

Im Interesse eines reibungslosen Zusammenarbeitens zwischen Pflanzenschutz und Bienenzucht ist ihr Ersatz durch andere Mittel anzustreben. Diese Mittel müssen so beschaffen sein, daß sie ihre Wirksamkeit nicht länger beibehalten, als es aus Gründen der Schädlingsbekämpfung

nötig ist. Eine weitere Forschung hätte sich darauf zu richten, Mittel zu finden, die für die zu bekämpfenden Pflanzenschmarotzer giftig, für Bienen aber ungiftig sind, was durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt.

[A. 129.]

## Neue Entwickler der Pyrogallolreihe\*)

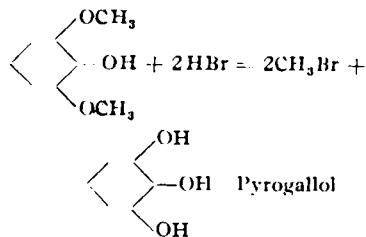
Von Dr. H. SCHULTES

Forschungs-Laboratorium der  
Hiag-Verein Holzverkohlungs-  
Industrie G.m.b.H., Frankfurt a.M.,  
Werk Mombach b. Mainz

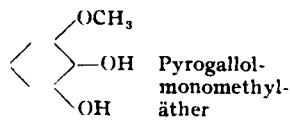
Eingeg. 6. Juli 1936

Das Pyrogallol hat als Entwicklersubstanz an Bedeutung verloren, da sich Stoffe mit wertvolleren Eigenschaften in die Praxis eingeführt haben. Heutzutage würden außerdem devisenwirtschaftliche Gründe seine Verwendung erschweren, da es aus Tannin, dem wirksamen Prinzip der aus dem Ausland bezogenen Galläpfel, hergestellt wird.

Zur Erzeugung des auch für andere Zwecke wichtigen Pyrogallols und verwandter Verbindungen lassen sich neuerdings Stoffe aus den hochsiedenden Anteilen unseres heimischen Buchenholzsteers verwenden, die schon vor einem halben Jahrhundert von A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> beschrieben worden sind. Aus dem Pyrogallol-dimethyläther kann man in bekannter Weise zwei Methoxylgruppen abspalten:



Bei vorsichtiger Entmethylierung unter bestimmten Bedingungen gelingt es, die monomethyierte Verbindung als Zwischenprodukt zu fassen:



Ebenso kann man aus dem von A. W. v. Hofmann entdeckten Methylhomologen den entsprechenden Methylpyrogallolmono-

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Photochemie und Photograph. Chemie auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 9. Juli 1936.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 333 [1878], 12, 1371 [1879].

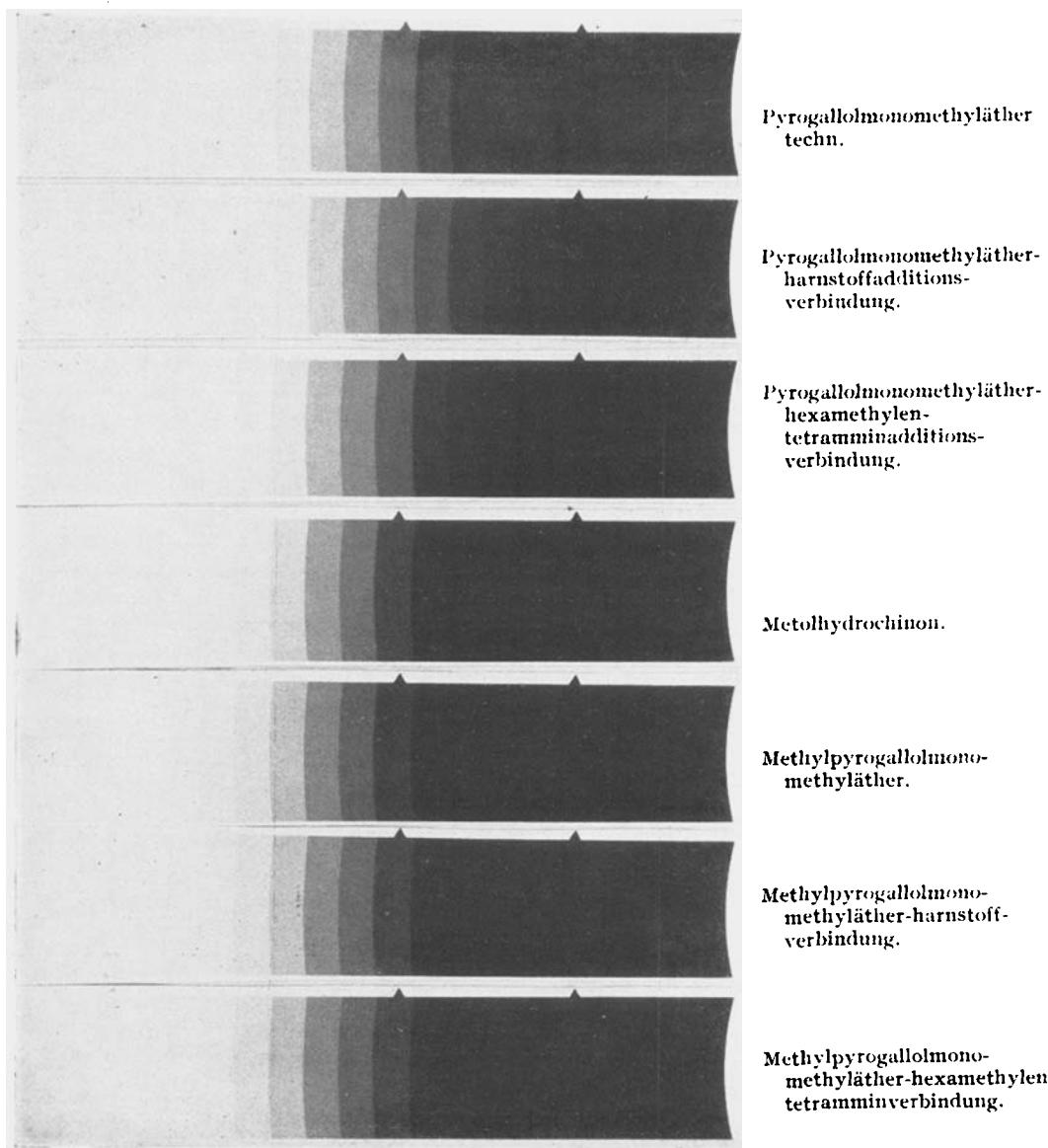
methyläther bzw. das Methylpyrogallol herstellen, das dem gewöhnlichen Pyrogallol ähnliche Eigenschaften besitzt. Es zeichnet sich im Entwickleransatz, verglichen mit Pyrogallol, durch etwas schnelleres Reduktionsvermögen und etwas größere Haltbarkeit aus.

