

Zweites Capitel.

Photochemie

oder

Lehre von den chemischen Wirkungen des Lichtes.

Während die physikalischen Wirkungen des Lichtes nicht eben jedem Auge klar zu Tage liegen, sehen wir die chemischen Wirkungen des Lichtes sich hundertfach im gewöhnlichen Leben in augenfälliger Weise äußern. Jedermann kennt ja das Verbleichen und Verschiefen unserer farbigen Kleiderstoffe im Lichte und dafs dieses eine Wirkung des Lichtes ist, geht ja am eclatantesten daraus hervor, dafs die dem Lichte weniger exponirten Falten nicht verbleichen.

Weniger bekannt dürfte es sein, dafs selbst feste Mineralien verschiefen und verbleichen. Der Chrysopras leidet im Lichte. Rothe Hyazinthe werden bräunlich und die bräunlichen sibirischen Topase werden blafsgeb.*)

Andere Massen färben sich dagegen im Lichte dunkler, so z. B. Mahagoniholz, Kiehnholz. Letzteres zeigt nicht selten nach Jahren Copieen darauf geklebter Papierbilder. Ja selbst gewöhnliches weisses Papier färbt sich im Lichte mit der Zeit gelb, wie man an eingerahmten Kupferstichen, Cartons etc. öfter sehen kann. Das Gelbwerden mancher Photographieen, das man sonst gewöhnlich schlechtem Auswaschen zuschreibt, hat oft darin seinen Grund. Es giebt Photographieen, wo der Carton, auf den sie gezogen sind, mit der Zeit gelb wird, während das Bild selbst weifs bleibt.

Es sind dies Beispiele von chemischen Veränderungen, die freilich noch nicht so gründlich studirt sind, dafs man sie in Formeln ausdrücken könnte.

Besser Bescheid wissen wir mit einer Reihe chemischer Lichtwirkungen in der unorganischen Chemie und diese sollen im Folgenden specieller beschrieben werden.

*) Dies hat Herr Geheimrath Gustav Rose an dem schönen sibirischen Topase seines Cabinets zu nicht geringem Leidwesen erfahren.

Erster Abschnitt.

Wirkung des Lichtes auf Nichtmetalle und deren Verbindungen.

Schon auf Elemente kann das Licht modificirend einwirken und als interessantes Beispiel steht die Umwandlung des gelben Phosphors in rothen da, die ebenso gut durch Licht als durch Wärme bewirkt wird. Selbst Auflösungen des Phosphors in ätherischen Oelen werden durch das Licht zersetzt, indem sich unlöslicher rother Phosphor ausscheidet.

Ein anderes Beispiel der durch das Licht bewirkten Modification eines Elements ist die Bildung des Ozons. Schüttelt man Terpeninöl mit Sauerstoff bei Einwirkung des Lichtes, so wird der Sauerstoff ozonisirt. Es ist wahrscheinlich, daß solche Ozonisirungen unter Einfluß des Lichtes auch bei Gegenwart anderer oxydirbaren organischen Körper vor sich gehen (s. o. Niépce latentes Licht, S. 14).

Diese Beispiele stehen bis jetzt vereinzelt da. Zahlreicher sind die durch das Licht bewirkten chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

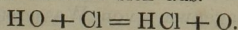
Hier sind es nun vor allen die drei Salzbilder Chlor, Brom und Jod, die für die chemische Wirkung des Lichtes die interessantesten Beispiele liefern. Am lichtempfindlichsten unter diesen ist sowohl in seinen Verbindungen als in den von ihm bewirkten Zersetzungen das Chlor.

Die Mischung desselben mit Wasserstoff verbindet sich chemisch im Sonnenlicht unter Explosion. Bei diffusem Lichte geht die Verbindung nur langsam vor sich. Unter rothem, gelbem und grünem Glase erfolgt sie nicht, dagegen wohl unter violettem und blauem. Bunsen und Roscoe haben neuerdings die Mischung von Chlorgas und Wasserstoffgas oder, wie sie es nennen, Chlorknallgas zur Bestimmung der Intensität der chemischen Wirkung des Lichtes angewendet. Sie lassen das zu messende Licht auf ein graduirtes mit Chlorknallgas und Wasser gefülltes Gefäß wirken. Es bildet sich Salzsäure, die vom Wasser absorbirt wird. Aus der Menge des verschwundenen Gases machen sie einen Schluß auf die Stärke der chemischen Wirkung der Lichtquelle. Wir werden die Methode noch später beschreiben.

Brom und Wasserstoff und Jod und Wasserstoff vereinigen sich nicht im Licht.

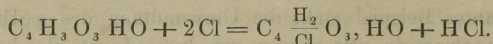
Das Vereinigungsbestreben des Chlors mit Wasserstoff im Licht tritt noch bei anderen Phänomenen in auffallender Weise zu Tage.

Chlorwasser wird im Licht zersetzt, es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoff scheidet sich aus.



Leichtes Kohlenwasserstoffgas, mit Chlorgas gemengt, explodirt im Sonnenlicht unter Ausscheidung von Kohle, in zerstreutem Licht entsteht Kohlenstoffsüberchlorid.

Essigsäure wird im Licht durch Chlor in Monochloressigsäure übergeführt, bei starkem Licht in Trichloressigsäure.



Auch andern Körpern gegenüber zeigt Chlor unter Einfluss des Lichtes ein energisches Vereinigungsbestreben. So vereinigt sich Chlor mit Kohlenoxydgas zu Phosgen (CO Cl), und mit schwefliger Säure zu Chlorschwefelsäure (SO Cl).

Als ein anderes Beispiel führen wir hier die von Seely nachgewiesene Thatsache an, dass die Verbindung des Kautschuks mit Schwefel (die Vulkanisirung) ebenso gut durch das Licht als durch Wärme bewirkt wird.

Während so das Licht die Verwandtschaft gewisser Körper zu einander bedeutend erhöht, vermindert es die Verwandtschaft anderer und bewirkt so chemische Zersetzungen.

So zerfällt Unterchlorsäure (Cl O₂) im Lichte in ihre Bestandtheile.

Auch die Verwandtschaft des Chlors zu verschiedenen Metallen wird im Lichte so weit vermindert, dass eine Trennung stattfindet. Wir kommen weiter unten darauf zurück.

Noch verschiedene andere Verbindungen zeigen die Eigenthümlichkeit des Zerfallens im Licht.

So zerfällt die concentrirteste Salpetersäure im Licht in Untersalpetersäure und Sauerstoff.

Auch der flüssige Phosphorwasserstoff zerfällt im Licht.

Zweiter Abschnitt.

Die Wirkung des Lichtes auf Metallverbindungen.

Im vorigen Capitel haben wir einerseits Verbindungen, andererseits Zersetzungen unter Mithülfe des Lichtes vor sich gehen sehen. In Bezug auf Metallverbindungen sind es hauptsächlich Zersetzungen, welche das Licht veranlasst, Reductionen der Metalloxyde, Chloride, Bromide etc. zu Metallen event. Suboxyden, Subchloriden etc.

Die Wirkungen des Lichtes auf Metallverbindungen sind in vielen Stücken denen der Wärme analog.

Es giebt Verbindungen, welche unmittelbar durch Wärme zersetzt werden, z. B. Quecksilberoxyd, Silberoxyd, die durch bloße Erwärmung in ihre Bestandtheile zerfallen; andere dagegen werden durch die Wärme nur zersetzt bei Gegenwart eines Körpers, der sich mit einem der freiwerdenden Bestandtheile verbindet, so Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Wasserstoff.

Aehnlich sind die Wirkungen des Lichtes. Gewisse Körper (wie Silberoxyd, Chlorsilber, Quecksilberoxyd) werden direct durch das Licht zersetzt, andere nur bei Gegenwart eines Körpers, der sich dabei mit einem der freiwerdenden Bestandtheile verbindet, so z. B. Eisenchlorid, chromsaure Salze etc., diese werden im Licht zersetzt bei Gegenwart von organischen Substanzen (Aether, Papier etc.), welche die freiwerdenden Bestandtheile (Sauerstoff oder Chlor) absorbiren; Wasser bei Gegenwart von Chlor, das sich mit dem sich entwickelnden Wasserstoff zu Chlorwasserstoff verbindet (s. o.). Diese fremden Substanzen, welche die Zersetzung vieler Körper durch das Licht bedingen, spielen in der Photographie eine wichtige Rolle, selbst dann, wenn man mit einem direct lichtempfindlichen Körper zu thun hat, dessen Zersetzung bei Gegenwart solcher Substanzen eine viel energischere ist.

Man hat den tiefgehenden Einfluß solcher Beimengungen früher vielfach verkannt und daher kam es denn, daß die Angaben verschiedener Forscher über die Zersetzung mancher Körper im Lichte oft sehr verschieden ausfielen.

So stritt man bis in die neueste Zeit darüber, ob Chlorsilber im Licht zu einem Subchlorür oder zu Metall reducirt werde. Verfasser dieses hat nachgewiesen, daß beides richtig ist, je nachdem man reines Chlorsilber oder Chlorsilber auf Papier gestrichen dem Licht exponirt. Die organische Papierfaser wirkt hierbei direct oder indirect Chlor absorbirend.

Daher denn der bedeutende Einfluß, den die Präparation des Papiers, des Collodions etc. auf photographische Prozesse ausüben.

Man kann demnach die lichtempfindlichen Metallverbindungen in zwei Klassen theilen, in direct lichtempfindliche, die für sich allein durch Wirkung des Lichtes zerlegt werden, und in indirect lichtempfindliche, die nur bei Gegenwart eines Körpers zersetzt werden, der sich mit einem der freiwerdenden Bestandtheile verbindet.

Betrachten wir zunächst

die Verbindungen der Leichtmetalle.

Von diesen sind allerdings nur wenige lichtempfindlich. Direct nachgewiesen ist die Lichtempfindlichkeit beim Jodkalium, Jodnatrium und Jodammon, welche sich zwar theils im festen Zustande wie Jodammon, theils in wässrigen Lösungen durch Einfluß des Lichtes unter Jodausscheidung zersetzen. Es ist wahrscheinlich, daß dies auch mit den so leicht zersetzbaaren Jodverbindungen der Erdmetalle eintritt.

Man kann diese Zersetzung der Jodmetalle im Lichte zur Bilderzeugung benutzen. Tränkt man mit Stärke geleimtes Papier mit

Jodkalium und exponirt dieses unter einem Negativ, so erhält man eine blaue Copie in Jodstärke, die freilich nicht von langer Dauer ist.

Die Zersetzbarkeit dieser Jodmetalle im Lichte kommt höchstens indirect in Betracht, indem sie die Haltbarkeit damit präparirter Collodien bedingt und das Aufbewahren derselben im Dunkeln rätlich erscheinen läßt.

Wichtiger als dieses für die Photographie sind

die Verbindungen der Schwermetalle.

Unter diesen sind es namentlich die höheren Oxydations- und Chlorungsstufen von Eisen, Chrom, Uran und Kupfer, sowie der edlen Metalle, Gold, Silber, Platina, welche gründlicher untersucht sind und theilweise bereits eine wichtige Anwendung in der Praxis gefunden haben.

Verbindungen des Eisens.

Eisen bildet mit Sauerstoff und Säuren resp. Salzbildern zwei Reihen von Salzen, Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze, denen die Chlorüre, Chloride, Bromüre, Bromide etc. entsprechen.

Die Eisenoxydulsalze sind weiß oder grünlich von Farbe (das oxalsaure Eisenoxydul ist gelb), gewöhnlich mit Oxydsalz verunreinigt und dadurch dunkler gefärbt (wie der im Handel vorkommende Eisenvitriol, der im reinsten Zustande fast weiß erscheint). Sie zeichnen sich durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff aus, in Folge dessen oxydiren sie sich leicht an der Luft und verwandeln sich zum Theil in basische Oxydsalze, ebenso entziehen sie manchen Metallsalzen ihren Sauerstoff und schlagen die Metalle aus ihren Lösungen nieder. Mischt man z. B. Goldlösung oder Silberlösung mit Eisenoxydulsalzlösungen (z. B. Eisenvitriol), so schlagen sich die Metalle in Pulverform nieder, darauf beruht die Ausfällung des Goldes aus seinen Lösungen (Verarbeitung der Goldrückstände) und der photographische Entwicklungsproceß beim Collodionverfahren (s. u.).

(Eisenchlorür reducirt Silberlösungen nicht, sondern fällt aus diesen Chlorsilber.)

Ätzende und kohlen saure Alkalien geben mit Eisenoxydullösungen grüne Niederschläge, die sich schnell dunkler färben. Gelbes Blutlaugensalz giebt einen weißen, schnell blau werdenden Niederschlag, rothes Blutlaugensalz einen blauen: Turnbullblau ($\text{Fe}_2\text{Cy}_3, 3\text{FeCy}$). Dieser ist photographisch wichtig (s. u.).

Die Eisenoxydsalze sind im wasserhaltigen Zustande, wie sie im Handel vorkommen, gelb oder gelbroth gefärbt, und enthalten gewöhnlich überschüssige Säure. Sie wirken nicht reducirend wie die Oxydulsalze, schlagen daher Gold und Silber nicht aus ihren Lösungen metallisch nieder, Alkalien (ätzende und kohlen saure) geben

damit braune Niederschläge, gelbes Blutlaugensalz giebt einen dunkelblauen Niederschlag — Berlinerblau. Rothes Blutlaugensalz fällen sie nicht. Rhodankalium färbt die Lösungen intensiv roth, Gerbstoff, Gallussäure und Pyrogallussäure färben sie schwarz.

Die neutralen Eisenoxydsalze zerfallen sehr leicht in saures und basisches Salz.

Das photographisch wichtigste Eisenoxydulsalz ist das schwefelsaure Eisenoxydul, im gewöhnlichen Leben Eisenvitriol genannt. Die chemische Formel desselben ist $\text{FeOSO}_3 + 7\text{HO}$; Atomgewicht: 76; es ist ein blafsgrünes leicht krystallisirendes Salz, das an der Luft anfangs unter Weißwerden sein Wasser theilweise verliert (verwittert) und sich unter Gelbwerden leicht höher oxydirt.

Es löst sich leicht in Wasser. 1 Theil Eisenvitriol braucht bei 10° 1,64 Wasser zur Lösung. Oxydhaltiger Vitriol löst sich nur klar auf, wenn etwas Säure hinzugesetzt wird.

Er bildet mit schwefelsaurem Kali, Natron und Ammon Doppelsalze, die viel beständiger sind als der reine Eisenvitriol.

Das schwefelsaure Eisenoxydammon ($\text{FeOSO}_3 + \text{NH}_4\text{OSO}_3 + 6\text{HO}$) ist von Meynier zum „Entwickeln“ empfohlen worden.

Schwefelsaures Eisenoxyd spielt in der Photographie keine Rolle. Es ist eine saure braune Salzmasse, die beim starken Erhitzen weiß wird; es löst sich leicht in Wasser und bildet mit Kali, Natron und Ammoniak Doppelsalze (Eisenauna).

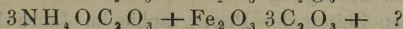
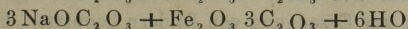
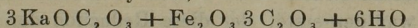
Wichtiger ist das Eisenchlorid (Fe_2Cl_3), das als eine braune in Wasser, Alkohol und Aether lösliche saure Salzmasse im Handel vorkommt. Die reinen Krystalle desselben haben die Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 12\text{HO}$, die Lösung sieht gelb aus. Bei Gegenwart organischer Substanzen verliert es einen Theil seines Chlors bei Einwirkung des Lichtes (s. u.).

Das Eisenchlorür bildet ein krystallisirbares in Wasser lösliches grünes Salz ($\text{FeCl} + 4\text{HO}$), dem Eisenvitriol in seinem Verhalten ähnlich.

Das oxalsaure Eisenoxydul zeichnet sich durch seine gelbe Farbe und durch seine Unlöslichkeit in Wasser aus.

Oxalsaures Eisenoxyd ist ebenfalls in reinem Zustande unlöslich, löst sich aber bei einem kleinen Säureüberschuß leicht und zerfällt im Licht unter Bildung von Oxydulsalz und Kohlensäure. Es kommt mit grüner Farbe im Handel vor. Mit oxalsauren Alkalien bildet das oxalsaure Eisenoxyd Doppelsalze von grüner Farbe, die schön krystallisiren und ebenfalls lichtempfindlich sind:

Das oxalsaure Eisenoxydkali, Natron und Ammon:



Die weinsauren und citrinsauren Salze des Eisens sind nur wenig bekannt.

Weinsaures Eisenoxydul bildet eine blafsgrüne in Wasser schwer lösliche Masse.

Weinsaures Eisenoxyd bildet einen amorphen Körper, der in Wasser löslich ist und sich mit weinsaurem Kali und Ammoniak zu schön roth gefärbten Doppelsalzen, die in Blättchen krystallisiren, verbindet. Diese Doppelsalze sind in Wasser leicht löslich.

Citrinsaures Eisenoxydul ist eine weisse in Wasser lösliche Masse.

Citrinsaures Eisenoxyd bildet einen braunen amorphen Körper, der mit citrinsauren Alkalien Doppelsalze bildet.

Im Handel findet man unter dem Namen citrinsaures Eisen ein Salz in glänzenden braunen Blättchen.

Essigsames Eisenoxydul bildet farblose seidenglänzende in Wasser lösliche Nadeln, es bildet sich beim Versetzen von Eisen-*vitriollösung* mit Bleizuckerlösung. Es wurde früher als Entwicklungsflüssigkeit benutzt.

Von den Verbindungen des Eisens sind nur gewisse dem Oxyd in ihrer Zusammensetzung entsprechende als lichtempfindlich bekannt und sind diese nicht im reinen Zustande lichtempfindlich, wohl aber bei Gegenwart eines Körpers, der sich mit einem der freiwerdenden Bestandtheile (Sauerstoff oder Chlor) vereinigt. Hierbei wird das Eisenoxyd, resp. Chlorid zu Oxydul oder Chlorür reducirt.

Die erste beobachtete Thatsache der Art war wohl das Verhalten der gelben ätherischen Eisenchloridlösung im Lichte. Diese entfärbt sich unter Bildung von Eisenchlorür, das freiwerdende Chlor wird vom Aether absorbt.

Ebenso entfärbt sich mit Eisenchlorid getränktes Papier im Sonnenlicht in 15 bis 20 Minuten (Zöllner). Hier spielt das Papier die Rolle des Reductionsmittels.

