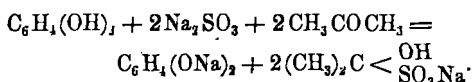


Ueber die Verwendung des Acetonbisulfits zu photographischen Zwecken.

Von Dr. A. Eichengrün.¹⁾

Vor einigen Jahren haben Lumière und Seyewetz eine neue Entwicklerlösung empfohlen, welche unter dem Namen Acetonentwickler bekannt geworden ist und welche sich dadurch charakterisirte, dass in den gewöhnlichen Pyrogallol- oder Hydrochinonentwicklerlösungen das Alkali durch Aceton ersetzt wurde. Die Autoren erklärten diese auffallende Wirkung des Acetons dahin, dass sie angaben, es bilde sich beispielsweise in einem Aceton-Hydrochinonentwickler aus dem Natriumsulfit und Aceton Acetonbisulfit und freies Alkali, welches wiederum mit dem Hydrochinon Hydrochinonnatrium bilde; nach der Formel:



Diese eigenthümliche Erklärung ist nicht nur niemals widerlegt worden, sondern auch in sämtliche Lehrbücher übergegangen. Sie ist jedoch, wie ich leicht nachweisen konnte, vollständig falsch, denn in einem derartigen Acetonentwickler fand sich bei der Untersuchung kein Hydrochinonnatrium, sondern nur freies Hydrochinon und keine Spur von Acetonsulfit, sondern unverändertes Natriumsulfit²⁾. Es mussten also dem Aceton als solchem basische Eigenschaften zukommen, welche es befähigen, die Functionen der eigentlichen Alkalien zu übernehmen, eine Eigenschaft, die zwar überraschend, jedoch nach den epochemachenden Untersuchungen Adolf von Baeyer's über die Basicität des Sauerstoffs nicht ganz unerklärlich ist³⁾.

Andererseits zeigten diese Versuche, dass das Acetonbisulfit, welches bis jetzt keine photographische Verwendung gefunden hatte und, wie

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der 31. Wanderversammlung des Deutschen Photographenvereins zu Düsseldorf von Dr. A. Eichengrün.

²⁾ Wäre die angegebene Formel richtig, so müsste sich in der Lösung Acetonbisulfit und Hydrochinonnatrium nachweisen lassen. Es liessen sich aber aus dieser Lösung das gesammte Hydrochinon und Aceton mit Äther in der Kälte ausschütteln, während beim Eindampfen ein Rückstand blieb, der keine Spur Aceton enthielt, also kein Acetonbisulfit sein konnte. Hätten sich Hydrochinonnatrium und Acetonbisulfit gebildet, so hätte die Ätherausschüttelung weder Hydrochinon noch Aceton enthalten können. Ferner zeigte sich beim Eindampfen einer zweiten Probe der Lösung, dass der Rückstand freies in Äther lösliches Hydrochinon, also nicht Hydrochinonnatrium enthielt und bei Zusatz von Alkalien kein Aceton entwickelte, welches schon beim Eindampfen verdunstet war, also nicht als Acetonbisulfit vorhanden sein konnte.

³⁾ In der That zeigte sich, dass Entwicklerlösungen, welche kein alkalisch reagirendes Natriumsulfit, sondern nur Pyrogallol, Aceton und Wasser, ja selbst solche, welche noch geringe Mengen des schwach sauer reagirenden Acetonbisulfits enthalten, deutliche, wenn auch schwache und selbst bei überexponirten Platten erst nach Stunden zum Vorschein kommende Entwicklereigenschaften besitzen.

oben bemerkt, de facto auch nicht unbeabsichtigt in Folge Umlagerung bei Verwendung der Acetonentwickler entstanden, und somit benutzt worden war, im Stande sei, das Natriumsulfit in diesen Lösungen zu ersetzen.