Besonders interessant sind die Zwischenprodukte<sup>2)</sup>, von denen der Methylpyrogallolmonomethyläther bisher

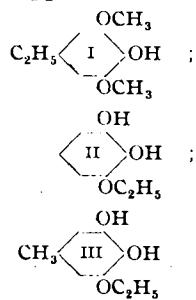
<sup>2)</sup> D. R. P. 603033.

Abb. 1. Gaslichtpapier, extra hart.

Im Liter: 5 g Subst., 25 g Sulfit wasserfrei, 50 g Soda wasserfrei, 0,5 g KBr.



unbekannt war (seine chemischen Eigenschaften sind an anderer Stelle beschrieben<sup>3)</sup>). Die Darstellung erfolgt nicht nur aus den Dimethyläthern, sondern auch aus dem Holzöl direkt, wenn man bestimmte Teerölfaktionen acetyliert und dann der fraktionierten Destillation unterwirft. Es fallen geringe Mengen kristallisierter Acetate an, die nach dem Umkristallisieren durch Verseifung in die neuen photographisch wirksamen Stoffe übergeführt werden. In ähnlicher Weise konnte auch das bisher unbekannte Äthylhomologe des Pyrogalloldimethyläthers im Holzöl nachgewiesen werden (I)<sup>3)</sup>, das aber als Ausgangsmaterial für photographisch wirksame Stoffe kaum in Frage kommen dürfte. Äthoxyl an Stelle des Methoxyls im Pyrogallol (II) und auch im Methylpyrogallol (III) lähmt die reduzierende Kraft der orthoständigen OH-Gruppen.

