

### Wartung des Positivsilberbades.

Das Positivsilberbad ist bei Weitem nicht solchen vielfältigen Zufällen unterworfen als das Negativbad. Letzteres wird durch mikroskopische Mengen organischer Substanzen, Säuren etc. schon erheblich afficirt, ja unter Umständen unbrauchbar gemacht. Das Positivsilberbad verträgt solche mikroskopische Verunreinigungen oft ohne sonderlichen Schaden. Es ist offenbar, daß dasselbe gerade so, wie das Negativbad, mit jedem Bogen salzreicher wird, indem die durch Wechselsetzung entstandenen salpetersauren Salze in dasselbe übergehen (s. o. S. 287). Diese scheinen aber keineswegs zu schaden, sondern sie üben im Gegentheil eine nützliche Wirkung, denn auffälliger Weise ist der Silberverbrauch auf einem alten salzreichen Positivbade geringer (s. oben S. 293).

Außerdem aber gehen organische Verunreinigungen aus dem Papier in das Silberbad über. Das Eiweiß unserer Papierbogen befindet sich in einem sehr verschiedenen Zustande. Manches ist nach einer Abgähmung, andres wieder frisch aufgetragen. Seine chemischen Eigenschaften sind deshalb nicht dieselben und daher kommt es, daß manche Papiere in solchem Mase organische Materie an das Silberbad abgeben, daß es schon nach wenigen Bogen braun wird. In diesem Zustande ist das Bad zum gleichmäßigen Silbern nicht mehr brauchbar.

Glücklicher Weise besitzen wir in dem übermangansauren Kali ein Mittel, solches braun gewordene Bad sofort wieder zu restauriren. Die Methode ist dieselbe wie die oben beim Negativsilberbade angegebene (s. S. 286).

Früher pflegte man das braun gewordene Bad zu sonnen; diese Methode führt ebenfalls zum Ziel, aber langsam.

Neben der Stärke des Bades ist die Reaction desselben zu beachten. Die günstigsten Resultate liefert ein neutrales Bad.

Nicht selten wird aber ein anfangs neutrales Bad sauer, wenn die Reaction des Eiweißpapiers sauer ist; in diesem Fall tritt leicht Bräunung ein und werden die Bilder grau und flau. Prüfung mit Lackmuspapier und Zusatz von wenig Sodalösung hilft dem Fehler leicht ab. Sehr gut ist für die Neutralhaltung des Bades ein Zusatz von kohlensaurem Silberoxyd, welches man in die Vorrathsflasche thut; man kann dieses leicht durch Zumischen von etwas kohlensaurem Natron zum Silberbade herstellen. Manche Papiere vertragen ein alkalisches Silberbad ohne Nachtheil, gewöhnlich enthalten solche eine gewisse Quantität freier Säure. Manche Fabrikanten pflegen dem Eiweiß absichtlich organische Säuren zuzusetzen, z. B. Citronensäure, diese bewirken einen mehr röthlichen Ton und halten die gesilberte Fläche länger weiß.

Wir halten solche Zusätze für nicht rätlich. Ein Theil der Säure

geht in das Silberbad und scheint unter Umständen ebenfalls ein Rothwerden desselben zu veranlassen.

Ein alkalisch reagirendes Bad greift zuweilen leicht lösliche Eiweißschichten ein. Man neutralisirt dann am besten mit einer schwachen Säure, z. B. Essigsäure. \*)

Eine andere Veränderung, die das Bad erleidet, besteht in der Entziehung von Silbersalz.

Dieser Umstand ist bei sehr starken Bädern ( $12\frac{1}{2}$  pCt. und darüber) nicht von großem Belang; selbst wenn der Gehalt an Silber auf 5 pCt. gesunken ist, arbeitet dennoch das Bad ohne Nachtheil, falls man Papiere von guter Qualität silbert.

