

Drittes Capitel.

Photographische Chemie

oder

Beschreibung der photographischen Chemikalien.

In dem vorhergehenden Abschnitt haben wir die Lehre von den chemischen Wirkungen des Lichtes oder die Photochemie mit specieller Berücksichtigung der photographischen Praxis abgehandelt. Hierbei ist auch eine Reihe von Substanzen zur Sprache gekommen, die an sich nicht lichtempfindlich sind, wohl aber für die Herstellung lichtempfindlicher Substanzen, oder aber zum Hervorbringen gewisser eigenthümlicher Reactionen derselben von Wichtigkeit sind; so z. B. der Eisenvitriol, das Quecksilberjodid etc. Körper, deren Betrachtung streng genommen nicht in die Photochemie gehört, die aber dort mit abgehandelt wurden, einerseits, weil sie mit lichtempfindlichen Verbindungen im engsten genetischen Zusammenhange stehen, andererseits, um unnütze Wiederholungen und Hinweisungen zu vermeiden.

Nun bleibt aber noch eine Reihe Substanzen zur Betrachtung übrig, die theils als Lösungsmittel, theils als Träger lichtempfindlicher Materialien etc. etc. eine hochwichtige Rolle in der Photographie, ohne selbst lichtempfindlich zu sein, spielen, und die Beschreibung dieser Substanzen fassen wir hier als Anhang zur Photochemie unter dem Titel: photographische Chemie zusammen.

Die meisten Lehrbücher pflegen diese Chemikalien in alphabetischer Ordnung zu betrachten, wir können uns zu diesem unwissenschaftlichen System, wenn es auch praktische Vortheile darbieten mag, nicht entschließen, und theilen sie lieber teleologisch, d. h. nach ihrem Zwecke in verschiedenen Klassen.

Metalloide.

Die Mehrzahl der photographischen Chemikalien sind zusammengesetzte Körper, d. h. Verbindungen einfacher (chemisch nicht zerlegbarer) Stoffe, gewöhnlich Elemente genannt.

Es giebt jedoch einzelne einfache Körper, die in der Photographie ebenfalls eine wichtige Rolle spielen und die deshalb hier erwähnt werden müssen. Es sind der Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod.

Sauerstoff (O).

Atomgewicht = 8.

Derselbe findet sich vermengt mit 20,9% Stickstoff als atmosphärische Luft allenthalben vor, und wird rein am einfachsten durch Erhitzen von chloresurem Kali gewonnen, das man zu dem Zwecke mit Braunstein mengt; er bildet eine farblose, geruch- und geschmacklose Luftart, die beim Verbrennungsprocess eine wichtige Rolle spielt, indem sie sich hierbei mit den verbrennenden Körpern unter Licht- und Wärmeentwicklung chemisch verbindet. So entsteht beim Verbrennen der Kohle eine Verbindung von Kohle und Sauerstoff: Kohlensäure, beim Verbrennen des Schwefels die stechend riechende schweflige Säure.

Manche Metalle verbinden sich mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, sie oxydiren sich oder rosten, wie man zu sagen pflegt.

In ähnlicher Weise werden auch viele andere Körper durch den Sauerstoff der Luft langsam oxydirt, z. B. Alkohol, Aether; diese verwandeln sich dadurch in Essigsäure; hierauf beruht das Sauerwerden der Collodien sowie der alkoholhaltigen Silberbäder. Pyrogallssäure verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft unter Braunwerden. Sehr schnell geht diese Oxydation bei Gegenwart von Alkalien vor sich. Der geruch- und geschmacklose Sauerstoff wird durch verschiedene Einflüsse, z. B. durch den electricischen Funken, durch die Gegenwart oxydirbarer Körper (wie Phosphor, Terpentinöl) in eine merkwürdige Modification übergeführt, die man Ozon nennt. Dieses riecht eigenthümlich chlorartig, und zeichnet sich durch ein höchst energisches Oxydationsvermögen aus. Dieser active Sauerstoff zerstört Farbstoffe, verwandelt Alkohol schnell in Essigsäure, zerfrisst Korke, Kautschuckröhren, oxydirt sogleich die Pyrogallssäure, färbt Guajactinctur blau, verwandelt gelbes Blutlaugensalz in rothes, zersetzt Jodkalium und andere Jodmetalle unter Freiwerden von Jod, oxydirt alle Metalle, Gold und Platina ausgenommen, und färbt Manganoxydsalze braun unter Bildung von Mangansuperoxyd. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs in activen Sauerstoff allen Oxydationen vorangeht, z. B. beim Sauerwerden des Alkohols, dem Rothwerden des Collodions, (hierbei werden die Jodsalze zersetzt und Jod freigemacht).

Daß das Ozon auch in anderer Hinsicht photographisch wichtig ist, geht aus den Seite 66 angeführten Thatsachen hervor.

