

und Homologe, 11 % Äthylen, 5 % Propylen + Butylen und 29 % Acetylen und Homologe. Die pro 1 kWh gebildete Spaltgasmenge hängt von den Betriebsbedingungen ab und liegt in der Größe von 200 l.

Neben dem Gas wird Ruß gebildet, dessen Menge sehr stark von Molekülgröße und Konstitution des gespaltenen Öles abhängt. Cyclohexan bildet 9 g, Benzol 160 g Ruß pro kWh. Der Ruß besteht vorwiegend aus kleinen Blättchen, die im Elektronenmikroskop z. T. durchscheinend sind. Die Flüssigkeit wird auffallend wenig verändert: die Jodzahl z. B. steigt nur unbedeutend, die Siedekurve bleibt fast unverändert, ebenso das UV-Absorptionsspektrum. Anscheinend wird jede Molekül, die in die Entladungsbahn kommt, vollständig gespalten, während alle anderen nicht verändert werden.

Ein schwerer Topprückstand (spez. Gew. 0,92 kg/l, Siedepunkt + 31 °C) ließ sich ohne Schwierigkeiten spalten. Spaltet man nicht Kohlenwasserstoffe, sondern Alkohole oder Ketone, so ändert sich die Gaszusammensetzung ganz erheblich. Acetylen

und Olefine gehen stark zurück, dafür bilden sich erhebliche Mengen Kohlenoxyd. Ruß wird nur ganz wenig gebildet. Läßt man während der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen Stickstoff durch den Rost perlen, so bildet sich Cyanwasserstoff. Bei der Spaltung von Anilin finden sich im Spaltgas ca. 15 Vol.-% Cyanwasserstoff. Der Gehalt an Olefinen ist — wie bei anderen Aromaten — gering.

Schweißversuche mit dem Spaltgas zeigten, daß sich bei richtiger Einstellung des Brenners (Düse, Sauerstoff-Druck) einwandfreie Schweißnähte erzielen lassen. Die Schweißflamme weicht wegen des hohen Wasserstoffgehaltes des Gases naturgemäß in Form und Aussehen von der Acetylenflamme ab. Ein kleines Spaltgerät in den Abmessungen von ca. $16 \times 16 \text{ cm}^2$ Rostfläche kann 2 Schweißflammen versorgen.

Die Ausführung der Arbeit wurde ermöglicht durch ständige Unterstützung seitens Dir. Dr. U. Hoffmann (Degussa-Frankfurt/M.).

Eingegangen am 26. März 1954 [Z 104]

Versammlungsberichte

Internationale Konferenz über Photographie und ihre Anwendung

London 19.—25. September 1958

P. DAVIES, Harrow (England): *Gelatine in photographischen Silberbromatkörnern.*

Untersucht wurde die Frage, ob bei der Fällung von Silberbromid in Gelatine-Lösung im Innern der Körner Gelatine eingeschlossen wird. Eine besondere Technik zum Nachweis wurde entwickelt, die auf dem Vergleich von Silberbromid, das in Anwesenheit von Gelatine gefällt wurde, mit solchem, dem erst nach der Fällung Gelatine zugesetzt wurde, beruht. An der Oberfläche haftende Gelatine wurde durch eine Behandlung mit Hypobromit entfernt. Die Silberbromid-Körner wurden in Natriumthiosulfat-Lösung aufgelöst und der Gelatinegehalt durch eine abgeänderte Zsigmondy Goldnummer Methode bestimmt. Es wurde keinerlei Gelatine in den Silberbromid-Körnern gefunden, obwohl mit der Methode noch 0,5 µg pro g AgBr nachgewiesen werden könnten; d. h. eine Gelatinemolekül auf sechs Silberbromid-Körner.