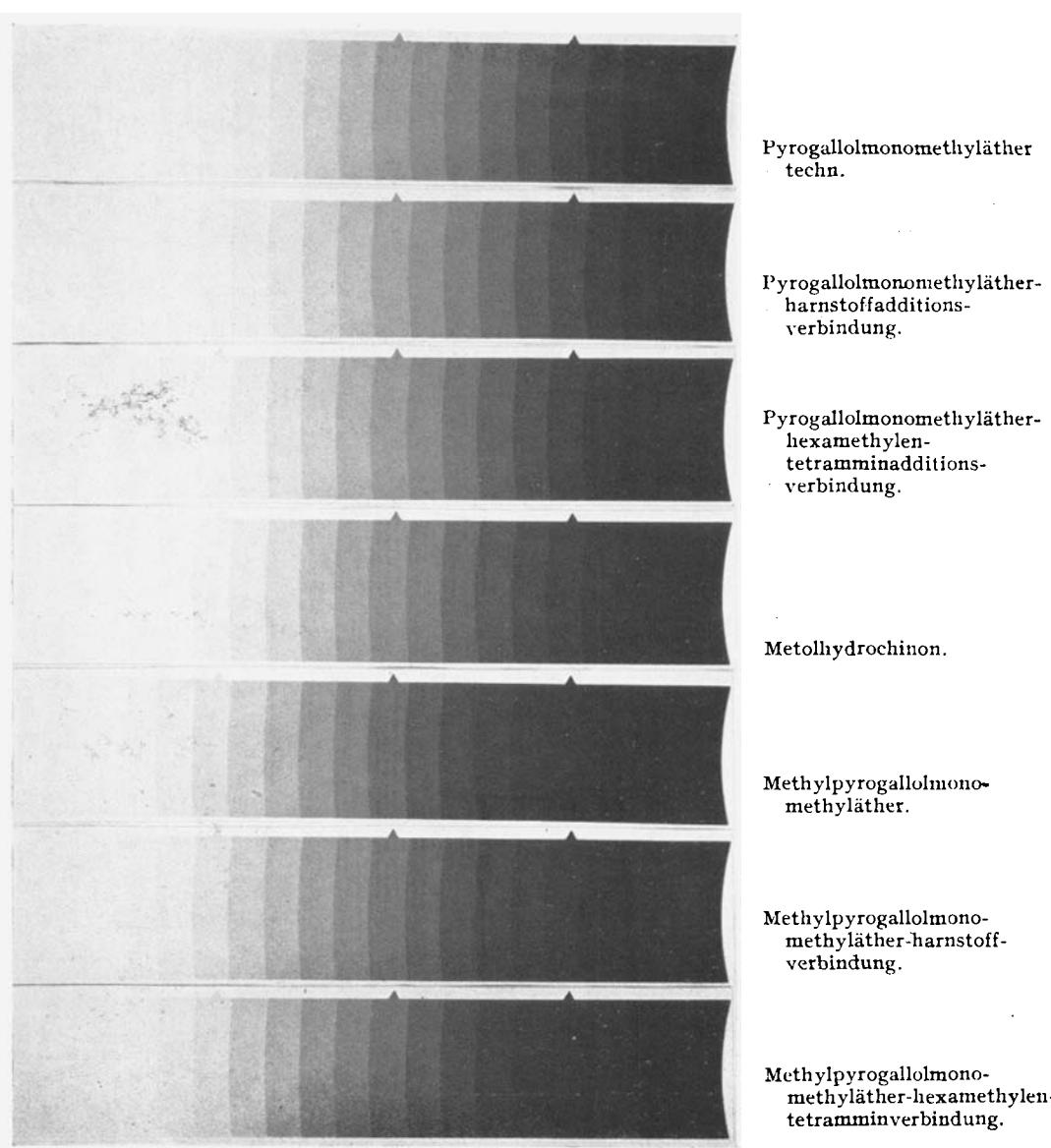


Pyrogallolmonomethyläther bildet in reinstem Zustande bei 41° schmelzende Kristalle, die sich leicht in Wasser lösen, ohne zu verfärbten. Der niedrige Schmelzpunkt ließ erwarten, daß der Stoff leicht sintert und dadurch äußerlich unansehnlich wird. Aus diesem Grunde haben wir Additionsprodukte z. B. mit Hexamethylen-

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1870 [1936].

Abb. 2. Rotationsbromsilber.

Im Liter: 5 g Subst., 25 g Sulfit wasserfrei, 50 g Soda wasserfrei, 0,5 g KBr.



tetrammin oder Harnstoff hergestellt<sup>4)</sup>), die bei gleicher photochemischer Wirksamkeit bei erhöhter Temperatur auch äußerlich unverändert bleiben.

Der Schmelzpunkt des neuen Methylpyrogallolmonomethyläthers dagegen liegt höher, so daß sich die Herstellung von Additionsverbindungen erübriggt. Die schönen

<sup>4)</sup> Amer. Pat. angem.

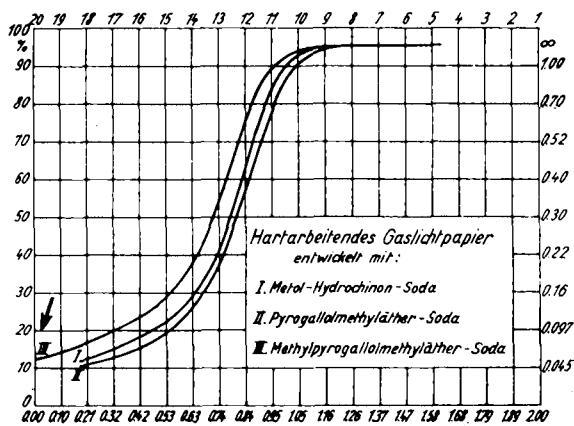


Abb. 3.

Gradationskurven

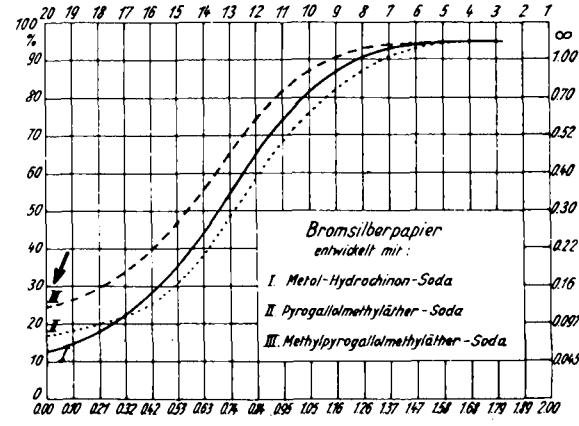


Abb. 4.

weißen Kristalle schmelzen erst bei 68° und sind ebenfalls gut und farblos in Wasser löslich. Sie sind nicht hygroskopisch und bleiben selbst offen der Luft ausgesetzt unverändert.