Weitere von mir im vorigen Jahre angestellte Versuche mit diesem Körper ergaben alsdann, dass derselbe nicht nur in allen Fällen als Ersatz des genannten Sulfits, sondern auch der sauren Sulfit, des Kaliummetabisulfits und des Natriumbisulfits dienen könne und vor demselben erhebliche Vortheile besässe. Während nämlich das Natriumsulfit in relativ grossen Mengen meist in der achtfachen Menge des angewandten Entwicklers benutzt wird, und in Folge dessen seine Verwendung zur Darstellung concentrirter Vorrathslösungen ausgeschlossen ist, das Kaliummetasulfit aber wiederum nicht für alle Entwicklerlösungen anwendbar ist, mit Aceton beispielsweise überhaupt nicht, mit kohlensauen Alkalien in Folge seiner stark sauren Reaction nur bei Anwendung eines sehr grossen Überschusses entwickelt, kann Acetonbisulfit, welches inzwischen unter dem Namen Acetonsulfit-Bayer in den Handel gekommen ist, in der gleichen oder 1½-fachen Menge wie Metasulfit, beide Sulfit sowohl in Verbindung mit kaustischen wie mit kohlensauen Alkalien, sowie z. Th. auch mit Aceton vortheilhaft ersetzen. Während ferner diese beiden gebräuchlichen Sulfit wenig haltbar sind, und an der Luft schnell in Sulfate übergehen, sodass beispielsweise das Kaliummetabisulfit in fein gepulvertem Zustande schon nach wenigen Tagen völlig zersetzt ist und die Lösungen derselben durch Abspaltung von schwefliger Säure, sowie durch Auskrystallisiren der Salze selbst alsbald ihren Gehalt ändern, an Wirksamkeit verlieren und dadurch unbrauchbar werden, giebt das Acetonbisulfit mit Leichtigkeit eine hochconcentrirte 50-proc. absolut haltbare Lösung, welche sich sowohl für die Darstellung hochconcentrirter Vorrathslösungen, wie zur bequemen Herstellung gebrauchsfertiger Entwicklerlösungen durch einfaches Abmessen hervorragend eignet.

Ein besonderer Vorzug dieser Entwicklerlösung mit Acetonbisulfit ist der, dass diese Lösung den Charakter der Lumière'schen Acetonentwickler besitzen, welche bekanntlich sich durch den bräunlichen Ton des Silberniederschlags, der sich besonders auch für Diapositive und Transparentplatten eignet, auszeichnen.

Einen ganz besonderen Einfluss auf die Farbe des Silberniederschlags hat ein höherer Gehalt von Acetonsulfit, naturgemäss bei einer gleichzeitigen Steigerung des Alkaligehaltes, und zwar lassen sich hierdurch Töne vom tiefen satten Schwarz bis zum Sammtbraun nicht nur bei Platten, sondern auch vor Allem bei Entwicklungspapieren, und zwar selbst mit solchen Entwicklersubstanzen erzeugen, welche wie Pyrogallol und Hydrochinon bis jetzt für Bromsilberpapiere in Folge ihrer Neigung zur Gelbfärbung nicht anwendbar waren⁴⁾.

⁴⁾ Die Entwicklerlösungen: Edinol 1, Acetonbisulfit 1, Natriumsulfit 8, Aceton 10–20, Wasser 100;

Dieser Einfluss auf die Färbung der Entwicklungspapiere zeigt sich in hervorragender Weise bei dem neuen Tageslichtpapiere, dem Lentapapier der Neuen Photogr. Gesellschaft, bei welchem sich beispielsweise bei einer Entwicklerlösung, welche in 100 ccm 3 Theile Acetonsulfit auf 1 Theil Edinol und 3 Theile Soda enthält, je nach der Dauer der Belichtung Töne vom Blauschwarz bis zum Hellbraun erzielen lassen. Von diesen braunen Färbungen zeichnet sich besonders ein brauner Ton aus, welcher dem Bilde vollständig den Charakter eines Kupferstiches ertheilt und sich für die Reproduction von Stichen sowohl, wie für Landschaftsaufnahmen und für die Porträtpraxis ausgezeichnet eignet. Derselbe entsteht einfach durch 8—10-fache Überbelichtung unter demselben Negativ, also beispielsweise einer Belichtung von 40—50 Sekunden, wenn eine solche von 5 Sekunden ein normales schwarzes Bild erzeugte. Ähnlich verhalten sich andere Tageslichtpapiere (Dekko), aber auch bei Bromsilberpapieren ermöglicht der Acetonsulfitzusatz den Ausgleich ganz bedeutender Schwankungen in der Expositionszeit.