Noch lichtempfindlicher sind das weinsteinsaure Eisenoxyd, das citrinsaure Eisenoxydammoniak und das oxalsaure Eisenoxyd. Letzteres entfärbt sich im Sonnenlichte in 3 Minuten. Hier ist es die Oxalsäure und die übrigen organischen Säuren, welche so leicht Sauerstoff aufnehmen und daher kräftig reducirend wirken.

Außerdem ist noch das Berlinerblau lichtempfindlich und wirkt im Lichte gebleicht. Daher rührt das Verschiefen der mit Berlinerblau gefärbten Stoffe. Im Dunkeln werden die gebleichten Stellen wieder blau, indem sich, wohl unter Ausscheidung von basischem Salz, wieder Berlinerblau bildet.

Herschel war der erste, der diese Reduction der Eisenoxydsalze durch das Licht zur Erzeugung von Bildern benutzte. Es geschah dies schon in den ersten Zeiten der Photographie im Jahre 1840.

Zur Aufnahme von Bildern in der Camera sind diese Salze nicht empfindlich genug, dagegen lassen sie sich zum Copiren nach Negativen und Positiven wohl verwenden. Tränkt man Papier im Dunkeln mit einer der genannten Eisenlösungen, und trocknet es, so erscheint es gelb; exponirt man es dann dem Lichte unter einem Bilde, z. B. einem Negative, so entfärben sich die vom Licht getroffenen Stellen alsbald und man erhält ein blasses, kaum sichtbares Bild auf gelbem Grunde, welches aus einem Oxydulsalz besteht. Dieses blasser Bild ist nun an sich nicht brauchbar, es läßt sich aber leicht durch verschiedene Methoden kräftigen. Diese laufen darauf hinaus, daß man das durch das Licht reducirte Eisenoxydul oder das vom Licht verschont gebliebene Eisenoxyd durch irgend eine Substanz sichtbar macht, welche damit einen dunklen Niederschlag erzeugt.

Man nennt solche nachherige Sichtbarmachung des an und für sich nicht oder nur schwach wahrnehmbaren Bildes: Hervorrufung oder Entwicklung.

Das durch Licht erzeugte Eisenoxydul (oder Chlorür) läßt sich in folgender Weise dunkel färben:

1) Durch Baden des belichteten Papiere in Kaliumeisencyanid. Dieses giebt bekanntlich mit Eisenoxydsalzen keinen, mit Eisenoxydulsalzen dagegen einen blauen Niederschlag (Turnbullblau), es wird daher das Bild in Blau erscheinen.

2) Durch Baden des Bildes in einer Lösung von Metallen, die durch Eisenoxydul gefällt werden, z. B. Gold, Silber. Beide geben damit pulverförmige Niederschläge von brauner, resp. grauer Farbe, welche das Erscheinen des Bildes bewirken.

3) Durch Behandeln des Bildes mit einer Auflösung von chromsaurem Kali. Dieses giebt mit Eisenoxydul einen braunen Niederschlag von Chromsuperoxyd (CrO_2 oder Cr_2O_3 CrO_2).

Von allen diesen Niederschlägen wird derjenige das kräftigste Bild geben, welcher am intensivsten gefärbt ist, das ist das Turnbullblau; weniger kräftig erscheint das Chromsuperoxyd, noch flauer das Gold und Silber. Will man daher letztere zur Entwicklung verwenden, so muß man die Eisensalzlösungen, welche zum Tränken der Papiere dienen, möglichst concentrirt nehmen.

Hieran reiht sich auch Phypson's Verfahren, der Papier mit oxalsaurem Eisenoxyd tränkt, unter einem Negativ belichtet und wäscht. Das durch das Licht gebildete oxalsaure Eisenoxydul bleibt dabei zurück, wird durch eine Auflösung von übermangansaurem Kali in Oxyd verwandelt und mit Gallussäure schwarz gefärbt.

Noch eine vierte Methode giebt es, durch Wirkung auf das durch das Licht erzeugte Eisenoxydulsalz das Bild zu entwickeln. Diese ist von Poitevin angegeben.

Man mischt 10 Theile Eisenchlorid mit 5 Theilen Weinsäure, löst

in 60 Theilen Wasser und überzieht mit dieser Lösung eine matte Glas-
tafel. Diese wird alsdann getrocknet unter einem Negativ einige Minu-
ten dem Lichte ausgesetzt. Es entsteht hierbei weinsaures Eisenoxydul,
welches als hygroscopische Substanz bald feucht wird. Bestäubt man
alsdann das Bild vorsichtig mit irgend einer Staubfarbe, so hängt
sich diese an die feuchten Stellen und bringt so das Bild zum Vorschein.

Auf diese Weise kann man Bilder in beliebigen Farben schwarz,
gelb etc. herstellen, nimmt man feingepulverten Kohlenstaub als Farbe,
so erhält man die sogenannten Kohlebilder, nimmt man irgend eine
schwarze Schmelzfarbe, so kann man diese nachher in das Glas ein-
brennen und man erhält so eingebrannte Photographieen.

Die so hervorgerufenen Bilder sind dadurch von obigen unter-
schieden, daß das als Basis dienende Eisenoxydul nicht chemisch
auf den Farbstoff wirkt.

Eine andere höchst interessante, aber noch wenig versuchte, eben-
falls von Poitevin angegebene Methode, welche hier noch anzuführen
ist, besteht im Folgenden:

Papier wird mit einer mit Tusche angerührten Lösung von 5 bis
6 Th. Gelatin in 100 Th. Wasser überzogen und dann in eine Lösung
von 10 Th. Eisenchlorid, 3 Th. Weinsäure und 100 Th. Wasser ge-
taucht, dadurch wird die Gelatinschicht unlöslich im Wasser. Diese
Unlöslichkeit wird aber aufgehoben, sobald das Licht auf die Schicht
wirkt. Belichtet man diese demnach unter einem Positivbilde (einem
Kupferstich z. B.) und taucht sie dann in Wasser, so lösen sich alle
vom Licht getroffenen Stellen los, nur die unter den Schwärzen der
Zeichnung liegenden bleiben zurück.

Dies wären die Methoden, die Bilder durch chemische Einwirkung
auf das durch's Licht erzeugte Eisenoxydul zu entwickeln. Ebenso
gut können dieselben aber auch durch Einwirkung auf das vom Licht
verschonte Eisenoxyd entwickelt werden.

1) Durch Anwendung von Jodkalium und Stärkelösung.

Jodkalium zersetzt sich mit Eisenoxydsalzen, indem Eisenjodür
und freies Jod entsteht. Dieses färbt sich mit Stärke intensiv blau.

Zöllner hat diese Methode zuerst angewendet; man exponirt das
Eisenoxydsalzpapier hier unter einem Positivbilde und erhält durch
Entwickeln wieder ein Positiv. Dies ist zur Reproduction von Zeich-
nungen, Kupferstichen etc. sehr bequem, da man die Herstellung des
Negativs, welche nach den meisten vorher beschriebenen Methoden
(wo das Eisenoxydul gefärbt wird) nöthig ist, erspart.

Die Bilder, welche hier aus Jodstärke bestehen, sind freilich nicht
lange haltbar, da Jodstärke sich bald zersetzt.

2) Durch Anwendung von kalkhaltigem Wasser und Gallussäure.
Poitevin's Methode.

Wäscht man die Eisenbilder in Brunnenwasser, welches kohlen-

sauren Kalk gelöst enthält, so wird dadurch das Eisenoxyd niedergeschlagen und bleibt im Papier, während die Oxydulsalze sich lösen.

Behandelt man nachher das Bild mit einer Auflösung von Gallussäure, so bildet diese mit dem Eisenoxyd Tinte und dadurch erscheint das Bild schwarz.

Statt die Eisenbilder in der vorher beschriebenen Manipulation erst zu copiren, dann zu entwickeln, kann man in einzelnen Fällen auch die entwickelnde Flüssigkeit zur Eisenoxydsalzlösung mischen und das Papier damit tränken, es geht alsdann der Entwicklungsproceß während der Belichtung schon vor sich.

Bis jetzt haben die hier beschriebenen Eisenbilder in der Praxis noch keinen Eingang gefunden, einerseits wegen ihrer geringen Haltbarkeit (Jodstärke, Turnbullblau, chromsaures Chromoxyd bleichen im Licht), anderseits wegen ihres nicht beliebten Tones (Goldbilder, Silberbilder), wegen ihrer geringen chemischen Haltbarkeit und ihres Mangels an Zartheit (Tintenbilder). Nur Poitevin's Methode hat einige praktische Bedeutung erlangt. Die Firma Depaquis in Paris übt dieselbe aus, einerseits zur Herstellung von Papierbildern, anderseits zur Erzeugung von eingebrannten Bildern. Die specielle Beschreibung des Verfahrens folgt im praktischen Theile.

Die Verbindungen des Kupfers.

Auch verschiedene Salze des Kupfers gehören zu den lichtempfindlichen Körpern. Sie haben bis jetzt noch keine sonderlich wichtige Anwendung in der Photographie gefunden, deshalb wollen wir uns hier nur mit den photographisch interessantesten Eigenschaften derselben beschäftigen. Direct lichtempfindlich, d. h. für sich allein im Licht zersetzbar scheint das Kupferchlorür zu sein. Wöhler erhielt dieses als ein weißes in Wasser schwer lösliches Pulver beim Versetzen einer Kupferchloridlösung mit schwefliger Säure. Dieses weiße Pulver färbt sich im Lichte roth. Die Zusammensetzung des rothen Körpers ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist es ein Oxychlorür, entstanden unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft.

Auch das durch Fällung von Kupferchlorid mit Zinnchlorür erhaltene Kupferchlorür ist im Lichte zersetzbar (Grüne). Letzterer fand auch, daß die mit Salzsäure gescheuerten Kupferplatten sich unter Umständen im Lichte schwärzen.

Indirect lichtempfindlich ist das Kupferchlorid. Dieses wird nur bei Gegenwart einer Substanz zersetzt, die sich mit dem freiwerdenden Chlor verbindet.

So wird dieses Salz in ätherischer Lösung zu Chlorür reducirt. Bis jetzt hat man noch keine praktische Anwendung von dieser Thatsache gemacht, wenigstens nicht in Bezug auf Kupferchlorid allein, wohl aber hat man dasselbe im Gemenge mit Eisenchlorid zur Bild-

erzeugung zu verwenden versucht in Obernetter's Proceß, der in seiner Art höchst complicirt ist.

Obernetter badet Papier in einer Lösung von Kupferchlorid, Eisenchlorid und Salzsäure und belichtet dieses. Das Eisenchlorid wird dabei zu Eisenchlorür reducirt, welches seinerseits wieder reducirend auf das Kupfersalz wirkt und Kupferchlorür liefert*). Das Papier, auf dem anfangs kein Bild sichtbar ist, wird alsdann in Rhodankaliumlösung gebadet, hierbei schlägt sich weißes Kupferrhodanür an allen vom Licht getroffenen, d. h. kupferchlorürhaltigen Stellen nieder, das durch Behandeln mit rothem Blutlaugensalz unter Bildung von Ferrycyankupfer und Ferrycyaneisen rothbraun wird.

Der Proceß hat keinen Eingang in die Praxis gefunden (Näheres siehe Photographische Mittheilungen, 1. Jahrgang S. 45).

Verbindungen des Chroms.

Hier haben wir als lichtempfindliche Substanzen die chromsauren Salze zu registriren. Dieselben sind wie die Eisensalze nur mittelbar lichtempfindlich, indem bei Gegenwart eines reducirend wirkenden Körpers die Chromsäure derselben zu Chromsuperoxyd CrO_2 reducirt wird. Die Basis, an welche die Chromsäure gebunden ist, spielt hier eine nicht unwichtige Rolle, indem sie einerseits die größere Beständigkeit der im freien Zustande so leicht zersetzbaren Chromsäure, anderseits die größere oder geringere Löslichkeit bedingt, endlich bei den nach der Belichtung in Anwendung gebrachten Entwicklungsprocessen oft als wesentliches Agens mitwirkt.

Das Verhalten der durch das Licht reducirten Gemenge von Chromverbindungen mit organischen Substanzen ist in hohem Grade interessant und praktisch wichtig. Eine Menge der photographischen Prozesse ist darauf gegründet, z. B. der Kohlendruck, die Lithographie, der Reliefdruck, der Anilindruck.

Folgende chromsauren Salze werden in der photographischen Praxis angewendet:

Das chromsaure Kali. Es giebt zwei Verbindungen der Chromsäure mit Kali, die saure und die neutrale.

Saures chromsaures Kali ($\text{KaO } 2\text{CrO}_3$) bildet schöne rothe Krystalle, die sich tieforange im Wasser lösen. 10 Th. Wasser lösen ca. 1 Th. Salz, bedeutend mehr in der Siedhitze; es läßt sich daher leicht umkrystallisiren. In Alkohol ist es unlöslich.

*) Merkwürdig ist, daß dies Papier, wenn es eine Zeitlang aufbewahrt wird, den Lichteindruck gleichsam verliert, man kann dann ein neues Bild darauf copiren. Die Erscheinung erklärt sich daraus, daß das gebildete Eisenoxydsalz wieder in basisches Oxydsalz übergeht durch Einfluß des Sauerstoffs der Luft, ebenso das Kupferchlorür in Kupferchlorid.

Es ist giftig und veranlaßt, in Wunden gebracht, Geschwüre, worauf beim Arbeiten damit zu achten.

Neutrales chromsaures Kali (KOCrO_3), welches seltener angewendet wird, krystallisirt in citrongelben Prismen, die sich leicht im Wasser lösen. 1 Th. des Salzes bedarf zur Lösung ca. 2 Th. Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch und zeigt die gelbe Farbe selbst bei starker Verdünnung. In Alkohol ist es unlöslich. Das Salz ist wenig beständig, schon die wässrige Lösung zersetzt sich zum Theil beim Verdampfen, indem saures chromsaures Kali anschießt. Setzt man Säuren (selbst schwache) hinzu, so färbt sich die Lösung sogleich gelbroth unter Bildung von saurem chromsauren Salz.

Das im Handel vorkommende neutrale chromsaure Kali ist öfter mit schwefelsaurem, auch kohlsaurem Kali verunreinigt. Zur Prüfung auf ersteres erhitzt man etwas davon mit Salzsäure und Weingeist, und versetzt nachher mit Chlorbarium. Das reine Salz giebt so behandelt damit keinen Niederschlag. Kohlensäure verräth sich durch Brausen bei Säurezusatz. Nachtheilig ist diese Beimengung wohl nur in einzelnen Fällen.

Das chromsaure Natron, sowohl das neutrale (NaOCrO_3) als das saure ($\text{NaO}2\text{CrO}_3$) sind den entsprechenden Kalisalzen ähnlich und zeichnen sich durch eine große Löslichkeit im Wasser aus. Dieser Umstand erschwert ihre Reindarstellung, so daß sie bis jetzt noch nicht im Großen fabricirt werden.

Wichtiger ist das chromsaure Ammon.

Das neutrale chromsaure Ammon (NH_4OCrO_3) ist dem entsprechenden Kalisalze ähnlich, jedoch schwer löslich und sehr leicht zersetzbar.

Das saure chromsaure Ammon ($\text{NH}_4\text{O}2\text{CrO}_3$) ähnelt dem sauren chromsauren Kali, bildet rothe Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen, und löst sich leicht im Wasser. 1 Th. des Salzes bedarf nur 4 Th. Wasser zur Lösung. Das im Handel vorkommende saure chromsaure Ammon scheint nicht selten ein 4fach saures Salz zu sein.

Man hat auch Doppelsalze der Chromsäure, die in der Photographie angewendet worden sind, so das chromsaure Kaliammon ($\text{KOCrO}_3 + \text{NH}_4\text{OCrO}_3$).

Es schießt aus einer mit NH_3 gesättigten sauren chromsauren Kalilösung in der Frostkälte in gelben leicht löslichen Nadeln an und verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak unter Rothwerden.

Es ist neuerdings von Kopp empfohlen worden. Für den photographischen Proceß bedarf man des Salzes nicht in fester Form, sondern stellt es einfach in Lösung dar, indem man chromsaure Kalilösung mit Ammoniak in geringem Ueberschuß versetzt (Carey Lea).

Von den übrigen chromsauren Salzen heben wir als photo-

graphisch wichtig das chromsaure Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul hervor.

Diese sind unlöslich und werden daher durch Vermischen von chromsaurem Kali mit den betreffenden Metallsalzlösungen leicht erhalten.

Chromsaures Bleioxyd giebt die bekannte gelbe Anstrichfarbe.

Das chromsaure Silberoxyd ($\text{AgO}_2 \text{CrO}_3$) ist von schön dunkelrother Farbe und im Wasser wenig löslich.

Auch Quecksilberoxydulsalze werden von chromsauren Salzen mit ziegelrother Farbe gefällt.

Die freie Chromsäure bildet rothe Nadeln, die in feuchter Luft zerfließen, im Wasser löslich sind, bei 190° schmelzen und bei 300° sich unter Sauerstoffabgabe zersetzen. Durch organische Stoffe, Alkohol, Weinsäure, Zucker, Papier wird sie sogleich desoxydirt, daher sie nicht durch Papier filtrirt werden kann. Mit starkem Alkohol oder Ammoniak betröpfelt bewirkt sie Entzündung unter Erglühen und Bildung von Chromoxyd. Man benutzt sie ihres kräftigen Oxydationsvermögens wegen zur Zerstörung mancher organischer Unreinigkeiten auf photographischen Glasplatten, z. B. Lack, Fett, Collodion etc. Lea empfiehlt dazu eine mit Schwefelsäure versetzte chromsaure Kalilösung (Photogr. Mittheilungen, Bd. I, S. 121). Die leichte Reducirbarkeit der Chromsäure zeigt sich sogar noch in ihren Salzen. Hierbei tritt aber nicht Chromoxyd, sondern oft die höhere Oxydationsstufe, das Chromsuperoxyd (CrO_2) auf.

Versetzt man chromsaures Kali mit Eisenvitriol oder Pyrogallssäurelösung, so fällt dieser braune Körper nieder und ebenso bildet sich derselbe (und das macht ihn uns hauptsächlich interessant) durch Reduction der chromsauren Salze im Licht.