Es ist selbstverständlich, daß ein neuer photographischer Entwickler gegenüber den bisher in Gebrauch befindlichen Vorteile aufweisen muß, wenn seine Einführung in die Praxis beabsichtigt ist, daher soll hier eine Gegenüberstellung mit den gebräuchlichen Stoffen wie: Pyrogallol, Hydrochinon und Metolhydrochinon erfolgen.

Zu den photographischen Tugenden eines guten Entwicklers gehört außer einem normalen Entwicklungsvermögen (also genügender Geschwindigkeit und Deckkraft) die Haltbarkeit der Lösung in offener Schale, die für Pyrogallol mit einer Halbwertszeit von etwa 10 min (je nach Ansatz) praktisch gleich Null ist. Weitere Nachteile dieses Stoffes sind Gelbschleier und Hautfärbung, die neben einer evtl. Hautschädigung sogar das Metol zeigt. Diese negativen Eigenschaften zeigen die neuen Stoffe nicht, worauf besonders hingewiesen sei.

In Kombination mit Hydrochinon, das allein äußerst langsam arbeitet, geben sie sehr schnell wirkende Lösungen gleichen Reduktionsvermögens wie ohne Hydrochinonzusatz. Diese dem Metolhydrochinon ähnliche Wirkungssteigerung, die sich z. B. mit Brenzatechin nicht erzielen läßt, gestattet aus dem sehr weich arbeitenden Pyrogallolmonomethyläther einen kontrastreiche Bilder gebenden Entwickler herzustellen. Man erhält ihn auch ohne Hydrochinon durch Konzentrationserhöhung der Entwicklersubstanz; dabei nimmt die Reduktionsgeschwindigkeit des gewöhnlichen Pyrogallol-monomethyläthers ab, während die des Methylpyrogallolmonomethyläthers ansteigt.

Abb. 5. Gaslichtpapier, Sulfitlösung, frisch. Im Liter: 5 g Substanz, 50 g Sulfit.