H. CHATEAU und **J. POURADIER**, Vincennes: *Ein Beitrag zur Untersuchung der Fällungen von gemischten Silberhalogeniden.*

Eine photographische Emulsion wird gewöhnlich dadurch erzeugt, daß eine Lösung von Silbernitrat in die Lösung eines Gemisches von Alkalihalogenen gegossen wird. Schon früher zeigten die Vortr., daß entgegen den Erwartungen, die man aus einer Betrachtung der Löslichkeitsprodukte der Silberhalogenide ziehen müßte, das am schwersten lösliche Halogenid auch gleich zu Beginn der Fällung nicht allein entsteht. Da die ersten Kristalle als Keime für die weitere Kristallisation dienen, wurde ihre Struktur untersucht. Mischungen von Jodid-Bromid und von Bromid-Chlorid wurden systematisch untersucht, indem zu Beginn der Fällung in kurzen Abständen das Präzipitat entfernt und gleichzeitig auch die Mutterlösung analysiert wurde. Gleich zu Beginn der Fällung werden Mischkristalle erzeugt, deren Struktur durch Röntgenuntersuchung bestimmt wurde. Da Silberbromid und Silberchlorid im gleichen System kristallisieren, ist es u. U. möglich, durch gleichzeitige Fällung Mischkristalle zu erhalten, die sehr reich an Chlorid sind. Andererseits ist der Bromid-Gehalt in gleichzeitigen Silberjodid-bromid-Fällungen immer sehr klein, da sich die Kristallsysteme unterscheiden.

T. D. SMITH, Wilmington: *Der Einfluß der Umgebung auf die Alterung photographischer Emulsionen.*

Die Lagerung von photographischen Schichten über längere Zeiträume kann zu einem Rückgang der Empfindlichkeit und zu einer Erhöhung des Schleiers führen, besonders unter ungünstigen Lagerungsbedingungen. Der Einfluß der Lagerung in verschiedenen Gasatmosphären wurde untersucht. Es zeigte sich, daß eine Sauerstoff-Atmosphäre einen rascheren Rückgang der Empfindlichkeit bewirkt als eine Stickstoff-Atmosphäre, während letztere dafür den Schleier rascher ansteigen läßt. In Kohlendioxid aufbewahrter Film verhält sich ähnlich wie unter Stickstoff. Die photographischen Eigenschaften lichtempfindlicher Schichten, die unter reduziertem Druck gelagert werden, verschlechtern sich infolge Feuchtigkeits- und Wasserentzugs. Vortr.

erklärt den Effekt der Umgebung auf die photographischen Schichten durch folgende Gleichung:



Der durch Alterung erzeugte Schleier entsteht hauptsächlich an der Kornoberfläche. Im Innern des Kornes läßt sich aber auch Schleier nachweisen, dessen Entstehung auf einen thermischen Debot-Effekt zurückgeführt wird. Der interne Schleier wird von Sauerstoff nicht angegriffen.

Y. OH-YAMA, Kyoto: *Über die Wirkung einiger chemischer Sensibilisatoren als Beschleuniger der physikalischen Reifung.*

Eine Silberchlorid-Emulsion, die mit Polyvinylalkohol als Schutzkolloid hergestellt wurde, enthält sehr feine Körner, die im Durchmesser nicht größer als $0,05 \mu$ sind. Auch bei länger dauernder Reifung bei hoher Temperatur wachsen diese Körner kaum. Kleine Mengen einer Verbindung, die als Schwefel-Sensibilisator angesehen werden kann, z. B. Thiosinamin, Thiosulfate oder Rhodanide, lassen die Körner sofort wachsen, was nephelometrisch gut verfolgt werden kann. Mit dieser Technik konnten die Eigenschaften zahlreicher reifungsfördernder Verbindungen untersucht werden. Eine Zugabe von Gelatine zu einer solchen AgCl-Emulsion bewirkt ebenfalls ein Wachstum der Körner und damit eine Zunahme der Trübung, doch ist in diesem Fall die Trübungsanzahl pro Zeiteinheit und bezogen auf die Menge der zugegebenen Substanz spezifisch und unterscheidet sich von dem Effekt, der mit den oben erwähnten Substanzen erreicht werden konnte. Wenn jedoch an Stelle der Schwefel-haltigen Sensibilisatoren von relativ kleinem Molekulargewicht Substitutionsprodukte, die lange aliphatische Ketten in der Molekül enthalten, der Emulsion zugesetzt werden, so nähert sich die Wirkung den mit natürlichen Sensibilisatoren (Gelatine) erzielbaren Effekten. Vortr. kommt zum Schluß, daß die in der Gelatine enthaltenen natürlichen Schwefel-Sensibilisatoren sehr große Moleküle besitzen müssen. Einen besonders ausgeprägten Reifungseffekt bei kleiner Konzentration der aktiven Verbindung erzielte der Vortr. mit N-Oktadecyl-N'-allyl-thioharnstoff.