Dieser braune Körper zerfällt sehr leicht, so durch Erhitzen in Sauerstoff und Chromoxyd; durch Behandeln mit alkalischen Lösungen in Chromsäure, die fortgewaschen wird, und zurückbleibendes Chromoxyd, ja selbst durch vieles Waschen mit kalkhaltigem Wasser tritt Zersetzung ein. Mit Rücksicht auf dieses Zerfallen in Chromsäure und Chromoxyd betrachtet man den Körper als chromsaures Chromoxyd ($\text{Cr}_2 \text{O}_3 \text{CrO}_3$). Dies erklärt leicht sein Entstehen, wenn man eine Chromoxydsalzlösung mit chromsaurem Salz versetzt.

Die photographisch interessanten Eigenschaften des Chromsuperoxyds werden wir nachher kennen lernen.

Behufs der Anwendung der chromsauren Salze in der Photographie combinirt man das Chromat mit einem organischen Reductionsmittel. Man mischt entweder die chromsaure Salzlösung mit einem solchen, z. B. Gummi, Leim, Zucker, Eiweiß, und überzieht damit Glastafeln oder andere Flächen, oder aber man tränkt einfach Papier mit chromsaurer Salzlösung und trocknet es; hier spielt das Papier selbst die Rolle eines Reductionsmittels.

Exponirt man solche mit chromsaurem Salz getränkte Papiere, die gelb oder gelbroth erscheinen, dem Licht, so werden sie schnell braun unter Bildung von Superoxyd. Bedeckt man die Papiere bei der Belichtung mit einem Positivbilde, so copirt dieses, indem die schwarzen Bildcontouren die darunter liegenden Theile vor dem Licht schützen, gelb auf braunem Grunde; exponirt man es unter einem Negativ, so copirt es umgekehrt braun auf gelbem Grunde, man erhält so ein braunes Positivbild, das um so intensiver ist, je stärker die angewendete Salzlösung war. Wäscht man das Bild in Wasser, so wird das unveränderte Chromsalz weggeführt und das unlösliche Chromsuperoxydbild bleibt zurück, bei kurzem Waschen in brauner Farbe, bei längerem Waschen mit kalkhaltigem Wasser wird es blasser, indem das Cr_2O_3 , CrO_3 sich zersetzt und die Chromsäure fortgewaschen wird und grünes Chromoxyd zurückbleibt. Will man dies möglichst verhindern, so säure man das Waschwasser ganz wenig an und setze das Waschen nicht zu lange fort.

Das so erhaltene Bild ist freilich nur schwach und daher nicht für die Praxis brauchbar. Es kann aber gerade so, wie bei den blassen Eisenbildern durch verschiedene Agentien dunkel gefärbt werden, die entweder auf das Chromoxyd oder auf die Chromsäure wirken, die sich in dem chromsauren Chromoxyd findet:

1) Durch Baden in einer Salzlösung, die mit der Chromsäure einen Niederschlag giebt, z. B. Blei, Silber und Quecksilberoxydul. Dadurch erscheinen die Bilder gelb oder roth und können dann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff leicht schwarz gefärbt werden unter Bildung von Schwefelmetallen; selbstverständlich muß vorher jede Spur des löslichen Metallsalzes fortgeschafft werden.

2) Durch Behandlung mit Farbstoffen, für die das Chromoxyd als Beize dient, wie Alizarin, Purpurin, Fernambuk- und Brasilienholz, Campeche- und Gelbholz u. A. m., von denen das Campecheholz sich besonders geeignet zeigt. Zur Färbung bringt man das Bild einige Zeit in eine frisch bereitete warme Campecheholzbrühe, in welcher dasselbe bald einen tief bläulich-schwarzen Ton annehmen wird, selbst in den weißen Stellen, die aber, nachdem das Papier ausgewaschen, durch Eintauchen in eine sehr verdünnte warme Auflösung von Chlorcalcium leicht wieder gebleicht werden können. Das Bild wird gewaschen und getrocknet. *)

Die Verwendung von gewöhnlichem Papier zu derartigen Bildern führt aber verschiedene Uebelstände mit sich. Einmal werden durch das viele Waschen, besonders im warmen Wasser, die Papierfasern

*) Die beizende, d. h. den Farbstoff bindende Verbindung ist hier das Chromoxyd, daher hier ein langes vorhergehendes Waschen mit alkalischem Wasser nicht schadet. Nur bei Anwendung von Campecheholz darf man dies nicht zu lange fortsetzen, da auch hier die Chromsäure beizend wirkt.

aufgelockert und geben der Zeichnung ein unreinliches Ansehen, dann enthält dasselbe öfter unorganische Stoffe, wie Alaun oder Kreide, welche ebenfalls als Beize auf die Farbstoffe wirken.

Diese sind zu vermeiden durch Anwendung von Pergamentpapier oder feiner Gewebe, und hat in Folge des letzteren Falles das Verfahren hauptsächlich eine Wichtigkeit für die Herstellung von photographischen Bildern auf Wollen-, Baumwollen- oder Seidenzeug.

3) Durch Behandlung mit Körpern, welche der Chromsäure des chromsauren Chromoxyd Sauerstoff entziehen und sich dabei färben oder niederschlagen.

Unter den organischen Stoffen dieser Art, welche sich auch in mehr oder weniger dunklen Tönen färben, sind z. B. mehrere Combinationen der Naphtalin- und Anilinreihe. Im Mineralreiche sind es hauptsächlich die Eisensalze mit ihrem braunrothen Niederschlag von Eisenoxyd, welcher entweder für verschiedene Farbstoffe als Beize dienen, oder zur Herstellung von charakteristisch gefärbten Eisenverbindungen, wie Berlinerblau, benutzt werden kann.

Hieran reiht sich eine andere Methode, bei der die entwickelnde Substanz zugleich mit dem chromsauren Kali gemischt und exponirt wird, eine Methode, die von allen die interessanteste und praktisch wichtigste ist:

4) Man mischt eine Lösung von chromsaurem Kali mit Lösungen von Gummi, Eiweiß, Gelatin oder ähnlichen Körpern, überzieht damit Papier, trocknet und exponirt dieses unter einem Negativ.

Die gedachten Substanzen nehmen dabei den Sauerstoff der Chromsäure auf und werden dadurch im Wasser unlöslich. Wäscht man daher solch ein Chrombild, so bleiben die vom Licht getroffenen unlöslich gewordenen Theile haften und erscheinen en relief, während die übrigen sich auflösen. Das Relief ist um so höher, je tiefer das Licht in die Schicht gedrungen, d. h. je intensiver es gewirkt hat.

Die so erhaltenen Bilder würden jedoch nicht dunkler sein als gewöhnliche Chrombilder. Mischt man jedoch zu der Gummilösung vorher irgend einen Farbstoff, Tusche oder dergl., so wird dieser zugleich von dem unlöslich gewordenen Gummi oder Eiweiß festgehalten und man erhält so ein Bild in chinesischer Tusche, in Blau, Grün, oder wie man will.

So werden die Tuschphotographien hergestellt, die von allen den gewöhnlichen Silberbildern am nächsten kommen, dabei aber den Vortheil der Haltbarkeit voraus haben. Poitevin hat 1855 dieses Verfahren entdeckt.

Es hat den Uebelstand, daß die Wirkung des Sonnenlichtes auf die gefärbte Gelatinschicht nur oberflächlich ist und bei zarteren Halbtönen nicht bis zur Unterlage (Papier oder dergl.) durchdringt, dem-

nach auch nicht an dieser haftet und deshalb beim Waschen mit fortgeht. Deshalb erhält man in dieser Manier die zarteren Tinten des Originals nicht. Die erhaltenen Bilder haben keine Halbtöne, d. h. Uebergänge von Licht in Schatten, sie zeigen sich nur schwarz und weiß.

Burnett suchte diesen Uebelstand dadurch zu heben, daß er die mit Tuschkombination überzogenen transparenten Papiere von hinten belichtete. Offenbar blieben so alle vom Licht afficirten Stellen auch am Papiere haften und so wurden die Halbtöne erhalten. Störend wirkte hier die dicke und immerhin rauhe Textur des Papieres, durch welche das Licht dringen mußte.

Swan wandte daher statt Papier eine Collodionhaut als Unterlage an und erhielt auf dieser dünnen structurlosen und vollkommen durchsichtigen Masse Tuschbilder, die an Vollendung den Silberbildern nicht im geringsten nachstehen.

Das Verfahren, dessen Praxis später beschrieben werden soll, ist freilich noch etwas mühsam und erfordert grössere Sorgfalt, Accuratesse und Zeit, als das jetzt allgemein übliche Silberdruckverfahren, daher es bis jetzt das letztere noch nicht verdrängen konnte.

Die durch das Licht unlöslich gewordenen Mischungen von chromsaurem Salz und Gelatin etc. haben nun noch eine höchst eigenthümliche Eigenschaft, auf welche sich eine

5) Methode der Hervorrufung gründet. Sie haben nämlich die Fähigkeit, fette Schwärze anzuziehen und festzuhalten.

Ueberzieht man eine belichtete mit Gelatinchromatmischung beschriebene Fläche mit fetter Schwärze, so haftet diese nur an den belichteten Stellen, an allen übrigen geht sie beim Waschen mit Wasser herunter. So erhält man ein Bild in fetter Schwärze.

Dieses bildet die Basis eines praktisch hochwichtigen Processes, der Photolithographie.

Eine Lithographie ist ein Abdruck eines auf Kalkstein mit fetter Schwärze gemalten Bildes. Der lithographische Kalkstein hat die Eigenthümlichkeit, die Druckschwärze nur da anzunehmen, wo er eingefettet ist, und sie beim Druck an Papier wieder abzugeben.

Photolithographie besteht nun in der Herstellung eines Bildes in fetter Schwärze mit Hülfe der Photographie und dies geschieht in der oben genannten Weise mit chromsauren Salzen und Gelatin.

Man kann damit entweder einen Stein unmittelbar überziehen und unter einem Negativ belichten, nachher das Ganze einschwärzen. Die Schwärze haftet dann nur an den vom Licht reducirten Stellen. Dies ist Poitevin's Methode.

Oder man kann diesen Proceß nicht auf den Stein, sondern auf Papier vornehmen und das so erhaltene Bild auf den Stein übertragen, indem man das Papier mit dem Bilde auf den Stein legt und

prefst. Die Zeichnung wird so unter Anwendung gewisser Kunstgriffe auf den Stein übertragen und dieser ist dann druckfähig. (Osborne's und Asser's Proceß)

6) Oben erwähnten wir schon, daß das auf eine Gelatinchromat-schicht copirte Bild en relief erscheint, d. h. die Lichter sind (wenn es von einem Negativ copirt ist) tief, die Schwärzen hoch.

Dieses Relief ist so stark, daß man es in Gyps abformen kann, ja noch mehr, man kann es mit Hülfe einer hydraulischen Presse in Schriftmetall abdrücken und erhält so eine Form, in welcher die Schwärzen tief, die Lichter hoch sind. Diese Form kann man abdrucken, wenn man sie mit einer Gelatinschwärzermischung einschwärzt und erhält so ein Bild in allen Halbtönen. Das ist der neu erfundene Woodbury'sche Relieindruck, der von allen Druckprocessen die schönsten Halbtöne liefert (Specielleres im 2. Bande). Die Wiedergabe der Halbtöne gründet sich hier auf die Halbdurchsichtigkeit der Gelatinschwärze, welche in dickeren Lagen dunkler, in helleren lichter erscheint. Die gewöhnliche Druckerschwärze ist viel zu undurchsichtig, um solche Uebergänge zu bilden.

Dies wären die wichtigsten Entwicklungsmethoden, welche auf die Einwirkung auf das durch das Licht reducirte Chromsuperoxyd gegründet sind. Man kann aber die Chrombilder auch entwickeln durch Einwirkung auf das durch das Licht unveränderte chromsaure Salz, ähnlich wie ja auch die Eisenbilder entwickelt werden konnten durch Einwirkung auf das im Licht unveränderte Eisenoxyd. Für diesen Zweck copirt man das chromsaure Papier unter einem Positivbilde, z. B. einer gewöhnlichen Zeichnung, einem transparenten Glasbilde etc. Hierher gehört:

1) Willis' Anilindruckproceß.

Dieser Proceß gründet sich auf die eigenthümliche Veränderung, welche das Anilin in Berührung mit oxydirbaren Substanzen eingeht. Anilin ist im reinen Zustande ein farbloser Körper, der in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten dem Ammoniak ähnelt. Er besteht aus Ammoniak, in dem ein Atom Wasserstoff durch das organische Radical-Phenyl $C_{12}H_5$ ersetzt ist: $NH_2C_{12}H_5$.

Es ist flüssig, wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzin löslich.

Das Anilin zieht leicht Sauerstoff aus der Luft an und wird dabei braun. Ebenso leicht wird es durch verschiedene sauerstoffhaltige Körper oxydirt und dabei in die verschiedenst gefärbten Verbindungen (Anilinfarben) übergeführt. So bewirkt chromsaures Kali eine braune bis violette Färbung. Gegenwart von Säuren, Alkalien haben auf das Entstehen dieser Farrentinten den wesentlichsten Einfluß und bewirken oft beträchtliche Differenzen im Tone der Farbe. Hierauf beruht Willis' Proceß. Belichtet man ein mit phosphorsäure- oder

schwefelsäurehaltiger chromsaurer Kalilösung getränktes Papier unter einem Positiv, so erhält man eine Copie des Positivs gelb auf grünem Grunde. Alle durch das Bild vor dem Lichte geschützten Stellen bestehen hier aus unverändertem chromsaurer Kali. Setzt man dieses Bild nun Anilindämpfen aus, so erzeugen diese an den mit unverändertem chromsaurer Kali geschwängerten Stellen eine tief violette Färbung, welche in Luft und Sonne echt ist. Man kann auf diese Weise Zeichnungen, Schriftstücke vortrefflich copiren und hat hier vor dem gewöhnlichen Copirverfahren den Vortheil, daß man nicht erst die Erzeugung eines Negativs nöthig hat.

Gleich technisch interessant wie der vorgedachte Proceß ist

2) Joubert's Druckproceß.

Joubert mischt chromsaure Kalilösung mit Gummilösung und etwas Honig und begießt damit eine Glastafel, die dann getrocknet wird. Eine solche Gummischicht ist im frischen Zustande klebrig und hält deshalb trockne Farbenpulver, die man darauf streut, fest. Belichtet man aber solche Schicht, so verliert sie ihre Klebrigkeit und damit die Fähigkeit, Farbenpulver festzuhalten.

Nimmt man demnach die Belichtung unter einem Positiv vor, so ist es klar, daß nur die durch die Contouren der Zeichnung geschützten Stellen ihre Klebrigkeit behalten werden. Bestäubt man demnach die belichtete Platte mit irgend einer zarten Farbe, so bleibt diese an den bewussten Stellen hängen und erzeugt ein Bild.

Nimmt man Kohlenstaub, so erhält man ein Kohlebild.

Nimmt man Schmelzfarbe, so erhält man ein Bild, was man einbrennen kann. Auf diese Weise erzeugt Joubert in Glas eingebrannte Bilder von außerordentlicher Schönheit. Später adoptirte Leth in Wien dieses Verfahren zu demselben Zwecke, andererseits auch noch zur Herstellung von Kohlebildern. Ebenso ist Obernetter's Verfahren zur Erzeugung eingebrannter Bilder dem ganz analog.

Wie man sieht, entspricht dieses Entwicklungsverfahren mit Staub ganz dem Poitevin'schen Kohlendruckproceß mit Eisensalzen (s. o.). Nur wird hier unter einem Positiv copirt, während Poitevin ein Negativ benutzt.

3) Talbot's photographischer Stahlbruckproceß.

Dieser beruht auf einer dritten interessanten Eigenschaft der durch das Licht veränderten Mischungen von chromsaurem Salz mit Gelatine oder ähnlichen Substanzen.

Die erste Eigenschaft, welche dieselben annehmen, ist ihre Unlöslichkeit. Darauf gründet sich die Herstellung von Tuschphotographieen (s. o.) Die zweite Eigenschaft ist der Verlust ihrer Klebrigkeit, darauf beruht Joubert's Proceß, den wir oben besprochen. Die dritte endlich ist die Undurchdringlichkeit für manche Flüssigkeiten, z. B. gewisse Metallsalzlösungen.

Auf der letzteren Eigenschaft beruht Talbot's photographischer Stahldruck. Er überzieht nämlich Stahlplatten mit Bichromat-Gelatinemischung und exponirt diese unter einem Positiv und wäscht sie; das Bild erscheint alsdann blaß auf braunem Grunde. Dabei wird das lösliche chromsaure Kali fortgewaschen, während die durch das Licht erzeugte Chromsuperoxydgelatinemischung zurückbleibt. Auf diese Weise erhält man ein Bild, dessen Contouren der bloßgelegte Stahl bildet. Uebergießt man nun die ganze Platte mit einer Aetzflüssigkeit, z. B. Platinchlorid oder Eisenchlorid, so greift diese nur den Stahl an den nackten Stellen an und erzeugt daselbst Vertiefungen; so erhält man eine vertiefte Zeichnung, die ganz so wie ein gewöhnlicher Stahldruck abgedruckt werden kann.

Verwandt hiermit sind die Verfahren von Pretzsch, Negré etc.

Pretzsch benutzte eine Mischung von chromsaurem Kali und Gelatine, überzog damit etwas dick eine Platte und belichtete diese unter einem Positiv. Durch Abspülen der belichteten Platte mit Wasser erhielt er so eine vertiefte Zeichnung. Diese drückte er in Guttapercha ab, indem er letztere warm mit ersterer zusammenpreßte. Den so hergestellten Abdruck benutzte er als Matrize, um davon wieder einen galvanoplastischen Abdruck zu nehmen, der dann als Druckplatte diente. — Er erhielt so ganz vortreffliche Resultate. Sein Verfahren wird in der Wiener Staatsdruckerei angewendet.

Es ist hier nur ein Ueberblick der wichtigsten Verfahren gegeben, die sich auf die Anwendung von chromsauren Salzen gründen.

Mit Besprechung einzelner Modificationen derselben können wir uns erst im praktischen Theile einlassen. ✕

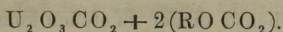
Verbindungen des Urans.

