

steht. Durch den Stickstoff wird die jeweils benötigte Entwicklermenge ohne Luftzutritt aus der Flasche in die Entwicklerschale gedrückt.

Wichtig ist auch ein unbehinderter Zutritt des Entwicklers zur Filmunterseite, der bei der Schalenentwicklung durch entsprechende Profilierung des Schalenbodens mehr oder minder erreicht werden kann; auch eine größere Entwicklermenge zwingt eher zum „Mitschwimmen“. Kleine Schalen, besonders mit glattem, ebenen Boden sind ungeeignet. Schalen und Entwickler sind rein zu halten, vor allem vor Verunreinigungen durch Fixierbäder, Stoppbäder und Schwefel-Bakterien. Durch die hohe Alkalität setzen sich verschiedene Bakterien, besonders in großen Entwicklertanks, fest, die Schleime erzeugen¹⁸). Ihre Entfernung gelingt durch ausschrubben mit Hypochlorit-Lösung. Auch Ca- und Mg-Salze können einen störenden Schlamm hervorrufen, der sich, in Verein mit Staubpartikeln usw. am Film in störender Weise absetzt. Man verwendet zum Lösen daher zweckmäßig destilliertes Wasser und filtert den fertigen Entwickler. Die aufgezählten Verunreinigungen erzeugen oft metallisch glänzende Schlieren am Negativ.

Damit besonders rapid arbeitende Entwickler gleichmäßig angreifen, empfiehlt sich ein kurzes Vorbad in Wasser (welches zugleich eventuelle Staubpartikelchen entfernt) oder die Zugabe eines Netzmittels zum Entwickler (z. B. „Kodak wetting agent“).

Das Herausnehmen der Negative während der Entwicklung ist wegen der Gefahr eines Luftschleiers nicht angeraten. Verschleierung bei dunklem Rotlicht als Dunkelkammerbeleuchtung kommt kaum vor, da Röntgenemulsionen für langwelligeres Licht weitgehend unempfindlich sind.

Eine Sensibilisierung von Röntgenemulsionen für Röntgenstrahlen bewirkt Gold²⁵); die Empfindlichkeitssteigerung kann das Zehnfache betragen.

Unterbrecherbad

Als Unterbrecherbad dient entweder eine 2 proz. Essigsäure oder eine 1 bis 3 proz. Kalimetabisulfit-Lösung mit oder ohne Zusatz von Borsäure (~ 1%). Baddauer 1/2–1 min unter lebhaftem Schaukeln.

Fixierbad

Als Härtefixierbad, welches sich sehr resistent gegenüber Schwefel-Ausscheidungen zeigt und auch gewisse Schleierbildungen unterdrückt, wurde von uns in Anlehnung an Keller und Maetzig²⁶) ein Bad folgender Zusammensetzung benutzt:

1000 cm ³ Wasser	10 g Kalimetabisulfit
200 g Natriumthiosulfat	5 g Borsäure
4 g Natriumsulfit	8 g Chromalaun (Fixierdauer etwa 10 min)

Saure Härtefixierbäder stoppen die Entwicklung schnell ab, vermeiden Flecken und werden weniger stark erschöpft.

Erschöpfte Fixierbäder sowie solche, die bereits einer bakteriellen Zersetzung unterliegen, erzeugen auf den Filmen – auch nach gutem Wässern – milchige Ausscheidungen, die oft der Oberfläche einen rauen Griff verleihen.

²⁵) R. W. Berriman, R. H. Herz u. G. W. W. Stevens, Canad. Chem. Proceed. Ind. 34, 911 [1950].

²⁶) I. M. Keller u. K. Maetzig, Z. wiss. Photogr. Photophysik 42, 98 [1944].

Wässern

Das Wässern geschieht am besten in fließendem, kaltem, nicht zu hartem Wasser während einer Stunde bis 1½ Stunden. Anschließend wird in destilliertem Wasser abgespült und das überschüssige Wasser mit einem Viscoseschwämmchen abgequetscht. (Zur Vermeidung von Wasserflecken bringt Kodak ein Netzmittel (Kodak Photo-Flo) in den Handel).

Trocknung

Die Trocknung geschieht an einem staubfreien Ort (z. B. gefilterte Trockenkabine).

Zusammenfassung

Nach einem kurzen Überblick über die verschiedenen Anforderungen an eine Röntgenaufnahme für quantitative photometrische Auswertung wird gezeigt:

1) daß strenge Linearität zwischen der Schwärzung S und der Röntgenintensität J nur bis $\Delta S < 1$ gewährleistet ist. Je „weicher“ ein Entwickler arbeitet, desto früher tritt eine Abweichung vom linearen Verlauf ein. Auch starker Untergrundschleier bewirkt ein früheres Abbiegen.