A. HAUTOT und **H. SAUVENIER**, Liège: *Über den Mechanismus der chemischen Reifung von Silberbromid-Emulsionen durch Schwefelsensibilisatoren der Gelatine und durch Zinn(II)-chlorid.*

Silberbromid-Emulsionen wurden unter Verwendung einer Gelatine mit relativ niedrigem Schwefelgehalt hergestellt. Diese wurden dann gereift unter Zusatz einer hochaktiven Gelatine oder unter Zusatz einer Gelatine von geringer Aktivität, die jedoch kleine Mengen Zinn(II)-chlorid enthielt. In beiden Fällen wurde bis zur Erreichung eines bestimmten Schleiers gereift. Die Natur der erzeugten Schleierkeime wurde chemisch, physikalisch und photographisch untersucht.

Die durch Zinnchlorid erzeugten Schleierkeime weisen alle Eigenschaften von Keimen des latenten Bildes auf und müssen demnach aus Silber bestehen. Die Schleierkeime, die durch Reifung mit hochaktiver Gelatine entstehen, haben völlig abweichende Eigenschaften und werden als Silbersulfid in irgend-

einer Form angesehen. Es wird angenommen, daß diese Schleierkeime aus den Empfindlichkeitszentren (*Sensitivity specks*) hervorgehen und deshalb nähere Aufschlüsse über die Natur dieser Zentren liefern können.

T. H. KRUMMENERL, Berlin: *Schwefel-Sensibilisatoren in photographischer Gelatine.*

Sheppard, der als erster die wichtige Rolle der in der Gelatine enthaltenen labilen Schwefel-Verbindungen bei der Reifung von Halogensilberemulsionen erkannt hatte, glaubte im Thiosinamin einen Sensibilisator gefunden zu haben. Später schrieb *Steigmann* den Thiosulfat- und Polythionat-Ionen die Sensibilisatorwirkung zu und durch chromatographische Analyse konnten diese Ionen auch tatsächlich in der Gelatine nachgewiesen werden. Vortr. wies aber nach, daß sich inerte Gelatine, der Thiosulfat-Ionen befreit werden, bei der Elektrodialyse ganz anders verhält als natürliche Gelatine, die infolge ihrer Darstellungsart einen hohen Gehalt an labilen Schwefel-Verbindungen aufweist. Bei der Elektrodialyse von hochaktiver Gelatine werden Schwefel-Verbindungen gefunden, die nach der Anode wandern neben solchen, die zur Kathode wandern. Unter den negativ geladenen Schwefel-Sensibilisatoren werden unter anderen auch Thiosulfat und Polythionat Ionen gefunden, was chromatographisch nachgewiesen wurde. Diese Stoffe rufen chemische und physikalische Reifung hervor und können, um den gleichen Effekt zu erreichen, auch durch Schwefel-freie Substanzen, die ein Lösungsvermögen für Silberhalogenide aufweisen (z. B. Cyanide), ersetzt werden. Sie wirken vor allem bei der physikalischen Reifung mit. Die zur Kathode wandernden Verbindungen können natürlich keine freien Thiosulfat- oder Polythionat-Ionen sein und der Vortr. nimmt an, daß es sich um komplexe Verbindungen von Aminosäuren oder Peptiden handelt, deren Liganden, mindestens teilweise, labile Schwefel enthalten. Bei der Entwicklung der Chromatogramme mit Silbernitrat-Lösung werden von den anionischen Dialysaten sogleich die braunen Ag_2S -Flecke gebildet, während sich diese bei den kationischen Dialysaten erst nach mehreren Stunden bilden. Diese Schwefel-Sensibilisatoren weisen auch kein Lösungsvermögen für Silberhalogenide auf und können deshalb die Ostwaldsche Reifung nicht unterstützen; sie wirken nur als Schwefel-Sensibilisatoren im chemischen Reifprozeß.