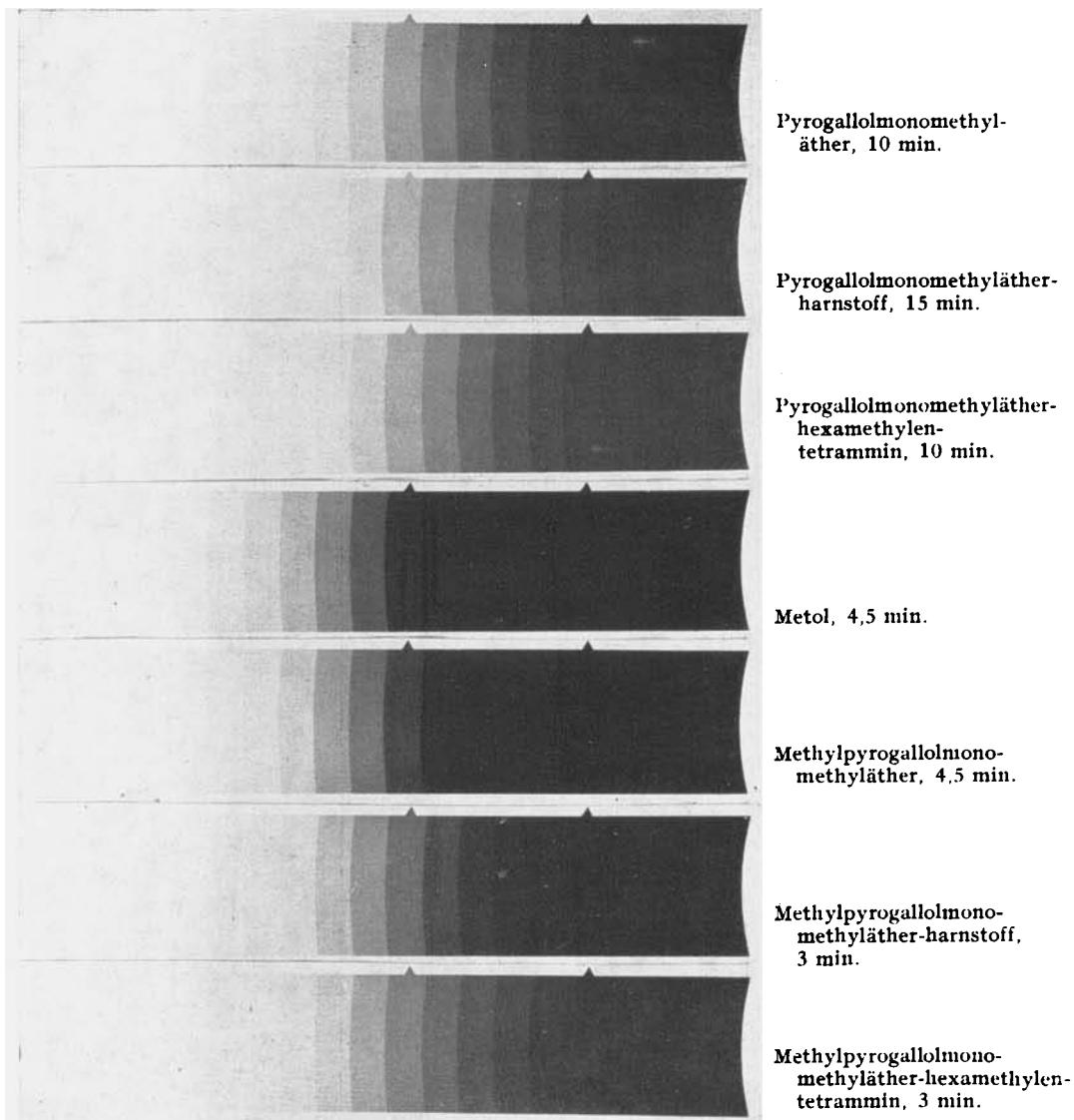
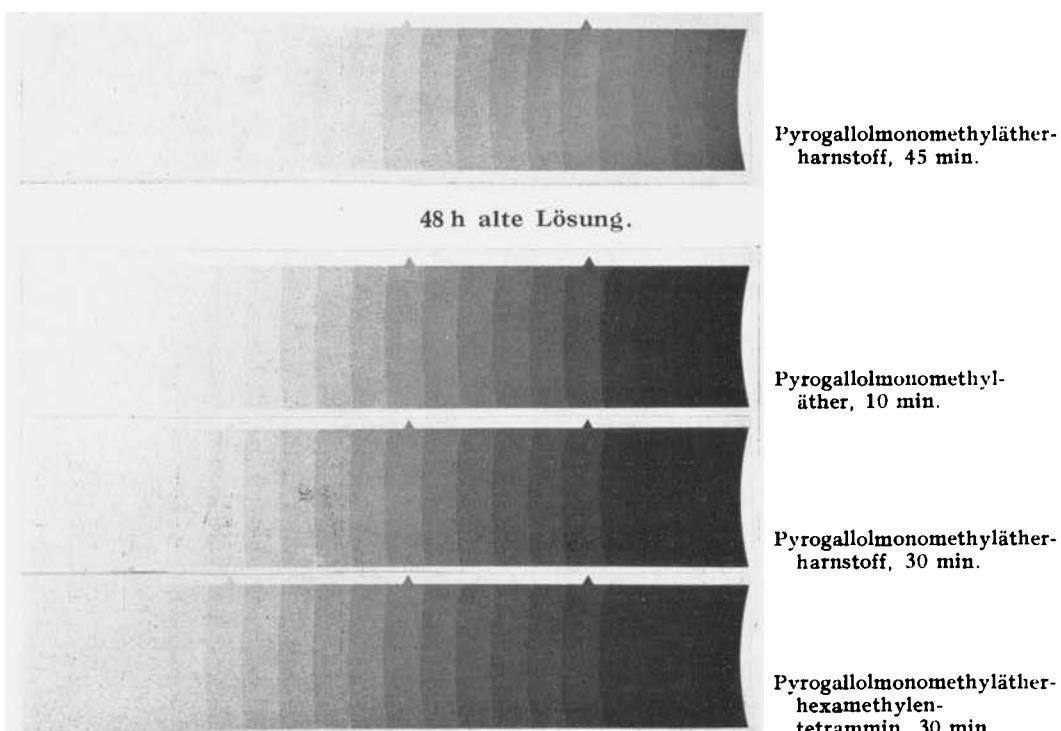


Abb. 6. Rotationsbromsilber, frische Lösung. Im Liter: 5 g Subst., 50 g Sulfit.



Während der Pyrogallolmonomethyläther einem zart abstugenden Metolhydrochinonentwickler in der Reduktionsgeschwindigkeit nur wenig nachsteht, übertrifft sein Methylhomologes den gebräuchlichen Standardentwickler darin bei weitem, was sich bei Betrachtung der Sensitometerstreifen gut erkennen lässt (Abb. 1 u. 2). Es wurden zwei der wichtigsten Papiertypen, Gaslichtpapier extrahart und Rotationsbromsilber, ausgewählt, die im Universalsensitometer<sup>5)</sup> belichtet (60 s) und 60 s (bzw. 90 s für Bromsilberpapier) bei 20° entwickelt wurden. Die Entwickler enthielten im Liter 5 g Substanz neben 25 g wasserfreiem Sulfit und 50 g wasserfreier Soda, sowie 0,5 g Bromkali. Die Haltbarkeit der Lösungen ist etwa die der Metolhydrochinonentwickler.