Außer dem Ozon giebt es noch eine zweite Modification des Sauerstoffs, das Antozon, welche man durch Behandeln von Baryum-superoxyd mit Schwefelsäure erhält; dieses unterscheidet sich von dem Ozon dadurch, daß es Pyrogallussäure nicht zersetzt, Guajactinctur nicht blau, gelbes Blutlaugensalz nicht roth und Mangansalz nicht braun färbt, aber das Wasser sogleich in Wasserstoffsuperoxyd ($\text{HO} + \Theta$) verwandelt, welches seinerseits wieder kräftig oxydirend wirkt. Bei diesen Oxydationen wird das Antozon zunächst in Ozon umgewandelt, welches alsdann die Verbindung mit dem zu oxydirenden Körper eingeht.

Die Untersuchungen über diese merkwürdigen Zustände des Sauerstoffs sind noch nicht abgeschlossen. Im reinen Zustande hat man bisher weder Ozon noch Antozon dargestellt, sondern nur gemengt mit gewöhnlichem inactiven Sauerstoff.

Wasserstoff (H),

Atomgewicht = 1,

bildet einen Hauptbestandtheil des Wassers, welcher aus 1 Theil Wasserstoff und 8 Theilen Sauerstoff besteht, und wird aus diesem leicht dargestellt mit Hilfe von Körpern, die den Sauerstoff chemisch binden; am einfachsten durch Uebergießen von Zink mit Wasser und Schwefelsäure. Das Zink entzieht dem Wasser den Sauerstoff und bildet Zinkoxyd, das sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinkoxyd verbindet. Der Wasserstoff entweicht als Gas, das sich durch seine Leichtigkeit (es ist $14\frac{1}{2}$ mal leichter als atmosphärische Luft) und durch seine Brennbarkeit auszeichnet. Es brennt angezündet mit ganz blasser Flamme und verbindet sich dabei mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt und entzündet, explodirt es mit großer Energie.

Eine Wasserstoffflamme, in welche Sauerstoff geblasen wird, brennt unter enormer Temperaturentwicklung (Knallgasgebläse). Ein Kalk- oder Magnesiacylinder wird darin weißglühend, und strahlt ein intensives Licht aus, das bereits mit Erfolg zum Photographiren benutzt worden ist (Drummond'sches Kalklicht).

Chlor (Cl).

Atomgewicht = 35,5.

Das Chlor ist in freiem Zustande eine grünlich gefärbte, eigenthümlich riechende giftige Luftart, fast $2\frac{1}{2}$ mal so schwer als atmosphärische Luft, die sich beim Erwärmen von Braunstein (Mangansuperoxyd) mit Salzsäure bildet. Es löst sich leicht in Wasser, 1 Volumen Wasser nimmt ungefähr $2\frac{1}{2}$ Volumen Chlor auf und bildet so das lichtempfindliche Chlorwasser (s. S. 17).

Das Chlor zeichnet sich durch seine starke Verwandtschaft zu

andern Körpern aus; pulveriges Antimon und Arsenik fangen im Chlorgas Feuer, ebenso verbindet es sich leicht und schnell mit anderen Metallen, selbst mit Gold, Platina. Diese lösen sich daher in Chlorwasser.

Diese Verbindungen der Metalle mit Chlor haben ganz den Charakter von Salzen. Man nennt sie Haloidsalze. Als bekannt führen wir an: das Kochsalz, Chlornatrium, das Chlorsilber, Chloreisen, Chlorgold, Chlorzink. Merkwürdig ist das Vereinigungsbestreben des Chlors zum Wasserstoff. Es äußert sich beim Verhalten des Chlorwassers im Licht (s. o. S. 17); ebenso in den Eigenschaften eines Gemenges von Chlorgas und Wasserstoffgas, das beim Bestrahlen oder beim Anzünden unter Bildung von Chlorwasserstoff explodirt. Auf diese starke Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff beruht sein Bleichvermögen. Viele Farbstoffe werden bei Gegenwart von Chlor, indem es ihnen den Wasserstoff entzieht, zerstört.

Bei Gegenwart von Wasser wird Chlor Oxydationsmittel, indem es den Sauerstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff frei macht ($\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{O}$).

Wie die Farbstoffe werden auch riechende und ansteckende Stoffe durch Chlor zerstört, daher benutzt man es zum Desinficiren. Selten wendet man dazu das freie Chlor an, sondern gewöhnlich den Chlorkalk. Dieser ist ein Salz der unterchlorigsäuren Säure, einer Verbindung von Chlor und Sauerstoff (ClO), welches sehr leicht unter Freiwerden von Chlor zersetzt wird.

Wir betrachten dieses Salz später.

Brom (Br).

Atomgewicht = 80.