L. G. S. BROOKER und Mitarbeiter, Rochester: *Räumliche Konfiguration, Lichtabsorption und Sensibilisierungsvermögen von Cyaninen.*

Sheppards Einteilung der Sensibilisierungsfarbstoffe in planar gebaute Verbindungen von starkem Sensibilisierungsvermögen und unwirksame „überfüllte“ (*crowded*) Farbstoffe (nicht planar) wird durch die neueren Untersuchungen im Allgemeinen bestätigt, kann aber verfeinert werden. Bei den Cyaninen (und bei verwandten Verbindungen) kann eine kontinuierliche Reihe von Typen verfolgt werden, die bei planaren aber „loosen“ Verbindungen beginnt (z. B. 3,3'-Dimethyl-oxacarbocyanin), weiterführt über immer noch planare, aber kompakte Typen (z. B. Pinacyanol) und schließlich zu den Verbindungen führt, bei denen die Überfüllung keine Planlage mehr zuläßt. (z. B. 1,1', 3,3'-tetramethyl-2,2'-cyanin und 1,1'diäthyl-10-methyl-2,2'-carbocyanin). Planare aber lose Typen können in mehreren stereoisomeren Verbindungen existieren, wodurch die Bildung von reversiblen Polymeren (Aggregate auf der AgBr-Oberfläche!) erschwert wird. Eine leichte Abweichung von der Planarität durch Überfüllung wirkt sich oft noch nicht auf die Absorptionseigenschaften aus, aber der Rückgang im Sensibilisierungsvermögen ist oft sehr ausgeprägt (z. B. der Effekt der 2'-Methyl-Gruppe im 1,1'-Diäthyl-2'-methyl-2,4'-cyanin). Wenn sich die heterocyclischen Kerne in einem Cyanin gegenseitig hemmen, so kann dieser Effekt oft durch Verlängerung der Polymethinkette rückgängig gemacht werden. Manchmal stößt sich aber ein Wasserstoff der Polymethin-Kette mit einem heterozyklischen Kern. Eine solche Hemmung wird bleibend (*residual*) genannt, da sie unabhängig von der Länge der Polymethin-Kette bestehen bleibt. Viele Eigentümlichkeiten der Cyanine in ihren optischen und photographischen Eigenschaften können durch die Geometrie der betreffenden Verbindungen erklärt werden. Teile der Farbstoffmoleköl, die nicht im chromophoren System beteiligt sind, können aus der Fläche der Moleköl herausgedreht sein, ohne daß dies einen depressiven Effekt auf die Sensibilisierungseigenschaften hat (z. B. mesophenyl im Thiacarbocyanin).

W. WEST, B. H. CARROLL und D. L. WHITCOMB, Rochester: *Einige Wirkungen der Gelatine auf die Adsorption von Sensibilisatorfarbstoffen an der Oberfläche von Silberbromid-Körnern.*