Ebenso wie für die Zusammensetzung von Entwicklerlösungen, bei welchen übrigens das Acetonsulfit auch in solchen Fällen brauchbar ist, wo das Natriumsulfit seiner alkalischen Reaction wegen nicht verwendbar erscheint, wie beim Eisenoxalatentwickler, den es ausserordentlich klar erhält, ist das Acetonsulfit auch ein vorzügliches Conservierungsmittel für Fixirbäder, bei welchen ein Zusatz von 1 bis 2 Proc. jeden weiteren Zusatz von Schwefelsäure, Citronensäure, Alaun etc. unnöthig macht, da er den Fixirbädern die gewünschte schwachsaure Reaction und schwachgerbende Eigenschaften ertheilt und dieselben ausserordentlich lange klar und farblos hält, andererseits aber, im Gegensatz zu den mit genannten Säuren angesäuerten Fixirbädern, die Gelatine nicht härtet und hierdurch ein schnelles Auswaschen nach dem Fixiren ermöglicht.

Sehr brauchbar erwies sich auch das Acetonsulfit bei der von Namias angegebenen Methode zur Abschwächung zu dunkel copirter Positive, sei es auf Celloidin-, sei es auf Brom-, sei es auf Chlorbromsilberpapieren. Die Copien werden zu diesem Zwecke in eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, welche mit Schwefelsäure angesäuert wurde, gelegt, auf die gewünschte Dichtigkeit abgeschwächt und dann mit einer Lösung von Acetonsulfit entfärbt. Es gestattet diese Methode die Rettung übercopirter Papiere, ohne dass der Papiergrund eine Färbung erleidet.

Ebenso wie bei diesem Verfahren zur Nachbehandlung dient das Acetonsulfit in seiner Anwendung als Schwärzungsmittel bei der bekannten Quecksilberverstärkung, bei welcher es besonders den gebräuchlichen Ammoniak vertritt und in Folge seiner concentrirten Form

und seiner Geruchlosigkeit recht brauchbar erscheint.

Zur Vorbehandlung wird es dagegen namentlich als Vorbad bei der Entwicklung nach der Eisenoxalatmethode angewandt. Hierbei vertritt es vorthellhaft das leicht Silberschleier erzeugende Thiosulfat und erweist sich insofern als äusserst werthvoll, als es, in sehr minimalen Mengen angewandt, die Entwicklung ganz ausserordentlich beschleunigt und ihre Intensität derart verstärkt, dass bedeutend kräftigere und klarere Bilder erhalten werden, als wie sie etwa sonst durch eine nachträgliche Verstärkung erzielt werden würden. Diese Eigenschaft hat bereits dazu geführt, dass das Acetonsulfit schon jetzt in grossem Maassstabe in nach der Eisenoxalatmethode arbeitenden Reproductionsanstalten benutzt wird, da die zu diesem Vorbad benötigten Mengen sehr gering sind (es genügt eine Lösung, die 2—5 g pro L. enthält), der Effect aber ganz überraschend ist.

Tritt schon das Acetonsulfit bei diesen verschiedenen Indicationen mit einer Anzahl anderer Substanzen, insbesondere den genannten Sulfiten in Concurrenz, so steht es vollkommen unerreicht da in seiner Eigenschaft als Verzögerungsmittel für Rapidentwickler, in welcher es Resultate zeitigt, welche im höchsten Grade überraschend sind, und photographische Gebiete erschliesst, welche bisher unzugänglich waren, nämlich die Entwicklung von extrem überbelichteten Platten, die Verhütung von Solarisation und damit von Aufnahmen gegen die Sonne und mit der Sonne im Bilde.