2) Die für die Photometrierung anzustrebende Feinkörnigkeit und Korngleichmäßigkeit kann nur in geringem Maße durch Variation der Entwickler erreicht werden. Ein Beispiel für einen „Röntgen-Feinkornentwickler“ wird mitgeteilt. Die erzielbaren Ergebnisse werden sowohl in licht- wie auch elektronenmikroskopischen Bildern demonstriert. Entscheidende Verbesserungen können jedoch u. E. nur von seiten der Emulsionsherstellung erwartet werden.

3) Die Herabsetzung des Schleiers durch organische Antischleiermittel gelingt ebenfalls nur in sehr beschränktem Ausmaß, nachdem die bisher bekannten Stoffe – mit Ausnahme der im U.S.P. 2534599 beschriebenen Verbindungen – gleichzeitig die Steilheit der Schwärzungskurve herabsetzen.

4) Ein in Anlehnung an Keller und Maetzig entwickeltes, stabiles Härtefixierbad wird mitgeteilt.

Abschließend wird auf einige Punkte hingewiesen, die für die Erzielung einwandfreier Röntgenaufnahmen von Bedeutung sind.

Für die Anregung zu dieser Arbeit danken wir Prof. Dr. O. Kratky. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Dr. F. Grasenick der T.H. Graz in liebenswürdiger Weise besorgt.

Eingeg. am 26. Januar 1952 [A 424]

Zuschriften

Darstellung von Hydroxyden aus Metalloxyden und Lithium-aluminiumhydrid bzw. Diäthyl-aluminiumhydrid

Von Prof. Dr. O. GLEMSEER, Dipl.-chem. U. HAUSCHILD und cand. chem. O. BIMMERMAN

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie, Technische Hochschule Aachen.

Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf MoO₃ und WO₃ entstehen, wie wir kürzlich mitteilten¹), verschiedene Hydroxyde, die durch Analyse, Röntgenaufnahme und isobaren Abbau charakterisiert wurden. Wir fanden weiter, daß man statt naszierenden auch atomaren Wasserstoff verwenden kann²), der die Mehrzahl der beschriebenen Verbindungen herzustellen gestattet.

¹) O. Glemser u. G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 264, 17 [1951]; O. Glemser u. Ch. Naumann, Z. anorg. allg. Chem. 265, 288 [1951].
²) O. Glemser, U. Hauschild u. G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem., i. Druck.

Mit atomarem Wasserstoff und MnO₂ erhält man über MnOOH das Mn(OH)₂, aus Na₂O₂ bildet sich NaOH.

Es ist uns nun gelungen, den etwas umständlich zu handhabenden atomaren Wasserstoff durch Lithiumaluminimumhydrid in Ätherischer Lösung zu ersetzen. Die Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockner Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden mit absolutem Äther, anschließend mit bidestilliertem, Sauerstoff-freiem Wasser gewaschen und in einer Spezialapparatur isoliert, die schon früher beschrieben wurde¹.

Gibt man feinstgepulvertes MoO₃ zu der absolut ätherischen Lösung von LiAlH₄, so tritt sofort Blaufärbung ein, die allmählich in Bordeauxrot übergeht. Das Röntgendiagramm dieser Verbindung ist vollkommen identisch mit dem des bordeauxroten Hydroxyds Mo₆O₇(OH)₈, das aus MoO₃ sowohl durch naszierenden, als auch durch atomaren Wasserstoff zu gewinnen ist. Die blaue Zwischenstufe wird durch die blauen Hydroxyde Mo₄O₁₀(OH)₂ und Mo₂O₄(OH)₂ hervorgerufen.

WO_3 wird mit der Lösung von LiAlH_4 schnell tiefblau. Nach dem Röntgendiagramm liegt $\text{H}_{0.1}\text{WO}_3$ vor, das ebenfalls mit naszierendem und atomarem Wasserstoff entsteht. H_2WO_4 gibt mit LiAlH_4 ein Hydroxyd der Formel $\text{WO}_{2.82} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Sofortige Reaktion unter Farbänderung zeigen die Oxyde GeO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , U_3O_8 und MnO_2 . Die Arbeiten mit diesen und weiteren Oxyden sind im Gange.

Diäthyl-aluminiumhydrid ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}_3$) reagiert als reine Flüssigkeit nicht mit MoO_3 , WO_3 und V_2O_5 . In absolut ätherischer Lösung ist auch hier eine Farbänderung zu beobachten. Es ist aber weit weniger reaktionsfähig als LiAlH_4 . So wird MoO_3 blau, doch zeigt das blaue Produkt noch die unveränderten Reflexe von MoO_3 . Ebenso verhalten sich WO_3 und V_2O_5 . Weitere Versuche werden ausgeführt.