Die Anwesenheit von Gelatine setzt die Adsorptionsgeschwindigkeit von Farbstoffen an AgBr-Körnern herab und vermindert die adsorbierte Farbstoffmenge, die mit einer gewissen Konzentration der Farbe in Lösung im Gleichgewicht ist. Nur bei sehr

hoher Farbstoffkonzentration ist die adsorbierte Farbstoffmenge unabhängig vom Gelatinegehalt der Emulsion, da dann eine Sättigung erreicht wird. Der zu einer AgBr-Gelatine-Emulsion zugesetzte Farbstoff tritt in einen Wettbewerb zur Gelatine und kann schließlich alle Gelatine von der Oberfläche des Kornes verdrängen. Diese Tatsachen werden durch die Adsorptions-Isothermen von mehreren Carbocyaninen, Merocarbocyaninen und anderen Sensibilisatoren illustriert. Ein direkter Nachweis der Verdrängung der Gelatine von der AgBr-Oberfläche wird durch Stickstoff-Bestimmungen, die nach der Mikro-Kjeldahl-Methode an eingefärbten und nicht eingefärbten Emulsionskörnern vorgenommen wurde, geliefert. Interessant ist, daß auch bei völlig mit Farbstoff bedeckten Körnern eine gewisse Stickstoff-Menge übrigbleibt, sofern die Fällung in Gegenwart von Gelatine vorgenommen wurde, während keine Gelatine nachgewiesen werden konnte bei Körnern, die in der Abwesenheit von Gelatine gefällt wurden und die man erst nachher in einer Gelatinelösung suspendierte. Als mögliche Erklärung wird der Einschluß von Gelatine im Korninneren bei der Fällung angeführt.

L. FALLA, Liège: *Der Einfluß von Brom und Chromsäure auf die Empfindlichkeitszentren und auf das latente Bild in Silberbromid-Emulsionen.*

Es wurde die desensibilisierende Wirkung von Brom-Lösungen und Chromsäure-Lösungen auf verschiedene handelsübliche und experimentelle Emulsionen untersucht, ebenso der Einfluß dieser Lösungen auf das latente Bild in solchen Schichten. Aus den Resultaten können folgende Schlüsse gezogen werden: Die desensibilisierende Wirkung von Brom hängt von der Wirksamkeit der Empfindlichkeitszentren ab. Die aktiven (aber nicht entwickelbaren) Empfindlichkeitszentren der unbelichteten Schicht werden oxydiert, während die weniger aktiven Zentren zeitweise unwirksam gemacht werden, indem der in der Umgebung adsorbierte Desensibilisator die Bildentstehung verhindert, entweder durch Abfangen der Photoelektronen oder durch Wiederbromierung der Silberkeime. Das Chromat-Ion oxydiert die Empfindlichkeitszentren nicht, es wird in der Nähe adsorbiert und verhindert die Bildentstehung an den Zentren schwacher Wirksamkeit in ähnlicher Weise wie Brom. Der Abbau eines schon bestehenden latenten Bildes durch Brom oder Chromsäure beruht auf der Oxydation der Keime. Die abbauende Wirkung ist bei Brom viel stärker als die desensibilisierende Wirkung, wenn in beiden Fällen mit der gleichen Konzentration gearbeitet wird. Nur bei sehr wirkamen Empfindlichkeitszentren führt die Desensibilisatorwirkung ungefähr zum gleichen Effekt wie die abbauende Wirkung auf die kleinsten Silberkeime. Dies führt den Vortr. zum Schluß, daß die Aggregate, welche die Empfindlichkeitszentren bilden, in ihrer Struktur von den Bildkeimen verschieden sind, daß aber bei den hochwirksamen Zentren sich die Struktur derjenigen der kleinsten Keime des latenten Bildes annähert.