Die Additionsverbindungen unterscheiden sich praktisch nicht von ihren Grundkörpern, wie die gleichlaufende Schwärzung zeigt, ebenso deutlich ist die weit energischere Wirkung des Methylhomologen, die das Metolhydrochinon sogar übertrifft, was auf das Vorhandensein der Methylgruppe im Kern zurückzuführen ist.

Die Auswertung der Sensitometerstreifen (Abb. 3 u. 4) erfolgte mit dem Halbschatten-Schwärzungsmesser<sup>5)</sup>. Die Ordinate gibt die prozentige Schwärzung, die Abszisse die Lichtmengen in arithmetischer Progression an. Die größere Energie des Methylpyrogallolmonomethyläthers wird hier noch deutlicher erkennbar. Kurve III zeigt eine um 10 bis 15% stärkere Schwärzung als I bzw. II, die  $\gamma$ -Werte sind beim Gaslichtpapier etwa gleich und infolge der Härte des Papiers entsprechend hoch, im Gegensatz zum Bromsilberpapier, das bei kleinerem Gamma größere Unterschiede der Kurvenform (Kurvenfuß) und damit der Eigenschaften zeigt. Die Kurven der Additionsverbindungen decken sich vollkommen mit denen des Grundkörpers, sie wurden deshalb weggelassen. — Bei gleichem Schwärzungsgipfel zeigen die Kurvenfüße erhebliche Unterschiede, woraus sich Rückschlüsse auf Schwellenwert, Detailwiedergabe und evtl. Schleier ergeben.

Ähnlich dem Pyrogallol oder Metol können die neuen Stoffe in konz. Sulfatlösung auch ohne Alkali, wenn auch nicht immer reproduzierbar entwickeln. Der gewöhnliche Monomethyläther reduziert jedoch erst nach 2tägigem Stehen, wahrscheinlich müssen gewisse Oxydationsprodukte in geringer Menge gebildet werden, die beim Metol oder Methyl-

pyrogallolmonomethyläther vermutlich schon kurz nach dem Ansetzen der Lösung vorhanden sind.

<sup>5)</sup> Der Firma Ferdinand Schoeller, Köln.

Es dürfte sich hier um Ketoverbindungen handeln, die ja bekanntlich mit Sulfat Additionsverbindungen geben, unter gleichzeitiger Bildung der äquivalenten Menge freier Natronlauge, von der natürlich schon Spuren den Entwicklungsvorgang beschleunigen. Abb. 5, 6 und 7 zeigen die ohne Soda und Bromkalizusatz erhaltenen Bilder, deren Gradationskurven nicht aufgenommen wurden. Leider waren die Additionsverbindungen in diesen rein sulfatischen Lösungen schon innerhalb 48 h verdorben, es scheint hier ein anderer Oxydationsmechanismus vorzuliegen als bei der alkalisch angesetzten Entwicklerlösung.

Die Feinkornwirkung unserer Substanzen wurde in Gegenwart geringer Mengen Soda geprüft. Der rapid wirkende Methylpyrogallol-monomethyläther schien hierzu weniger geeignet, doch gelang es bei Kombination mit dem gewöhnlichen Monomethyläther einen sehr feinkörnig arbeitenden Entwickler herzustellen, der z. B. dem handelsüblichen Agfa-Final in der Korngröße vollständig gleichkam, bei Einhaltung der gleichen Entwicklungszeit von 8—10 min. Abb. 8 zeigt einen 12fach linear (150fach quadratisch) vergrößerten Ausschnitt zweier Aufnahmen unter gleichen Bedingungen auf Agfa-Isochromplatte 6×9, die eine an sich ziemlich grobkörnige Schicht besitzt.

Wir besitzen hiermit einen z. B. für Filmkopien jeglicher Art geeigneten Entwickleransatz, wie es andererseits auch möglich ist, mit Methylpyrogallolmonomethyläther,

Abb. 7. Rotationsbromsilber.

Im Liter: 5 g Subst., 50 g Sulfit.