Brom ist im freien Zustande eine braune, unangenehm riechende, bei 63° siedende Flüssigkeit (sp. G. 2,9), giftig wie das Chlor und in allen seinen Verwandtschaftsverhältnissen diesem äußerst ähnlich, jedoch chemisch nicht so kräftig wirkend. Es löst sich in Wasser unter Bildung von Bromwasser, hat große Verwandtschaft zum Wasserstoff und bildet damit die Bromwasserstoffsäure. Mit Metallen bildet es Brommetalle, die den Chlormetallen in vielen Beziehungen ähnlich sind; wir erwähnen hier das Bromkalium, Bromnatrium, Bromcadmium. Ihre Beschreibung folgt unten.

Jod (J).

Atomgewicht = 127.

Jod ist ein fester Körper von schwarzer Farbe, krystallisirbar, der bei 107° schmilzt, bei 180° siedet, dabei violette Dämpfe bildet, chlorartig riecht, sich in geringer Menge mit gelber Farbe in Wasser löst, leichter mit brauner Farbe in Alkohol (Jodtinctur), noch leichter

in Jodkaliumlösung. Es zeigt eine bedeutend schwächere Verwandtschaft zum Wasserstoff als Chlor und Brom, bildet aber damit eine Verbindung Jodwasserstoffsäure (HJ). Mit Metallen bildet es salzartige Verbindungen, die Jodmetalle; z. B. Jodkalium, Jodzink, Jodeadmium, Jodsilber. Mit feuchter Stärke giebt es eine intensiv blau gefärbte Verbindung, die Jodstärke.

Man faßt die drei Körper Chlor, Brom und Jod, weil sie mit Metallen so deutlich ausgeprägte salzartige Verbindungen bilden, unter dem Namen Salzbilder (Halogene) zusammen.

Die Lösungsmittel.

Corpora non agunt nisi fluida, d. i. Körper wirken nur im flüssigen Zustande chemisch auf einander, heisst ein Ausspruch der alten Chemiker, und getreu diesem Grundsatz, von dem nur wenige Ausnahmen existiren, sucht man feste Körper, die auf einander wirken sollen, gewöhnlich in flüssige Form zu bringen. Dies geschieht entweder durch Schmelzen, oder durch Auflösen, d. h. Flüssigmachen mit Hilfe eines bereits flüssigen Körpers, der sich mit der festen Substanz zu einer homogenen Masse verbindet, die in jeder Hinsicht sich einer Flüssigkeit analog verhält. Die wichtigsten Lösungsmittel in der Photographie, wie in der Chemie überhaupt, sind Wasser, Alkohol und Aether. Andere, wie Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Glycerin werden nur ausnahmsweise angewendet.

a) Wasser (HO).

Atomgewicht = 9.

Vor allen Lösungsmitteln empfiehlt sich das Wasser durch seine Billigkeit, durch seine leichte Reindarstellung und durch seine Lösungsfähigkeit für eine große Anzahl von Substanzen.

In immenser Quantität findet sich dasselbe in der Natur, freilich immer mehr oder weniger verunreinigt. Sehr unrein ist das Wasser der Meere, weil diese einen riesigen Spültrog für alle Unreinigkeiten des festen Landes bilden. Reiner ist das Quell-, noch reiner das Flufswasser. Manche Quellwasser, namentlich in Hochgebirgen, sind so rein, daß sie kaum 1 Hunderttausendtheil feste Substanzen enthalten. Die gewöhnlichen Unreinigkeiten sind Kohlensäure, kohlen-saurer und schwefelsaurer Kalk, Chlorcalcium.

Letztere Verunreinigung veranlaßt die bekannte Trübung beim Auswaschen der Silberbilder. Als Spülwasser (für Platten, Papier) lassen sich solche Wasser ohne Schaden verwenden. Nachtheiliger ist schon ein Gehalt von organischen Substanzen oder Schwefelwasserstoff, der in empfindlicher Weise auf die Silbersalze der photographischen Platten reagirt.

Wasserleitungswasser ist meistens zum Spülen das Beste.

Behufs der Anwendung als Lösungsmittel soll jedoch das Wasser von allen diesen Substanzen befreit sein, und daher nimmt man hierzu entweder Eiswasser oder Regenwasser. Beide sind, wenn sie unter Vorsichtsmaßregeln aufgesammelt worden sind, hinreichend rein. Regenwasser enthält jedoch oft Ammoniak, und ist es vom Dach gelaufen, auch Kalksalze u. dgl.