Die Salze des Uranoxyds bilden eine neue Gruppe mittelbar lichtempfindlicher Körper, die ebenfalls im photographischen Copirproceß angewendet werden. Uran bildet wie das Eisen zwei Oxyde, das Uranoxydul (UO) und das Uranoxyd (U_2O_3) und sind es die Salze des letzteren, welche analog den Eisenoxydsalzen eine Reduction im Lichte unter Bildung von Oxydulsalzen erleiden, und hier wie dort ist das so erhaltene Bild an sich zu schwach gefärbt, um brauchbar zu sein, und wird deshalb durch nachfolgende Entwicklungsprocesse, die ebenfalls den bei Eisenbildern angewendeten ähnlich sind, sichtbar gemacht.

Die Uranoxydsalze sind gelb von Farbe, enthalten ein Atom Säure auf ein Atom Oxyd. Das salpetersaure, schwefelsaure, essigsäure Uranoxyd und sind in Wasser löslich, das oxalsäure Uranoxyd ist in Wasser unlöslich.

Die Lösungen werden von Alkalien bräunlich gelb gefällt, und es entstehen hierbei seltsame Verbindungen von $2 U_2O_3$ mit 1 RO.

Auch kohlensaure Alkalien geben Niederschläge von hellgelber Farbe, die neben U_2O_3 das Fällungsmittel enthalten und sich in doppelkohlensauen Salzen lösen, indem hier kohlensaure Uranoxydalkalien sich bilden von der Formel:

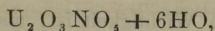


Das Uranoxydnatron ist als gelbe Farbe im Handel.

Man kennt auch Verbindungen des Uranoxyds mit den Erden, die beim Fällen einer Mischung von Uran- und Kalksalzen durch Aetzalkalien entstehen. Blutlaugensalz fällt Uranoxydsalz mit brauner Farbe. Schwefelwasserstoff fällt sie nicht, sondern reducirt sie zu Uranoxydul, Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefeluran. Uranoxyd erhält man leicht durch Erhitzen des trockenen salpetersauren Salzes als gelbrothes Pulver, durch Erhitzen desselben Salzes mit Alkohol bildet sich gelbes Uranoxydhydrat (U_2OHO). Durch Glühen giebt dieses grünes Uranoxyduloxyd.

Die Uranoxydulsalze sind grün, ziehen lebhaft Sauerstoff an, fällen aus Gold- und Silberlösungen die Metalle. Aetzende Alkalien fällen aus denselben rothbraunes Hydrat. Das wasserfreie Oxydul, welches man durch Glühen von oxalsaurem Uranoxyd bei Luftabschluss erlangt, ist roth.

Das bekannteste der im Handel vorkommenden Uransalze ist das salpetersaure Uran



es krystallisirt in gelben Drüsen, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; in hoher Temperatur wird es zersetzt. Das im Handel vorkommende trockne Salz ist in Alkohol oder Aether umkrystallisirt.

Burnett machte zuerst die Beobachtung, daß mit Uranoxydsalzen getränktes Papier im Licht zu Uranoxydulsalz reducirt wird und sich dabei schwach grün färbt. Nimmt man die Belichtung unter einem Negativ vor, so erhält man demnach ein schwach grünes Bild auf gelbem Grunde. Burnett, so wie der später mit Uransalzen arbeitende Népce de St. Victor machte dieses blasse Bild durch verschiedene Entwicklungsprocesse sichtbar, so durch Baden in einer Gold- oder Silberlösung, wobei metallisches Gold oder Silber durch reducirende Wirkung des Uranoxyduls niedergeschlagen wird, dann noch durch Einwirkung verschiedener anderer Substanzen, die mit Uranoxydul farbige Verbindungen bilden. Die so erhaltenen Bilder sind jedoch nicht sehr schön.

Wothly verbesserte das Verfahren, indem er eine Mischung von Uransalz und Silbersalz als lichtempfindliche Substanz anwendete. Er löste beide in Collodion auf, überzog damit Papierbogen und belichtete diese unter einem Negativ, und erhielt so ein tief braunes Bild, indem hier zunächst Uranoxydul gebildet wird, dieses aber sogleich das vorhandene Silber reducirt. Der Belichtungs- und Entwicklungsproceß

geht also hier gleichzeitig vor sich. Die so erhaltenen Bilder werden dann wie Silberbilder (s. u.) weiter behandelt. Man kann so vorzügliche Abdrücke erhalten; dennoch hat dieses Verfahren nur theilweise Eingang gefunden, da es wegen der Seltenheit des Urans und des hohen Preises der Zuthaten ebenso theuer zu stehen kommt, als das gewöhnliche Silberdruckverfahren.

Das Silber und seine Verbindungen

bilden die wichtigsten Körper der Photochemie, insofern als sie allein die Möglichkeit gewähren, ein hinreichend intensives Bild in der Camera obscura zu erzeugen, wozu die übrigen sensiblen Verbindungen bis jetzt nicht geeignet befunden worden sind. Silber ist deshalb vor allem die Grundlage für den Negativproceß und da in den meisten Branchen der Photographie die Positive nach Negativen gedruckt werden, so ist Silber die Basis der gesammten Photographie überhaupt.

Für den Negativproceß ist vorläufig keine Aussicht vorhanden, dieses Metall durch ein anderes zu ersetzen, für den Positivproceß aber sind schon mit gutem Erfolg die andern früher besprochenen Metallverbindungen benutzt worden, obgleich die Silberpositive noch jetzt die herrschenden sind. Wir beginnen unsere Besprechung mit dem

metallischen Silber,

was für uns insofern von Wichtigkeit ist, als es in einer eigenthümlichen Modification die Contouren und Halbschatten unsrer Negativbilder einerseits, in innigem Gemenge mit organischer Substanz die Silberpositivbilder (Papierbilder) andererseits bildet. Es ist eine Eigenthümlichkeit gewisser Metalle, wie Gold, Platina, Silber, unter gewissen Umständen im pulverförmigen Zustande aufzutreten, in welchem sie den gewöhnlichen glänzenden und compacten Metallen durchaus unähnlich sind.

Am bekanntesten unter diesen pulverigen Metallen ist wohl das Goldpulver, das mit brauner Farbe glanzlos niederfällt, wenn Goldlösungen mit Eisenvitriol versetzt werden, dann das Platinschwarz, welches man beim Kochen von Chlorplatin mit Traubenzucker und Natron erhält, ferner der glanzlose graue Platinschwamm.

In ganz ähnlicher Form scheidet sich nun auch das Silber als glanzlose graue Masse bei verschiedenen Reductionsprocessen aus.

Legt man z. B. ein Stück Zink in Chlorsilber und gießt verdünnte Säure darüber, so wird das weiße Chlorsilber sehr schnell reducirt und man erhält eine schwammige Masse, welche beim Trocknen zu grauem Pulver zerfällt.

Versetzt man ferner Silberauflösungen mit reducirenden organischen Substanzen, z. B. mit Gallussäure, Pyrogallussäure, so wird das Silber metallisch reducirt und fällt gemengt und oft dunkel gefärbt mit

etwas organischer Substanz als schwarzes Pulver nieder. Dasselbe geschieht beim Versetzen der Silberlösungen mit Eisenvitriol oder mit Uranoxydulsalzen. Dieser Niederschlag ist es nun, welcher die Contouren unserer Negativbilder bildet. Man belichte eine zur Hälfte bedeckte, mit Jodsilber getränkte Collodionplatte, welche noch feucht ist von der anhängenden Höllensteinlösung, die zur Präparation gedient hat und übergieße sie dann mit Eisenvitriollösung. Es bildet sich ein Niederschlag von grauem pulverigem Silber, und dieser hängt sich merkwürdiger Weise nur an alle belichteten Stellen, und diese färben sich dadurch dunkel. Dasselbe geschieht nun, wenn man die Jodsilbercollodionplatte in der Camera obscura exponirt. Man sieht darauf anfangs nicht die Spur eines Bildes, dieses tritt aber sogleich durch Bildung eines Silberniederschlags an den belichteten Stellen hervor, sobald man die Platte mit Eisenvitriollösung übergießt. Hat man die Höllensteinlösung abgewaschen, so erfolgt dies nicht*), weil hier das Material zur Erzeugung des pulverigen Silbers fehlt. Wohl aber entsteht dieser Niederschlag wieder, wenn man zu der Eisenvitriollösung einige Tropfen Silberlösung hinzusetzt und damit die gewaschene Platte hervorrufft.

Diese Art von Hervorrufungsproceß durch Silberpulver erinnert an die beim Eisen und Chrom besprochenen Entwicklungsproceße mit Farbenpulvern (Kohle- und Emailbilder). Nur dafs dort die Entwicklung auf trockenem, hier aber auf nassem Wege vor sich geht.

Das Jodsilber erlangt durch das Licht die Fähigkeit in statu nascenti sich ausscheidendes körnig pulveriges Silber anzuziehen, und darauf beruht das Erscheinen des Bildes. Je intensiver die Belichtung, desto stärker der Niederschlag. Photographie ist demnach ein der Silberspiegelfabrication ähnliches Gewerbe.

In beiden sucht man auf chemischem Wege einen Silberniederschlag hervorzubringen. In der Spiegelfabrication sucht man einen gleichmäßigen Niederschlag von Spiegelsilber auf der Glasfläche hervorzubringen und vermeidet den Niederschlag des pulverigen, in der Photographie sucht man dagegen auf der belichteten Fläche einen ungleichmäßigen Niederschlag von körnig pulverigem Silber hervorzubringen, ungleichmäßig nach Maßgabe der Belichtung.

Wegen der Wichtigkeit dieser Silberniederschläge für die Photographie ist es nun nothwendig, dieselben noch etwas specieller zu besprechen.

Der Niederschlag durch Eisenvitriol entsteht um so schneller, je concentrirter und neutraler die Flüssigkeiten sind. Säuren und organische Substanzen, wie Zucker, Gelatine etc., verlangsamen ihn. Wir

*) Die Veränderung, welche das Jodsilber bei der Belichtung erleidet, wird hier vorläufig aufser Acht gelassen.

sehen ferner, daß der Niederschlag grofse Neigung hat, sich an unreine oder raube Stellen des Glases zu hängen und dadurch Flecke liefert. Diese Umstände veranlassen uns, 1) sehr rein geputzte Glasplatten in der Photographie anzuwenden, 2) den Entwickler anzusäuern, um die Entstehung eines allgemeinen Niederschlags auf der Platte zu verhindern, 3) denselben verdünnt anzuwenden, um die Wirkung zu verlangsamen und besser controlliren zu können. Nicht selten setzt man organische Substanzen zu, wie Gelatine, Zucker, welche denselben Zweck haben und dem Entwickler eigenthümliche Eigenschaften ertheilen. Eine abnorme Erscheinung tritt ein, wenn die Silberlösung nicht neutral, sondern alkalisch ist. Mischt man sehr verdünnte Lösungen von Silber- und Eisensalz, so tritt anfangs keine Reaction ein, setzt man aber nur einen Tropfen NH_3 hinzu, so färbt sich die ganze Flüssigkeit schwarz. Dieser schwarze Körper ist eine Verbindung von Silberoxydul mit Eisenoxyduloxyd ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{Fe}_3\text{O}_4$) und derselbe entsteht auch nicht selten in der photographischen Praxis durch Einfluß kalkhaltiger alkalisch reagirender Wässer, und das ist ein zweiter Grund, warum man sowohl Silberbad als auch Entwickler ansäuert. Säuren zersetzen diesen schwarzen Niederschlag unter Ausscheidung von Silber, indem das Silberoxydul zerfällt. Eine zweite Eigenthümlichkeit dieser Silbereisenreaction ist der Umstand, daß dieselbe keine ganz vollständige Zersetzung der Silbersalze hervorruft. Man kann einen noch so grofsen Ueberschuß von Eisensalz zum Silbersalz setzen, immer bleibt ein Theil des Silbers unreducirt und offenbart sich durch Salzsäure. Die über dem Niederschlag stehende Mutterlauge giebt bei gewissem Verhältniß sowohl mit frischer Silberlösung als auch mit frischer Eisenlösung noch einen Niederschlag. Es scheint also in derselben ein Gleichgewichtszustand zu herrschen, der sowohl durch erneuten Zusatz des einen wie des andern Salzes gestört wird.

Mit Rücksicht auf diesen Silbergehalt ist es von Wichtigkeit, die Rückstände des Entwicklungsprocesses nicht fortfliefsen zu lassen, sondern zu den Silberrückständen zu giefsen. Anders ist es bei der Reaction von Gallussäure und Pyrogallussäure. Hier wird das Silber, wenn hinreichend organische Substanz zugesetzt ist, vollständig gefällt. Zugleich schlägt sich aber immer etwas organische Substanz mit nieder und färbt den Niederschlag mehr oder weniger schwarz oder blau bis roth. So z. B. bei Anwendung von Essigsäure ist der Niederschlag mehr röthlich, bei Anwendung von Citronsäure mehr bläulich. Beide Flüssigkeiten, Eisenvitriol und Pyrogallus, wurden früher als Entwickler angewendet, neuerdings wendet man bei dem sogenannten nassen Verfahren nur Eisenvitriol an. Interessant ist nun, daß solche pulverigen Silberpartikeln im photographischen Negativ im Stande sind, noch weitere in statu nascenti sich ausscheidende Silbertheilchen anzuziehen, und sich dadurch noch dunkler zu färben; darauf beruht der sogenannte

Verstärkungsproceß in der Photographie. Entfernt man nämlich aus einem Collodionbild, das in der oben angeführten Weise entwickelt worden ist, das Jodsilber durch unterschwefligsaures Natron, so bleibt das Bild rein zurück in grauer Farbe, aus pulverigem Silber bestehend. Uebergießt man dieses nun mit einer Mischung von Silberlösung und Pyrogallussäure oder Eisenvitriol, so schlägt sich abermals pulveriges Silber nieder, dieses hängt sich aber nun an das schon vorhandene Silber und macht so das Bild schwärzer, dicker.

Nicht uninteressant ist es nun, die chemischen Prozesse, durch welche eben dieses Silberpulver entsteht, kennen zu lernen. Woher kommt es, daß in manchen Fällen sich das Silber als Spiegel ausscheidet, in anderen Fällen als graues Pulver?

Des Verfassers Untersuchungen haben ergeben, daß alle Umstände, welche die Reduction des Silbers erschweren, die Entstehung des pulverigen, alle Umstände, welche dieselbe erleichtern, die Entstehung des Spiegelsilbers veranlassen. Daraus geht denn mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß letzteres das Product einer directen Reduction ist, das körnig pulverige Silber dagegen aus einer indirecten Reduction hervorgeht. Im letzteren Falle entsteht zunächst Silberoxydul (daher rührt wohl auch die dunkle Farbe der Flüssigkeiten bei der Reduction); dieses wird aber durch Säuren sowie durch NH_3 zersetzt und dadurch pulveriges Silber ausgeschieden ($\text{Ag}_2\text{O} = \text{AgO} + \text{Ag}$).

Wichtig ist noch zu erwähnen, daß Stafs ein violettes Silberpulver dargestellt hat durch Reduction einer sehr concentrirten Ammoniak-silberlösung durch Milchzucker. Dieser Punkt ist interessant, denn er läßt uns das violette Ansehen, das Silberphotographien unter gewissen Umständen zeigen, erklären.

Der Silberniederschlag erscheint also, wie aus dem Gesagten hervorgeht, von sehr verschiedenem Ansehen. Am hellsten ist der mit salpetersaurem Eisenoxydul erzeugte, dunkler der mit Eisenvitriol gefällte, namentlich um so dunkler, je weniger Säure zugegen war, am dunkelsten erscheint der Niederschlag bei Gegenwart organischer Körper wie Gallussäure, Pyrogallussäure. In der Durchsicht erscheint der Niederschlag ebenso verschieden. Mitunter von grauer, mitunter von blauer, bräunlicher Farbe, daher das verschiedene Ansehen unserer Collodionbilder. Durch Drücken mit einem Polirstahl werden alle diese Niederschläge weiß und metallglänzend.

Gewisse Metallsalzlösungen wirken nun in eigenthümlicher Weise auf das pulverige Silber, indem sie unter Chlorabgabe oder Jodabgabe oder unter Bildung von Niederschlägen anders gefärbter Metalle die Farbe des grauen Silbers wesentlich modificiren. Uebergießt man dieses z. B. mit Quecksilberchloridlösung, so färbt es sich braun; es bildet sich dabei Silberchlorür. Wirkt jedoch die Quecksilberlösung sehr lange, so geht dieses in weißes Chlorsilber über, während sich

zugleich Calomel niederschlägt. Auch Eisenchlorid wirkt färbend. Die Farbe des Silberchlorürs ist viel intensiver als die des metallischen Silbers, daher benutzt man diesen Proceß, um Silberbilder zu verstärken, d. h. dunkler zu machen.

In ähnlicher Weise wirkt nun auch das in Jodkalium gelöste Jodquecksilber. Uebergießt man Silberpulver damit, so färbt es sich dunkelgrün unter Bildung von Silberjodür, bei längerer Wirkung wird dieses gelb unter Bildung von Jodsilber. Auch dieser Proceß wird in der Praxis benutzt. Jodlösung wirkt ähnlich wie das Quecksilberjodür.

Mischungen von Urannitrat und rothem Blutlaugensalz färben das Pulver tiefbraun, indem sich hier neben Cyansilber braunes Uranencyanür niederschlägt (Selle's Verstärkungsproceß).

Auflösungen von Chlorgold oder Chlorgoldnatrium und Chlorplatin bewirken ebenfalls eine eigenthümliche Färbung des Silbers. Es schlagen sich unter Chlorsilberbildung pulveriges Gold oder Platina nieder, ersteres färbt die Masse blau, letzteres schwarz. Aehnlich wirken andere Platinmetalle. Auf die Anwendung dieser edlen Metalllösungen beruhen die photographischen Schönungsverfahren, indem der durch sie bewirkte Ton wohl angenehmer ist, als der des ursprünglichen Silberbildes.

Ein Collodionbild wird in dieser Weise theilweise oder ganz in ein Platin- oder Goldbild übergeführt und besitzt so die Eigenschaft, sich einbrennen zu lassen; darauf beruht die Herstellung der Grüne'schen Photographieen auf Porzellan und Email.

Man kann durch diese chemischen Veränderungen des Silbers unserer Collodionbilder für die Praxis höchst wichtige Combinationen erhalten.

Nun haben wir noch das fein zertheilte Silber zu betrachten, aus dem unsere Papierbilder bestehen. Taucht man ein unter einem Negativ belichtetes Stück Uranpapier (s. o. S. 35) in eine Silberlösung, so schlägt sich an Stelle des Uranoxyduls Silber nieder und dieses erscheint von eigenthümlich brauner oder violetter Farbe, wesentlich verschieden von dem grauen Silber der Collodionbilder.