Andernfalls aber offenbart sich die Silberarmuth des Bades alsbald durch Flauheit der erzielten Drucke. Die Schwärzen erscheinen nicht kräftig, die Lichter grau, das Bild monoton, oder aber durch Ablösung der Eiweißschicht. Insofern ist eine zeitweise Controlle des Silbergehalts des Bades während des Arbeitens und ein Zusatz von frischem Silbersalz nach Maßgabe der Stärke eine unerläßliche Nothwendigkeit.

Man hat zu dem Zweck Senkspindeln, sogenannte Silbermesser, d. h. Araometer, die um so tiefer einsinken, je schwächer die Lösung ist und an einer Skala den Silbergehalt einfach ablesen lassen. Wenn die Angaben dieser Instrumente zuverlässig wären, so wäre gegen den Gebrauch derselben wenig einzuwenden. Nun ist es aber bekannt, daß die Angaben dieser Instrumente durch Gehalt der Flüssigkeit an Alkohol, Aether, Essigsäure, verschiedenen Salzen im höchsten Grade modificirt werden, so daß dieselben in solchem Falle nicht nur total unbrauchbar, sondern sogar schädlich sind, weil sie durch ihre falschen Angaben Täuschungen und Irrthümer höchst fataler Art hervorrufen. Solche Erfahrungen machen die Einführung einer zuverlässigen Methode zur Prüfung des Silbergehalts zu einer unbedingten Nothwendigkeit.

Gay Lussac gab uns eine solche Methode in dem sogenannten Titrirverfahren mit Kochsalz. Eine Kochsalzlösung von ganz bestimmter Stärke wird zu einer Silberlösung getropft so lange, bis kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht. Aus der Quantität der verbrauchten Kochsalzlösung macht man dann einen Schluß auf die Stärke der Silberlösung. Leider hat diese Methode den Fehler, daß man den Endpunkt der Fällung in der trüben Flüssigkeit sehr schwer erkennen kann. Von diesem Fehler ist die folgende Methode des Verfassers frei.

---

\*) Nach Mr. England soll sich ein braungewordenes Bad durch 10 bis 15 Minuten langes Sieden entfärben lassen. Es scheidet sich dann die organische Materie mit einem Theil des Silbers aus.

Diese Methode gründet sich auf die eigenthümliche Wirkung des Jodkaliums auf Silberlösungen einerseits und auf Salpetersäure andererseits. Setzt man Jodkalium zu Silberlösungen, so wird gelbes Jodsilber niedergeschlagen; setzt man Jodkalium zu einer Mischung von verdünntem Stärkekleister und Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, so scheidet sich augenblicklich Jod aus, das die ganze Flüssigkeit tief blau färbt.

Setzt man nun Jodkaliumlösung zu einer Mischung von Silberlösung mit Salpetersäure und Stärke, so gehen beide Prozesse gleichzeitig vor sich, es bildet sich Jodsilber, welches sich niederschlägt und freies Jod, welches die Flüssigkeit bei Gegenwart von Stärkelösung blau färbt. So lange aber noch freies Silbersalz in Lösung ist, verschwindet diese blaue Farbe beim Umschütteln sogleich, und die Flüssigkeit erscheint dann rein gelb. Führt man nun mit dem tropfenweisen Zusatz von Jodkaliumlösung fort, so kommt man bald an einen Punkt, wo die anfangs sichtbare blaue Färbung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, sondern stehen bleibt; dann ist alles freie Silbersalz ausgefällt und aus der Menge der verbrauchten Jodkaliumlösung kann man dann leicht die Menge des gefällten Silbers bestimmen. Der Punkt, wo alles Silbersalz ausgefällt ist, läßt sich so durch die blaue Färbung mit überraschender Genauigkeit erkennen, ein einziger Tropfen Jodkalium im Ueberschuß genügt, die ganze Flüssigkeit intensiv und dauernd blau zu färben. (Ist Jodsilber in größerer Menge vorhanden, so ist die Färbung mehr grün als blau.)

