

Tabelle 1. Addition von $(C_2H_5)_3Ge$ -Gruppen an Mehrfachbindungen; R = C_2H_5 , X = $(C_2H_5)_3Ge$.

Reaktionspartner für (1)	Reaktionsbedingungen (°C/min)	Struktur	Produkt		Ausb. (%)
				Eigenschaften	
$ROOC-C\equiv C-COOR$	110/120	$ROOC-CX=CX-COOR$	farbl. Flüssigkeit, $K_p = 129 \text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$	78	
$HC\equiv C-COOCH_3$	90/1500	$H-CX=CX-COOCH_3$	farbl. Flüssigkeit, $K_p = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}/0,7 \text{ Torr}$	55	
$(ROOC)_2C=C(COOR)_2$	80/1800	$(ROOC)_2CX-C(COOR)=C(OX)-OR$	schwachgelbes Öl	95	
$ROOC-N=N-COOR$	0/15	$ROOC-NX-NX-COOR$	farbl. Flüssigkeit, $K_p = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$	95	
$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	160/10	$C_6H_5-NX-NX-C_6H_5$	farbl. Krist., $F_p = 56 \text{ }^{\circ}\text{C}$	85	
$C_6H_5-C\begin{array}{c} N \\ \\ N-N \\ \\ N \\ \\ N \end{array}C-C_6H_5$	110/100		rotes Öl	80	

Tabelle 2. Addition von $(CH_3)_3Si$ -Gruppen an Mehrfachbindungen. R = C_2H_5 ; Y = $(CH_3)_3Si$.

Reaktionspartner für (2)	Reaktionsbedingungen (°C/min)	Struktur	Produkt		Ausb. (%)
				Eigenschaften	
$(ROOC)_2C=C(COOR)_2$	20/240 [a]	$(ROOC)_2CY-C(COOR)=C(OY)-OR$	gelbes Öl	95	
$(CH_3)_2C=C(CN)COOR$	80/800	$(CH_3)_2CY-C(CN)=C(OY)-OR$	gelbes Öl	70	
$ROOC-C\equiv C-COOR$	20/5	$ROOC-CY=CY-COOR$	farbl. Rhomben, $F_p = 68 \text{ }^{\circ}\text{C}$	60	
$H-C\equiv C-COOCH_3$	80/5	$H-CY=CY-COOCH_3$	farbl. Flüssigkeit, K_p ca. $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [c]	30	
$ROOC-N=N-COOR$	-10/15 [b]	$ROOC-NY-NY-COOR$	farbl. Flüssigkeit, $K_p = 58 \text{ }^{\circ}/10^{-4} \text{ Torr}$	95	
$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	160/10	$C_6H_5-NY-NY-C_6H_5$	farbl. Nadeln, $F_p = 108 \text{ }^{\circ}\text{C}$	90	

[a] In Benzol. [b] In Toluol. [c] Nur durch präparative Gaschromatographie isoliert, K_p geschätzt.

ester und Äthylentetracarbonsäure-ester treten ESR-Signale^[3] auf.
Eingegangen am 13. und 28. Juli 1967 [Z 576]

[*] Dr. K. Kühlein, Prof. Dr. W. P. Neumann und cand. rer. nat. H. P. Becker
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Teilweise vorgetragen von W. P. Neumann in einem Colloquium der Harvard-University, Cambridge/Mass., USA, am 7. Juni 1967.

[1] K. Kühlein, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1963; zitiert unter [2] und bei W. P. Neumann u. K. Kühlein, Liebigs Ann. Chem. 683, 1 (1965).

[2] Gleichzeitig und unabhängig stießen auch N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev u. E. N. Gladishev, Doklady Akad. Nauk SSSR 151, 1326 (1963), auf diese Verbindungen.

[3] Wir danken den Herren Prof. A. Scharmann und cand. phys. G. Born für diese Messungen.

[4] Dargestellt nach [1] gemäß

$2(C_2H_5)_3GeH + HgEt_2 \rightarrow [(C_2H_5)_3Ge]_2Hg + 2C_2H_6$
ohne Lösungsmittel unter Luftausschluß bei $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, dann zur Vervollständigung der Äthanentwicklung bei $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ge-H-Frequenz bei 2006 cm^{-1} ist danach verschwunden.

[5] Dargestellt nach E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andraschek, L. Kreuzbichler u. E. Staude, Angew. Chem. 75, 516 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 507 (1963).