Belichtet man Chlorsilberpapier (s. u.), so färbt sich dieses mit der Zeit braun und enthält so ebenfalls metallisches Silber. Dieses metallische Silber wird von Metalllösungen wie Quecksilberchlorid, Goldchlorid etc. ebenso leicht verändert wie das pulverige graue Silber (s. o.), und beruhen darauf gewisse photographische Tonungsmethoden.

Seltsam ist die Farbenveränderung, die es beim Einbringen in unterschwefligsaure Natronlösung erleidet. Die schöne violette Farbe verändert sich dabei in ein häßliches Gelbbraun.

Die Farbe dieses Silberniederschlages im Papier ist wieder verschieden je nach der Leimung desselben, mehr röthlich bei Gelatine-, mehr violett bei Eiweißpapier.

Davanne schreibt hier das verschiedene Ansehen dieser Niederschläge der Bildung von Lacken zu, d. h. chemischen (?) Verbindungen des metallischen Silbers mit der organischen Substanz. Durch Drücken und Reiben werden sie nicht metallglänzend.

Jetzt gehen wir über zu den Silberverbindungen. Diese gehören großentheils zu den direct lichtempfindlichen Körpern, d. h. denjenigen, welche für sich allein durch das Licht zersetzbar sind.

Wir fangen zunächst an mit dem Silberoxydul (Ag^2O), d. i. ein wenig untersuchter Körper, der entsteht durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf citrinsaures Silberoxyd; es bildet sich dann, wie es scheint, ein citrinsaures Silberoxydul, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Durch Kalilauge wird aus der braunen Lösung das Silberoxydul als ein dunkelbrauner bis schwarzer Körper gefällt, der sich mit Salzsäure zu tiefdunkelviolettem Silberchlorür verbindet, und durch Ammoniak wie durch Säuren unter Zurücklassung von metallischem pulverigen Silber und sich auflösendem Silberoxyd zersetzt wird, z. B. $\text{Ag}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{AgO SO}_3 + \text{Ag}$.

Auch aus anderen Silberoxydsalzen kann durch Behandeln mit Wasserstoff oder einem anderen Reductionsmittel Silberoxydul dargestellt werden, z. B. aus dem molybdänsauren und arsenignsauren Silberoxyd. Eine Verbindung des Silberoxyduls mit dem Eisenoxydul-Oxyd entsteht durch Wirkung von Eisenvitriol auf Silbersalz (s. o. S. 38).

Silberoxyd (AgO).

Dieses existirt in drei Modificationen, als braunes, schwarzes und violettes Silberoxyd. Ersteres entsteht durch Fällung von Silbersalzen mit Kalilauge als ein braunes wasserfreies Pulver, das zweite durch Kochen von Chlorsilber mit Kalilauge, das dritte durch Verdunsten einer ammoniakalischen, mit Kalilauge versetzten Silberlösung als feine mikroskopische Krystalle. Alle drei reagiren alkalisch, sind starke Basen, ziehen Kohlensäure aus der Luft an und lösen sich zum Theil in Wasser. Sämmtliche werden im Licht zersetzt; am auffallendsten das violette, welches alsbald schwarz wird. Der hierbei entstehende Körper ist Silberoxydul, denn er giebt mit Salzsäure ein violettes Silberchlorür, aus dem sich durch NO_5 kein metallisches Silber ausziehen läßt.

Interessanter als das Silberoxyd sind verschiedene seiner Salze für die Photographie. Hier steht in erster Reihe das

salpetersaure Silberoxyd (AgONO_5),

eine Substanz, die für den Photographen das ist, was dem Chemiker die Schwefelsäure, dem Mechaniker das Eisen, ein Salz, ohne das die Photographie kaum bestehen könnte. Wir müssen deshalb bei den Eigenschaften dieses wichtigen Körpers länger verweilen.

Das Salz kommt in zweierlei Formen im Handel vor, als krystalli-

sirtes und geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd. Beide finden in der Photographie Verwendung. Sie werden dargestellt durch Auflösen des reinen Silbers in Salpetersäure. Diese Auflösung geht bei Anwendung von starker Salpetersäure äußerst leicht von statten, namentlich bei Anwendung des Silbers in Pulverform. Man benutzt dazu am besten eine gute mit Trichter bedeckte tiefe Porzellanschale. Nachdem das Ganze aufgelöst ist, verjagt man die überschüssige Säure durch Abdampfen bei gelinder Wärme; sobald der grösste Theil des Wassers verjagt ist und die Masse dick wird, muß die Schale zugedeckt werden. Nach Vertreibung der letzten Antheile Feuchtigkeit erhitzt man vorsichtig, dann schmilzt die ganze Masse und fließt ruhig. Waren mit den Rohmaterialien organische Substanzen gemengt, so wird die Masse beim Schmelzen schwarz, indem sich körnig pulveriges Silber ausscheidet, dann muß man noch einmal in wenig Wasser lösen und mit einigen Tropfen NO_2 eindampfen, so bekommt man das Ganze völlig weiß. War Kupfer im Silber, so wird die Masse grün. Dann muß man so lange schmelzen, bis eine Probe herausgenommen mit Ammoniak keine blaue Färbung mehr giebt. Das Kupfersalz zersetzt sich nämlich leichter als das Silbersalz, so daß man bei vorsichtigem Erhitzen beide trennen kann. Wichtig ist aber, das geschmolzene Salz nicht zu lange und zu stark zu erhitzen, sonst entweicht Sauerstoff und es bildet sich anfangs salpetrigsaures Silber, später in der Glühhitze metallisches Silber. Nicht selten ist das Stangensilbersalz mit salpetrigsaurem Silberoxyd verunreinigt. Dies schadet für den Positivproceß gar nichts, im Negativproceß ergeben sich aber hierbei eigenthümliche Störungen, der Entwicklungsproceß geht unter Schleierbildung vor sich, die Negative werden unklar. Man erkennt die salpetrige Säure, wenn sie in größerer Menge vorhanden ist, leicht durch Uebergießen des Silbersalzes mit Salpetersäure. Sie entweicht dann und zerfällt in NO , und 2NO_2 , letztere bildet rothe Dämpfe. Kleinere Mengen findet man durch Niederschlagen mit Jodkalium-Ueberschufs, Filtriren und Versetzen mit reiner Schwefelsäure und Stärke; diese färbt sich alsdann bei Gegenwart von NO_2 blau. Eben weil das geschmolzene Salz öfter in dieser Weise salpetrigsaures Silberoxyd enthält, zieht man in neuerer Zeit das doppelt krystallisirte Salz vor, das einfach erhalten wird durch Abdampfen bis zur Trockniß (um alle Säure zu verjagen), Wiederauflösen und Krystallisiren.

Ein- für allemal ist zu bemerken, daß das Abdampfen des Silbersalzes nicht in Räumen vorgenommen werden darf, wo Papiere oder gar Bilder liegen. Es scheint hierbei, sobald die Silberlösung sich ihrem Sättigungspunkt nähert, eine förmliche Verflüchtigung stattzufinden, denn trotz Bedeckung der Schale mit Trichter beschlagen binnen kurzer Zeit sämmtliche in dem Zimmer befindliche Papiere mit feinen im Licht braun werdenden Punkten, selbst die 20 Fuß entfernten.

Das salpetersaure Silberoxyd ist ein wasserfreies, im reinen Zustande neutral, ja sogar etwas alkalisch reagirendes Salz. Der Photograph thut stets gut, sich von der Reaction des Salzes zu überzeugen, denn nicht selten reagirt namentlich das krystallisirte Salz schwach sauer, was im Negativproceß die Empfindlichkeit sehr beeinträchtigt.

Ebenso nöthig ist eine quantitative Prüfung, denn nicht selten ist das Salz mit Salpeter verunreinigt, um das Gewicht zu vermehren, da jetzt der Preis des Körpers sehr heruntergegangen ist. Es krystallisirt selbst mit Salpeter zusammen. Der Salpeter schadet zwar dem Prozesse nichts, wohl aber dem Geldbeutel. Am besten nimmt man diese Prüfung vor mit den bekannten Titrirapparaten (wir werden später eine einfache Methode beschreiben), oder durch Glühen einer gewogenen Menge im bedeckten Porzellantiegel, mit Rücksicht darauf, daß 170 AgONO_3 , 108 Ag liefern müssen.

Mancher Höllenstein enthält auch etwas Chlorsilber, dieser scheidet sich alsdann beim Lösen in Wasser aus. Concentrirte Lösungen von Höllenstein lösen nämlich Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber auf, letzteres am leichtesten, die ersten beiden nur schwierig (s. S. 44 u. 46).

Wichtig ist die bedeutende Löslichkeit des Höllensteins in Wasser. Es ist das einzige der bekannten Silbersalze, welches sich leicht löst. Es löst sich im gleichen Gewicht Wasser, schwerer bei Gegenwart von NO_3 . Kochender Alkohol löst $\frac{1}{4}$ seines Gewichts, setzt aber beim Erkalten fast alles wieder ab. Die leichte Löslichkeit in Wasser erlaubt Flüssigkeiten von beliebiger Concentration herzustellen, eine enorme Wichtigkeit für die photographische Praxis. Die Lösungen derselben sind die photographischen Silberbäder, die man in sehr verschiedener Concentration anwendet, einerseits um damit durch Wechselzerlegung andere sehr lichtempfindliche Silberverbindungen zu erzeugen, andererseits als lichtempfindliche Substanz selbst.

Das salpetersaure Silberoxyd ist zwar für sich allein im Licht nicht zersetzbar. Es kann jahrelang am Licht stehen, ohne sich zu färben; thut es das, so ist es nicht rein, sondern enthält entweder Chlorsilber oder organische Substanzen.

Die Lösung desselben ist aber im Licht zersetzbar, sie scheidet dabei zarte, feine, schwarze Silberkörnchen ab. Ebenso zersetzt es sich bei Gegenwart organischer Substanzen. Streicht man AgONO_3 auf ein Stück Papier und legt es in das Licht, so färbt es sich braun. Diese braune Masse ist in der organischen Substanz fein vertheiltes Silber von violetter bis schwarzer Farbe (s. o. S. 40). Die Papierbilder werden auf solchem mit Höllenstein und Chlorsilber imprägnirten Papier erzeugt.

Von organischen Silberoxydsalzen sind für die Photographie nur einzelne von Wichtigkeit. Das essigsäure Silberoxyd ist ein

schwerlösliches weißes Salz, das sich für sich allein im Licht zersetzt; es wird an sich wohl kaum noch in der Photographie angewendet, dagegen bildet es sich öfter, namentlich in der Kälte, in einem mit Essigsäure angesäuerten Silberbade und scheidet sich dann in feinen Nadeln aus. Platten in solchem Bade sensibilisirt, bedecken sich dann mit Spiessen und Nadeln. Das weinsaure und citronsaure Silberoxyd erhält man als weiße unlösliche Niederschläge beim Fällen von Silbersalz mit weinsauren und citronsauren Alkalien. Diese Salze sind sehr leicht durch das Licht zersetzbar, das erstere färbt sich dabei tief violettbraun, das andere mehr braunroth bis fuchsig. Wichtiger als diese Körper sind für die photographische Chemie:

Die Haloidsalze des Silbers: Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber.

Mit Chlor bildet das Silber zwei Verbindungen, das Silberchlorür (Ag_2Cl) und das Chlorid (AgCl); ersteres entsteht, wenn man eine blanke Silberplatte mit Eisenchlorid betupft, als schwarzer Fleck, oder beim Behandeln des Silberoxyduls mit Salzsäure, oder bei verschiedenen Reductionerscheinungen des Chlorsilbers. Rein hat man es noch nicht dargestellt. Nur soviel weiß man, daß es in Säuren und Wasser unlöslich ist, auch von Salpetersäure nicht zersetzt wird und beim Behandeln mit Ammoniak in pulveriges Silber und sich lösendes Silberchlorid zerfällt. Aehnlich wirken andere Lösungsmittel des Chlorsilbers, z. B. unterschwefligsaures Natron. Photographisch hat es Bedeutung als das Product der Zersetzung des Chlorsilbers im Licht.

Das Chlorsilber (AgCl)

findet sich in der Natur als compacte Masse, die sehr bald am Lichte anläuft und sich bräunlich färbt; diese Veränderung war schon den alten Alchymisten bekannt. Künstlich erzeugt man es durch Versetzen einer Silberlösung mit Salzsäure oder einem Chlormetall als einen durch seine Unlöslichkeit im Wasser ausgezeichneten weißen käsigen Niederschlag, der sich schnell zusammenballt und zu Boden setzt, sich leicht in Ammoniak und unterschwefligsaurem Natron, schwerer in kochendem Salmiak und Kochsalzlösung auflöst. Diese Auflösung ist keine directe, sondern von Zersetzungen begleitet (s. u.). Jodkalium zersetzt und löst es ebenfalls. Es schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einem Glase oder einer hornigen Masse (Hornsilber); es krystallisirt aus ammoniakalischen Lösungen leicht in Würfeln. Es wird leicht durch Zink und Eisen zu Metall reducirt, letzteres erscheint dabei grau und pulverförmig. Seine Unlöslichkeit ist die Basis der Erkennung der Silbersalze durch Salzsäure. Es giebt jedoch Umstände, unter denen diese Reaction nicht zuverlässig ist. Bei Gegenwart von

organischen Substanzen ist nämlich das Chlorsilber etwas löslich im Wasser. Ebenso löst sich Chlorsilber in sehr concentrirter salpetersaurer Silberlösung, und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ab. Mancher im Handel vorkommende Höllenstein enthält Chlorsilber und löst sich deshalb unter Trübung auf. Dieses Chlorsilber ist nun ein direct, d. h. für sich allein im Licht zersetzbarer Körper; stellt man es ans Licht, so färbt es sich bald violett, die Farbe geht mit der Zeit ins Chocoladenbraune über, wird aber bei reinem Chlorsilber niemals schwarz, wie in chemischen Lehrbüchern steht. Die Zersetzung ist nur oberflächlich, innen bleibt ein weißer Kern von AgCl .

Scheele war der Erste, der diese Veränderung des Chlorsilbers im Licht studirte. Er constatirte die Entwicklung von Chlor und behauptete, daß metallisches Silber neben unzersetztem Chlorsilber zurückbleibe. Diese Behauptung wurde später von Wetzlar und Wittstein angegriffen, die angaben, Chlorsilber zersetze sich in freies Chlor und Subchlorid; dagegen haben neuerdings Davanne und Girard Scheele's Behauptung wieder adoptirt und die Zersetzung in freies Chlor und metallisches Silber vertheidigt.

Um nun diesen widersprechenden Zeugnissen gegenüber Klarheit zu gewinnen, machte der Verfasser eine Reihe von Versuchen über die Zersetzung des Chlorsilbers, Bromsilbers und Jodsilbers im Licht, aus denen hier nunmehr das Wichtigste herausgehoben werden soll.

Was zunächst das Chlorsilber anbetrifft, so ist die Entwicklung von Chlor im Licht schon durch den Geruch zu constatiren. Wenn nun Chlor frei wird, kann nur zweierlei zurückbleiben, entweder metallisches Silber oder ein Subchlorid.

Metallisches Silber ist nun in Salpetersäure löslich; ist dieses demnach in der durch Licht gefärbten Masse vorhanden, so muß sich dasselbe durch Salpetersäure ausziehen lassen. Durch Kochen mit Salpetersäure löst sich aber nicht die Spur Silber, also kann nur ein Subchlorid gegenwärtig sein. Chlorsilber zersetzt sich demnach im Licht zum Theil in freies Chlor und zurückbleibendes Subchlorid ($2\text{AgCl} = \text{Ag}_2\text{Cl} + \text{Cl}$).

Davanne behauptet neuerdings, daß Chlorsilber in feinsten Vertheilung, d. h. wenn dasselbe in sehr großer Oberfläche dem Licht exponirt wird, dennoch zu metallischem Silber reducirt würde. Er beschreibt jedoch nicht die Art, wie er dieses Resultat gewonnen hat.

Das Bromsilber (AgBr).

Brom bildet mit dem Silber ebenso wie das Chlor zwei Verbindungen, das Silberbromür (Ag_2Br) und das Silberbromid (AgBr). Erstere ist nur bekannt als Zersetzungsproduct des letzteren, und zeigt sich in seinem chemischen Verhalten dem Silberchlorür analog. Silber-

bromid (das gewöhnliche Bromsilber) ist ein in seinem chemischen Verhalten dem Chlorsilber ganz ähnlicher Körper, der beim Versetzen von Silberlösungen mit Brommetallen als ein gelblicher, käsiger Niederschlag erscheint, und sich in Ammoniak etwas schwerer, in den übrigen oben angeführten Lösungsmitteln aber ebenso leicht wie Chlorsilber löst.

In Silbernitratlösungen löst sich Bromsilber etwas leichter als Chlorsilber und liefert damit unter Umständen Krystalle einer Verbindung der Formel $\text{AgONO}_2 + \text{AgBr}$, die jedoch durch Wasser zerfällt.

Im Licht färbt sich Bromsilber blafsgrauviolett unter deutlicher Entwicklung von Brom. Die zurückbleibende blafsgrauviolette Masse giebt an kochende Salpetersäure kein Silber ab, demnach kann sie nur ein Silberbromür enthalten. Bromsilber zersetzt sich also im Licht in freies Brom und Silberbromür.

Das Jodsilber (AgJ)

bildet sich als ein gelber Niederschlag beim Versetzen von Silbersalzen mit Jodkalium. Dieser gelbe Niederschlag ist in vielen Stücken dem Chlorsilber und Bromsilber ähnlich, zeigt aber doch einige charakteristische Unterschiede. Man erhält es nämlich zunächst als Körper von verschiedenen Eigenschaften, jenachdem man beim Darstellen überschüssige Silberlösung oder überschüssige Jodkaliumlösung anwendet. Im ersteren Fall bildet es einen mehr orangegelben, im letzteren Fall einen mehr blafs gelben Niederschlag. Der erstere färbt sich im Licht, der letztere nicht. Es ist unlöslich in Ammoniak, dadurch unterscheidet es sich vom Bromsilber und Chlorsilber; dagegen ist es, wie alle anderen Silbersalze, löslich in unterschwefligsaurem Natron, Cyankalium etc. Es zeigt ein eigenthümliches Verhalten zu Silberlösungen.

