

Zusammenfassung.

Coronilla glauca enthält ein kompliziertes Gemisch von Herzglykosiden, die sich aus verschiedenen Geninen und Glucose aufbauen. Bei der Einwirkung eines spezifischen Samenenzym wird die Zucker-Aglykon-Bindung gelöst. Es ist unseres Wissens damit zum ersten Male ein spezifisches herzglykosidspaltendes Enzym, das sein Substrat bis zum Aglykon abbaut, bekannt geworden.

Aus dem Gemisch der Aglykone konnten neben erheblichen Mengen eines Furocumarins vier verschiedene Verbindungen mit dem Kohlenstoffgerüst der Genine von Herzglykosiden in kristallisierter Form isoliert, analysiert und beschrieben werden, nämlich:

Allo-glaucotoxigenin	$C_{23}H_{32}O_6$
Corotoxigenin	$C_{23}H_{32}O_5$
Coroglaucigenin	$C_{23}H_{34}O_5$
Glaucorigenin	$C_{23}H_{32}O_6$

Allo-glaucotoxigenin, Corotoxigenin und Glaucorigenin enthalten an C_{10} des Steroidgerüsts eine Aldehydgruppe; beim Coroglaucigenin steht an dieser Stelle eine Methylgruppe. Das Allo-glaucotoxigenin ist unwirksam; es stellt die Alloform dar, die sehr wahrscheinlich durch die Einwirkung eines in den Samen enthaltenen allomerisierenden Enzyms entstanden ist. Strukturformeln von Alloglaucotoxigenin und Corotoxigenin, vor allem die Lage der Hydroxylgruppen, werden durch eine Reihe von Derivaten (Acetylverbindungen, Oxime) und Umsetzungen, z. B. die Isomerisierung und die Cyclohalbacetalbildung, wahrscheinlich gemacht.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
„Sandoz“, Basel.

41. Über eine Beziehung zwischen dem Normalpotential eines Reduktionsmittels und der Verwendbarkeit als photographischer Entwickler

von Louis Jenny.

(21. XII. 48.)

Im Zusammenhang mit den früher beschriebenen Messungen der Reduktions-Oxydations-Potentiale photographischer Entwickler¹⁾ wurden zum Vergleich auch Bestimmungen an Resorcinlösungen unternommen.

¹⁾ Bürki und Jenny, Helv. **30**, 1750 (1947).

Die angewendete Methode ist in der vorausgehenden Veröffentlichung genau geschildert; wiederholt sei lediglich, dass die untersuchten Lösungen je 0,06 Mol/l Entwickler-substanz, 0,11 Mol/l Na_2SO_3 und verschiedene Mengen Na_2CO_3 enthielten.

Es ergab sich auch für Resorcin eine bestimmte Abhängigkeit des Redox-Potentials E_h vom p_H der Lösung. Der Vergleich mit den entsprechenden Kurven der beiden Isomeren, Brenzcatechin und Hydrochinon, zeigt aber, dass bei Resorcin andere Verhältnisse vorliegen müssen.

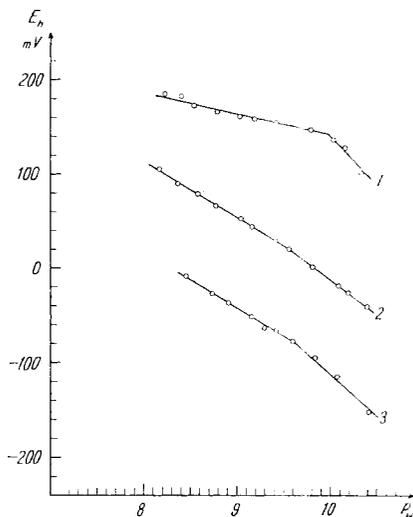


Fig. 1.

Abhängigkeit des Redox-Potentials vom p_H
1 Resorcin. 2 Brenzcatechin. 3 Hydrochinon.

Bei den schon beschriebenen Redox-Systemen verursacht die Deutung der gemessenen Potentiale keine Schwierigkeiten, denn ein stationäres und messbares Potential ist stets da zu erwarten, wo ein Gleichgewicht zwischen einem Reduktionsmittel und dessen primärer Oxydationsstufe vorliegt. Anders liegt der Fall aber bei den Potentialen des Resorcins, von dem ja kein Chinon existiert oder valenzchemisch möglich ist. Man weiss allerdings, dass sich diese Substanz bei langem Aufbewahren langsam bräunt und dass sie bei Erwärmung auf etwa 200¹⁾ eine braune Kondensationsverbindung bildet. Diese besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit den Huminsäuren, die im Verlauf der Oxydation bei Hydrochinon entstehen.