Für den gewöhnlichen Bedarf in der Photographie benutzt man jedoch das destillirte Wasser, d. h. Wasser, welches in einer Destillirblase abgedampft und dessen Dämpfe dann wieder durch Abkühlen condensirt wurden. Diese Wasser sind jetzt allenthalben im Handel zu haben, enthalten aber zuweilen noch organische Substanzen. Man erkennt dieselben durch Versetzen mit etwas Silberlösung und Aussetzen an das Licht. Bei Gegenwart organischer Substanzen färbt sich das Wasser dunkel. Eine weitere Prüfung auf seine Reinheit ist die mit Lackmuspapier. Es muß vollkommen neutral reagiren und ferner darf es weder mit Chlorbarium noch mit Höllenstein einen Niederschlag geben, noch sich mit Schwefelammonium oder oxalsauren Ammon trüben, oder beim Eindampfen einen merklichen Rückstand hinterlassen.

Im reinen Zustande bildet das Wasser eine geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, aus Sauerstoff und Wasserstoff (s. o.) bestehend, die bei 0° gefriert, bei 100° siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunstet. Es hat bei 4° seine größte Dichtigkeit und dehnt sich beim Gefrieren aus. Das spec. Gewicht desselben wird als Einheit genommen. In Frankreich ist das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser die Gewichtseinheit = 1 Gramm.

Das Wasser ist ein wichtiger Bestandtheil vieler chemischen Verbindungen; so findet es sich verbunden mit Schwefelsäure, Salpetersäure etc. als Hydratwasser, ferner verbunden mit Eisenvitriol, Kupfervitriol, unterschwefligsaurem Natron, als Krystallwasser. Viele dieser Salze, wie Eisenvitriol, unterschwefligsaures Natron, verlieren ihr Wasser theilweise an der Luft, sie verwittern. Dagegen giebt es andere Salze, welche mit Energie Wasser aus der Luft anziehen, dahin gehört das Chlorcalcium; diese zerfließen. Man wendet sie zum Trocknen an.

Das Wasser löst feste und flüssige Substanzen und Gase auf; die Löslichkeit der festen Substanzen steigt mit der Temperatur (nur Kalk, Gyps, Glaubersalz sind in höherer Temperatur schwerer löslich, wie in niedrigerer).

Gase lösen sich um so leichter, je niedriger die Temperatur, und je größer der Druck ist. Daher kommt es, daß Salzlösungen in der Kälte einen Theil ihres Salzes ausscheiden, und andererseits die im Wasser enthaltene Luft beim Sieden entweicht.

b) Alkohol ($C_4H_6O_2$).

Atomgewicht = 46.

Der Alkohol ist nach dem Wasser für Photographen das wichtigste Lösungsmittel und bildet als solches einen Hauptbestandtheil des Collodions.

Er ist ein Kunstproduct, das durch Gährung des Zuckers erzeugt wird, und im rohen Zustande als Spiritus noch eine beträchtliche Quantität Wasser, außerdem flüchtige Oele (Fuselöl) enthält. Von beiden befreit man es durch wiederholte Destillation in besonders construirten Apparaten, und wird er auf diese Weise so weit rectificirt, daß er nur noch 5 Procent Wasser, also 95 Procent Alkohol enthält. Man bezeichnet die Stärke des Spiritus nach seinem Procentgehalt an reinem Alkohol. 90gradiger Spiritus enthält z. B. 90 Volumen Spiritus, 10 Volumen Wasser. Will man ihn ganz wasserfrei haben, so muß man ihn über eine wasserabsorbirende Substanz, wie Chlorcalcium oder kohlenaures Kali, destilliren.

Für photographische Zwecke ist der Alkohol von 95° stark genug.

Vollkommene Reinigung von Fuselölen ist höchst wünschenswerth, da diese sonst wegen ihrer reducirenden Eigenschaften Störungen in der photographischen Praxis (in Silberbädern) hervorrufen können. Man erkennt den Fuselgehalt am besten am Geruch, wenn man etwas Spiritus verdunsten läßt.

Reiner Alkohol riecht angenehm, schmeckt brennend, hat ein specifisches Gewicht von 0,809, er gefriert nicht und siedet bei 78,4°. Das specifische Gewicht, wie der Siedepunkt steigen mit dem Wassergehalt, so daß man aus ersterem den Wassergehalt ermitteln kann.

Der Alkohol verbrennt leicht; er mischt sich in jedem Verhältniß mit Wasser.

Beim Mischen von starkem Alkohol mit Wasser wird Wärme frei, die schon mit der Hand fühlbar ist. Das Volumen der Mischung ist kleiner, als die Summe der Volumen der einzelnen Bestandtheile. Mischt man z. B. 50 Volumen Alkohol und 50 Volumen Wasser, so ist das Volumen der Mischung nicht 100, sondern nur 97.

Wie Wasser, so verbindet sich auch der Alkohol mit gewissen Salzen chemisch zu krystallisirbaren Substanzen, z. B. mit Chlorcalcium.

Er löst viele Salze auf, im Durchschnitt jedoch nicht so leicht als Wasser, andererseits löst er auch viele in Wasser unlösliche oder schwer lösliche Körper, z. B. Jod, Fette, Oele, Harz, Farbstoffe. Viele Gasarten absorbirt er kräftig.

