

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.

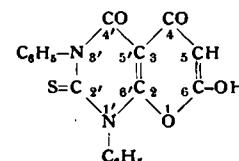
—Gr [VB 544]

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].

phoreszenzvorgang sich nicht allgemein unter Verwendung des Begriffs der „festen Lösung“ darstellen läßt, sondern daß eine Wechselwirkung zwischen dem Grundmaterial und dem Aktivator einen Faktor innerhalb der Vorgänge zwischen Absorption und Emission darstellt.

Von besonderem Interesse war es, die geringste Temperaturdifferenz bei der Erregung der Phosphore zu ermitteln, die einen wahrnehmbaren Unterschied in der Intensität der Luminescenz

bewirkt. Hierbei ergab sich, daß die untersuchten Systeme Temperaturdifferenzen bis zu $\Delta T = 4^\circ\text{C}$ subjektiv und photographisch ohne weiteres erkennbar zu machen geeignet sind. Hieraus ergeben sich wichtige Möglichkeiten der Anwendung, z. B. als Bildwandler, Sichtbarmachung von Gegenständen lediglich auf Grund ihrer Wärmeenergie und zum Nachweis von Ultraschallfeldern usw. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

—Ch. [VB 545]

Rundschau

Radioaktive Abfälle zur Erzeugung elektrischer Energie. Läßt man die von der radioaktiven Substanz ausgehende Strahlung auf eine Transistor-„Oblate“ mit großer p-n-Grenzfläche auftreffen, so schlägt sie zusätzliche Elektronen los, die einen Strom liefern. Ein erstes Versuchselement besteht aus einem Germanium-Transistor mit Antimon als Verunreinigung. Er ist mit radioaktivem Strontium bestrichen, das impile in größeren Mengen als Abfallprodukt entsteht. Bei einer Spannung von 0,2 Volt liefern 50 mC ^{90}Sr (β -Strahler) einen Strom von 5 mA. Die Strahlungsenergie wird zu 1 % in elektrische umgewandelt, doch hofft man, die Ausbeute bis auf 10 % steigern zu können. (Chem. Engng. News 32, 592 [1954]). —He. (Rd 62)

Das kürzlich entdeckte Element 99 ist im 60-Zoll-Cyclotron der Universität California dargestellt worden¹⁾. Es entsteht, wenn ^{238}U mit N^{6+} beschossen wird. Das Uran-Isotop fängt dabei 7 Protonen und 2 Neutronen ein und bildet das neue Element, dessen Atomgewicht mit 247 angenommen wird. Seine Halbwertszeit beträgt 7,3 min. Es zerfällt unter α -Strahlung zu Berkelium. In seinen chemischen Eigenschaften weist es große Ähnlichkeit mit Holmium auf. Damit bestätigt sich auch weiterhin die Annahme, daß die Transurane im periodischen System eine den Lanthaniden ähnliche Actiniden-Gruppe bilden. (Chem. Engng. News, 32, 465 [1954]). —He. (Rd 63)

Eine Methode zur Darstellung von Elektrolyt-Molybdän geben S. Senderoff und A. Brenner an. Bei der Elektrolyse einer Lösung von K-Hexachloromolybdat, K_2MoCl_6 , in einer geschmolzenen Mischung von Alkalihalogeniden wird sehr reines Mo erhalten. Verwendet man eine NaCl-KCl-Mischung 1:1 bei 900°C und eine Stromdichte von 3–100 Amp/dm², so scheidet sich Mo als grobes Pulver ab. Verwendung einer eutektischen Mischung der Alkalichloride bei 600–900 °C und gleicher Stromdichten liefert verschiedenartige Abscheidungsformen: zusammenhängende Schichten bei 3 Amp, feines Pulver bei höherer Temperatur und Stromdichte. Optimale Konzentration der Mo-Salzlösung 4 Mol-%. (Chem. Engng. News 32, 720 [1954]). —Ma. (Rd 76)

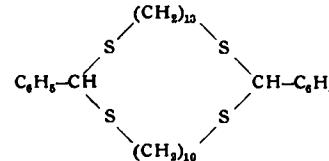
Einige physikalische Eigenschaften von metallischem Plutonium werden von W. B. H. Lord und von J. G. Ball und Mitarb. mitgeteilt. Reines Pu existiert zwischen Raumtemp. und Fp in 5 allotropen Modifikationen (α , β , γ , δ , ϵ). Die Übergangstemperaturen, bei denen die Phasenänderungen eintreten, wurden durch thermische Analyse, dilatometrisch und elektrische Widerstandsmessung für das Erhitzen zu 135 – 140°C , 200 – 235°C , 320 – 325°C , 475 – 480°C , für das Abkühlen zu 80 – 90°C , 145 – 160°C , 225 – 250°C , 475 – 480°C ermittelt (Fp 640°C). Die Dichten der Phasen sind: $19,0$ – $19,25$; $17,3$ – $17,4$; $16,6$ – $16,7$; $15,4$ – $15,7$; $16,3$ – $16,4$ (g/cm³). Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten ($\cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$): $\alpha < 70^\circ\text{C}$ 40, $> 70^\circ\text{C}$ 65, $\beta < 190^\circ\text{C}$ 32, $> 190^\circ\text{C}$ 54, γ 48, δ –33, ϵ 20. Der Widerstand der einzelnen Phasen beträgt (Mikro-Ohm cm): 150, 116, 115, 111, 123. (Nature [London] 173, 534 [1954]). —Ma. (Rd 81)