Während nämlich Chlorsilber und Bromsilber nur sehr schwer in Höllesteinlösungen löslich sind und eine Lösung von 10 pCt. AgONO_2 kein Chlorsilber und Bromsilber mehr aufzulösen vermag, löst sich das Jodsilber verhältnißmäfsig leicht darin auf und bildet dann eine krystallisirbare weisse Verbindung $2\text{AgONO}_2 + \text{AgJ}$ (Jodsilber-salpeter*), die man aus sehr concentrirten Silberlösungen in Krystallen erhalten kann, die aber durch viel Wasser zersetzt wird.

Diese Löslichkeit des Jodsilbers in Silberlösungen ist ein für die photographische Praxis wichtiger Umstand. Der Photograph braucht als lichtempfindliche Substanz im Negativproceß eine Jodsilberschicht, die er erzeugt, indem er eine jodmetallhaltige Collodionschicht in eine Silberauflösung taucht. Hierbei bildet sich nun zunächst Jodsilber; dieses wird aber bei längerem Verweilen in der Lösung oft vollständig wieder aufgelöst. Daher müssen die photographischen Silber-

*) Nach Schnaafs ist die Formel $\text{AgONO}_2 + \text{AgJ}$.

bäder stets vorher zum Theil mit Jodsilber gesättigt werden, um das Auflösungsvermögen für Jodsilber zu vermindern. Alkohol, Aether, Essigsäure, Salpetersäure befördern die Löslichkeit des Jodsilbers im Silberbade sehr bedeutend, die letztere Säure am meisten. Ein abnormes Verhalten zeigt diese Lösung gegenüber der Temperatur. Während andere Körper mit wenigen Ausnahmen in der Wärme löslicher sind, wie in der Kälte, verhält sich die Auflösung des Jodsilbers in Silberbädern gerade umgekehrt. Dasselbe löst sich in der Kälte leichter, in der Wärme schwerer; erwärmt man eine gesättigte Auflösung, so trübt sie sich unter Ausscheidung von Jodsilber, beim Erkalten wird sie wieder klar. Diese Erscheinung ist in der photographischen Praxis nicht selten. Im hohen Sommer beobachtet der Photograph, dafs sein Silberbad sich plötzlich trübt, dafs es über Nacht von selbst und ohne einen Bodensatz zu liefern, wieder klar wird. Diese Trübungen verursachen, wie wir später sehen werden, Löcher in der Collodionschicht.

Hinsichtlich der quantitativen Verhältnisse bemerken wir, dafs in einer Silberlösung 1 : 10 auf 10 Cubikcent. 0,053 Jodsilber gelöst werden können, in einer Silberlösung 1 : 8 in 100 Cubikcent. 0,077 Jodsilber bei 16°. Alkohol und ätherreiche Bäder enthalten freilich mehr, doch erreicht die Menge des aufgelösten Jodsilbers noch nicht 1 pCt. des im Bade enthaltenen salpetersauren Silbers*).

Durch Wasser wird dieses Jodsilber ausgeschieden, eine Lösung von $3\frac{1}{2}$ pCt. Silbersalz enthält fast kein Jodsilber mehr. Ebenso leicht wie Jodsilber sich in salpetersaurer Silberlösung löst, löst es sich nun auch in Jodkalium, Jodnatrium etc., indem sich hier Doppelsalze ($\text{AgJ} + \text{KJ}$ oder $\text{AgJ} + 2\text{KJ}$) bilden. Diese Doppelsalze werden durch viel Wasser zersetzt und blafs gelbes Jodsilber im feinpulverigen Zustande ausgeschieden.

Jetzt kommen wir nun auf den Hauptpunkt zu sprechen: die Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers.

Das käsige, dunkelgelbe Jodsilber, welches man in überschüssiger Silberlösung erhält, färbt sich im Licht grünlichgrau; das pulverige, bei Ueberschufs von Jodkalium erhaltene, ist im Licht unveränderlich. Nun sollte man glauben, dafs analog dem Brom- und Chlorsilber beim Belichten des Jodsilbers Jod frei würde, das ist aber nicht der Fall, weder mit Stärkekleister noch mit Schwefelkohlenstoff läfst sich nur eine Spur freien Jods bei der Belichtung des Jodsilbers nachweisen. Man hat deshalb die Meinung geäußert, dafs sich vielleicht Jodür und Superjodid bilde; diese Meinung ist aber unhaltbar, da noch Niemand bisher ein Silbersuperjodid erzeugt hat und das Jod überhaupt keine Neigung hat, Superjodide zu bilden. Daher nehmen

*) Siehe Photographische Mittheilungen No. 1 und 3.

viele Forscher an, dass Jodsilber im Licht keine chemische Zersetzung, sondern nur eine physikalische Veränderung erleide. Diese Meinung wäre nicht ungerechtfertigt, wenn nicht das Verhalten des Jodsilbers bei Gegenwart gewisser jodabsorbirender Körper zu anderen Schlüssen berechtigte. Jodabsorbirende Körper, wie Höllensteinlösung, arsenigsäures Natron, Tannin, Zinnchlorür haben nämlich die Eigenthümlichkeit, die Zersetzung des Jodsilbers im Licht sehr energisch zu befördern. Während reines Jodsilber sich im Lichte nur blafsgrün färbt, färbt sich Jodsilber in Berührung mit genannten Körpern viel schneller und dunkler, und diese Erscheinung ist nur erklärbar durch eine chemische Zersetzung des Jodsilbers. Jodsilber scheint wie Eisenoxyd, Uranoxyd zu den Körpern zu gehören, die für sich allein keine Zersetzung im Lichte erleiden, wohl aber bei Gegenwart von Substanzen, welche sich mit einem der bei der Belichtung frei werdenden Bestandtheile verbinden (s. u. S. 49).

Einfluss verschiedener Substanzen auf die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze.

Betrachtet man die drei Körper Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber, so bemerkt man, dass Chlorsilber sich im Licht am dunkelsten färbt, weniger dunkel das Bromsilber, am hellsten das Jodsilber, die beiden ersten unter deutlich nachweisbarer chemischer Zersetzung und Bildung von Chlorür und Bromür, das letztere ohne nachweisbare chemische Veränderung. Diese Veränderungen der drei Haloidsalze im Sonnenlicht werden nun wesentlich modificirt durch den Einfluss fremder Substanzen, mit denen sie in Berührung sind, wie dies schon aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist. Hier ist zunächst anzuführen: der Einfluss des Wassers.

Bei Gegenwart von Wasser bildet sich nicht freies Chlor und freies Brom, sondern Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure. Das Wasser reagirt daher sauer; im Uebrigen bildet sich hier ebenfalls Silberchlorür und Bromür. Beim Belichten von Jodsilber unter Wasser bleibt dieses neutral.

Charakteristisch ist der Einfluss der Säuren. Dieselben verlangsamen die chemische Veränderung, welche Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber im Licht erleiden. Unter Salpetersäure von 1,2 sp. G. färbt sich Jodsilber gar nicht, ebenso bleibt Chlorsilber unter rauchender Schwefelsäure weifs. Essigsäure und verdünnte Schwefelsäure verlangsamen die Farbenveränderung des Jodsilbers im Licht; auf Bromsilber wirken sie ebenso, jedoch schwächer.

Merkwürdig ist, dass im Licht gefärbtes Bromsilber durch Salpetersäure von 1,2 sp. G. etwas gebleicht wird, Jodsilber nimmt dadurch seine ursprüngliche gelbe Farbe vollständig wieder an.

Aehnlich den Säuren wirken manche Salze. Chlorsilber, welches eine Spur Quecksilberchlorid enthält, färbt sich gar nicht im Licht, wahrscheinlich bildet sich hier eine im Licht nicht zersetzbare Doppelverbindung. — Unter Eisenvitriollösung färbt sich Chlorsilber nur sehr langsam, weil Eisenvitriol einen großen Theil der chemisch wirkenden Strahlen verschluckt.

Nun giebt es auch eine Reihe von Körpern, welche die Veränderungen, die gedachte Salze im Lichte erleiden, entschieden befördern, und der bekannteste von allen ist das salpetersaure Silberoxyd.

Bromsilber und Jodsilber färben sich unter Höllensteinlösung viel schneller und intensiver im Licht als im reinen Zustande.

Bei Chlorsilber tritt diese Erscheinung weniger hervor.

Bromsilber färbt sich dabei tief violett, Jodsilber dunkelgrün *).

Diese intensive Zersetzung erklärt sich einfach durch die kräftige Absorption, welche salpetersaures Silber gegen Brom und Jod ausübt, denn auch andere jodabsorbirende Körper befördern die Veränderung des Jodsilbers im Licht in sehr merkbarem Grade. Verfasser dieses wies dies mit dem arsenigsauren Natron nach, dann mit Zinnchlorür, Brechweinstein (siehe Photograph. Mittheilungen, II. Jahrg., No. 14). Das durch Ueberschufs von Jodkalium gefällte lichtunempfindliche Jodsilber wird durch die eben genannten Körper lichtempfindlich gemacht.

Man nennt diese Körper, deren Gegenwart die Lichtempfindlichkeit bedingt oder vermehrt, Sensibilisatoren. Sie spielen in der Photographie eine wichtige Rolle (s. u. S. 52). Solcher Sensibilisator ist nun auch unter Umständen die Papierfaser (s. o. Eisen, Chrom).

Papier mit Chlorsilber und Bromsilber imprägnirt, färbt sich im Licht viel dunkler als reines Chlorsilber und Bromsilber, ersteres tief chocoladenbraun, letzteres violett.

Hierbei werden diese Salze durch Einfluß der organischen Substanz zu metallischem violettem Silber reducirt, denn das Papier wird durch Salpetersäure in der Wärme entfärbt (freies Silber ist freilich in derselben nicht nachzuweisen, da hierbei noch organische Substanzen vorhanden sind, welche die Reaction hindern).

Dieser Umstand, daß Chlorsilber- und Bromsilberpapier auf diese Weise zu metallischem Silber reducirt werden, hat wohl Davanne veranlaßt, anzunehmen, daß das AgBr und AgCl direct zu metallischem Silber reducirt werden, daß dies jedoch bei dem reinen AgBr und AgCl nicht der Fall ist, kann man leicht durch Erwärmen derselben mit NO_2 nachweisen (s. o.).

*) Bei der Belichtung des Bromsilbers unter Höllensteinlösung scheidet sich auch pulveriges metallisches Silber aus, wie Verfasser nachwies.

Das Chlorsilberpapier färbt sich viel stärker als Bromsilberpapier; dem entspricht auch die viel intensivere Zersetzung, die das Chlorsilber hier erleidet und die aus der größeren Verwandtschaft des Cl zum Wasserstoff der Papierfaser sich erklären läßt.

Jodsilberpapier färbt sich nur sehr wenig graugelb, erst nach monatelanger Wirkung wird die Farbe etwas bräunlich.

Auf diese Färbung, welche Chlorsilber in Berührung mit organischen Substanzen, namentlich mit Papier im Sonnenlicht erleidet, beruht zum Theil der photographische Positivproceß. Hier werden Papiere mit Chlormetallen imprägnirt und dann in Silberlösungen gebadet; es entsteht dabei Chlorsilber, welches neben freiem AgONO_2 im Papiere zurückbleibt; beide, sowohl das AgCl als auch das AgONO_2 , färben sich in Berührung mit organischer Substanz im Licht, und so erhält man ein violettes Bild, dessen Farbe je nach den Beimengungen mehr oder weniger variirt. Bromsilber und Jodsilber, welche sich im Licht viel weniger färben, werden im gewöhnlichen Positivproceß nicht angewendet.

Photographisches Verhalten des Chlor-, Brom- und Jodsilbers.

Im vorigen Abschnitt haben wir die chemischen Veränderungen welche Chlor-, Brom- und Jodsilber im Licht erleiden, näher betrachtet.

Nun zeigen aber die belichteten Chlorsilber-, Bromsilber- und Jodsilbermassen noch ganz andere eigenthümliche Eigenschaften, welche mit ihren chemischen Eigenschaften nicht verwechselt werden dürfen. Läßt man dieselben nämlich nur ganz kurze Zeit im Lichte liegen, so daß eine kaum bemerkbare Färbung eingetreten ist, und übergießt sie dann mit einer Silberauflösung, die mit einem reducirenden Körper gemischt ist, wie Eisenvitriol, Pyrogallussäure etc., so schlägt sich an den belichteten Stellen körnig pulveriges Silber nieder und färbt die Masse dadurch dunkel, und dies um so intensiver, je länger und je stärker das Licht gewirkt hat.

Aehnlich wirken Quecksilberoxydullösungen, mit Eisenvitriol gemischt, auch sie machen den Lichteindruck durch Entstehung eines Quecksilberniederschlags an den belichteten Stellen sichtbar (Carey Lea).

Alle diese Flüssigkeiten, welche in der Photographie angewendet werden, um ein unsichtbares Bild sichtbar zu machen, nennt man Entwickler oder Hervorrufser.

Die genannten Salze haben also im Licht eigenthümliche Aenderungen erlitten, vermöge deren sie fähig sind, körnig pulveriges Silber anzuziehen. Diese Veränderung nennen wir zum Unterschiede von der chemischen Veränderung die graphische. Die Färbung, welche sie im Entwickler annehmen, nennen wir zum Unterschiede von der

chemischen Färbung, welche die Körper direct im Licht erleiden, die photographische Färbung.

Die Fähigkeit, sich im Entwickler zu schwärzen, nennen wir photographische Empfindlichkeit.

Diesen Begriffen stellen wir gegenüber die photochemische Färbung und die photochemische Empfindlichkeit als Ausdrücke für die Intensität der Farbenveränderung und der chemischen Zersetzung, welche gedachte Salze durch das Licht allein erleiden.

Diese photographische Färbung steht nun merkwürdigerweise in keiner Beziehung zur photochemischen. Chlorsilber färbt sich photochemisch am dunkelsten, Jodsilber am hellsten.

Im Entwickler, d. h. in der mit einem Reductionsmittel gemischten Silberlösung ist es umgekehrt; hier färbt sich Jodsilber am intensivsten, Chlorsilber am schwächsten.

Auf dieser photographischen Färbung der genannten Salze im Entwickler beruht der sogenannte Negativproceß, bei dem eine präparirte Collodion-Jodsilberplatte dem Licht ausgesetzt wird und dann mit Eisenvitriollösung (s. o. S. 37) behandelt wird. Und weil eben das Jodsilber das photographisch empfindlichste Salz ist, wird dieses als lichtempfindliches Hauptmaterial im Negativproceß angewendet; neben diesem das Bromsilber, selten oder nicht das Chlorsilber.

Die photographische Färbung der drei Salze ist bedeutend größer als ihre photochemische. Während mit Hülfe der photochemischen Wirkung erst nach längerer Belichtung (bis Stunden dauernd) selbst auf dem chemisch empfindlichsten Chlorsilber eine beträchtliche Färbung wahrnehmbar ist, genügt eine Belichtung von Minuten, ja Secunden, um eine höchst intensive photographische Färbung hervorzubringen; dieser Umstand ist für die Photographie von bedeutender Wichtigkeit, denn er erlaubt uns, die Expositionszeit bedeutend abzukürzen, d. h. schon in wenigen Secunden oder Minuten ein intensives Bild zu erhalten, und durch Auffindung dieser photographischen Färbung ist erst die Photographie auf ihren jetzigen Standpunkt der Vollkommenheit gehoben worden.

Da nun diese photographische Färbung eine so bedeutende Rolle spielt, ist es auch von wesentlichem Interesse, den Einfluß kennen zu lernen, den die Gegenwart fremder Körper auf dieselbe ausübt. Diese fremden Stoffe können nun entweder schon bei der Exposition zugegen sein, oder aber erst nach derselben auf die belichteten Salze wirken, beides ist zu berücksichtigen. Wir sahen oben, daß Säuren, z. B. Salpetersäure, die chemische Empfindlichkeit vermindern (s. S. 48).

Aehnlich wirken sie auf die photographische Empfindlichkeit.

Exponirt man mit Salpetersäure von 1,2 sp. G. befeuchtetes Jodsilber und Bromsilber und behandelt es dann mit dem Entwickler, so färbt es sich gar nicht.

Verdünnte Schwefelsäure und Essigsäure wirken ähnlich, jedoch schwächer, die photographische Empfindlichkeit wird dadurch nicht vernichtet, sondern nur geschwächt.

Aehnlich ist die Wirkung der Säuren nach der Exposition. Benetzt man belichtetes Jodsilber und Bromsilber mit Salpetersäure, so wird dadurch der Lichteindruck zerstört, und die Papiere färben sich nicht im Hervorrüfer.

Da Säuren sowohl während der Exposition als auch nach der Exposition auf die Empfindlichkeit der Silbersalze wirken, so folgt daraus die Wichtigkeit, die Gegenwart derselben bei Bereitung sehr empfindlicher Präparate möglichst auszuschließen, also vermeide man ein sehr saures Silberbad, einen übertrieben sauren Hervorrüfer.

Aehnlich wie Säuren wirkt nun Jodkalium auf AgJ. (Bromsilber und Chlorsilber werden durch Jodkaliumlösung in Jodsilber umgewandelt.) Dasselbe vernichtet die photographische Empfindlichkeit gänzlich, sowohl bei als nach der Exposition angewendet.

Nun giebt es aber eine Reihe anderer Körper, welche die photographische Empfindlichkeit gedachter Salze ganz bedeutend erhöhen, es sind dieselben, welche auch die photochemische Empfindlichkeit vermehren. Man nennt diese Körper Sensibilisatoren.

Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber färben sich im Entwickler, wenn sie für sich allein exponirt wurden, nur schwach, bedeutend intensiver jedoch bei der Exposition unter Silberlösung; am intensivsten färbt sich auch hier wieder das Jodsilber, am schwächsten das Chlorsilber. Dadurch haben wir ein Mittel, die photographische Empfindlichkeit auf das Gewaltigste zu steigern und daher kommt es dann, daß man in der photographischen Praxis die Platten feucht von anhängender Silberlösung exponirt. Auch Rohpapier mit AgONO, befeuchtet, wirkt photographisch, d. h. es färbt sich nach dem Belichten im Entwickler.

Bei Besprechung des chemischen Verhaltens der Silbersalze im Licht hatten wir den Unterschied zwischen dem mit Ueberschuß von Jodmetall und dem mit Ueberschuß von Silberlösung gefällten Jodsilber betont. Letzteres färbt sich im Licht, ersteres nicht (s. S. 47).