L. J. FORTMILLER und T. H. JAMES, Rochester: *Die Kinetik der Entwicklung mit Vanadiumsalzen.*

Ein Apparat wurde konstruiert, der während der Entwicklung dauernd die Schwärzung der Testfilme zu messen gestattet. Eine Infrarot-Quelle wird dazu verwendet, durch entsprechende Eichung kann aus den Meßwerten auch der Silbergehalt bestimmt werden. Die Kinetik der Entwicklung eines Kineoptifilms mit Vanadium(II)-Ion, das ständig elektrolytisch regeneriert werden kann, wurde untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt einer Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante ist proportional zur Konzentration von Vanadium(II)-Ion und ist unabhängig von der Konzentration des V(III)-Ions. Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist deshalb unabhängig vom Redox-Potential der Lösung; sie wächst aber mit steigender Bromid-Konzentration, während gleichzeitig der Schleier zu einem Minimum abnimmt und nachher wieder höher wird. Die Entwicklungsgeschwindigkeit zeigt keine starke Abhängigkeit von der Azidität, während die Schleierbildung mit steigender Azidität zunimmt. Der Temperaturkoeffizient ist 1,5 für 10 °C, woraus eine Aktivierungsenergie von 6,5 kcal/mol hervorgeht. Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich von der Diffusion abhängig. Zur Erzeugung der Schwärzung 1 sind $7,5 \cdot 10^{-5}$ g Silber pro cm^2 erforderlich.

T. H. JAMES, Rochester: *Der Mechanismus der Superadditivität bei der photographischen Entwicklung.*

Die Superadditivität von Hydrochinon (als Natrium-hydrochinon-monosulfonat) in Verbindung mit anderen Reduktionsmitteln (Metol, Phenidon) wurde untersucht. Phenidon zeigt mit Hydrochinon-monosulfonat zusammen größere Superadditivität als Metol. Noch stärker wird die Aktivität des Hydrochinons aber durch die Zugabe des quaternären Salzes Lauryl-pyridinium-p-

toluolsulfonat erhöht. Phenidon (1-Phenyl-3-pyrazolidon) entwickelt ohne Induktionsperiode; das Gemisch mit Hydrochinon-monosulfonat jedoch zeigt eine Induktionsperiode, sofern die Phenidon-Konzentration genügend klein ist. Die Entwicklung mit der Kombination beginnt mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Entwicklung mit Phenidon allein, aber sie nimmt rasch zu und erreicht im Laufe der Entwicklung schließlich ein Mehrfaches derjenigen von Phenidon allein. Das spricht gegen die Regenerationstheorie zur Erklärung der Superadditivität. Auch die Kombination Phenidon-Ascorbinsäure zeigt den Effekt der Superadditivität. Vortr. erklärt auf Grund noch weiterer Versuche den Mechanismus folgendermaßen: a) Phenidon, das bei niedrigem p_H ungeladen ist und bei hohem p_H höchstens einfache Ladung aufweist, kann die Entwicklung der Silberkeime, die das latente Bild darstellen, sehr schnell einleiten. Durch das Wachstum der Keime wird die Ladungsschranke in der Umgebung verringert, wodurch eine Erhöhung der Konzentration doppelt oder dreifach geladener Entwicklerionen an der Kornoberfläche ermöglicht wird und wodurch auch die Konzentration der am Silberbromid adsorbierten Ionen dieser Art erhöht wird. b) In der Reaktion mit Silberbromid bildet Phenidon ein Oxydationszwischenprodukt, das ein positiv geladenes quaternären Ion darstellt. Ein solches Ion, adsorbiert an das Silberbromid, verringert die Ladungsschranke noch weiter und begünstigt dadurch die Adsorption negativ geladener Entwicklersubstanzen. Mögliche Strukturen dieser Ionen für Phenidon und Metol werden gegeben. Die schwächere Superadditivität der Metol-Hydrochinonmonosulfonat-Kombination wird erklärt durch die Verringerung des Einflusses von b), da die Stabilität des quaternären Ions durch den Einfluß des Sulfits geringer ist, oder dieses Ion weniger leicht gebildet wird.