Anwendungsmöglichkeiten der Desulfurierung mit Raney-Ni für Synthesen geben G. M. Badger, H. J. Rodda und W. H. F. Sasse an. Während die von Bougault, Cattelain und Chabrier gefundene Entschwefelung organischer Verbindungen bislang vorwiegend für die Konstitutionsaufklärung Verwendung gefunden hat, wird nun auf die Anwendbarkeit für präparative Zwecke hingewiesen. Die Entschwefelung saurer Thiophen-Derivate z. B. gelingt leicht und eröffnet eine neue Methode zur Synthese verzweigter Fettsäuren und verwandter Verbindungen, die auf anderem Wege nur schwer zugänglich sind. Die Synthese von 5-Äthyl-oktansäure gelingt durch nachstehende Reaktionsfolge: 2,5-Dimethylthiophen \rightarrow β -(2,5-Dimethyl-4-thienoyl)-propinsäure (60 %) \rightarrow γ -(2,5-Dimethyl-4-thienyl)-buttersäure, die mit 93 % Ausbeute

durch Zusatz ihrer Lösung in Na_2CO_3 zu einer wässrigen Raney-Ni-Suspension in 5-Äthyloktansäure übergeführt wird; Öl. Kp_{0,05} 83 bis 84°C ; p-Brombenzyl-pseudothiuroniumsalz, Fp 142–143 °C. (Chem. and Ind. 1954, 308). —Ma. (Rd 75)

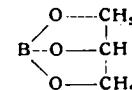
„Chloreido-Verbindungen“, eine vielseitig verwendbare Verbindungsgruppe. Mit diesem Namen werden Verbindungen bezeichnet, die sich von Chloreidoanhydrid (I) und Chloreidosäure (II) ableiten. I wird durch Diels-Alder-Kondensation aus Hexachlorcyclopentadien und Maleinsäureanhydrid erhalten und ist chemisch 1,4,5,6,7,7-Hexachlorbicyclo-(2,2,1)-(5)-hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid. Die Säure entsteht durch Hydrolyse und kann bei höherer Temperatur wieder zu I entwässert werden. Das Cl in I und II ist sehr fest gebunden; die funktionellen Gruppen erlauben zahlreiche Umsetzungen. I bildet für die Darstellung von Alkydharzen, die eine erhöhte Feuerfestigkeit aufweisen, eine wertvolle Zwischenstufe. II-Ester und I eignen sich als Additive für Hochdruckschmiermittel. Die Chloreido-Verbindungen, speziell die sich von I herleitenden N-Äthyl- und N-Phenylmercuriimide, sind Fungicide, wobei bislang N-Äthylmercuri-1,2,3,6-tetrahydro-3,6-endomethano-3,4,5,6,7,7-hexachlorphthalimid besonderes Interesse erlangt hat. (Chem. Engng. News 32, 873 [1954]; Am. P. 2606910). —Ma. (Rd 79)

Die Darstellung eines 26-gliedrigen cyclischen Dimercaptals beschreiben C. S. Marvel und Mitarbeiter. Bei mehrtagigem Röhren einer Lösung von Dekamethylendithiol und Benzaldehyd in Dioxan in Gegenwart von trockenem HCl bei 30 – 35°C entsteht eine farblose Verbindung, der auf Grund des Infrarotspektrums



und in Analogie zu früher beschriebenen 16- und 18-gliedrigen, cyclischen Mercaptalen die Konstitution eines 2,15-Diphenyl-1,3,14,16-tetrathia-cyclohexakosans, $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{S}_4$, Fp 133–134 °C, zukommt (Ausbeute 50 %). Bei der Oxydation mit Monoperphthalsäure in Äther entsteht das Tetrasulfon, $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{S}_4\text{O}_8$, Fp 195–196 °C (95 %). (J. Amer. Chem. Soc. 76, 933 [1954]). —Ma. (Rd 78)

Die Synthese von reinem Glycerylborat gelang erstmals T. Ahmad und M. H. Khundkar. Zu Boracetat wird tropfenweise eine äquimolare Menge Glycerin gegeben, wobei eine starke Wärmeentwicklung einsetzt. Beim Erhitzen der Mischung auf 100 – 110°C entsteht eine klare Lösung, aus der im Vakuum die Essigsäure abdestilliert wird. Die zurückbleibende hochviscose,



in der Kälte harte Masse wird mit Äther gewaschen und in Aceton gelöst. Aus der Lösung scheidet sich beim Stehen im Vakuumexsikkator eine weiße, kristalline Substanz ab, Fp 150–151 °C, die die Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{B}$ zeigt. Glycerylborat löst sich in Alkohol und Äthylacetat. Wasser bewirkt rasche Hydrolyse. (Chem. and Ind. 1954, 248). —Ma. (Rd 83)

Ein neues Adenin-Nucleotid wurde von D. H. Marrian aus einem handelsüblichen Präparat von Adenosintriphosphat (Boots Pure Drug Co.) mittels Anionenaustauschchromatographie (Dowex-2, Cl[–]) isoliert. Auf Grund der verschiedenen Analysen (Gesamtphosphat, leicht hydrolysierbares Phosphat, Pentose, UV-Spektren sowie enzymatische Bestimmungen) dürfte es sich um Adenosin-5'-tetraphosphat handeln. (Biochim. Biophys. Acta 13, 278–281 [1954]). —Sz. (Rd 68)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 116 [1954].