Weitz, Schobert und Seibert²⁾ haben angenommen, dass Resorcin über die Ketoform oxydiert, wird unter Bildung eines Radikals. Ver-

¹⁾ Beilstein, 4. Aufl., VI, 797.

²⁾ B. 68, 1163 (1935).

knüpft man diese Annahme mit der Theorie von *Fieser*¹⁾, nach der die Bildung eines stationären Potentials auch dann zu erwarten ist, wenn kein Chinon, sondern lediglich ein beständiges Radikal vorliegt, so erhält man eine mögliche Erklärung für die beobachteten Potentiale. Dass bei Resorcin die Verhältnisse ganz anders geartet sein müssen als bei Brenzcatechin und Hydrochinon, zeigt der Vergleich der Kurven in der Figur.

Resorcin ist bekanntlich kein photographischer Entwickler; wohl vermag es ammoniakalische Silbernitratlösungen in der Wärme zu reduzieren, latente Bilder werden aber, selbst bei tagelanger Behandlung mit stark alkalischen Lösungen, nicht hervorgerufen. Die Potentialmessung ergibt jedoch Werte, die in der Grösse ungefähr jenen von Brenzcatechin entsprechen und eine Entwicklung erwarten lassen.

Sucht man nun nach den Gründen, warum trotz des Auftretens eines Redox-Potentials in der üblichen Grössenordnung keine Entwicklung erfolgt, so muss man sich zunächst Rechenschaft ablegen über die Entstehung eines solchen Potentials. Dieses ist nach der bekannten Formel die Summe des Zusammenwirkens des Normalpotentials E_0 , des Verhältnisses $[Ox]/[Red]$ und des p_H , also

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{RT}{nF} \ln [H^+].$$

*Staude*²⁾ nimmt an, dass eine Entwicklung des latenten Bildes nur erfolgen kann, wenn das Oxydationsprodukt der Entwicklersubstanz in genügender Konzentration vorhanden ist. Er stützt sich dabei auf die Erfahrungstatsache, dass z. B. frisch bereitete Hydrochinonlösungen langsamer entwickeln als solche, die vor dem Gebrauch eine gewisse Zeit gestanden haben. Diese Annahme lässt sich umformulieren zu der Bedingung, dass das Verhältnis $[Ox]/[Red]$ einen bestimmten minimalen Wert besitzen muss. Die Tatsache, dass Resorcin nicht entwickelt, führt in Verbindung mit der Theorie von *Staude* zur Überlegung, dass hier der Verhältniswert $[Ox]/[Red]$ sehr klein sein muss — wenig oxydierte Stufe — und dadurch der Zahlenwert für das zweite Glied in der obigen Gleichung stark negativ wird. Weiter gelangt man zum Schluss, dass, um die Gleichung zu erfüllen, ein stark positiver Wert für E_0 vorliegen muss. Dieser Rückschluss auf die Grösse des Normalpotentials wird bestätigt, denn Resorcin besitzt ein E_0 von 1111 mV gegenüber 792 mV von Brenzcatechin.

Der auffallende Unterschied zwischen den beiden angeführten Normalpotentialen veranlasste eine Gegenüberstellung der in der Li-

¹⁾ Am. Soc. **52**, 5204 (1931).

²⁾ Z. wiss. Phot. **38**, 65 und 137 (1939).

Tabelle.

Normalpotentiale von Redox-Systemen.

Zeichenerklärung:

+ bedeutet: photographisch verwendbar

- bedeutet: nicht zur Entwicklung brauchbar

? bedeutet: keine Angabe vorhanden

A. Anorganische Systeme:			
$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e$	$E_0 = -680 \text{ mV}$	+	$t = 25^\circ$
$\text{MoO}_3^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MoO}_3 + 4 \text{H}^+ + e$	500	+	25°
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$	-400	+	25°
$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$	170	+	25°
$\text{Hg}^{2+}/\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+}$	901	-	25°
$\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$	1246	-	25°
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$	70	+	25°
$\text{V}^{3+}/\text{VO}_2^{4+}$	400	+	25°
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	782	+	25°
B. Organische Systeme:			
Brenzcatechin	792	+	25°
Resorcin	1111	-	25°
Hydrochinon	703	+	25°
Monochlorhydrochinon	712	+	18°
Monobromhydrochinon	712	+	18°
2,5-Dichlorhydrochinon (Adurol)	723	+	18°
2,5-Dibromhydrochinon (Adurol)	723	+	18°
Tribromhydrochinon	709	+ ?	18°
Tetrabromhydrochinon	720	+ ?	18°
Nitrohydrochinon	765	+ ?	25°
Hydrochinon-monomethyläther	916	-	25°
Brenzcatechin-monomethyläther	936	-	25°
1,2-Dioxybenzol-4-carbonsäure	883	-	25°
1,4-Dioxybenzol-2-carbonsäure	793	+	25°
Pyrogallol	713	+	30°
Phloroglucin	827	-	25°
Oxyhydrochinon	601	+	25°
Pyrogallol-dimethyläther	828	-	25°
Gallussäure	799	-	25°
p-Aminophenol	733	+	25°
m-Aminophenol	962	-	25°
N-Methyl-p-aminophenol	688	+	20°
N-Methyl-p-aminophenol-sulfat (Metol)	729	+	20°
p-Benzylaminophenol (Duratol)	703	+	25°
p-Phenylendiamin	783	+	25°
N-Methyl-p-phenylendiamin	751	+	25°
m-Toluyldiamin	932	-	25°
p-Oxyphenylglycin (Glycin)	671	+	25°
p,p'-Dioxydiphenyl	954	-	25°

Tabelle (Fortsetzung).

2-Naphtol	$E_0=1085$ mV	–	$t = 25^0$
1,2-Dioxynaphtalin	576	+	25^0
1,3-Dioxynaphtalin	822	–	25^0
1,4-Dioxynaphtalin	484	+	25^0
1,5-Dioxynaphtalin	731	+	25^0
1,8-Dioxynaphtalin	758	+	25^0
2,3-Dioxynaphtalin	880	–	25^0
2,6-Dioxynaphtalin	758	–	25^0
2,7-Dioxynaphtalin	1075	–	25^0
5-Methoxy-1-naphtol	858	–	25^0
(1-Naphtol)	nicht messbar	+	
1-Amino-2-naphtol	616	+	25^0
1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure	691	+	25^0
1,2-Dioxy-4-aminonaphtalin	393	+	25^0
3,4-Diamino-1-naphtol	382	+	25^0
1,4-Diaminonaphtalin	644	+	25^0
1,2,4-Triaminonaphtalin	391	+	25^0
9-Anthranol	791	+ ?	25^0
1-Anthrol	670	+ ?	25^0
2-Anthrol	888	– ?	25^0
L-Ascorbinsäure	310	+	20^0

Literatur zu obiger Tabelle:

Potentiale:

Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 29th Edit., Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland Ohio, 1945, S. 1381.

Fieser, Am. Soc. **52**, 4915, 5204 (1930); **56**, 1565 (1934); **57**, 491 (1935).

Dimroth, Ang. Ch. **46**, 571 (1933).

Mees, „Theory of the Photographic Process“, The Macmillian Company, New York, 1944, S. 480.

Cameron, J. phys. Chem. **42**, 1224 (1938).

Photographische Wirksamkeit:

Eder, Ausführl. Handbuch d. Photographie, 3. Band, 2. Teil, Knapp, Halle 1930.

Valenta, Photographische Chemie, Knapp, Halle 1922.

Mees, siehe Potentiale, S. 331.

literatur aufgeführten E_0 -Werte verschiedener Reduktionsmittel mit ihrer photographischen Verwendbarkeit, denn es schien, als ob aus der Grösse von E_0 auf die Entwicklereigenschaften geschlossen werden könnte. Dabei ergab sich, dass die Normalpotentiale von Entwickler-substanzen in einem relativ engen Potentialbereich liegen.

Alle in der Praxis verwendeten Reduktionsmittel besitzen Normalpotentiale zwischen 700 und 800 mV. Stoffe mit höheren Potentialen

als 800 mV entwickeln nicht mehr, Verbindungen mit niederen als 700 mV wären an sich verwendbar, zeigen aber entweder sehr rasche Autoxydation oder reduzieren zu energisch, so daß das gesamte Silberhalogenid in Silber umgewandelt wird.

In den Arbeiten von *Fieser* finden sich Angaben über die Einflüsse von Substituenten auf die Gestaltung des Normalpotentials. Vergleicht man diese Änderungen von E_0 mit den Änderungen der photographischen Wirksamkeit, so zeigt sich eine strenge Parallelität.