Auch in photographischer Hinsicht sind beide verschieden. Ersteres, das mit Ueberschuß von Jodkalium gefällte, galt lange für photographisch unempfindlich und ist es auch sicher gegen die schwachen Lichteindrücke.

Neuerdings hat Lea jedoch dessen Empfindlichkeit gegen starke Lichteindrücke nachgewiesen. Thatsache ist aber, daß das mit Ueberschuß von Silbersalz gefällte AgJ photographisch bedeutend empfindlicher ist. Da dies auch mit dem ganz rein ausgewaschenen Jodsilber der Fall ist, so muß man annehmen, daß immer eine Spur des Fällungsmittels in den Salzen zurückbleibt, also einerseits von Jodkalium, an-

drerseits von Silbersalz, und dafs diese die bereits festgestellte Wirkung ausüben.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die meisten Niederschläge Spuren fremder Salze einschliessen und von diesen schwer zu befreien sind.

Merkwürdig ist, dafs auch mit Höllensteinlösung befeuchtetes und gewaschenes Papier nach kurzer Belichtung im Entwickler sich dunkel färbt.

Längere Zeit kannte man keinen andern Sensibilisator als salpetersaures Silberoxyd. Eine von Hunt 1842 nachgewiesene Thatsache, dafs auch Blutlaugensalzlösung sensibilisirend wirke, wurde lange Zeit nicht beachtet. Da trat Poitevin 1862 mit der Entdeckung auf, dafs auch Tannin als Sensibilisator wirke, ebenso Gallussäure, Pyrogallussäure und ähnliche Körper. Man glaubt daher, dafs reducirende Substanzen im Allgemeinen als Sensibilisatoren wirken, konnte jedoch mit dieser Hypothese die Wirkung des salpetersauren Silberoxyds, des wichtigsten Sensibilisators, nicht erklären, da dieser kein Reductions-, sondern sogar ein Oxydationsmittel ist.

Durch die Untersuchungen des Verfassers wurde der Widerspruch aufgeklärt. Er schrieb März 1865 (siehe Photographische Mittheilungen II. Jahrgang S. 21) über diesen Punkt:

„Langes Nachdenken und mehrfache darauf gegründete Versuche zeigten mir, dafs salpetersaures Silberoxyd und Tannin, so different sie auch sein mögen, dennoch etwas Gemeinsames haben: Beide absorbiren mit grofser Leichtigkeit freies Jod. Man tröpfle Silberlösung zu Jodstärke, die Entfärbung erfolgt augenblicklich (darauf beruht ja meine neue Silbertitrimethode). Man tröpfle Tanninlösung oder Gallussäurelösung zu Jodstärke, sie wird ebenfalls entfärbt.

Diese Thatsachen führten mich auf die Vermuthung, dafs sich Jodsilber im Licht ähnlich wie Uransalze, Eisensalze verhalte, d. h. nur bei Gegenwart eines Körpers zersetzbar sei, der das Jod zu absorbiren im Stande ist.

Um diese Vermuthung zu prüfen, wählte ich einen dritten Körper, der ebenfalls freies Jod leicht absorbirt, aber in seinen sonstigen Eigenschaften vom Silbersalz sowohl als auch vom Tannin wesentlich verschieden ist, nämlich das arsenigsaure Natron.

5 Gramme arsenige Säure,

2½ Gramme kohlenensaures Natron,

wurden in 50 Grammen Wasser gelöst und diese Lösung auf etwas mit Ueberschufs von Jodkalium gefälltes, also lichtunempfindliches Jodsilber gegossen. Trotz des trüben Tageslichtes war schon nach wenigen Minuten eine leichte Verdunklung wahrnehmbar. Am nächsten Morgen hatte sich das Jodsilber genau ebenso

grünlich gefärbt, wie bei der Exposition unter salpetersaurer Silberlösung. Der Versuch wurde mit directem Sonnenlicht wiederholt. Hier färbte sich das Jodsilber beim Schütteln schon binnen wenigen Secunden graugrünlich. Eine gleichzeitig ins Dunkle gestellte Probe veränderte sich nicht im Geringsten.

Jetzt versuchte ich noch mehrere das Jod kräftig absorbirende Körper. Zunächst möglichst neutrale salpetersaure Quecksilberoxydullösung.

Schon im diffusen Licht färbte sich das Jodsilber unter dieser Lösung innerhalb weniger Minuten grün.

Eine zweite Probe ins Dunkle gestellt blieb vollkommen hellgelb.

Ein dritter das Jod absorbirender Körper ist der Brechweinstein. Jodstärke wird von einer Lösung desselben, obgleich nur langsam, entfärbt, schneller bei Gegenwart von kohlsaurem Natron; dem analog war sein Verhalten als Sensibilisator. Jodsilber färbte sich in Berührung damit im Licht langsam grau, schneller bei Gegenwart von kohlsaurem Natron.

Ein vierter das Jod kräftig absorbirender Körper ist das Zinnsalz (Zinnchlorür). Ich löste dieses mit Salmiak in Wasser und brachte es auf unempfindliches Jodsilber. Es färbte sich schon nach wenigen Minuten im diffusen Lichte schnell graugrün, das freie suspendirte Pulver braun.

Eine im Dunkeln stehende Probe veränderte sich nicht im Geringsten.

Von allen hier versuchten Körpern scheint Zinnsalz der kräftigste Sensibilisator zu sein.

Tannin kam ihm in seiner Wirkung am nächsten, auch unter diesem färbten sich die gröberen Theile des Jodsilbers grün, die feineren braun.

Auf Grund dieser Versuche, welche sämmtlich meine oben geäußerte Vermuthung bestätigen, glaube ich den Satz aussprechen zu dürfen:

Diejenigen Körper, welche freies Jod leicht absorbiren und dasselbe chemisch binden, wirken sensibilisirend auf Jodsilber.

Ob die gedachten Sensibilisatoren selbst bei der Jodaufnahme eine Zersetzung erleiden (wie dies in den meisten Fällen der Fall sein wird), lasse ich vorläufig aufser Acht.

Dafs diese Substanzen in gleicher Weise, je nach ihrer Fähigkeit Brom und Chlor zu absorbiren, auch die Zersetzung des Bromsilbers und Chlorsilbers im Licht befördern, versteht sich nach den bereits vorliegenden Erfahrungen wohl von selbst.

Die Erklärung des räthselhaften Verhaltens des Jodsilbers etc. etc. hat jetzt keine Schwierigkeit mehr. Mit Ueberschufs von Jod-

kalium gefälltes Jodsilber hält eine Spur Jodkalium zurück. Letzteres ist nicht im Stande Jod chemisch zu binden, daher erfolgt keine Zersetzung. Mit Ueberschuß von Silbersalzen gefälltes Jodsilber enthält noch eine Spur Silbersalz, welches Jod bindet, daher erfolgt Zersetzung. Selbstverständlich kann die vorhandene Spur Silbersalz nur eine sehr kleine Quantität Jod absorbiren, daher ist die vorgehende Zersetzung nur schwach und hört bald auf. *) Ist dagegen Silbersalz im Ueberschuß vorhanden wie bei nassen Platten, so ist die Zersetzung eine bedeutend energischere und länger dauernde, daher die gröfsere Empfindlichkeit.

Tannin wirkt als Sensibilisator, weil es ebenso wie freies Silbersalz das Jod zu absorbiren im Stande ist.

Es wird, nachdem dieser photographische Fundamentalsatz aufgefunden ist, nicht schwer halten, noch Hunderte von unorganischen und organischen festen, flüssigen und gasförmigen Körpern zu finden, welche in gleicher Weise wie Silberlösung und Tannin, sensibilisirend wirken und dürften bei näherer Prüfung derselben, sich bald bedeutsame Resultate für die photographische Praxis ergeben.

Man wird Trockenplatten construiren, die erst unmittelbar vor der Belichtung durch irgend einen gasförmigen Sensibilisator in der Camera lichtempfindlich gemacht worden, man wird vielleicht unter den ätherischen Oelen Aldehyden, Oelsäuren jodabsorbirende Körper finden, welche sich durch leichte Löslichkeit in Alkohol und Aether auszeichnen und in den Collodion-Negativ- und Positiv-Processen ohne Silberbad von Sayce und Simpson als Sensibilisatoren dem schwer löslichen Silbersalz vorzuziehen sein dürften etc. etc.

Auf eines will ich hier noch aufmerksam machen, nämlich auf die grüne, im fein zertheilten Zustande braune Substanz, welche sich bei der Zersetzung des Jodsilbers im Licht bildet. Diese ist wahrscheinlich Silberjodür. Ich habe dieses Ag_2J durch Einwirkung von Jodkalium auf Silberchlorür als ein grünes Pulver dargestellt, das in seinem Aussehen vollkommen dem im Licht veränderten Jodsilber glich. "

Neuere Forschungen haben die damals ausgesprochenen Ansichten des Verfassers nur bestätigt und erweitert. Das Blutlaugensalz, das bereits von Hunt als Sensibilisator erkannt wurde, absorbirt ebenfalls kräftig das Jod.

Man hat gegen die Untersuchungen des Verfassers eingewendet, dafs diese nur die Vermehrung der chemischen Empfindlichkeit, nicht aber die der photographischen (durch die gedachten Sensibilisatoren) festgestellt hätten. Dieser Einwand fällt schon mit Rücksicht, dafs

*) Zugleich erklärt sich hieraus, warum ich bei der Veränderung des Jodsilbers im Licht kein freies Jod nachweisen konnte.

bei Tannin und Blutlaugensalz auch die Vermehrung der photographischen constatirt worden ist. Neuerdings hat der Verfasser selbst seine Untersuchungen erweitert und die bedeutende Vermehrung der photographischen Empfindlichkeit durch arsenignsaureres Natron festgestellt. Ebenso fand er im Nelken-Oel und Bittermandel-Oel zwei kräftig jodabsorbirende Körper, die bei weiteren Versuchen sich als kräftige Sensibilisatoren in photographischer Hinsicht geltend machten.

Jodsilberpapier wurde zum Theil mit den gedachten Flüssigkeiten benetzt dem Licht ausgesetzt und dann gewaschen. Bei der Entwicklung färbten sich die benetzt gewesenen Stellen bedeutend schneller und intensiver als die andern. — Es wurde von Poitevin der Einwand erhoben, daß Terpentin-Oel nicht sensibilisirend wirke, obgleich es sehr energisch Jod absorbire (mit trockenem Jod vereinigt sich Terpentin-Oel unter Explosion). Hier muß jedoch beachtet werden, daß diese Verwandtschaft des Jods zum Terpentin-Oel unter verschiedenen Umständen sehr verschieden ist.

Jodstärke wird vom Terpentin-Oel nur langsam und träge entfärbt, bei Gegenwart von Salpetersäure gar nicht; daher ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß dasselbe als Sensibilisator sehr träge wirkt und bei schwachem Licht vielleicht gar keine Wirkung äußert.

Man kann mit Rücksicht auf den oben vom Verfasser aufgestellten Fundamentalsatz leicht erforschen, ob ein Körper ein Sensibilisator ist oder nicht. Man schüttelt denselben mit Jodstärke-lösung, entfärbt er diese, so ist er ein Sensibilisator und wirkt als solcher um so kräftiger, je schneller diese Entfärbung vor sich geht.

Merkwürdig ist nun, daß auch Mischungen des Jodsilbers mit Bromsilber und Chlorsilber unter Umständen photographisch empfindlicher sind, als Jodsilber allein. Dies gilt jedoch nur für reine Salze, bei Ausschluß von Silberlösung. Schon bei Daguerre's Proceß war dies auffallend, indem sich mit Bromjoddämpfen präparirte Platten empfindlicher zeigten, und analog verhalten sich die mit Brom- und Jodsilber getränkten Papiermassen. Vielleicht wirkt hier das sich entwickelnde Brom und Chlor mit. Beide Körper entfärben ebenfalls die Jodstärke, könnten sie daher nicht als Sensibilisatoren wirken? — Bei Gegenwart von salpetersaurem Silber verhält sich die Sache jedoch anders, hier ist reines Jodsilber für starke Lichter photographisch empfindlicher, für schwache Lichter aber unempfindlicher als Mischungen desselben mit Brom- oder Chlorsilber.

Ein höchst merkwürdiges Verhalten zeigen nun die sämmtlichen drei Silbersalze, wenn man sie über eine gewisse Zeit hinaus belichtet. Man beobachtet dann nämlich, daß bis zu einer gewissen Zeit die Fähigkeit sich im Entwickler zu schwärzen, zunimmt, bei noch längerer Belichtung aber wieder abnimmt.

Diese seltsame Erscheinung bezeichnet man mit dem Namen *Solarisation*. Man hat dieselbe schon früher an Daguerreotypplatten beobachtet und Moser sagt mit Bezug darauf: „Wenn somit Licht auf Jodsilber wirkt, so ertheilt es ihm im zunehmenden Verhältniß die Modification Quecksilberdämpfe zu condensiren, wirkt es aber von einem gewissen Zeitpunkt ab weiter, so nimmt es ihm diese Modification wieder.“ Klebt man z. B. Streifen von Jodsilber- oder Bromsilberpapier auf ein Brettchen, bedeckt sie mit einer undurchsichtigen Platte und zieht diese in Secunden-Intervallen langsam vorwärts, so daß die aufeinander folgenden freigelegten Theile der Streifen 1, 2, 3, 4, 5—20 Secunden exponirt sind und behandelt diese dann mit dem Entwickler, so findet man, daß sie sich in den ersten Intervallen der Belichtungsdauer proportional schwärzen, später aber nicht.

So erreichte bei einem Versuch, den der Verfasser machte, ein Streifen in 15 Secunden das Maximum seiner Schwärzung, die länger exponirten Theile färbten sich aber schwächer.

Je intensiver das Licht, desto schneller wird dieses photographische Maximum (so nennt Verfasser den Punkt der intensivsten Schwärzung) erreicht, so daß man aus der Zeit, innerhalb deren es eintritt, einen Schluß auf die chemische Lichtstärke machen kann und der Satz sehr wahrscheinlich wird, daß das Product aus Lichtintensität und Zeit in Bezug auf das photographische Maximum ein unveränderliches ist. Bromsilber- und Jodsilberpapier verhalten sich in dieser Hinsicht völlig gleich, sie erreichen in gleicher Zeit das Maximum und nehmen in gleicher Zeit wieder ab. Das Licht hat also die Eigenthümlichkeit bei längerer Wirkung seine Anfangswirkung wieder aufzuheben oder abzuschwächen; eben deshalb ist für den Photographen nichts wichtiger als die richtige Expositionszeit. Exponirt er zu lange, so werden seine Platten nicht schwarz, sondern grau, exponirt er zu kurz, so kommt dasselbe.

Uebrigens ist hier insofern noch ein Spielraum gelassen, als die Färbung in der Nähe des Maximums ziemlich constant bleibt, oder doch nur sehr allmählig abnimmt, so daß man immerhin etwas über die Zeit hinaus exponiren kann, die zur Erreichung des photographischen Maximums erforderlich ist. Dann werden auch diese Phänomene durch Gegenwart von salpetersaurem Silber wesentlich modificirt, worüber jedoch noch keine speciellen Untersuchungen vorliegen.

Charakteristisch ist, daß der unsichtbare Lichteindruck, den Jodsilber erlitten hat, wochenlang, ja monatelang seine Fähigkeit behält, im Entwickler eine Schwärzung zu veranlassen. Man hat das bei den Trockenplatten constatirt (s. d. II. Theil).

Wenigstens gilt dieses für das verhältnißmäßige lichtschwache Camerabild.

Läßt man jedoch sehr intensives Licht, z. B. directes Sonnenlicht stundenlang auf eine Jodsilberplatte wirken, so ist das Resultat, wie es scheint, ein anderes.

Eine solche Platte verliert den Lichteindruck beim Aufbewahren im Dunkeln vollständig wieder, und ist dann fähig ein neues Bild aufzunehmen (Carey Lea).

Lea folgert daraus, daß das Jodsilber nur eine physikalische Veränderung im Licht erleidet, die dann von selbst wieder rückwärts gehe; uns erinnert das erst neuerdings entdeckte Phänomen an ein ähnliches von Obernetter beschriebenes und erklärtes (s. Seite 26).

Fernere Untersuchungen müssen noch über diesen Punkt Licht verbreiten.

Das Quecksilber und seine Verbindungen.

Das Quecksilber ist ein dem Silber in manchen Eigenschaften verwandtes Metall, und es ist die Vermuthung wohl gerechtfertigt, daß verschiedene Verbindungen desselben ebenso lichtempfindlich sind, als die analogen Verbindungen des Silbers. Selbst das Metall ist im Stande, das metallische Silber bei verschiedenen photographischen Processen zu vertreten.

Lea hat die höchst interessante Beobachtung gemacht, daß metallisches Quecksilber im Stande sei, das metallische Silber als Grundlage unsere Collodienbilder zu ersetzen; indem der Lichteindruck, den Jodsilber erlitten, ebenso gut durch Quecksilber-, als durch Silberniederschläge sichtbar gemacht werden kann, wenn man die Jodsilberplatte mit Quecksilberoxydullösung bedeckt und dann mit dem Eisenvitriolentwickler behandelt. Es schlägt sich hierbei metallisches Quecksilber in fein vertheilter Form nieder und macht das Bild sichtbar.

Das Quecksilber bildet mit Sauerstoff 2 Verbindungen, das Quecksilberoxydul (Hg_2O) und das Quecksilberoxyd (HgO).

Das Quecksilberoxydul scheidet sich durch Aetzkali aus seinen Salzen als eine schwarze sehr wenig beständige Masse aus, die im Licht in Quecksilberoxyd und Quecksilber zerfällt.

Das Quecksilberoxyd (HgO) kommt wie das Silberoxyd in verschiedenen Modificationen vor.

Man erhält es durch Behandlung von seinen Salzen mit Kali als einen gelben, durch Glühen des salpetersauren Quecksilberoxyds als einen rothen Körper.

Letzterer färbt sich im Licht langsam grau, indem hier eine Reduction zu Quecksilberoxydul stattfindet (Suckow).

Die Salze des Quecksilberoxyduls sind meist farblos, zerfallen leicht unter Bildung von gelbem basischen Salz, werden durch Kupfer und Eisen zu Metall reducirt und durch Blutlaugensalz weiß gefällt,

Mit Salzsäure geben sie einen weissen unlöslichen Niederschlag von Quecksilberchlorür (Calomel), der im Licht grau wird.

