlich höheren Wert an, der, sofern sich die Substanz nicht in alkalischer Lösung chemisch verändert, bis pH 12—14 fast konstant bleibt. Es kann an dieser Stelle nicht näher auf diese interessante Erscheinung eingegangen werden, man findet Näheres in der oben erwähnten Arbeit<sup>7)</sup>. Für die vorliegenden Untersuchungen ist dieses Verhalten insofern von Bedeutung, als es von vornherein zweckmäßig erschien, die Messungen in verschiedenen pH-Bereichen durchzuführen, nicht zuletzt deshalb, weil auch die Stufenhöhe in starkem Maße von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt. Als Zusatzelektrolyte fanden Salzsäure, Kaliumchlorid, Ammoniak und Natronlauge Verwendung, wodurch die pH-Werte der einzelnen Untersuchungslösungen im wesentlichen gegeben sind.

Weitere Einzelheiten über die Zusammensetzung der für die Beschleunigeruntersuchungen verwendeten Grundlösungen findet man in einer anderen Veröffentlichung des Verfassers<sup>8)</sup>.

Von der Untersuchungssubstanz selbst — es wurden die technischen Produkte der I. G. Farbenindustrie A. G. verwendet, die zur Entfernung der größten Verunreinigungen einmal aus Chloroform umkristallisiert wurden — wurde eine  $\text{m}/100$  Lösung hergestellt (bei Beschleunigern unbekannter chemischer Zusammensetzung wurden etwa 0,4 g Substanz in 100 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel gelöst). Sodann wurden 10 cm<sup>3</sup> dieser Lösung mit 40 cm<sup>3</sup> Grundlösung versetzt und polarographiert.

## Untersuchungsergebnisse.

Die Untersuchungen erstreckten sich zunächst auf Beschleuniger, die der Mercaptogruppe angehören (d. h. die sich vom Mercaptobenzothiazol ableiten), da diese zu den in der Kautschukindustrie am meisten verwendeten zählen. Die Grundsubstanz dieser Gruppe, das Mercaptobenzothiazol, ist selbst ein wichtiger Beschleuniger, der von der I. G. unter dem Namen Vulkacit Mercapto herausgebracht wird. Die mit ihm erhaltenen polarographischen Stromspannungsdiagramme sind in Abb. 1 wiedergegeben.

<sup>1)</sup> India Rubber J. **61**, 1283 [1921].

<sup>2)</sup> Rubber Chem. Technol. **11**, 531 [1938], ferner India Rubber J. **98**, 380, 415, 446 [1938], sowie Rev. gén. Caoutchouc **1939**, Nr. 2, 51.

<sup>3)</sup> Winkel u. Proske, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1925 [1926].

<sup>4)</sup> Mem. Coll. Engng., Kyoto Imp. Univ. **17**, Nr. 4 [1931].

<sup>5)</sup> Winkel u. Proske, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1919 [1936].

<sup>6)</sup> Winkel u. Proske, diese Ztschr. **50**, 18 [1937].

<sup>7)</sup> Winkel u. Proske, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1785 [1938].

<sup>8)</sup> Proske, Kautschuk **18**, 1, 13 [1940].

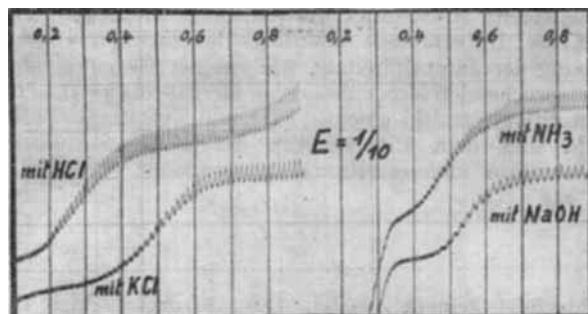


Abb. 1. Polarogramme von Mercaptobenzothiazol (Vulkacit Mercapto) in saurer, neutraler und alkalischer Lösung.

In allen 4 pH-Bereichen erhält man gut ausgeprägte Stufen. Die Werte der Depolarisationsspannung zeigen das gleiche an anderen Substanzen schon früher festgestellte Verhalten: In saurer Lösung findet die Reduktion wesentlich früher statt als in neutraler und alkalischer Lösung, wie aus den in Tab. 1 zusammengestellten Werten hervorgeht.

Tabelle 1.

Polarographische Meßergebnisse an organischen Vulkanisationsbeschleunigern.