Eingeg. am 31. Juli 1952 [Z 41]

Darstellung von Aldehyden durch Reduktion von Carbonsäure-N-methylaniliden mit Lithiumaluminiumhydrid

Von Prof. Dr. F. WEYGAND
und Dipl.-Chem. G. EBERTHARDT
Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

In Fortsetzung der Untersuchung von F. Weygand und D. Tietjen⁴⁾ über die Reduktion von Carbonsäureamiden sekundärer Amine (Dimethylamin, Piperidin) mit LiAlH_4 zu Aldehyden stellten wir fest, daß zwar mit o-Phthaläsäure-bis-dimethylamiden eine gute Ausbeute an o-Phthalaldehyden zu erzielen ist, daß aber Dimethylamide in anderen Fällen wenig befriedigende Resultate liefern. Immerhin gelang es L. Birkofer und A. Birkofer⁵⁾, nach dem angegebenen Verfahren den Phenazin-1-aldehyd zu erhalten.

Wir fanden inzwischen, daß die Verwendung der Carbonsäure-N-methylanilide eine Reduktion im gewünschten Sinne bei den bisher untersuchten Beispielen ermöglichte: $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CHO}$. Die Ausbeuten an Aldehyden lagen zwischen 50 und 75 % d.Th., ber. auf die Methylanilide. Wir hydrierten 10 proz. Lösungen der Methylanilide in reinem Tetrahydrofuran (zuletzt über LiAlH_4 destilliert) mit $1/4$ bis $1/2$ Mol LiAlH_4 pro Methylanilid-Gruppe bei 0° . In manchen Fällen wurde das LiAlH_4 in fester Form zugegeben, wobei bis zum beendeten Eintragen in Eis-Kochsalz gekühlt und sodann bei 0° gehalten wurde. Die optimale Reaktionsdauer wurde ermittelt. Falls das zu reduzierende Methylanilid

⁴⁾ Herrn Prof. Dr. K. Ziegler danken wir herzlich für die Überlassung des Diäthyl-aluminiumhydrids.

⁵⁾ Chem. Ber. 84, 625 [1951]. ⁶⁾ Ebenda 85, 286 [1952].

anilid noch Funktionen mit aktivem Wasserstoff enthält, ist die äquivalente Menge LiAlH_4 mehr zu verwenden.

In Tabelle 1 sind die bisherigen Resultate aufgeführt. Man ersieht, daß sich auf die angegebene Weise aliphatische Mono- und Dialdehyde, Oxyaldehyde, aromatische und heterocyclische Aldehyde leicht darstellen lassen. Es ist zu erwarten, daß die neue Arbeitsweise auch zur Gewinnung optisch aktiver Aldehyde, z. B. von Oxyaldehyden, Oxydialdehyden (α -Äpfelsäure-dialdehyd⁶⁾) dienen kann. Entsprechende Versuche sind im Gange. Eine ausführliche Mitteilung wird später an anderer Stelle erfolgen.

Es sei in diesem Zusammenhang auf eine soeben erschienene Veröffentlichung von G. Wittig und P. Hornberger⁷⁾ hingewiesen, in der über die Gewinnung von ungesättigten Aldehyden durch Reduktion der Diphenylenamide (sek. Amin: Carbazol) mit LiAlH_4 berichtet wird.

Methylanilid der	Dargestellt nach Verfahren*)	Fp.	Aldehyd	Ausb.	Isol. als	Fp.	Reaktionsdauer
Essigsäure	e	102°	Acetaldehyd	67%	Dinitrophenylhydrazone	163°	3 h
Bernsteinsäure	b, d	157°	Succindialdehyd	68%	Dinitrophenylhydrazone	267°	12—15 h
α, β -Äpfelsäure	c	163°	α, β -Äpfelsäure-dialdehyd	75%	Dinitrophenylhydrazone	269° (Zers.)	12—15 h
Benzoesäure	a	60°	Benzaldehyd	68%	Dinitrophenylhydrazone	235°	10 h
Salicylsäure	c	113°	Salicylaldehyd	54%	Dinitrophenylhydrazone	248°	10 h
o-Phthalsäure	b	181°	o-Phthalaldehyd	70%	Dinitrophenylhydrazone	270°	24 h
4,5-Dimethoxy-o-phthalsäure	b	203°	4,5-Dimethoxy-o-phthalaldehyd	gut	**) ***)		***)
Nicotinsäure	a	Kp ₁₄ : 210°	Nicotinaldehyd	65%	Phenylhydrazone	158°	10 h