Jodkalium fällt daraus Quecksilberjodür in gelbgrüner Farbe, dasselbe löst sich im Jodkaliumüberschufs.

Chromsaures Kali fällt rothes chromsaures Quecksilberoxydul.

Schwefelwasserstoff fällt sie schwarz.

Am bekanntesten von den Salzen des Quecksilberoxyduls ist das salpetersaure.

Man erhält es durch Uebergießen von metallischem Quecksilber mit Salpetersäure in der Kälte in weissen durch Wasser zersetzbaren Krystallen.

Die Quecksilberoxydsalze sind im Ansehen den Quecksilberoxydulsalzen ähnlich. Am bekanntesten ist das salpetersaure Quecksilberoxyd, ein weisses durch Wasser zersetzbares Salz. Kali fällt sie gelb; Schwefelwasserstoff giebt anfangs einen weissen Niederschlag, ein Doppelsalz von Schwefelquecksilber und dem vorhandenen Oxydsalz, durch längere Wirkung des Schwefelwasserstoffs wird dieses gelb, dann schwarz.

Blutlaugensalz fällt sie weifs, der Niederschlag zersetzt sich bald unter Blaufärbung.

Jodkalium giebt einen rothen Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Fällungsmittels, ebenso im Ueberschufs des Quecksilbersalzes auflöst.

Salzsäure giebt mit Quecksilberoxydsalzen keinen Niederschlag, da Quecksilberchlorid, gewöhnlich Sublimat genannt, in Wasser löslich ist; das Quecksilberchlorid ist ein weisses Salz, schmelzbar und sublimirbar.

Es löst sich in 16 Theilen kalten Wassers, leichter noch in Alkohol und Aether. 1 Theil Quecksilberchlorid braucht $2\frac{1}{2}$ Theile Alkohol und 3 Theile Aether zur Lösung. Es ist sehr giftig.

Mit Ammoniak giebt es eine Reihe weisser Verbindungen (Mercurammonium).

Mit Jodkalium giebt es das Jodquecksilber, welches anfangs gelb erscheint, aber sehr schnell roth wird. Es sublimirt in gelben Krystallen, die durch bloße Berührung roth werden.

Quecksilberchlorid zerfällt im Licht in Quecksilberchlorür und Chlor. Es spielt in der Photographie eine wichtige Rolle als Verstärkungsmittel. Es hat nämlich die Eigenthümlichkeit, sehr leicht die Hälfte seines Chlors abzugeben. Uebergießt man ein Silbernegativ mit Quecksilberchloridlösung, so färbt es sich dunkelbraun, schwarz unter Bildung von Calomel und Silberchlorür (s. S. 39). Bei längerer Wirkung wird das dunkle Silberchlorür weifs, unter Bildung von Chlorsilber. Sehr schnell findet dies mit dem im Papier feinzerteilten Silber unserer (nicht getonten) Silbercopieen statt,

diese verschwinden im Quecksilberchlorid schnell, indem sich ein weißes, unsichtbares Calomelchlorsilberbild bildet. Behandelt man dieses mit unterschwefligsaurem Natron, so wird es wieder sichtbar, indem dadurch die weißen Chlormetalle in dunkle Schwefelmetalle übergeführt werden (Zauberphotographieen).

Quecksilberjodidjodkaliumlösung wirkt ebenfalls färbend auf Silberbilder. Es bildet sich hierbei dunkelgrünes Silberjodür (a. a. O.).

Neuerdings wandte Lea das salpetersaure Quecksilberoxyd in der Photographie an. Ein verdünnte Lösung desselben löst das Silberbild auf einer entwickelten Platte vollständig auf, ohne das Jodsilber anzugreifen, eine concentrirte Lösung löst auch das Jod- und Bromsilber auf (siehe Photographische Mittheilungen, II. Jahrgang, S. 140.)

Verbindungen des Bleies.

Das Blei bildet mit Sauerstoff 3 Verbindungen, das dunkle Bleisuboxyd (Pb_2O), das gelbe Bleioxyd [Glätte] (PbO) und das braune Bleisuperoxyd (PbO_2), letzteres ist im Licht zersetzbar unter Abgabe von Sauerstoff und liefert dabei die rothe Mennige (PbO , PbO_2).

Bei Gegenwart einer Basis und feuchter Luft soll das Bleioxyd unter Einfluß des Lichtes sich oxydiren und in Mennige verwandeln (Levol, Annales de chimie XLVII. 196).

Das Bleioxyd bildet mit Salpetersäure ein im Wasser lösliches Salz, dessen Gegenwart in Silberbädern die Empfindlichkeit der darin präparirten Platten vermehrt. Mit Jodkalium giebt es einen Niederschlag von gelbem Jodblei; dieses ist lichtempfindlich. Es wird, wie es scheint, durch das Licht unter Jodausscheidung zersetzt, denn ein damit präparirtes Papier, welches unter einem Negativ belichtet worden ist, giebt mit Stärke ein blaues Bild.

Mit Salzsäure giebt das Bleioxyd das schwerlösliche weiße Chlorblei, mit Essigsäure eine Reihe Salze, theils neutral, theils basisch; das neutrale Salz ist unter dem Namen Bleizucker bekannt, es löst sich in Wasser, wird aber leicht durch Kohlensäure zersetzt. Man nahm es früher zum Versetzen der Silberbäder; es muß jedoch von dessen Gebrauch abgerathen werden, da es Veranlassung giebt zur Bildung von schwerlöslichem essigsäuren Silber, das sich auf den Platten absetzt.

In photographischer Hinsicht interessant ist noch eine von Wöhler entdeckte Verbindung von Silberoxyd mit Bleioxyd, mit welcher Grüne Bilder erzeugt hat; Papier, mit gedachter Verbindung getränkt, wird im Licht braun wie Silberpapier. Die Bilder haben wohl keinen Vorzug vor Silberbildern (siehe Photographische Mittheilungen, I. Jahrgang, No. 2).

Das Gold und seine Verbindungen.

So gut wie verschiedene Verbindungen des Silbers sind auch gewiss viele Verbindungen des Goldes und ähnlicher edler Metalle lichtempfindlich. Bis jetzt ist jedoch das Verhalten derselben im Licht nur sehr unvollständig erforscht und spielen dieselben daher in der Photographie als lichtempfindliche Materialien vorläufig noch keine bedeutende Rolle, wichtiger sind sie als Tonungsmaterialien (s. u.)

Gold ist ein gelbes, schweres Metall, nicht angreifbar durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, wohl aber löslich in Königswasser und Chlorwasser, unter Bildung von Chlorgold (AuCl_3).

Chlorgold löst sich mit gelber Farbe in Wasser, Alkohol und Aether, beim Abdampfen bildet es anfangs gelbe zerfließliche Krystalle ($\text{AuCl}_3 + \text{HCl}$), die sich in diesem Zustand mitunter im Handel vorfinden; setzt man das Abdampfen noch weiter fort, so erhält man eine braune zerfließliche Salzmasse, neutrales Chlorgold, das sich jedoch leicht unter Verlust von Chlor in Goldchlorür (AuCl) verwandelt. Die wässrige Lösung des Chlorgoldes zersetzt sich im Licht, namentlich wenn sie möglichst neutral ist, und es scheidet sich hierbei metallisches Gold, theils von brauner, theils von rother Farbe ab.

Alkalien (Kali und Natron) so wie kohlen saure Alkalien, geben mit dem Goldchlorid lösliches Goldoxydkali und Goldoxydnatron, der Kalisatz hat die Formel $\text{K}_2\text{OAuO}_3 + 6\text{HO}$; ähnliche Verbindungen bilden sich jedenfalls auch beim Versetzen von Goldlösung mit borsaurem, phosphorsaurem Natron, wie dies in der Photographie im Tonungsproceß (s. u.) gebräuchlich ist.

Magnesia fällt aus Chlorgold die Goldoxydmagnesia, und diese liefert beim Sieden mit Salpetersäure das Goldoxyd als ein gelbes Pulver, das sehr leicht durch das Licht, ebenso durch organische Substanzen und Metalle reducirt wird.

Goldchlorid hat groÙe Neigung mit Chloralkalien Doppelsalze zu bilden, die zum Theil schön krystallisiren und beständiger sind, als Chlorgold für sich allein, sich aber im Uebrigen ganz dem letzteren ähnlich verhalten. Sie werden in der Photographie an Stelle des reinen Chlorgoldes vielfach angewendet und deshalb in den Handel gebracht. Es gehört hierher das Kaliumgoldchlorid ($\text{KCl}, \text{AuCl}_3 + 5\text{HO}$). Dies bildet gelbe Krystalle, welche an der Luft verwittern.

Das Natriumgoldchlorid ($\text{NaCl} + \text{AuCl}_3 + 4\text{HO}$) krystallisirt in luftbeständigen gelben Prismen.

Das Calciumgoldchlorid ($\text{CaCl} + \text{AuCl}_3 + 6\text{HO}$) bildet ebenfalls gelbe Krystalle. Letzteres wird in der Photographie nur wenig angewendet, die beiden ersteren desto mehr. Nicht selten sind dieselben mit freiem Chlorkalium oder Chlornatrium verunreinigt. Man erkennt diese Verunreinigung am besten durch Lösen der Salze in

absolutem Alkohol, wobei gedachte Verunreinigungen zurückbleiben. Nicht selten stellen die Photographen, um ihrer Reinheit gewifs zu sein, die Salze selbst dar. Man löst zu dem Zwecke 1 Theil Gold in einer Mischung von 1 Theil Salpetersäure und 4 Theilen Salzsäure und verdampft in einer Schaale, die mit einem Trichter bedeckt ist, bis zum Krystallisationspunkt, löst dann das Ganze in 8 Theilen Wasser (wodurch etwa beigemengtes Chlorsilber sich ausscheidet), versetzt mit 0,28 Theilen Chlorkalium oder 0,25 Chlornatrium, filtrirt und verdampft in mäßiger Wärme bis zur Krystallisation.

Oft enthalten die Krystalle noch viel freie Säure, dann muß man sie zu wiederholten Malen mit Wasser übergießen und im Wasserbade zur Trockniß verdampfen.

Diese Lösungen des Goldchlorids und seine Verbindungen zeigen eine außerordentlich leichte Reducirbarkeit. Schon die Gegenwart organischer Substanzen in der Lösung bewirkt ein Niederschlagen von Gold in braunem oder rothem Zustande.

Noch schneller erfolgt die Reduction durch Eisenvitriol oder Oxalsäure. Beide fallen aus den Goldlösungen das Metall als braunes Pulver. Dieses Verhalten benutzt man zu der Verarbeitung der Goldrückstände in der Photographie; man säuert dieselben mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt sie mit Eisenvitriollösung. Zinnchlorür fällt das Gold purpurfarben (Goldpurpur).

Ebenso leicht wird das Gold durch viele Metalle gefällt, so durch Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber. Uebergießt man ein Silberbild mit Goldlösung, so verändert es alsbald seine Farbe, dieselbe wird mehr violett bis blau; hierbei schlägt sich ein Theil des Goldes an Stelle des Silbers nieder ($\text{AuCl}_3 + 3 \text{Ag} = 3 \text{AgCl} + \text{Au}$); darauf gründet sich der photographische Tonungsprocefs.

Diese Reduction geht sowohl mit einfachem Chlorgold als mit den mit Alkalien versetzten Goldlösungen vor sich, doch ist es eigenthümlich, daß die Farbe des Niederschlags und somit der getonten Bilder verschieden ist, je nach der Reaction des Bades. In sauren Goldlösungen werden die Bilder mehr röthlich, in neutralen (welche man erhält, wenn man das Chlorgold mit kohlenurem Kalk schüttelt und filtrirt) mehr blauviolett, in alkalischen mehr schwarzviolett.

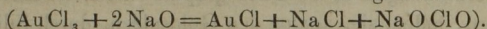
Unter verschiedenen Umständen verliert das Goldchlorid einen Theil seines Chlors und geht in Goldchloriür (AuCl) über. Schon durch bloßes Erhitzen auf 200 geschieht dies. Das einfache Chlorgold bildet ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver, das ähnlich dem Goldchlorid mit Chlormetallen lösliche Doppelsalze zu bilden scheint.

So erwähnt Meillet das NaClAuCl als ein lösliches krystallisirbares Salz.

Dieser Verbindung analog ist das Goldoxydul, welches durch

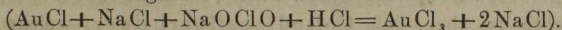
Zersetzung des Goldchlorürs mit Kalilauge entsteht und ein violettes Pulver bildet.

Das Goldchlorür bildet sich in Goldchloridlösungen, die einen kleinen Ueberschufs von Alkali enthalten, oft freiwillig; dies geschieht in den photographischen Tonbädern, welche aus Goldchloridlösungen bestehen, die mit kohlensaurem, phosphorsaurem oder borsaurem Natron versetzt sind; das Chlor des Chlorgoldes wirft sich zum Theil hier auf das freie Alkali und bildet unterchlorigsaurer Salze



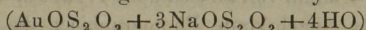
Diese Umwandlung geht jedoch nur sehr langsam vor sich und erfordert mehrere Stunden, ehe sie vollendet ist. Nach dieser Zeit tonen die Bäder nicht mehr und erscheinen vollkommen farblos.

Versetzt man sie aber mit Salzsäure, so werden sie wieder gelb, indem hier das Chlorgold wieder restituirt wird



So können alte Tonbäder durch Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure wieder wirksam gemacht werden. (Photographische Mittheilungen, I. Jahrgang, No. 7).

Das Goldoxydul bildet mit unterschwefliger Säure ein Salz (AuOS_2O_2), das jedoch nur in Verbindung mit unterschwefligsaurem Natron als unterschwefligsaures Goldoxydulnatron



bekannt ist. Dieses bildet sich beim tropfenweisen Versetzen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Goldchlorid*) oder Goldchlorür (1 Theil Goldchlorid zu 3 Theilen des Natronsalzes) und Versetzen mit Alkohol, wobei es sich als weiße Salzmasse ausscheidet. Es wurde früher nach Fizeau's Vorgang zum Vergolden der Daguerreotypen, später zum Tönen verwendet. Die zu diesem Zweck gebrauchte Mischung von Goldchlorid- und unterschwefligsaurer Natronlösung enthält nach Müller auch Goldchlorürnatrium (s. o.)

In ähnlicher Weise erhält man Golddoppelsalz beim Versetzen von Cyankalium mit Goldlösung und, erwähnen wir hier nur das Kaliumgoldcyanid ($\text{KCy} + \text{AuCy}_3$) und das Kaliumgoldcyanür ($\text{KCy} + \text{AuCy}$). Sie dienen beide zum Vergolden.

Platina und Platinoide.

Neben dem Golde giebt es noch eine Reihe edler Metalle, die in ihren Eigenschaften gewisse Analogieen zeigen und in der Natur gewöhnlich gemeinschaftlich angetroffen werden; hierher gehören Platina, Iridium, Palladium, Osmium etc.

Das wichtigste ist das Platina, das als graues, hartes, sehr schwer

*) Bei der Anwendung von Goldchlorid bilden sich als Nebenproducte Chlor-natrium und tetrathionsaures Natron ($8\text{NaOS}_2\text{O}_2 + \text{AuCl}_3 + 4\text{HO} = 3\text{NaOS}_2\text{O}_2 + \text{AuOS}_2\text{O}_2 + 4\text{HO} + 3\text{NaCl} + 2\text{NaOS}_4\text{O}_5$).

schmelzbares und chemisch wenig angreifbares Metall im Handel vorkommt und zu chemischen Geräthschaften (Schmelztiiegeln etc.) sehr viel verarbeitet wird.

Seine Verbindungen sind sehr ausführlich studirt, nur haben sämtliche Forscher ihr Verhalten gegen das Licht gänzlich aufser Acht gelassen, so dafs darüber nichts Sicheres bekannt ist; dennoch spielen seine Salze ähnlich den photochemisch noch nicht sonderlich wichtigen Goldverbindungen in der Photographie eine Rolle als Tonungsmaterialien, indem sie, analog den Goldsalzen, durch Silber reducirt werden. Taucht man ein Silberbild in Platinlösung, so wird metallisches Platina an Stelle des Silbers niedergeschlagen und auf diese Weise ein Platinabild erhalten. Papierbilder lassen sich daher durch Platinosalze ähnlich tonen, wie durch Goldsalze, doch sind erstere schwieriger reducirbar, und geben nicht so schöne Töne.

Wichtig ist aber, dafs Collodionsilberbilder, welche in Platinlösungen getont sind, sich auf Porzellan mit grauschwarzer Farbe einbrennen lassen.

Darauf beruht die Herstellung eingebrannter Photographieen. Ist neben Platina zugleich Gold vorhanden, so wird das Bild mehr violett.

Aehnlich wie Platina verhält sich auch Iridium und Palladium. Letzteres giebt für eingebrannte Photographieen die schönsten Resultate, ist jedoch sehr hoch im Preise.

Das wichtigste Platinosalz ist das Chlorplatin (PtCl_2), das ähnlich wie das Chlorgold erzeugt wird und sich diesem analog verhält, es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bildet braune zerfließliche Krystalle, verliert leicht Chlor, ist sehr wahrscheinlich lichtempfindlich und verbindet sich mit Chlormetallen der Alkalien leicht zu Doppelsalzen. Das Kaliumplatinchlorid ($\text{PtCl}_2 + \text{KCl}$) und Ammoniumplatinchlorid ($\text{PtCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$) ist in Wasser fast unlöslich; das Natrondoppelsalz ($\text{PtCl}_2 + \text{NaCl} + 6\text{HO}$) dagegen leichtlöslich.

Aehnliche Eigenschaften zeigt das Chlorpalladium und Chloriridium. Man benutzt Platinchlorid zur Nachweisung des Kalis in der analytischen Chemie.

Somit haben wir in dem großen Capitel über Photochemie das Wichtigste, was über das Verhalten der Metallverbindungen im Licht bekannt ist, erläutert, und es bleibt uns nur noch eine Uebersicht über das Verhalten der organischen Substanzen im Licht.

Dritter Abschnitt.

Wirkung des Lichts auf organische Substanzen.

Man versteht unter organischen Substanzen die dem Thier- und Pflanzenreich entstammenden Kohlenstoffverbindungen und ihre