Herr Prof. D. Precht in Hannover hat dieses Thema eingehend bearbeitet und werden diese interessanten Veröffentlichungen in kurzer Zeit im „Photogr. Centralblatt“ und in der „Photogr. Rundschau“ erscheinen. Es sei aus demselben hier nur mitgetheilt, dass, während es bisher nur dann gelungen ist, einigermaassen brauchbare Negative zu erhalten, wenn die Überbelichtung höchstens das 300—500-fache der richtigen Belichtung betrug, es bei der Anwendung von Acetonsulfit mit Leichtigkeit und nach demselben Entwicklungsverfahren ebenso wohl möglich ist, eine 100-fache wie eine 20 000-fache Überbelichtung zu corrigiren.

Die Methode besteht im Gegensatz zu der bisherigen Arbeitsweise bei Überbelichtung, bei welcher man unter Zusatz einer grossen Menge Bromkali mit möglichst concentrirter Entwicklungslösung kurze Zeit entwickelt und das stark verschleierte Bild alsdann abschwächt, darin, dass man mit gewöhnlichen etwa $\frac{1}{2}$ -proc. kaustischen Entwicklerlösungen ohne Zusatz von Bromkali arbeitet und der Lösung ca. 1 Proc. Acetonsulfit hinzusetzt, also beispielsweise 4 ccm conc. Edinolentwickler mit 100 ccm Wasser verdünnt und 1 g Acetonsulfit oder 2 ccm concentrirter Acetonsulfitlösung hinzugeibt. Bei dieser Methode erscheint das bei der gebräuchlichen Arbeitsweise in wenigen Sekunden hervorschiessende Bild überhaupt erst

Edinol 1, Acetonsulfit 5, Soda 15, Wasser 100 dürfen nach der Ansicht Prof. Dr. Precht's die besten Vorschriften für die Entwicklung von Bromsilberpapieren darstellen.

nach einigen Minuten und schreitet die Entwicklung so langsam fort, dass man die Platte wie eine normale entwickeln, vor Eintritt irgend welchen Schleiers aus dem Bade nehmen und das völlig klare Negativ eventuell verstärken kann.

Dieses neue Acetonsulfitverfahren ermöglicht alle Aufnahmen, welche in Folge zu grosser Contraste bisher für die Schatten nicht ausexponirt werden konnten, beispielsweise Überbelichtung im Atelier, bei Reproduktionen von Gemälden, bei Aufnahmen von Porträts in greller Beleuchtung, von dunklen Innenräumen mit Fenstern, von Maschinen, Geräthen etc. mit hellen Reflexen, sowie andererseits Überbelichtung im Freien, Landschaftsaufnahmen im Sonnenlicht, Gletscher- und Seebilder u. s. w.

Eine grosse Anzahl angestellter Versuche ergaben übereinstimmend, dass bei Normalexposition und enormer Überbelichtung beispielsweise von 6000 Secunden fast gleichwerthige Negative erhalten werden können.

Die neue Methode ermöglicht aber ausserdem auch alle Arten der Entwicklung, bei denen bisher unzweifelhaft vollkommene Solarisation eingetreten wäre, ja sogar Aufnahmen gegen die Sonne und solche mit der Sonne im Bilde, welche bekanntlich bis jetzt für unmöglich gehalten wurden. Während bei solchen Platten, bei denen die Sonne direct ins Objectiv scheint, nach den bisherigen Erfahrungen das Bild sofort in einem undurchdringlichen Schleier untergeht, resp. vollständig solarisirt zum Vorschein kommt, gelingt es bei derselben Platte mit Hülfe von Acetonsulfit ein vollständig klares und schleierloses Negativ zu erzielen und die Platte, welche dann meistens noch einer Verstärkung bedarf, aus dem Bade herauszunehmen, ehe die Erscheinung der Solarisation, welche sich hierdurch im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen als eine Function der Entwicklung documentirt, eintritt. Es wurden auf diese Weise Landschaftsaufnahmen erhalten, bei welchen sowohl die Sonne, wie die von der Sonne hell erleuchteten Wolkenpartien mit im Bilde erscheinen, und zwar erscheinen letztere stets, die Sonne bis zu einer Höhe von 10° als Negativ, während bei grösserer Sonnenhöhe zwar die Sonnenscheibe, jedoch nur diese solarisirt, dagegen alle Einzelheiten bis in die Schatten herauskommen, selbst bei Aufnahmen, bei denen die Sonne hoch am Himmel steht und sich noch dazu im Wasser widerspiegelt.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass wir es in dem Acetonsulfit-Bayer mit einer neuen Substanz zu thun haben, welche in Bezug auf ihre Vielseitigkeit wohl unerreicht dastehen dürfte, da sie sowohl für Entwicklerlösungen, für Fixirbäder, für Verstärkung, wie für Abschwächung, als Vorbad und zur Nachbehandlung, zur Klärung und zur Verzögerung brauchbar ist und vor Allem Eigenschaften besitzt, welche keinem der bisher zu ähnlichen Zwecken benutzten Körper zu-

