

Conditions pour la précipitation:

A	<i>Spécificité:</i>
II (hydr.)	*: Pb ^{··} ↓ □r/br,
20°	Se ^{····} □r
↓ □r	Te ^{····} ↓ □n

n*: (diminution de sensibilité nulle ou négligeable en présence de 100 γ des cations suivants):

Cd^{··}, As^{··}, Sb^{··}, Sn^{··}, Ge^{····}, W^{·····}, V^{··}, Mo^{·····}, Ni^{··}, Co^{··}, Al^{··}, Cr^{··}, Mn^{··}, Fe^{··}, Zn^{··}, Be^{··}, Ti^{····}, Zr^{····}, Nb^{·····}, Ta^{·····}, Ba^{··}, Sr^{··}, Ca^{··}, Mg^{··}, alcalins.

Le Pt^{····}, Fe^{··}, Ce^{····} réagissent, mais après addition de thiosulfate de sodium (S₂O₃Na₂), ils ne gênent plus l'identification du thallium.

Les ions suivants diminuent la sensibilité jusqu'à 10 [A]^{0,03}: Ag[·], Au^{··}. Après addition de thiosulfate de sodium, Hg₂^{··}, Hg^{··}, Cu^{··}, As^{····} et Sb^{····} donnent la même sensibilité.

On peut déceler 10 γ de thallium à côté de 100 γ de rhodium et de palladium. Il est bon de faire un essai parallèle avec le rhodium et le palladium(II) seuls, ces derniers donnant au bout d'un certain temps un précipité brun gênant la visibilité de la réaction du thallium.

Pour aider le lecteur, nous rappelons la signification des abréviations:

A: godet	20°: température à laquelle la réaction doit être faite
B: papier-filtre	II: acide
D: macro-éprouvette	□: coloration
↓: précipité	n: noir
n: noir	br: brun
r: rouge	

exemple: ↓ □r = précipité rouge

n. *: réagit, mais sans amener de perturbation

*: gêne la réaction

0,3 [A]^{0,03} (symbole de *Feigl*) = sur la plaque de touche, on peut distinguer 0,3 μg (γ) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm³)

Genève, Laboratoire de Chimie analytique et de Microchimie de l'Université.

208. Über den Zusammenhang zwischen dem p_H und dem Temperaturkoeffizienten von photographischen Entwicklern

(Vorläufige Mitteilung)

von Friedrich Bürki und Louis Jenny.

(30. X. 43.)

Als Fortsetzung einer frühern Arbeit über den Einfluss der Entwicklungstemperatur auf die Gradation photographischer Entwickler¹⁾ ermittelten wir für eine Reihe von Entwicklerformeln die Entwicklungszeiten, die zur Erzielung normaler Schwärzung und Gradation bei erhöhter oder erniedrigter Temperatur notwendig sind, wobei wir

¹⁾ Bürki und Jenny, Helv. **24**, 1155 (1941).

unter „normal“, die bei der Temperatur 18° C mit der normalen Einwirkungszeit des untersuchten Entwicklers erhaltene Schwärzung und Gradation verstehen.

Für jeden geprüften Ansatz erhielten wir so zusammen mit der bekannten Entwicklungszeit bei 18° drei Werte, deren Beziehung zueinander durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\vartheta = \vartheta_{18} e^{-c(t-18)}$$

oder logarithmisch:

$$\log \vartheta = \log \vartheta_{18} + cM(18 - t)$$

worin bedeuten:

- ϑ die Entwicklungszeit bei der Temperatur t
- ϑ_{18} die Entwicklungszeit bei 18° C
- c der Temperaturkoeffizient des untersuchten Entwicklers
- M der Modul der dekadischen Logarithmen

In diese Formel setzten wir jeweils nebst dem Normalwert (ϑ_{18}) den Wert für die höhere Temperatur ein und lösten die Gleichung nach c auf. Zur Kontrolle unternahmen wir das gleiche für den Wert bei der tiefern Temperatur und erhielten so sehr gut übereinstimmende Resultate für den Koeffizienten.

