

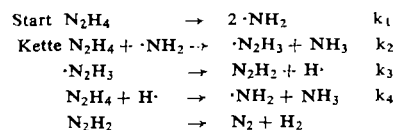
des Dotierungseffekts wurde auf der Grundlage der elektronischen Farbstoffleitung und einer Bildung von Ladungsübergangs-Komplexen zwischen Farbstoff (Elektronen-Donator) und Elektronen-Acceptor diskutiert.

Homogenkinetik und Photochemie

Beiträge zur Topographie des latenten photographischen Innen- und Außenbildes wurden von *E. Moisar* und *S. Wagner*, Leverkusen, geliefert. Zum Festlegen des Ortes des latenten Bildes im Silberhalogenidkristall wurden monodisperse photographische Emulsionen von Silberhalogeniden in flüssigem Zustand entweder belichtet oder chemisch verschleiert. Es entsteht ein latentes Bild, welches sich überwiegend an der Oberfläche des Kornes befindet. Werden auf die so behandelten Emulsionskristalle unter Vermeidung der Neubildung von Kristallkeimen Hüllen von weiterem Silberhalogenid aufgefällt, so entsteht ein latentes Bild an einem definierten Ort im Inneren der Silberhalogenidkristalle. Die Entwicklung der mit solchen Emulsionen hergestellten photographischen Schichten mit Oberflächen- oder Innenentwicklern, läßt Aussagen über die Verteilung des latenten Bildes und über die Tiefenwirkung von Entwicklern und Silberoxydationsbädern zu. Dabei ergab sich, daß die Tiefenwirkung von Oberflächenentwicklern auf wenige Gitterebenen beschränkt ist. Weiter konnte gezeigt werden, daß das latente Bild stets als Elektronenfall wirkt, gleichgültig, ob es sich im Innern des Kornes oder an seiner Oberfläche befindet. Die Arbeit wurde ermöglicht durch die von *Klein* und *Moisar* gefundenen Methode zur Darstellung monodisperser Emulsionskristalle. Diese Methode gestattet es außerdem, Silberhalogenidhüllen mit anderen Anionen zu erzeugen. Es gelingt so, Silberhalogenidkristalle herzustellen, die die spektrale Empfindlichkeit von Silberbromid, aber die Kristalleigenschaften von Silberchlorid besitzen. An solchen Kristallen konnten Effekte beobachtet werden, die zur Deutung der Solarisation beitragen.

Die Art des Zerfalles von Hydrazin zwischen 1000 °K und 1400 °K ist ein technisch wichtiges Problem. *K.W. Michel*, Göttingen, hat mittels Stoßwellen den thermischen Zerfall von gasförmigem Hydrazin, das mit Argon stark verdünnt war, zwischen 1100 °K und 1400 °K untersucht. Dabei wurde die Hydrazin-Konzentration als Funktion der Zeit gemessen.

Der Extinktionskoeffizient von Hydrazin wurde unmittelbar hinter der Stoßfront bestimmt. Aus den Ergebnissen ließ sich zunächst der Brutto-Umsatz zu $2 \text{ N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{ NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$ bestätigen. Der Zerfall verläuft über eine Radikal-Kettenreaktion, deren einleitender Schritt die Dissoziation des Hydrazins in $\text{NH}_2\cdot$ -Radikale ist.



Die Größe der k -Werte beträgt $k_1 = 10^{14} \cdot e^{-60/RT}$; $k_2 \approx 10^{13} \cdot e^{-12/RT}$; $k_3 \approx 10^{14} \cdot e^{-44/RT}$ und $k_4 = 10^{13} \cdot e^{-7/RT}$.

Die k -Werte k_1 und k_4 sind bereits bekannt, k_3 und k_4 wurden neu bestimmt. Es liegt eine normale und keine verzweigte Kettenreaktion vor. Die Ergebnisse haben sowohl Bedeutung für die Raketentechnik, wie auch für die in USA ausführlich untersuchte Darstellung von Hydrazin aus Ammoniak unter Einfluß energiereicher Strahlen. Die strahlenchemische Synthese von Hydrazin verläuft ebenfalls über $\text{NH}_2\cdot$ -Radikale.