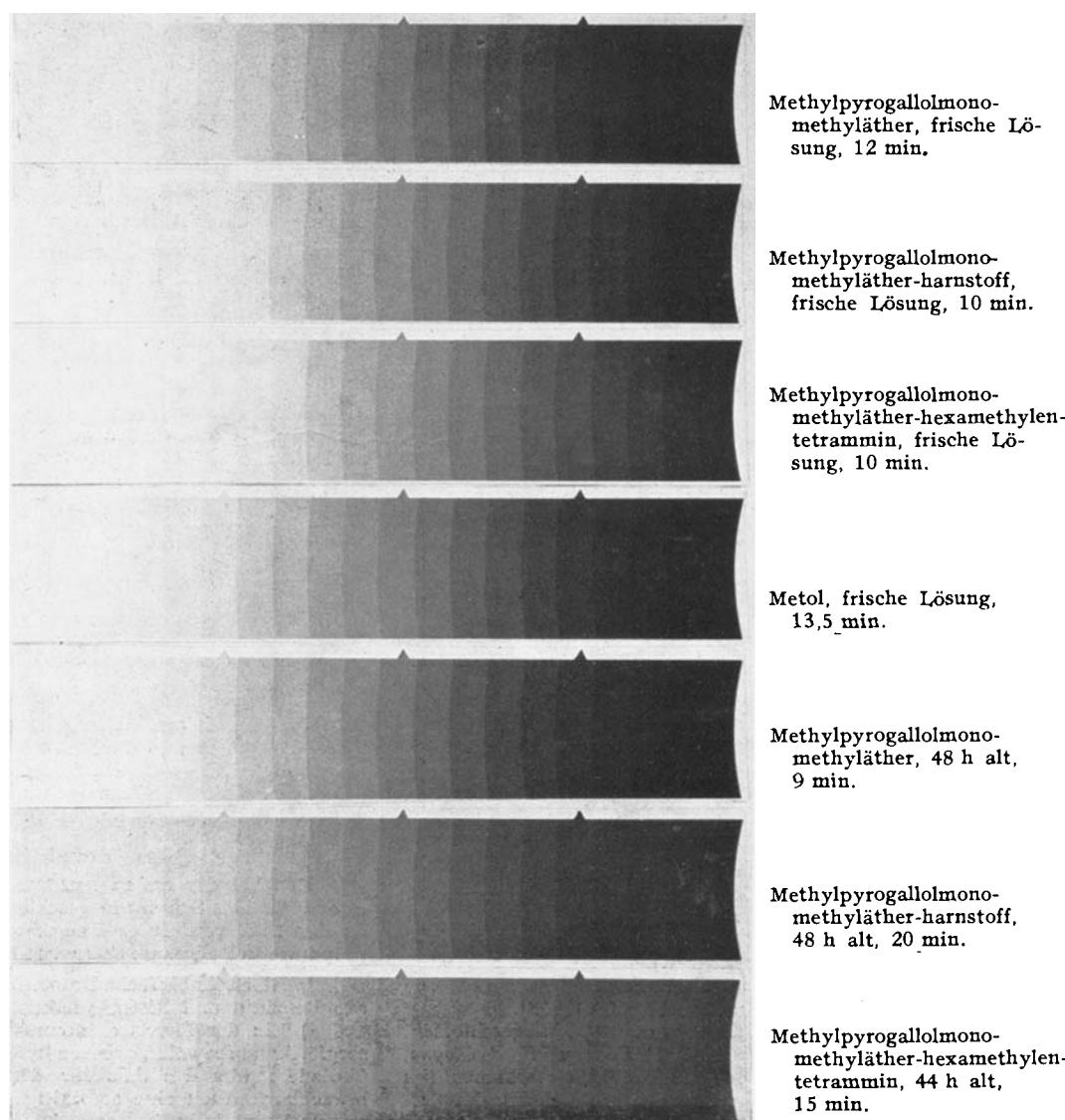
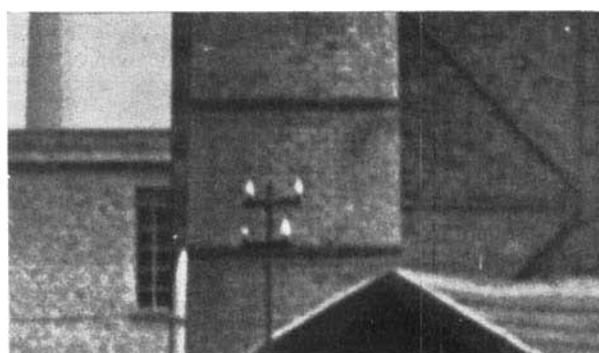


Abb. 8. Agfa-Isochromplatte 6×9. Vergrößerung. Ausschnitt: 12,2 fach linear (150 fach quadr.) auf Agfa-Brovira-Papier.



Hag-

Feinkorn-Entwickler.



Agfa-Final-

u. U. durch Kombinieren mit Hydrochinon, Lösungen zu erhalten, die den Anforderungen sämtlicher Gaslichtpapier verarbeitenden Praktiker genügen dürften.

Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß die neuen Entwicklersubstanzen weder die Bildschicht braun färben noch schleieren wie Pyrogallol, weder Hautfärbung bzw. Schädigung hervorrufen wie Pyrogallol oder Metol, daß sie so haltbar sind wie Metol oder Hydrochinon und z. T.

energischer reduzieren als die üblichen Entwickler aus Metolhydrochinon.

Ich möchte nicht verfehlten, an dieser Stelle Herrn Dr. Kieser, Bonn-Beuel, für die Herstellung und Auswertung der Sensitometerstreifen meinen herzlichsten Dank auszusprechen und meinem Mitarbeiter Gustav Fritsch für seine verständnisvolle Mitwirkung zu danken. [A. 133.]