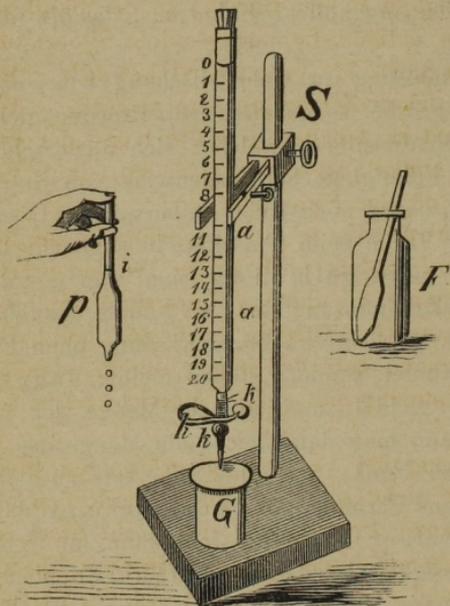
Um nun diese Bestimmung praktisch auszuführen, stellt man sich eine Jodkaliumlösung dar, die in 1023,4 Cubikcentimetern genau 10 Grm. chemisch reines getrocknetes Jodkalium enthält. 100 Cubikcentimeter dieser Lösung fällen genau 1 Gramm Silbersalpeter, so daß, wenn man einen Cubikcentimeter Silberlösung zur Probe abmißt, jeder Cubikcentimeter Jodkaliumlösung 1 pCt. Silbersalz angiebt.

Diese Lösung füllt man vorsichtig unter Vermeidung von Blasen in die schief gehaltene Mohr'sche Quetschhahnbürette *a* (dieselbe ist in  $\frac{1}{5}$  Cubikcentimeter getheilt), spannt diese dann in den Halter *S*, öffnet den unten angebrachten Quetschhahn *h* \*) durch Drücken auf die Knöpfe *kk* weit und läßt ablaufen, bis die untere Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche den Nullpunkt berührt. Das anfangs weite Oeffnen des Hahns ist nöthig, um die Luft oder alte Lösung, welche sich in dem Röhrchen unter dem Quetschhahn befindet, auszutreiben. Man achte darauf!

\*) Diese Quetschhähne sind äußerst bequem; man hat es mit Hilfe derselben ganz in seiner Gewalt, durch stärkeres oder leiseres Drücken einen ganzen Strahl oder einen einzigen Tropfen ausfließen zu lassen.

Ist das geschehen, so taucht man die gereinigte und getrocknete Pipette *p* in die zu prüfende Silberlösung\*), saugt am oberen Ende, bis sie nahezu gefüllt ist und verschließt dasselbe dann rasch mit dem

Fig. 92.



trocknen Zeigefinger, hebt die Pipette heraus und läßt nun durch leises Oeffnen des Fingers die Flüssigkeit bis zur Marke *i* ablaufen. Dann hält man das untere Ende der so genau ein Cubikcent. haltenden Pipette an die Wand des gereinigten Gläschens *G*, läßt auslaufen, indem man oben bläst\*\*). (Ein kleiner Rest Flüssigkeit, der hierbei in der Spitze der Pipette hängen bleibt, wird unberücksichtigt gelassen.)

Dann nimmt man mit einer zweiten ähnlichen Pipette ungefähr 1—2 Cubikcentim. Salpetersäure aus dem Fläschchen

*F*; für starke Silberlösungen etwas mehr, für schwache weniger. Diese Pipette entleert man ebenfalls in das Gläschchen *G*, indem man an dem oberen Ende bläst, und setzt schließlich noch zu der Flüssigkeit 10 bis 14 Tropfen Stärkelösung. Jetzt kann die Bestimmung beginnen. Man überzeugt sich nochmals von dem richtigen Stand der Flüssigkeit in der Bürette, hält das Gläschchen mit der linken Hand hoch, öffnet den Quetschhahn vorsichtig und läßt einige Tropfen einfließen; ist die Silberlösung stark, so entsteht anfangs nur ein gelber Niederschlag, erst später tritt die blaue Färbung ein; ist sie schwach, so erscheint die blaue Farbe sogleich, verschwindet aber beim Schwenken des Gläschens. Man läßt nun (im ersteren Fall anfangs dreister, im letzteren vorsichtiger) Jodkaliumlösung hinzutropfen unter fortwährender Schwenkung des Gläschens *a*. Die

\*) Selbstverständlich darf die Pipette keine anhängende alte Lösung mehr enthalten, sonst würde sich die neu aufgesaugte mit derselben mischen und ihren Gehalt ändern. Man kann sich in der Praxis hier auch so helfen, daß man die Pipette mit der zu prüfenden Silberlösung vollsaugt, wieder ausbläst, und dieses noch zweimal wiederholt, ehe man abmißt.