Tabelle 1

Durch Reduktion von N-Methylaniliden mit LiAlH_4 erhaltene Aldehyde

*) Verfahren zur Darstellung der Methylanilide: a) Säurechlorid + Methylanilin in Benzol + Pyridin. b) Säure + Methylanilin längere Zeit auf 200—230° erhitzen; dabei Wasser abdestillieren. c) Ester + Hal · Mg · N(CH₃) · Ph. d) Säure + Trifluoressigsäureanhydrid, sodann + Methylanilin. e) Säureanhydrid + Methylanilin.

**) Isoliert als Kondensationsprodukt mit Glyoxal: 2,3-Dioxy-6,7-dimethoxy-naphthochinon-1,4, Fp 268°.

***) Optimum noch nicht ermittelt.

Eingeg. am 4. August 1952 [Z 42]

*) A. Stoll, B. Becker u. E. Jucker, Helv. chim. Acta 35, 1263 [1952], erhielten kürzlich erstmals den α, β -Äpfelsäure-dialdehyd ausgehend von Furan. ⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 577, 11 [1952].

Versammelungsberichte

GDCh-Ortsverband Bonn

am 1. Juli 1952

F. SEEL, Würzburg: Die Chemie des Nitrosyl- und Nitryl-Ions¹⁾.

Der Vortr. gab eine ausführliche Darstellung der Chemie der Ionen NO^+ („Nitrosyl-Ion“) und NO_2^+ („Nitryl-Ion“), welche die gleiche Elektronenkonfiguration besitzen wie die Moleküle CO und CO_2 . Insbes. in flüssigem Schwefeldioxys als Lösungsmittel lassen sich viele Umsetzungen mit Nitrosyl- und Nitryl-Verbindungen ausführen, welche als Reaktionen des NO^+ - und NO_2^+ -Ions zu deuten sind. Durch doppelte Umsetzung von $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ und $\text{NO}_2[\text{SbCl}_6]$ mit entspr. Tetramethylammonium-Salzen ließen sich der Methylester der Nitrosylschwefelsäure, $\text{NO}[\text{SO}_3\text{OCH}_3]$, die Nitrosylsalze von Alkyl- und Arylsulfonsäuren, $\text{NO}[\text{SO}_3\text{R}]$, sowie Nitrylperchlorat, $\text{NO}_2[\text{ClO}_4]$, und Nitrylfluoroborat, $\text{NO}_2[\text{BF}_4]$, darstellen. (Dinitrosylsulfat, $(\text{NO})_2[\text{SO}_4]$, ist eine unbeständige Verbindung, welche in N_2O_3 und Dinitrosylpyrosulfat, $(\text{NO})_2[\text{S}_2\text{O}_7]$, zerfällt.) Eine neue präparative Darstellungsmethode für

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 44 [1949]; 62, 457 [1950].

Dirhodan beruht auf der Umsetzung einer Lösung von KSCN in flüss. Schwefeldioxys mit Nitrosylchlorid und nachfolgender Zersetzung des zunächst gebildeten Nitrosylrhodanids, $\text{NO} \cdot \text{SCN}$.

Eine interessante Rolle in der Chemie des Nitrosyl-Ions spielen nach Untersuchungen des Vortr. das Nitrosylnitrat, $\text{NO} \cdot \text{NO}_3$, und das Dinitrosyl-peroxyd, $(\text{NO})_2\text{O}_2$, welche bei Normaltemperatur ein Gleichgewicht mit dem isomeren Distickstofftetroxyd, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{NO}_2$, bilden. Das Nitrosylnitrat ist dafür verantwortlich zu machen, daß sich N_2O_4 bei vielen Umsetzungen so verhält wie ein gemischtes Anhydrid aus salpetriger und Salpeter-Säure. Das gelbe Dinitrosylperoxyd bildet sich als Primärprodukt bei der Umsetzung von Stickoxyd mit Sauerstoff. (Beim Einleiten von NO in flüss. Sauerstoff fällt es gemeinsam mit N_2O_3 als grüner Niederschlag aus.).

Schließlich wurde auf die Bedeutung des Nitrosyl-Ions in der Chemie der wässrigen Lösungen hingewiesen. Nahezu sämtliche Reaktionen der salpetrigen Säure, wie z. B. deren Veresterung, Nitrosierungen (einschl. der Diazotierungen) und deren Oxydationsleistungen, sind als Reaktionen des Nitrosyl-Ions zu betrachten.

S. [VB 395]