	Konzentration	HCl DP   h	KCl DP   h	NH <sub>3</sub> DP   h	NaOH DP   h
Vulkacit Mercapto	m/500	0.16	6	0.37	6
Vulkacit AZ	0.8 g/100	0.11	21	0.34	22
		0.62	21	—	—
Vulkacit DM	m/500	0.20	39	0.44	39
Vulkacit F	0.2 g/100	0.17	42	0.44	39
Vulkacit Thiuram	m/500	0.23	42	0.49	44
Vulkacit P	m/500	0.15	15	0.42	14
Vulkacit D	} polarographisch nicht bestimmbar.	—	—	0.57	17
Vulkacit 1000		—	—	0.54	17
				0.56	16

\* Bei diesen Beschleunigern kann die Molarität nicht angegeben werden, da das Molekulargewicht nicht bekannt ist.

Die angegebenen Spannungswerte (DP) stellen die sich aus den Polarogrammen unmittelbar ergebenden Zahlen ohne Berücksichtigung des jeweiligen Anodenpotentials dar, das für die vorliegenden analytischen Untersuchungen ohne Bedeutung ist. Die angegebenen Stufenhöhen (h) sind auf die maximale Galvanometerempfindlichkeit (etwa  $2 \cdot 10^{-9}$  A/mm/m) bezogen.

Für eine Gehaltsbestimmung von Mercaptobenzothiazol eignet sich am besten die salzaure Lösung, da bei dieser die Stufe besonders gut ausgeprägt ist und da die Stufenhöhe etwas größere Werte als in alkalischer und neutraler Lösung erreicht.

Der dem Mercaptobenzothiazol nahestehende Beschleuniger Vulkacit AZ, ein Umsetzungsprodukt von Mercaptobenzothiazol mit Diäthylamin, wird in der deutschen Kautschukindustrie wegen seiner hervorragenden Eignung für Buna-mischungen besonders viel verwendet. Auch dieser Beschleuniger gibt in allen 4 pH-Bereichen gut ausgeprägte Stufen. Besonders bemerkenswert ist das gleichzeitige Auftreten von 2 Stufen in saurer Lösung, die sich auch für eine Gehaltsbestimmung des Beschleunigers eignen. Die mit Vulkacit AZ erhaltenen Polarogramme wurden bereits an anderer Stelle veröffentlicht\*, die sich aus ihnen ergebenden Werte enthält Tab. 1.

Nach den am Mercaptobenzothiazol erhaltenen Ergebnissen war zu erwarten, daß dessen Disulfid, Dibenzothiazyldisulfid, Vulkacit DM, ähnliche Werte ergeben würde, wobei wesentlich höhere Stufen wahrscheinlich waren, da die reduzierbare Gruppierung im Dibenzothiazyldisulfid zweimal enthalten ist. Diese Annahme wurde durch die Untersuchungsergebnisse vollauf bestätigt (Tab. 1). Die Depolarisationsspannungen unterscheiden sich von denen des Vulkacit Mercapto sehr wenig. Die Stufenhöhen erreichen, bezogen auf die gleiche Konzentration, mehr als das 6fache der beim Mercaptobenzothiazol erhaltenen, ein interessantes Ergebnis, das aber in dieser Arbeit nicht näher erörtert werden kann. Nach den polarographischen Kurven, die hier nicht wiedergegeben werden, da sie sich nur sehr wenig von denen des Vulkacit Mercapto unterscheiden, eignet sich auch beim Vulkacit DM zur Gehaltsbestimmung die salzaure Lösung am besten.

\* L. c., S. 16.

Ein weiterer Beschleuniger der Mercaptogruppe, der in vielen Gumifabriken als Universalbeschleuniger verwendet wird, ist Vulkacit F, eine Kombination von Dibenzothiazyldisulfid mit basischen Beschleunigern und einem Zusatz, der seine Verteilung in der Gummimischung verbessert. Bei diesem Beschleuniger ist nur das in ihm enthaltene Dibenzothiazyldisulfid polarographisch wirksam. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die mit Vulkacit F erhaltenen Kurven und Werte (Tab. 1) mit denen des Vulkacit DM fast völlig übereinstimmen.

Ein interessantes polarographisches Verhalten zeigen die nicht der Mercaptogruppe angehörigen Beschleuniger Tetramethylthiuramdisulfid und das Piperidinsalz der Pentamethylendithiocarbaminsäure. Tetramethylthiuramdisulfid (Vulkacit Thiuram) ergibt die in Abb. 2 zusammengestellten Polarogramme.