\*\*) Man kann statt des Gläschens auch einen Stehkolben nehmen. Derselbe ist zum Schütteln bequemer.

anfangs eintretende Blaufärbung verschwindet zum Schluss beim Schwenken langsamer — das ist ein Merkzeichen. — Schließlich kommt man an einen Punkt, wo ein einziger Tropfen hinreicht, eine dauernde (beim Umschütteln nicht mehr verschwindende) Blau- oder Grünfärbung hervorzubringen, dann läßt man den Quetschhahn los und liest den Stand der Flüssigkeit in der Bürette an der Skala ab; steht dieselbe z. B. =  $7\frac{3}{5}$ , so enthält die angewendete Silberlösung  $7\frac{3}{5}$  pCt., d. h. in 100 Cubikcent.  $7\frac{3}{5}$  Gramm Silbersalz. Man kann übrigens noch mit Leichtigkeit Zehntelprocente ablesen. — Wer nicht mit Büretten und Pipetten zu arbeiten gewöhnt ist, der wird sich anfangs bei dieser Probe etwas ungeschickt anstellen, einige Versuche schaffen aber leicht die nöthige Sicherheit.

Bei starken Silberlösungen ist es rathsam, während der Fällung durch Jodkalium nahe am Schluss noch einige Tropfen Stärkelösung zuzugeben, namentlich wenn die anfangs eintretende, dann wieder verschwindende Färbung etwas mischfarbig erscheint; bei braunen Positivbädern ist die Färbung natürlich immer unrein, dennoch läßt sich auch hier die Bestimmung mit einiger Vorsicht leicht ausführen \*).

Erscheint die blaue Färbung bei reinen Silberlösungen gleich anfangs unrein oder überhaupt nicht, so ist die Stärke verdorben oder die Salpetersäure ist wirkungslos. Erstere läßt sich leicht frisch anfertigen, letztere leicht und schnell durch ein paar Brocken Eisenvitriol wirksam machen (s. u.), und ebenso leicht läßt sich der Versuch, wenn er aus diesen Gründen oder vielleicht wegen der Ungeübtheit des Operateurs einmal mißglückt sein sollte, wiederholen.

Bürette und Jodkaliumlösung sind im Fall des Nichtgebrauchs mit gutschließenden Korken sorgfältig zu verstopfen. Ein Pfund Jodkaliumlösung reicht — je nach der Stärke der zu messenden Lösungen — hin für 30 bis 50 Proben.

Stärkelösung fertigt man am besten, indem man circa 25 Cubikcentimeter destillirtes Wasser zum Sieden erhitzt und dazu circa  $1\frac{1}{2}$  Gramm Arrowrootmehl setzt. Die Flüssigkeit muß jedoch vor dem Gebrauch mit kaltem Wasser abgekühlt werden.

Die präparirte Salpetersäure kann man sich ebenfalls leicht herstellen, indem man 2 Unzen chemisch reine Salpetersäure mit 1 Gran Eisenvitriol versetzt. Bei Gegenwart von Kupfersalzen, Quecksilbersalzen und Fixirnatron, Fälle, die sich in der photographischen Praxis (den letzten ausgenommen) selten ereignen, ist diese Probe nicht anwendbar.

Gedachter Apparat ist unter dem Namen Vogel'scher Silberprober in Handlungen photographischer Utensilien zu haben.

\* ) Für starke Lösungen (Positivbäder) genügt  $\frac{1}{2}$  Cubikcent. zur Probe. Man hat aber dann die erhaltenen Bürettengrade mit 2 zu multipliciren,