M. ABRIBAT und **J. POURADIER**, Vincennes: *Die Beschleunigung des Fixierprozesses durch aktive Kationen.*

Ein Thiosulfat-Anion muß durch eine Schranke von negativen Ladungen, die einen Silberbromid-Kristall umgeben, hindurchtreten, um mit diesem reagieren zu können. Diese Ladungsschranke ist nach der Theorie von James auch verantwortlich für die Induktionsperiode bei der Entwicklung mit anionischen Entwicklern. Durch die Anwendung von oberflächenaktiven kationischen Substanzen kann diese Ladungsschranke verringert oder sogar in ihrem Vorzeichen gewechselt werden. Die Entwicklung mit negativ geladenen Entwicklern kann auf diese Weise stark beschleunigt werden. Aus dem gleichen Grund kann auch die Fixiergeschwindigkeit heraufgesetzt werden, jedoch nur so weit, bis sie durch die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt wird. Experimentell verwendet wurden mehrere oberflächenaktive Substanzen, die vom Pyridin und Piperidin abgeleitet sind; diese Substanzen werden kräftig an das Silberbromid adsorbiert. Die Beschleunigung ist am ausgeprägtesten bei geringen Fixiersalzkonzentrationen und verschwindet fast völlig bei einem Natriumthiosulfat-Gehalt von 450 g/l. Sie ist abhängig von der Konzentration der aktiven Substanz. Es wird versucht, für die Resultate eine theoretische Erklärung zu geben.

J. BERCHTOLD, Zürich: *Das Verhalten von Silbernitrid bei der Belichtung mit hoher Lichtintensität.*

Jodstickstoff und Knallsilber (*Berthollets Silberfulminat*) können durch Belichtung mit einem kurzeitigen Elektronenblitz hoher Intensität zur Detonation gebracht werden¹⁾. Knallsilber, das hauptsächlich aus Silbernitrid Ag_2N besteht, kann unter gewissen Bedingungen als Spiegel auf Glas oder Papier abgelagert werden. Durch eine Blitzbelichtung kann eine selektive Detonation ausgelöst werden, die zur Anfertigung von photographischen Bildern dienen kann. Da es sich bei der Explosion um eine durch lokale Erwärmung ausgelöste Erscheinung handelt, ist die Wirksamkeit einer Belichtung um so größer, je kürzer sie dauert, da dann weniger Wärme abgeleitet wird. Eine lokale Detonation pflanzt sich seitlich nicht fort, sofern die Silbernitrid-Schicht dünner als 0,15 μ ist. Eine solche Schicht zeigt eine Schwärzung von 2,3 und kann durch die Belichtung augenblicklich entfernt werden. Eine Fixierung des entstandenen Bildes ist nicht nötig, da die Schicht in kurzer Zeit zerfällt, wobei ein Silberbild übrig bleibt. Das Auflösungsvermögen beträgt etwa 10 Linien/mm, der γ-Wert ist höher als 7 und wird nur durch die Inhomogenität der Schicht begrenzt.

C. H. GILES und **N. MACAULAY**, Glasgow: *Das Ausbleichen von Farbstoffen in Gelatine.*

Die Lichtechnik eines Farbstoffes ist für seine Verwendung in der Farbenphotographie von immer größerer Wichtigkeit, seit farbige Papierbilder hergestellt werden können. Der Mechanismus des Ausbleichens ist nicht genau bekannt, es ist jedoch sehr wahr-

scheinlich, daß Farbstoffe auf Cellulose während des Ausbleichens oxydiert werden, wobei Licht, Sauerstoff und Wasser zusammenwirken. Es konnte nachgewiesen werden, daß das Ausbleichen in Gelatine in ganz anderer Weise verläuft als auf Cellulose. Zwischen der Ausbleichgeschwindigkeit und der Konzentration in Gelatine besteht ein quantitativer Zusammenhang. Aus dem Maß der Abhängigkeit des Ausbleichens von der Konzentration können Rückschlüsse auf den Aggregationszustand des Farbstoffes gezogen werden. Ein Farbstoff, dessen Moleküle sich zu kleinsten Partikeln zusammenschließen, zeigt erhöhte Lichtechnik und die Abhängigkeit der Ausbleichgeschwindigkeit von der Konzentration ist weniger ausgeprägt. Die Einführung von langen Alkyketten in die Farbstoffmoleküle setzt die Aggregationsfähigkeit und damit auch die Lichtechnik herab, was besonders im Hinblick auf die Verwendung solcher Farbstoffe in Farbfilmern und Papieren interessiert.