[6] Über andere Reaktionen dieser Verbindung berichteten C. Eaborn, E. A. Jackson u. R. W. Walsingham, Chem. Commun. 1965, 300; A. G. Beaumont, R. W. Bott, C. Eaborn u. R. A. Jackson, J. organometallic Chem. 6, 671 (1966); dort weitere Zitate.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Der photographische Fundamentalprozeß in Silberhalogenid-Kristallen

Von W. F. Berg^[*]

Der latente Bild-Zustand in Silberhalogenid-Kristallen erhöht die Geschwindigkeit der Reduktion der Silberhalogenide zu metallischem Silber im Entwickler. Es handelt sich also um einen Katalysator.

In Analogie zur sichtbaren Photolyse der Silberhalogenide nimmt man an, daß der latente Bild-Zustand in einer Anhäufung von Elektronen und Silberionen besteht, über deren Aggregatzustand man noch immer spekuliert. Die Absorption von nur vier Quanten in einem Kristall genügt, um diesen Zustand zu erzeugen.

Die einfachste Vorstellung ist, den Aufbau des latenten Bildes als die Bildung einer neuen festen Phase zu betrachten. Die wichtigsten Bestandteile dieser Vorstellung sind:

[*] Prof. Dr. W. F. Berg
Eidgenössische Technische Hochschule,
Photographisches Institut
CH-8006 Zürich, Clausiusstraße 25 (Schweiz)

a) Der Aufbau des Zustandes ist eine Aggregation von Silberatomen, die in den einzelnen Mikrokristallen einer Emulsion als unabhängiger Prozeß stattfindet.

b) Der Aufbau ist also ein Mehrstufen-Prozeß: mehrere Quanten sind notwendig.

c) Dem Aufbau entspricht ein gegenläufiger Prozeß: die Regression.

d) Latentes Bild tritt an der Oberfläche und im Inneren der Kristalle auf.

e) Kristallisationskeime – durch chemische Behandlung oder durch Vorbelichtung entstanden – spielen eine wesentliche Rolle.

f) Wettbewerb zwischen verschiedenen günstigen Keimen ist wichtig. Es kommen oft mehrere Keimstellen in einem Mikrokristall vor. Diese treten miteinander in Wettbewerb um die Substanz des latenten Bildes.

Diese einfachen Vorstellungen genügen, um die Mehrzahl der photographischen Effekte, wie Reziprozitätsfehler und ihre Temperaturabhängigkeit, zu beschreiben.

Zur Erklärung des Aggregationsprozesses sind mehrere Mechanismen vorgeschlagen worden:

Gurney und *Mott* nahmen an, daß die Absorption des Lichtes bewegliche Photoelektronen freisetzt, die in Fallen gefangen werden. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld, das die beweglichen Silber-Ionen auf Zwischengitter-Plätzen (Frenkel-Fehlordnung) anzieht. So entsteht ein Aggregat von Silber-Atomen. Das wesentliche Prinzip der Gurney-Mott-Theorie ist das Zusammenspiel von Photo-Elektronen und beweglichen Silber-Ionen.

Mitchell betonte die Rolle der Strukturaufehler und der Defektelektronen. Elektronen und Defektelektronen müssen getrennt bleiben, sonst tritt Rekombination ein. Mitchells Theorie erreicht dies durch eine elektrische Umladung der Zentren, an denen die Ladungsträger eingefangen werden. Beim Einfang der Defektelektronen entstehen Zwischengitter-Silberionen, die am Aufbau des Bildkeims teilnehmen.

Einzelheiten des Einfangs und der Trennung der beiden Ladungsträger sind in den letzten Jahren studiert worden:

Die natürlichen Fangstellen für Elektronen sind anscheinend die Kristallaufehler und die an ihnen adsorbierten Fremdkeime (*Mitchell*); die Fangstellen für Defektelektronen sind Punktdefekte (*Malinowski*), welche die Defektelektronen durch Umladung, z.B. $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$, stabilisieren. Danach hätten Silberhalogenid-Kristalle mit geeigneten Verunreinigungen einen eingebauten Mechanismus zur Trennung von Elektronen und Defektelektronen.

Die wesentlichen Bestandteile unserer Vorstellung über den Aufbau des latenten Bildes sind also:

1. Bildung einer neuen festen Phase;
2. das Gurney-Mott-Prinzip: Aufbau der Phase durch Bewegung von Elektronen und Silberionen;
3. das Mitchell-Prinzip: Trennung von Elektronen und Defektelektronen und ihre Stabilisierung durch Umladung;
4. Trennung dieser Ladungsträger durch Einfang an Zentren verschiedener Art: Elektronen an Kristallaufehlern; Defektelektronen an umladbaren Punktdefekten.