Wie *D. Schulte-Frohlinde* und *N. Rakintzis*, Karlsruhe, fanden, findet die Entfärbung von Methylenblau in sauerstoffhaltiger wäßriger Lösung durch 50 kV-Röntgenstrahlen in einer Reaktion 1. Ordnung statt. Die Halbwertsdosen der Entfärbung hängen linear von der Konzentration ab. Dieses Verhalten steht im Einklang mit einem von *Hutchinson* für die Entfärbung von Farbstofflösungen mit Co-60- γ -Strahlen vorgeschlagenen Mechanismus. Das Methylenblau wird durch die aus dem Wasser gebildeten $\cdot\text{OH}$ - und $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale entfärbt.

Den Farbstofflösungen zugesetzte Phenole wirken als Schutzstoffe. Ihre Wirkung ist bei niederen Konzentrationen der Konzentration an Schutzstoff proportional. Bei höheren Konzentrationen tritt jedoch ein Sättigungseffekt der Schutzwirkung auf, der seine Ursache in der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der $\cdot\text{OH}$ - und $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale besitzt. Schutzstoffe mit hohem Redox-Potential, die nur mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen reagieren, zeigen einen starken Sättigungseffekt, Stoffe mit geringem Redox-Potential dagegen, die mit $\cdot\text{OH}$ - und $\text{HO}_2\cdot$ -Radikalen reagieren, besitzen keinen Sättigungseffekt.

[VB 611]

Über Ionen und Radikale aromatischer Kohlenwasserstoffe und Amine

Richard Kuhn, Heidelberg

GDCh-Ortsverband Darmstadt, 10. Juli 1962

Von Kohlenwasserstoffen, die „hochacid“ sind [1], ließen sich Aza-Isologe gewinnen (*F. A. Neugebauer*). Manche von diesen, z. B. IV, liefern, ähnlich wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, in geeigneten Solventien bereits mit verd. wäßriger Natriumacetat-Lösung tieffarbige Anionen. Diese lassen sich mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ zu freien Radikalen entladen (ESR-Spektren, *K. H. Hausser*). Beispiele [2]:

I (Biph)C=N-CH(Biph) gelbstichig, Fp 199 °C (Zers.) [3]

II (Biph)C=N- $\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{Biph})$ blau

III (Biph)C=N- $\dot{\text{C}}(\text{Biph})$ oliv, Dimeres: Fp 270 °C (Zers.)

[1] Definition: *R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer* u. *H. Fischer*, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).

[2] (Biph) = Biphenylen.

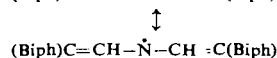
[3] *C. K. Ingold* u. *C. L. Wilson*, J. chem. Soc. (London) 1933, 1493.

Das Dimere von III ist identisch mit einer Substanz, die als Tetrafluorenyl-hydrazin beschrieben worden ist [4] und 4 H-Atome mehr enthalten sollte.

IV (Biph)C=CH-NH-CH-C(Biph) orangegelb, Fp 320 °C [5]

V (Biph)C=CH- $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-CH=C(Biph)}$ rot

VI (Biph)C=CH-N=CH- $\dot{\text{C}}(\text{Biph})$ gelb, Dimeres: Fp 226 °C (Zers.)



Wird in VII einer der beiden Fluoren-Reste

VII (Biph)C=CH-CH(Biph)

ersetzt durch den Rest des 1.2.7.8-Dibenzofluorens, so resultiert ein farbloser Kohlenwasserstoff (Fp 263 °C), der grüne Anionen liefert. Stärker acid ist der orangefarbige isomere Kohlenwasserstoff (Fp 251 °C), der sich vom 3.4.5.6-Dibenzofluoren ableitet und blaurote Anionen liefert. Die Unterschiede in Farbe und Acidität (*D. Rewicki*) wurden unter sterischen Gesichtspunkten diskutiert.

[VB 607]

[4] *St. Goldschmidt* et al., Liebigs Ann. Chem. 447, 197 (1926); 456, 152 (1927).

[5] *W. Wislicenus* u. *K. Ruß*, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2713 (1910).