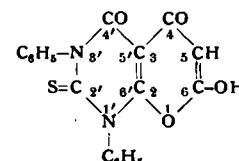
—Gr [VB 544]

Chemisches Kolloquium der Humboldt-Universität Berlin (Ost)

am 19. Februar 1954

H. SCHULTE, Berlin: *Über einen neuen Ringschluß an Barbitursäure-Derivaten.*

Die Darstellung von in 5-Stellung mit Malonylchlorid acylierten Barbitursäuren erschien synthetisch besonders interessant wegen der Möglichkeit, an derartigen Verbindungen einen Ringschluß unter HCl-Abspaltung vorzunehmen und so die Angliederung eines Pyron-Ringes an den Pyrimidin-Ring zu bewirken. Die Umsetzung von N-N'-Diphenyl-thioharnstoff mit Malonylchlorid ohne Lösungsmittel führte zum 1,3'-Diphenyl-2'-thio-4'-oxo-tetrahydropyrimido-[6',5':2,3]-6-oxy-γ-pyron. Die Acy-



lierung verläuft hierbei über die intermediär entstehende Diphenylthiobarbitursäure, deren Acylierungsprodukt nicht isoliert werden konnte, da sofort der Ringschluß eintritt. Beim Erhitzen in wasserhaltigem Pyridin geht das Pyron-Derivat unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlendioxyd in 5-Acetyl-1,3-diphenyl-thiobarbitursäure über. Sein O-Methyl-Derivat wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert. Dieser Befund steht im Einklang mit der angenommenen γ-Pyron-Struktur, derzufolge die durch Methyl blockierte OH-Gruppe am Kohlenstoffatom 6 eine Umlagerung in die durch Wasser leicht aufspaltbare Lacton-Form nicht mehr zuläßt. Von den weiteren Reaktionsprodukten, die bei der Kondensation auftreten, beansprucht ein Stoff hervorragendes Interesse wegen der bemerkenswerten Eigenschaft, sich in Pyridin mit tiefblauer Farbe (der Stoff selbst ist kaum gefärbt) und äußerst intensiver roter Fluoreszenz zu lösen. Die Fluoreszenz ist auch in sehr großen Verdünnungen noch sichtbar. Die Konstitution dieser Substanz und der anderen Reaktionsprodukte wird untersucht.

H. CHOMSE, Berlin: *Über die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz bei Organo-Phosphoren.*

Bei zahlreichen Kristall-(Lenard-)Phosphoren sind die Effekte der Ausleuchtung bzw. Tilgung ausgeprägt vorhanden. Im Gegensatz dazu sind bei den Organo-Phosphoren Erscheinungen in demselben Maße bisher nicht beobachtet worden. Eingehende Untersuchungen über die Intensität und Dauer des Nachleuchtbens bei diesen Systemen, in Abhängigkeit von der Temperatur des Organo-Phosphors bei der Erregung, erwiesen eine deutliche Beziehung zueinander. Zur Untersuchung dienten schon bekannte sowie weitere phosphoreszierende Systeme: Borsäure, Metaphosphorsäure, Erdalkaliphosphate, Aluminiumsulfat, Aluminiumoxychloride als Grundmaterialien, Uranin, Terephthalsäure, α-Oxynaphthoësäure u. a. organische Verbindungen als Aktivatoren. Die Phosphore wurden jeweils zwischen 0 °C und rd. 100 °C durch die Strahlung einer Eisenbogenlampe (Quecksilberdampflampe, Glühbirne) erregt und die Intensität bzw. Nachleuchtdauer gemessen. Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse läßt den Zusammenhang zwischen Temperatur des Phosphors und den Lumineszenzeigenschaften deutlich erkennen. Bemerkenswert ist, daß sich spezifisches Verhalten sowohl in Bezug auf die Art des Aktivators als auch des Grundmaterials feststellen läßt. Hieraus muß gefolgert werden, daß der Phos-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 196 [1953].