kommen, insbesondere in Form der neuen, soeben beschriebenen Anwendungsweise, die dem Photographen ein Gebiet erschliesst, welches bisher vollkommen unzugänglich war: die Photographie sehr starker Lichtcontraste.

Vierte Hauptversammlung des Deutschen Acetylenvereins zu Berlin.

Kp. In den Tagen vom 16. bis 19. October fand im Hörsaal des Elektrotechnischen Instituts der Techn. Hochschule die diesjährige Hauptversammlung des Deutschen Acetylenvereins statt. Die bei dieser Gelegenheit gehaltenen Vorträge und die dort gepflogenen Verhandlungen förderten Manches zu Tage, was allgemein interessant erscheint und speciell der Acetylenindustrie zu Gute kommen wird. Den Vorsitz führte Herr Prof. Dr. Dieffenbach-Darmstadt, der in seiner Eröffnungsrede etwa wie folgt ausführte: Die Gründung des Vereins hätte nicht allein den Zweck gehabt, die materiellen Interessen der beteiligten Industrien zu fördern, sondern auch diesen Wege zu weisen, deren Ziel sei, der Allgemeinheit zu nützen. Die mehr und mehr sich entwickelnde Beleuchtung diene vor Allem dem Bedürfniss der producirenden Stände, ihre Leistungsfähigkeit zu erhöhen. Dem Grossstädter sei das Licht durch Steinkohlengas und Elektrizität in beinahe unbeschränktem Maasse zur Verfügung gestellt. Aber der Kleinstädter und der Bewohner des Dorfes sei meist auf die dürftige Petroleumlampe angewiesen, welche die volle Entfaltung der productiven Thätigkeit nicht gestattet. In dieser Lage seien aber $\frac{3}{4}$ unserer Bevölkerung. Gerade diesen Bevölkerungsschichten die culturfördernde Gabe eines hellen und schönen Lichtes auf billige Weise zu bringen, sei das eine Ziel, das den Bestrebungen des Acetylenvereins vorschwebt. Das andere ist, die Summen, die gegenwärtig für Petroleum ins Ausland gehen¹⁾, nach Möglichkeit im Inlande zu halten. In Deutschland werde ein nicht geringer Teil des zur Acetylenherzeugung nötigen Carbids hergestellt. Soweit es aus den benachbarten Gebirgsländern kommt, handelt es sich um Fabriken, die mit deutschem Capital gegründet sind. Steigt der deutsche Consum, der gegenwärtig 18—20 000 Tonnen beträgt, in erwünschtem Maasse, so werden auch die im Inland noch brachliegenden Wasserkräfte nutzbar gemacht werden können. Ausserdem können die bis jetzt noch wenig ausgenützten Gichtgase der Eisenhochöfen für die Carbidgefabrikation herangezogen werden. Die Acetylenbeleuchtung wird alsdann mit Hülfe jener Kraftquellen unserem Nationalvermögen neue Werthe zuführen.

In den 4 Jahren seines Bestehens hat der Acetylenverein stets auf diese Ziele hingearbeitet. Durch Zusammenschluss Aller, die in der Acetylen- und Carbidgeindustrie thätig sind, und deren gemeinschaftliches Vorgehen hat der Verein im

¹⁾ Gegenwärtig mehr als 20 Mill. M. jährlich.