Durch den Sauerstoff der Luft wird er unter Umständen oxydirt und dadurch Aldehyd und Essigsäure gebildet.

Mit Schwefelsäure erwärmt liefert er Aetherschwefelsäure, die mit überschüssigem Alkohol auf 140° erwärmt den Aether liefert.

c) Aether (C_4H_8O).

Dieser Körper wird durch Erwärmen von Alkohol mit Schwefelsäure dargestellt. Er destillirt dabei als eine eigenthümlich riechende helle Flüssigkeit über, deren specifisches Gewicht $0,736$ ist, und die schon bei 35° siedet. Er verdunstet daher schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtlich und muß deshalb in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Der rohe Aether enthält noch Alkohol, Wasser und eigenthümliche Zersetzungsproducte (schweres Weinöl u. A.). Den Alkoholgehalt erkennt man (wenn er beträchtlich ist) durch Schütteln mit einer gemessenen Quantität Wasser, welche dadurch an Volumen auffallend zunimmt, den Wassergehalt durch Schütteln mit wasserfreiem (weißen) Kupfervitriol, der dadurch blau wird, das Weinöl am Geruch.

Letzteres ist ebenso nachtheilig als das Fuselöl im Alkohol (s. o.). Aether ist sehr leicht entzündlich, brennt mit leuchtender russender Flamme. Sein Dampf kann Explosionen veranlassen. Er löst Salze meist schwerer wie Alkohol, Fette und flüchtige Oele aber leichter. Mit Alkohol mischt er sich in jedem Verhältniß, nicht aber mit Wasser. 10 Theile Wasser lösen 1 Theil Aether. Eingeathmet bewirkt er Besinnungs- und Empfindungslosigkeit.

Der Aether verhält sich ähnlich einer Basis und bildet mit verschiedenen Säuren Salze, so das essigsäure Aethyloxyd (Essigäther), salpetersäures Aethyloxyd (Salpeteräther) etc. Diese spielen in der Photographie keine Rolle.

d) Methylalkohol ($C_2H_4O_2$).

Der Methylalkohol oder Holzgeist entsteht bei der trocknen Destillation des Holze und bildet so einen Bestandtheil des rohen Holzessigs, von dem er sich durch Destillation mit Kalk trennen läßt. Er ist eine dem Alkohol sehr ähnliche Flüssigkeit, die bei 60° siedet und statt des Alkohols öfter in der Photographie verwendet wird, namentlich in den Ländern, in welchen ersterer (der Steuer wegen) hoch im Preise ist.

Säuren.

Es giebt in der Chemie eine Reihe von theils festen, theils flüssigen, theils luftförmigen Körpern, die sich durch einen sauren Geschmack, durch ihre Fähigkeit, blaues Lackmuspapier roth zu färben, auszeichnen und welche mit Metalloxyden eigenthümliche Verbindungen eingehen, die man Salze nennt. Man nennt diese Körper Säuren.

Die charakteristischen Eigenschaften derselben sind mehr (oder weniger stark ausgesprochen, so haben manche Säuren keinen sauren Geschmack, z. B. Kieselsäure, oder sie wirken wenig auf Lackmuspapier, z. B. Kohlensäure, oder haben nur schwache Verwandtschaft zu Metalloxyden, z. B. Pyrogallussäure.

Diese Säuren sind theils Sauerstoffverbindungen der Metalloide, diese vereinigen sich mit Metalloxyden unmittelbar zu Sauerstoffsalzen, z. B. Schwefelsäure mit Eisenoxydul zu schwefelsaurem Eisenoxydul, oder es sind Wasserstoffverbindungen, z. B. die Salzsäure, welche aus Chlor und Wasserstoff besteht. Diese vereinigen sich mit Metalloxyden zu sogenannten Haloidsalzen, z. B. Chlorwasserstoffsäure und Silberoxyd vereinigen sich zu Chlorsilber unter Bildung von Wasser ($\text{HCl} + \text{AgO} = \text{AgCl} + \text{HO}$).

In der Photographie spielen mehrere derselben eine wichtige Rolle, theils in freiem Zustande, theils in Verbindung mit Metalloxyden.

Schwefelsäure ($\text{SO}_3 + \text{HO}$).

Atomgewicht = 49.

Die Schwefelsäure kommt als eine ölige schwere Flüssigkeit im Handel vor, theils rauchend (Nordhauser Schwefelsäure), theils nicht rauchend (englische Schwefelsäure). Nur letztere findet in der Photographie Anwendung.