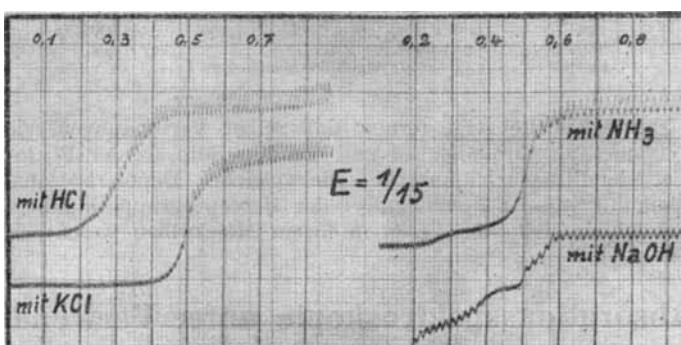


Abb. 2. Polarogramme von Tetramethylthiuramdisulfid (Vulkacit Thiuram) in saurer, neutraler und alkalischer Lösung.

Besonders hervorzuheben ist, daß dieser Beschleuniger mit Natronlauge keine für die Auswertung brauchbare Stufe ergibt. Die mit den übrigen Elektrolyten erhaltenen Werte findet man in Tab. 1. Für die quantitative Bestimmung eignet sich die neutrale Lösung am besten. Sie hat vor der salzauren, die man an sich ebenfalls verwenden kann, den Vorteil einer etwas größeren Steilheit der Stufe.

An einer mit Vulkacit Thiuram beschleunigten Naturkautschukmischung wurde der Versuch unternommen, den Beschleuniger bzw. seine nach der Vulkanisation verbliebenen Bruchstücke im Vulkanisat wieder polarographisch aufzufinden. Hierüber und über analoge Versuche mit anderen Beschleunigern findet man Näheres in der bereits zitierten Arbeit des Verfassers\*.

Das Piperidinsalz der Pentamethylendithiocarbaminsäure (Vulkacit P) ergibt die in Abb. 3 zusammengestellten Polarogramme und die in Tab. 1 angegebenen Zahlenwerte.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Beschleunigern treten in neutraler und alkalischer Lösung zwei Stufen nebeneinander auf, die zweifellos nicht auf die an zahlreichen organischen Verbindungen beobachtete Erscheinung, im pH-Gebiet von etwa 4–6 zwei Stufen nebeneinander zu bilden, zurückzuführen sind. Zur quantitativen Bestimmung eignen sich die neutrale und die ammoniakalische Lösung. Zur Messung der Stufenhöhe zieht man beide Stufen heran.

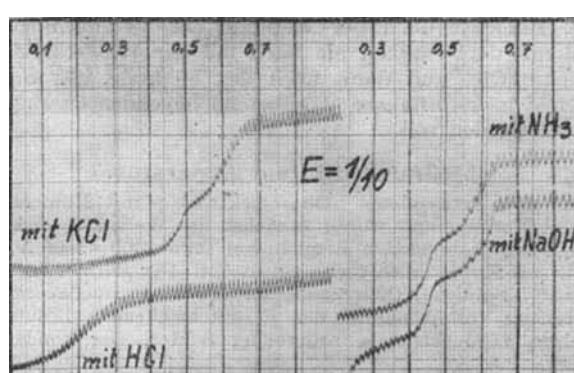


Abb. 3. Polarogramme des Piperidinsalzes der Pentamethylendithiocarbaminsäure (Vulkacit P) in saurer, neutraler und alkalischer Lösung.

Schließlich wurden noch zwei basische Beschleuniger, Diphenylguanidin (Vulkacit D) und Orthotolylibguanid (Vulkacit 1000), untersucht. Aus den eingangs dargelegten Gründen lassen sie sich nicht polarographisch bestimmen.

### Schlußbemerkungen.

Im Verlauf dieser Arbeit hat es sich herausgestellt, daß das vermutete polarographische Verhalten einiger Vulkanisationsbeschleuniger tatsächlich mit dem früher untersuchter Verbindungen weitgehend übereinstimmt. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung der Depolarisationsspannungen in neutraler Lösung (Tab. 2).

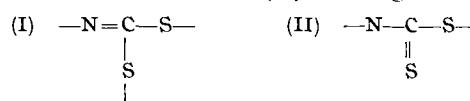
Tabelle 2.

Depolarisationsspannungen von organischen Verbindungen mit einer ähnlichen reduzierbaren Atomgruppierung in neutraler Lösung.