Im folgenden sind unsere Resultate zusammengestellt:

Nr.	Entwickler	c	P _H
1	Windisch 665	0,136	7,7
2	Micros	0,130	7,75
3	Sease III	0,111	7,8
4	Metol ohne Alkali	0,107	8,0
5	Kodak D 76	0,102	8,4
6	Gevaert 206	0,096	8,9
7	Agfa 14a ¹⁾	0,088	9,75
8	Metol-Soda-Rapid	0,085	9,85
9	Brenzcatechin-Trinatriumphosphat mit Zusatz von Ammoniumsulfat ²⁾	0,078	9,9
10	Glycin-Pottasche	0,070	10,1
11	Agfa 15	0,063	10,1

Es zeigte sich, dass Entwickler mit niedrigem Alkaligehalt einen höheren Temperaturkoeffizienten besitzen als solche mit grösserem Alkalizusatz, dass also ein Zusammenhang zwischen den Grössen c

- ¹⁾ Agfa 14a: Wasser 1000 cm³
 Metol 4,5 g
 Natriumsulfit wasserfrei 85 g
 Natriumcarbonat wasserfrei 5 g
 Kaliumbromid 0,5 g

Entwicklungszeit: 6 Minuten. Gegenüber Originalvorschrift Agfa 14 Verfünfachung des Alkaligehalts.

²⁾ Bürki und Jenny, Camera 22, Heft 3, 55 (1943/44).

und p_H bestehen muss. Die Abhängigkeit dieser beiden Grössen wird durch folgende Kurve zum Ausdruck gebracht:

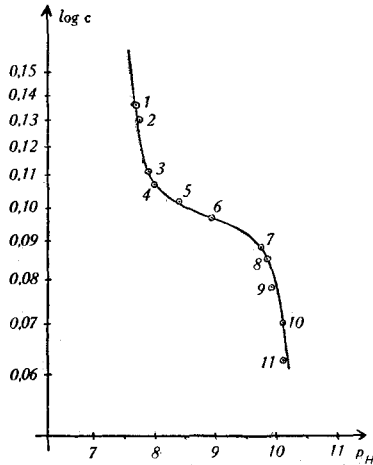


Fig. 1.

Die p_H -Werte wurden mit der Glaselektrode bestimmt¹⁾.

Unsere bisherigen Messungen erstrecken sich auf Entwickler verschiedener Zusammensetzung. Um eindeutige Verhältnisse zu erhalten, werden wir in einer folgenden Arbeit einzelne Entwicklersubstanzen für sich allein bei variablem Alkaligehalt, also verschiedenen p_H -Werten, untersuchen und hoffen, bald darüber berichten zu können.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

209. Über Steroide und Sexualhormone.

(88. Mitteilung²⁾).

Zur Kenntnis der 3 α -Oxy-*allo*- Δ^4 -cholesterolsäure

von Pl. A. Plattner und A. Fürst.

(30. X. 43.)

Die 3 α -Oxy-*allo*- Δ^4 -cholesterolsäure (I) ist bis jetzt in der Literatur nur einmal kurz erwähnt. O. Dalmer und Mitarbeiter³⁾ erhielten sie in Form des Acetyl-methylesters als Zwischenprodukt beim Abbau der 3 α -Oxy-*allo*-cholesterolsäure zu Androsteron. Da wir für synthetische Versuche etwas grössere Mengen der erstgenannten Säure benötigten,

¹⁾ Bürki und Ostwald, Helv. **22**, 30 (1939).

²⁾ 87. Mitt. Helv. **26**, 2050 (1943).

³⁾ O. Dalmer, F. v. Werder, H. Honigmann und K. Heyns, B. **68**, 1820 (1935); vgl. auch A. P. 2 188 330, C. **1940**, II. 1053.