## Der Gasrestnachweis für Blausäure

Von Prof. Dr. A. SIEVERTS und  
Dr. K. REHM

Chemisches Laboratorium  
der Universität Jena

Eingeeg. 1. September 1936

**D**er [amtlich] vorgeschriebene Gasrestnachweis für Blausäure sieht vor, daß ein Fließpapierstreifen unmittelbar vor Anstellung des Gasrestnachweises mit dem frisch bereiteten Reagens (Benzidin-Kupferacetat-Mischung) getränkt wird. Bei Anwesenheit von Blausäure färbt sich der Streifen blau<sup>1)</sup>). Das während des Krieges ausgearbeitete und im Jahre 1921 veröffentlichte<sup>2)</sup> Verfahren hat sich vielfältig bewährt und gilt heute als das am meisten verbreitete.

Die ursprünglich aufgestellten Vorschriften sind seither nur wenig geändert worden: das Reagenspapier wird jetzt der auf Blausäure zu prüfenden Luft 10 s (früher 7) ausgesetzt; die durch die Zeitverlängerung bewirkte Vertiefung der Färbung ist gering, aber die Probe hat dadurch an Sicherheit etwas gewonnen. Ferner ist der Gehalt der beiden wäßrigen Lösungen an Benzidinacetat und an Kupferacetat gegen früher erhöht worden. Die Wirkung dieser Änderungen war noch zu prüfen. Es lag nahe, im Zusammenhang damit zu ermitteln, innerhalb welcher Grenzen die Zusammensetzung der Reagenslösungen sich ohne Schaden für die Empfindlichkeit des Nachweises ändern darf. Einer Anregung aus der Technik folgend, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, über deren Ergebnisse hier in aller Kürze berichtet werden soll<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Aus einem Runderlaß des Ministers des Innern über die Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen. Vom 16. Juni 1934. Vgl. auch: Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen, Heft 1, Blausäure, von O. Lenz u. L. Gäßner, Berlin 1934.

<sup>2)</sup> A. Sieverts u. A. Hermendorf, diese Ztschr. 84, 3 [1921]. Der Blausäurenachweis mit Benzidin-Kupferacetat stammt von C. Pertusi u. E. Gastaldi, Chemiker-Ztg. 87, 609 [1913].

<sup>3)</sup> Die Untersuchung war im Februar 1936 abgeschlossen. Vor kurzem ist eine Arbeit von A. B. P. Page u. F. P. Glynn, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55, 209 T [1936] erschienen (im folgenden zitiert mit P. u. Gl.), in der auch die Benzidin-Kupferacetat-Probe ausführlich besprochen wird.

Zunächst haben wir, um den Anschluß an die frühere Arbeit zu gewinnen, den Blausäuregehalt im Gasraum über wäßrigen Lösungen von HCN jodometrisch bestimmt.

Mol HCN/l wäßrige Lösung	mg HCN/m <sup>3</sup> Luft 20--22°	30°
0,78	78000	—
0,078	8010	9200
0,0078	842	1020

Geringere Gaskonzentrationen konnten so leicht durch Verdünnen der wäßrigen Blausäure gewonnen werden. Die Färbungen nach den drei Stufen der amtlich vorgeschriebenen Farbtafeln (stark st, deutlich d, und schwach) waren

bei	56	42	28	21 mg HCN/m <sup>3</sup>
st	>d	d	<d	

Die für die positive Bewertung der Probe entscheidende Farbstufe d liegt also etwas unterhalb der für Erwachsene eben noch erträglichen Konzentration von 40 mg HCN/m<sup>3</sup> Luft.

### Die Reagenzien.

#### Kupferacetat.

Drei Handelsproben ergaben fast den gleichen Kupfergehalt: 31,5—31,7% Cu; berechnet für  $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ : 31,9%. Gewöhnlich löste sich das Salz in Wasser klar auf. Nach einiger Zeit trübten sich die Lösungen und schieden geringe Mengen eines weißen Niederschlages ab. Doch blieben die Lösungen brauchbar.

#### Benzidinacetat.

Das bei der ersten Ausarbeitung benutzte Salz war Monoacetat<sup>4)</sup>. Das Salz ist in geschlossenen Flaschen sehr gut haltbar, an der Luft verliert es Essigsäure. Die Gehalte zweier Handelspräparate an Essigsäure betrugen 21,4 und 18,1% (berechnet 24,6%)<sup>5)</sup>.

<sup>4)</sup> Eine sehr einfache Darstellung des Monoacetats (Fp. 78—79°) aus Benzidin und Eisessig haben P. u. Gl. angegeben.

<sup>5)</sup> Ein der Praxis entnommenes Präparat war offenbar nicht sorgfältig aufbewahrt worden und enthielt nur 4,2% Essigsäure. Trotzdem war das Salz für den Blausäurenachweis noch eben brauchbar. Auch eine sorgfältig gesättigte Lösung von analysenreinem Benzidin in Wasser (~0,3 g/l) gab fast die normale Reaktion.