Azobenzol .....	0,2 V
Dimethylchinoxalin .....	0,7 V
Mercaptobenzothiazol .....	0,4 V
Dibenzothiazyldisulfid .....	0,4 V
Tetramethylthiuramdisulfid .....	0,4 V
Piperidinsalz der Pentamethylenthiocarbaminsäure I .....	0,4 V
II .....	0,6 V

Die Tabelle zeigt ferner, daß selbst Verbindungen wie Tetramethylthiuramdisulfid und das Piperidinsalz der Pentamethylenthiocarbaminsäure die gleiche Depolarisationsspannung wie die Beschleuniger der Mercaptogruppe ergaben, obwohl sie sich von diesen in ihrem Molekülbau wesentlich

unterscheiden. Hinsichtlich des reduzierbaren Molekülteils bestehen die Unterschiede allerdings lediglich in einer Verschiebung der Doppelbindung, wie aus der Gegenüberstellung der entsprechenden Molekülteile von Mercaptobenzothiazol und Dibenzothiazyldisulfid einerseits (I) und Tetramethylthiuramdisulfid und dem Piperidinsalz der Pentamethylenthiocarbaminsäure andererseits (II) hervorgeht:



Es unterliegt keinem Zweifel, daß alle organischen Verbindungen, die die Gruppierung I oder II enthalten, einer polarographischen Bestimmung zugänglich sind, sofern es möglich ist, die Substanz in eine für die polarographische Untersuchung geeignete Lösung zu bringen.

Bereits die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse dürften geeignet sein, der Polarographie ein weiteres neues Anwendungsbereich zu sichern, obwohl sie zunächst nur einen ersten Vorstoß in völliges Neuland darstellen. Weitere systematische Untersuchungen werden notwendig sein, um alle Anwendungsmöglichkeiten auf dem vielseitigen Gebiet der Vulkanisationsbeschleuniger zu erschöpfen. Hierbei werden jene Untersuchungen besondere Bedeutung besitzen, die sich mit der Auffindung von Beschleunigern in Vulkanisaten befassen.

Eingeg. 16. August 1940. [A. 93.]

## Absorptionsspektroskopie unter Verwendung der Wasserstofflampe

Von Prof. Dr. F. MÜLLER und Dipl.-Ing. W. SCHOLTAN

Aus dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der T. H. Dresden<sup>1)</sup>

In den letzten Jahren hat sich für Absorptionsmessungen im Ultravioletten die Wasserstofflampe als Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum in steigendem Maße eingeführt<sup>2)</sup>; sie ist für Messungen im nahen Ultravioletten mit ihrem strukturfreien Kontinuum von etwa 3300 Å bis zur Quarzabsorption und einem gleichmäßigen mit der Stromstärke linear ansteigenden Intensitätsverlauf recht gut geeignet. Sie wurde u. a. auch zur analytischen Bestimmung von Dämpfen und Dampfgemischen in der Luft verwendet (Wirth u. Goldstein<sup>3)</sup>).

In einer neueren Arbeit von Hildegard Stücklen<sup>4)</sup> wird die Wasserstofflampe als Lichtquelle bei einer einfachen Methode zur Aufnahme von UV-Spektren ohne Häufner'sches Prisma benutzt. v. Halban<sup>5)</sup> wendet gegen diese Methode ein, daß sie — wenigstens nicht ohne zusätzlichen Aufwand — keine quantitativen Präzisionsmessungen durchzuführen gestatte und gegenüber der altbewährten Methode der Vergleichsspektren keine besonderen Vorteile aufweise, während Stücklen<sup>4)</sup> demgegenüber den Vorzug der schnellen Durchführbarkeit von technisch-analytischen Serienuntersuchungen nach ihrer Methode mit einfachen apparativen Mitteln betont.

Auf eine Anregung von Dr. Löwe, Jena, hin stellten wir uns die Aufgabe, die Brauchbarkeit der Stücklenschen Methode zur Ausführung quantitativer Untersuchungen für den erwähnten Meßzweck einer Prüfung zu unterziehen. Dazu wurden vergleichende Aufnahmen von UV-Absorptionsspektren von Benzol in Alkohol, wäßrigen Kaliumchromat- und Pyridinlösungen mit abgestuften Konzentrationen aufgenommen, u. zw. zunächst nach der Methode der Vergleichsspektren sowohl mit dem Funken als auch mit der Wasserstofflampe als Lichtquelle, und dann nach der Methode von Stücklen mit der Wasserstofflampe, worüber im folgenden auszugsweise berichtet werden soll.