So ist bekannt, dass die Einführung einer Methylgruppe, sei es im Kern oder in der Seitenkette, eine Steigerung der entwickelnden Wirkung zur Folge hat; Methyl-p-Aminophenol entwickelt energischer als p-Aminophenol, und Methyl-p-Phenylendiamin energischer als p-Phenylendiamin. *Fieser* fand, dass durch den Einbau eines $-\text{CH}_3$ eine Verkleinerung des Normalpotentials um 52 mV erfolgt. Ersetzt man ein $-\text{H}$ durch $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{COOH}$, so hat das, wie die Erfahrung lehrt, eine Verminderung des Entwicklungsvermögens zur Folge, weil eine solche Substitution eine Vergrößerung von E_0 mit sich bringt. Auch hierfür sollen einige wenige Beispiele gegeben werden:

Brenzcatechin	$E_0 = 792$ mV	entwickelt
1,2-Dioxybenzol-4-carbonsäure . .	883	entwickelt nicht
Pyrogallol	713	entwickelt
Gallussäure	799	entwickelt nicht ¹⁾
1-Amino-2-naphtol	616	entwickelt, in der Praxis wegen zu rascher Zersetzung nicht verwendet
1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure .	691	entwickelt, nah verwandt mit Eikonogen = 6-Sulfonsäure

Die Erklärung der dargestellten Bedingung für das Normalpotential eines Entwicklers fällt, wenigstens was die obere Grenze von 800 mV anbelangt, nicht schwer. Ordnen wir die aufgezählten Stoffe in eine Reihe entsprechend ihrem E_0 und fügen wir bei 808 mV das Normalpotential von Silber ein, so erhalten wir eine der Spannungsreihe der Metalle analoge Abstufung. Substanzen, deren Normalpotential negativer ist, d. h. kleiner als 800 mV, vermögen Silber abzuschneiden.

Über diese Beziehung zwischen dem Normalpotential und der photographischen Verwendbarkeit finden sich in der Literatur keine konkreten Angaben. *Bodenstein*²⁾ bemerkt zwar, daß das Redoxpotential eines Entwicklers in bestimmten Grenzen liegen müsse, wobei er unter Redox-Potential das messbare Potential der Lösung versteht. Es muss genügen, um auf die neben dem Bildkeim (laten-

¹⁾ Die Angaben über die entwickelnde Eigenschaft widersprechen sich; im Handbuch von *Eder* wird dazu bemerkt, dass die Fähigkeit zur Entwicklung durch Verunreinigung mit Pyrogallol vorgetäuscht wird.

²⁾ *Bodenstein*, Abhandlg. d. Preuss. Akad. math. nat. Klasse 1941, Nr. 19, S. 29.

tes Bild) liegenden Silberionen Elektronen zu übertragen; es darf aber nicht so negativ sein, dass es diese Übertragung wahllos auf die Oberflächenionen der keimfreien Silberhalogenidkörner vollzieht. *Bodenstein* stellt ebenfalls fest, dass Stoffe mit geeignetem Redox-Potential noch keine Entwickler zu sein brauchen. Er führt als Beispiel an: p-Aminophenol als entwickelnd, m-Aminophenol als nicht-entwickelnd. Warum aber m-Aminophenol, trotz des geeigneten Redox-Potentials, nicht hervorrufen kann, lehrt der Vergleich der beiden Normalpotentiale (siehe Tabelle).

Für die untere Grenze wird die Erklärung schwieriger, weil sie anscheinend stark von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängt. Die Art des Silberhalogenids, die Schutzwirkung des Einbettungsmittels (Gelatine), die Konzentration des Bromions im Entwickler, um nur einige der beeinflussenden Faktoren zu nennen, werden auf diese untere Grenze, an der die Differenzierung zwischen belichtetem und unbelichtetem Silberhalogenid aufhört, einwirken. Es ist anzunehmen, dass keine definierte untere Grenze existiert, sondern dass ein stetiger Übergang vorliegt. Je kleiner das Normalpotential eines Stoffes wird, um so grösser wird die Tendenz zur Schleierbildung.

Es zeigt sich somit, dass die charakteristische Konstante E_0 auch typisch ist für die Klassierung eines Reduktionsmittels als photographischer Entwickler.

Zusammenfassung.

Durch Vergleich der Normalpotentiale von Reduktionsmitteln mit ihrer Wirksamkeit für die Hervorrufung des latenten photographischen Bildes wird festgestellt, dass die Normalpotentiale der üblichen Entwicklersubstanzen im Potentialbereich von 700–800 mV liegen.

Wenn beim Eintritt eines Substituenten eine Verkleinerung des Normalpotentials erfolgt, resultiert eine Erhöhung der photographischen Wirksamkeit; umgekehrt hat eine Potentialvergrösserung eine verminderte Entwicklerfunktion zur Folge.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.