[Fritz-Haber-Institut, am 26. Mai 1967
in Berlin]

[VB 87]

Zinngehalt in Kondensmilch

Von *W. Wodsak* [*]

Für die Aufbewahrung von Kondensmilch werden so gut wie ausschließlich Weißblechdosen verwendet. In Kondensmilchproben, die nicht älter als vier Wochen waren, lag der Zinngehalt bei höchstens 40 ppm und stieg in weiteren fünf Monaten nur unerheblich an. Bei Lagerversuchen, die über 2 Jahre gingen, stieg der Zinngehalt in Ausnahmefällen bis zu 160 ppm. In Kondensmilch mit 10 % Fett war der Zinngehalt durchschnittlich höher als in Kondensmilch mit 7,5 % Fett.

Über Vergiftungen durch den Zinngehalt von Kondensmilch ist bisher nichts bekannt geworden. Dennoch sollten die Hersteller von Kondensmilch angewiesen werden, auf den Dosen das Datum der Abfüllung anzugeben, damit die Möglichkeit besteht, für die Ernährung von Säuglingen nur Dosen jungen Datums zu verwenden.

[GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie,
am 28. April 1967 in Weinheim]

[VB 81]

[*] Dr. W. Wodsack
2 Hamburg-Volksdorf, Foßsölen 6

Verwendung von Viridinsäure zum Färben von Lebensmitteln

Von *R. Burkhardt* [*]

Zum Nachweis von Chlorogensäure auf Chromatogrammen benutzt man u.a. die Reaktion mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Dabei entsteht Viridinsäure^[1]. Sie ist grün, jedoch wenig beständig.

Vor über 100 Jahren benutzte eine Hausfrau unbewußt die Bildung einer stabilisierten Viridinsäure, um Gebäck zu färben. Es handelte sich dabei um Chlorogensäure aus einer rohen, grünen Kaffeebohne, die in vom Dotter getrenntem Eiweiß über Nacht gelöst, mit diesem reagierte. Das Eiweiß lieferte die zur Reaktion nötigen Aminogruppen, das optimale pH, ein oxidierend wirkendes Enzym und wirkte gleichzeitig als Schutzkolloid. Reine Chlorogensäure verhält sich ebenso. Die auf diese Weise haltbar gemachte Viridinsäure ist fest an das Eiweiß gebunden und läßt sich von diesem ohne Zerstörung nicht lösen.

Da unter den zur Färbung von Lebensmitteln zugelassenen natürlichen Farbstoffen die Farbe grün nur durch Chlorophyll vertreten ist, wird vorgeschlagen, die leuchtend grasgrüne Viridinsäure-Verbindung anzuwenden, denn diese Farbe wäre unbedenklich und kein Fremdstoff, weil sie verdauliches Eiweiß enthält und weil Chlorogensäure eine Substanz ist, die in vielen pflanzlichen Lebensmitteln vorkommt.
[GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie,
am 28. April 1967 in Weinheim]

[VB 80]

[*] Dr. R. Burkhardt
6222 Geisenheim, Brentano-Straße 4

[1] Strukturvorschläge s. *T. A. Geisman* in: Handbuch der Pflanzenphysiologie. Springer-Verlag, Heidelberg 1958.

Die wäßrige Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mit hohem Plutonium-Gehalt

Von *F. Baumgärtner* [*]

In Zukunft werden besonders durch die Verwendung schneller Brutreaktoren Kernbrennstoffe mit hohem Plutoniumgehalt (10 bis 20 %) anfallen. Die chemische Wiederaufarbeitung dieser Brennelemente wird durch die großen Plutoniummengen in verschiedener Hinsicht erschwert. Bei der gemeinsamen Extraktion von Uran und Plutonium drängt das Uran die Plutoniumextraktion stark zurück. Die Folge ist der Aufbau nuklear kritischer Plutoniumkonzentrationen in der wäßrigen Phase. Bei der reduktiven Plutonium-Uran-Trennung wird die Dekontamination des Urans durch die großen Plutoniummengen erschwert. Durch Radiolyse des organischen Extraktionsmittels wird ein Teil des Plutoniums irreversibel an die organische Phase gebunden.

Messungen der Kinetik des Stoffübergangs von Plutonium und Uran zeigten die Möglichkeit der Schnellextraktion. Schnellextraktoren mit Trommelrotor wurden entwickelt. Damit ist es möglich, bis zu 120 kg Kernbrennstoff pro Stunde sicher zu verarbeiten. Gleichzeitig wird die Extraktionsstörung durch Radiolyse auf ca. $1/20$ reduziert. Eine 99,95-prozentige Abtrennung des Plutoniums vom Uran ist mit U(rv) als Reduktionsmittel möglich.

[GDCh-Ortsverband Hannover, am 15. Juni 1967] [VB 85]

[*] Prof. Dr. F. Baumgärtner
Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 947