### Meßmethodik und Apparatur.

Bei dem verwendeten „Gitterspektroskop mit Kamera“ von Zeiss mit Cornuprisma wurde zunächst die Wellenlängenskala in dem in Frage kommenden Bereich von etwa 2300—3000 Å durch Eichung mit Kupferlinien genau eingestellt. Der Aufbau der Apparatur war der übliche: Quarzkondensor, Häufner-Prisma, Scheibescher Küvettenatz für Aufnahme der zu untersuchenden Lösung und des reinen Lösungsmittels, rotierender Sektor. Der kondensierte

Funke zwischen Eisen-Wolfram-Elektroden in einem Zeisschen Funkenstativ wurde durch einen Funkenerzeuger nach Feuerher erregt (primär 110, sekundär 10000 V, keine Selbstinduktion), die Wasserstofflampe (Hanff u. Buest, von der Firma Zeiss freundlichst leihweise zur Verfügung gestellt) besitzt ein wassergekühltes Entladungsrohr mit Quarzfenstern, ist mit Wasserstoff von 3 mm gefüllt und wird mit Wechselstrom von 4000 V betrieben (Belastbarkeit 500 mA).

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte nach folgendem Schema:

1. Auf jede Platte wurde zunächst die Wellenlängenskala bei der Kassettenstellung 1 kopiert und bei Aufnahmen mit der Wasserstofflampe außerdem das Quecksilberspektrum aufgenommen.

2. Aufnahme des Kontrollspektrums bei Kassettenstellung 3. Mit dem Kontrollspektrum, welches ohne Vorschaltung einer Küvette und des Sektors aufgenommen wurde, stellt man fest, ob die durch die beiden Strahlengänge erzeugten Spektren gleichmäßig geschwärzt sind.

3. Aufnahme der verschiedenen Schichtdicken: An die Stirnwand des Häufner-Kondensors wird dabei unten die Kompensationsküvette mit dem Lösungsmittel und oben die Küvette mit der Lösung angebracht. Nach jeder Aufnahme wird dabei die Kassette um zwei Einheiten weiter gedreht und nach Austausch der Küvetten die Aufnahme mit der nächsten Schichtdicke entsprechend durchgeführt.

4. Zum Schluß erfolgt u. U. nochmals die Aufnahme eines Kontrollspektrums und, nachdem die Kassette um zwei Einheiten weiter gedreht worden ist, die Kopie der Wellenlängenskala.

Die Aufnahmen erfolgten auf Perutz-Silberesin-Platten, die günstigste Belichtungszeit lag zwischen 30 und 60 s, Entwicklungsdauer (Metol-Hydrochinon-Entwickler 1:4) stets 3 min, dann halbstündiges Fixieren und 2stündigiges Wässern.

Die Auswertung der Absorptionsaufnahmen erfolgte mit einem vorhandenen Citophot von Busch, mit welchem man vom Negativ ein vergrößertes Bild auf eine Mattscheibe projiziert und nun dort sehr bequem die Stellen gleicher Schwärzung erkennen kann. Die Beschreibung der besonderen dazu geschaffenen Einrichtung findet sich in der ausführlichen Veröffentlichung<sup>1)</sup>. Geringere Schwierigkeiten bereitet die Feststellung der Wellenlängen bei den Aufnahmen mit dem Funken, wozu im Eisenspektrum die charakteristische Gruppe benutzt wurde, die aus vier starken und drei schwachen Linien der Wellenlängen: 2737, 2740, 2743, 2747, 2749, 2753 und 2755 Å besteht.

Für die Berechnung des Extinktionskoeffizienten wurde die aus dem Lambert-Beerschen Gesetz folgende Beziehung:

$$\log \epsilon = \log \frac{1}{c} + \log \frac{1}{s} + \log \left( \log \frac{I_0}{I} \right)$$

<sup>1)</sup> Die Arbeit ist ausführlich veröffentlicht in Spectrochimica Acta 1, 497 [1940].

<sup>2)</sup> Ausführliches Literaturverzeichnis über bisherige Arbeiten siehe <sup>1)</sup>.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 45, 641 [1932], F. Löwe: Opt. Messungen des Chemikers u. Mediziners, 3. Aufl., Dresden 1939, S. 31 u. Tafel III.  
<sup>4)</sup> J. opt. Soc. America 29, 37 [1939]. <sup>5)</sup> Ebenda S. 305. <sup>6)</sup> Ebenda S. 305.