Die im Handel vorkommende Säure enthält meistens etwas Wasser. Sie bildet eine farblose (oder von Verunreinigungen mit organischen Substanzen leicht gelb gefärbte) Flüssigkeit, siedet bei 330° , zieht mit großer Energie Wasser aus der Luft an, mischt sich mit Wasser unter starker Erhitzung, und entzieht vielen wasserhaltige Substanzen ihr Wasser. Organische Stoffe (Holz, Papier, Haut) werden davon zerstört. In der Photographie dient sie zum Ansetzen mancher Entwickler; ferner zur Fabrikation der Schiefsbaumwolle; ferner gemeinschaftlich mit chromsaurem Kali zum Plattenreinigen.

Von den Salzen der Schwefelsäure sind von Wichtigkeit: das schwefelsaure Eisenoxydul, dessen Eigenschaften schon früher (S. 20) besprochen wurden. Ferner ist das schwefelsaure Silberoxyd zu erwähnen, welches als Verunreinigung der Silberbäder nicht selten vorkommt und sich wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht in Krystallen ausscheidet, an die Platten setzt und Löcher veranlasst.

Salpetersäure ($\text{NO}_3 + \text{HO}$).

Atomgewicht = 63.

Sie kommt theils in concentrirtem Zustande mit 1 Atom Wasser (1,5 spec. Gew.), theils in verdünntem Zustande mit 4 Atomen Wasser und 1,2 spec. Gew. als officinelle Säure im Handel vor. Letztere ist die von Photographen und Chemikern am häufigsten angewendete.

Die starke Säure zersetzt sich schon im Licht unter Gelbwerden (siehe S. 18), die schwächere officinelle ist lichtbeständig, sie siedet bei 123° , giebt leicht Sauerstoff ab, dient daher als wichtiges Oxydationsmittel. Die meisten Metalle werden in dieser Weise von der Salpetersäure oxydirt und dann unter Bildung salpetersaurer Salze gelöst; dabei wird die Salpetersäure zu Stickoxyd (NO_2) reducirt, das in der Luft rothe Dämpfe von Untersalpetersäure (NO) bildet. Im reinen Zustande benutzt man die Salpetersäure zum Auflösen des Silbers behufs der Höllestein Darstellung, außerdem zum Ansäuern der Silberbäder. Die concentrirte Säure dient in Gemeinschaft mit Schwefelsäure zur Fabrikation der Schiefsbaumwolle. Wichtig ist ihre Reinheit von Schwefelsäure und Chlor. Man prüft sie auf beide, indem man sie verdünnt und mit salpetersaurem Silber oder mit salpetersaurem Baryt versetzt. Erstere zeigt freies Chlor, letzteres freie Schwefelsäure an. Die unreine Salpetersäure des Handels benutzt man zum Plattenreinigen.

Das für die Photographie wichtigste ihrer Salze ist das salpetersaure Silberoxyd, dann das salpetersaure Uranoxyd, das wir schon früher betrachtet haben.

Chlorwasserstoffsäure (HCl),

Atomgewicht = 36,4,

ist in reinem Zustande ein Gas, das beim Uebergießen von Kochsalz mit Schwefelsäure frei wird. Es löst sich sehr leicht in Wasser und bildet so die wässerige Salzsäure, die in der Chemie vielfach, seltener in der Photographie angewendet wird.

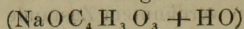
Mit Metalloxyden bildet sie Chlormetalle und dient sie so als ein wichtiges Lösungsmittel für Metalle.

Essigsäure ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{HO}$)

kommt in reinem Zustande unter dem Namen Eisessig in dem Handel vor und bildet so eine wasserhelle, stark riechende Flüssigkeit, die bei 15° schon fest wird und so weiße Krystalle bildet und bei 119° siedet. Sie mischt sich in jedem Verhältniß mit Wasser. Sie bildet sich bei der Oxydation des Alkohols, der sich dabei zuerst in Aldehyd ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$) verwandelt, welcher durch weitere Sauerstoffaufnahme in Essigsäure übergeht.

Essigsäure wird als Zusatz zum Entwickler angewendet, und wirkt hier einerseits verlangsamernd auf die Reduction des Silbers, andererseits schleierverhütend.

Von seinen Salzen ist das essigsäure Natron



bemerkenswerth, welches als Zusatz bei Goldtonbädern verwendet wird.

Essigsäures Silberoxyd bildet sich öfter in Silberbädern durch Oxydation des darin enthaltenen Alkohols, es ist ein schwer lösliches Salz, welches sich leicht in Nadeln ausscheidet, an die Platten setzt, und hier spiefs- und kreuzförmige Flecke veranlaßt.

Ameisensäure ($C_2HO_3 + HO$)

bildet eine wasserhelle, der Essigsäure ähnliche Flüssigkeit, welche bei 100° siedet und in der Kälte erstarrt. Sie riecht durchdringend sauer, erzeugt Blasen auf der Haut und nimmt leicht Sauerstoff auf, indem sie dann Kohlensäure und Wasser bildet ($C_2HO_3 + C_2O = C_2O_4 + HO$).

Quecksilberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul werden davon zu metallischem Quecksilber reducirt. Man benutzt sie statt der Essigsäure im Entwickler.

Citronensäure und Weinsäure kommen beide im festen Zustande im Handel vor. Sie bilden weiße, in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether lösliche Krystalle und dienen hauptsächlich als Verzögerer im Entwicklungs- und Verstärkungsproceß, seltener als Zusatz zum Positiv-Papier, und modificirend auf den Ton der Bilder zu wirken. In höherer Temperatur zersetzen sie sich. Das weinsaure und citronsaure Silbersalz sind höchst lichtempfindlich, ersteres färbt sich im Lichte braun, letzteres ziegelroth.

Weinsäure giebt mit Kalisalzen (z. B. Salpeter) einen schwer löslichen Niederschlag (Weinstein); dadurch unterscheiden sie sich von der Citronensäure.

Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure siehe unter Reductionsmittel.

Basen und Salze.

Eine große Zahl von Metalloxyden zeigt Eigenschaften, die denen der im vorigen Capitel beschriebenen Säuren geradezu entgegengesetzt sind. Sie färben das durch Säuren geröthete Lackmuspapier wieder blau und vernichten, einer Säure zugesetzt, den sauren Geschmack derselben vollständig, indem sie sich mit der Säure chemisch verbinden. Diese chemischen Verbindungen zwischen Säuren und Metalloxyden nennt man Salze, und weil die Metalloxyde die Basis dieser Salze bilden, nennt man sie Basen.

Ein solches Metalloxyd ist beispielsweise das Natriumoxyd, in Verbindung mit Wasser unter dem Namen Aetznatron bekannt.

Setzt man dieses zu Schwefelsäure, so verbinden sich beide unter starkem Erhitzen. Fügt man zu einer gegebenen Quantität der Säure so lange Natronlösung, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, d. h. bis blaues Lackmuspapier von der Mischung nicht mehr roth gefärbt wird, so erhält man das schwefelsaure Natron, ein Salz, das sich schon durch den Geschmack wesentlich von seinen Bestandtheilen unter-

scheidet, und das beim Abdampfen der Flüssigkeit in weissen Krystallen anschießt. Man nennt dieses Salz im gewöhnlichen Leben Glaubersalz. Es reagirt neutral, d. h. färbt weder das blaue noch das rothe Lackmuspapier.

In dieser Weise benutzt man in den Photographieen neben Aetznatron (nicht zu verwechseln mit dem unterschwefligsauren Natron) noch eine Reihe ähnlicher Körper zum Abstumpfen saurer Flüssigkeiten. So z. B. Aetzkali, Aetzammoniak. Man nennt diese Körper Alkalien.

Diese zeigen die oben erwähnten Eigenschaften: alkalische Reaction auf Lackmus, laugenhaften Geschmack und grosse Verwandtschaft zu Säuren im ausgesprochensten Mafse. Es giebt aber neben diesen noch viele andere Metalloxyde, die ähnliche Eigenschaften zeigen; so der gebrannte Kalk (Aetzkalk), der Aetzbaryt. Alle diese wirken noch auf Lackmuspapier, ihre Salze reagiren neutral und sind starke Basen. Andere Metalloxyde, wie Zinkoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd wirken nicht mehr auf Lackmuspapier, dennoch geben sie mit Säuren Salze, die jedoch nicht neutral, sondern sauer reagiren; man nennt diese Metalloxyde, weil sie die saure Reaction nicht abzustumpfen vermögen, schwache Basen. Solche sauer reagirende Salze sind z. B. Eisenvitriol, Kupfervitriol, Zinkvitriol etc.

Wie es schwache Basen giebt, die nicht im Stande sind, starke Säuren zu neutralisiren, so giebt es umgekehrt auch schwache Säuren, die nicht im Stande sind, die alkalische Reaction starker Basen zu neutralisiren. So z. B. die Kohlensäure, die Essigsäure, die Phosphorsäure, die Borsäure.

Daher haben wir eine Reihe von Salzen: kohlen-saures, phosphor-saures, borsaures Kali, Natron und Ammoniak, die nicht neutral, sondern alkalisch reagiren. Versetzt man diese mit einer stärkeren Säure, so werden die schwachen Säuren ausgetrieben, und die stärkere Säure verbindet sich mit der Basis. Tröpfelt man z. B. zu Salpetersäure kohlen-saures Natron, so entweicht die gasförmige Kohlensäure unter Brausen und es entsteht salpetersaures Natron. Daher können solche alkalisch reagirenden Salze gerade so wie reine Alkalien zum Abstumpfen von Säuren verwendet werden.

Unter den Basen heben wir als photographisch wichtig hervor:

Das Kali.

Das im Handel vorkommende Aetzkali ist eine Verbindung des Kaliumoxyds mit Wasser (KOH). Es zeichnet sich vor Allem durch seine kräftigen basischen Eigenschaften aus. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, zieht mit grosser Energie Kohlensäure aus der Luft an und braust alsdann mit Säuren, giebt mit vielen

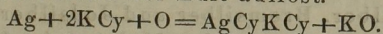
Metallsalzen Niederschläge, indem es das Metalloxyd ausfällt und sich mit der Säure verbindet. Versetzt man z. B. salpetersaures Silberoxyd mit Kalilauge, so wird das Silberoxyd niedergeschlagen und salpetersaures Kali bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Das im Handel vorkommende Aetzkali ist gewöhnlich mit kohlen-saurem, schwefelsaurem Kali und Chlorkalium verunreinigt. Es greift die Haut an, ebenso viele organische Substanzen, z. B. Eiweiß, Leder, Leim, und verbindet sich mit Fetten und Harzen zu Seife. Es kann daher zur Reinigung von Glasplatten benutzt werden. Jedoch wird dazu mit gleichem Vortheil das Aetznatron benutzt. Unter den Salzen des Kalis ist erwähnenswerth: das kohlen-saure Kali (Pottasche), das salpetersaure Kali (Salpeter) und mehrere Haloidsalze, so das Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium, die wir unten als Jodirungssalze gemeinschaftlich betrachten werden (s. Collodion); ferner das

Cyankalium.

Es wird durch Schmelzen von 3 Theilen trockenem kohlen-sauren Kali mit 8 Theilen getrocknetem Blutlaugensalz dargestellt. Es bildet sich hierbei Cyankalium, cyansaures Kali und Eisen; letzteres setzt sich bald ab und kann man dann das geschmolzene Salz in Formen gießen. Die Beimengung von cyansaurem Salz schadet nicht. Setzt man während des Schmelzens Kohle zu, so erhält man ein cyansäurefreies Salz, das jedoch mit Kohle verunreinigt ist. Das Cyankalium (K_2Ca) ist ein weißes Salz, höchst giftig, reagirt alkalisch, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist, zerfließt an der Luft, riecht dann nach Blausäure, indem es durch die Kohlen-säure der Luft zersetzt wird, hält sich in wässriger Lösung nicht lange, sondern zersetzt sich in Ammoniak und ameisen-saures Kali. Das Cyankalium hat große Neigung Doppelcyanür zu bilden.

Auf dieser Fähigkeit des Cyans, Doppelsalze zu bilden, beruht die Auflösung von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber in Cyankaliumlösung, eine Eigenschaft, durch welche es für den Photographen als Fixirmittel wichtig wird. Man benutzt es nämlich, um das in den Collodionplatten zurückgebliebene Jodsilber und Bromsilber nach Vollendung des Bildes zu entfernen. Es bildet sich hierbei Kaliumsilbereyanür ($2\text{K}_2\text{Ca} + \text{AgJ} = \text{KJ} + \text{AgCy}$, K_2Ca), welches in Wasser löslich ist.

Das Bild wird beim Fixiren mit Cyankalium leicht ein wenig angegriffen, weil nämlich Cyankalium das metallische Silber durch Zutritt des Sauerstoffs der Luft auflöst.

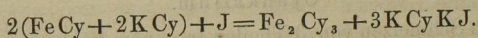


Auch andere Metalle werden von Cyankaliumlösung angegriffen. Zink, Eisen, Nickel, Kupfer werden unter Entwicklung von Wasserstoff aufgelöst ($2\text{K}_2\text{Ca} + \text{Zn} + \text{HO} = \text{K}_2\text{CaZnCy} + \text{KO} + \text{H}$).

Cadmium, Silber, Gold lösen sich beim Zutritt der Luft, wie oben angegeben; Zinn, Quecksilber und Platin werden nicht angegriffen.

Das im Handel vorkommende Cyankalium enthält oft nicht mehr als 25 pCt. reines Salz. Um es zu prüfen, tröpfelt man in eine gewogene Quantität des Salzes eine titrirte Silberlösung, bis ein bleibender (beim Umschütteln nicht mehr verschwindender) Niederschlag entsteht. 1,7 Gramm Silber entsprechen 1,3 Gramm Cyankalium.

Das gelbe Blutlaugensalz [Kaliumeisencyanür] ($\text{Fe Cy}, 2\text{K Cy} + 3\text{HO}$) ist ein krystallisirbares, in Wasser lösliches Eisendoppelcyanür, welches mit Eisenoxydulsalzen einen blafsblauen, mit Eisenoxydsalzen einen dunkelblauen Niederschlag, Berlinerblau ($3\text{Fe Cy} + 2\text{Fe}_2\text{Cy}_3$), liefert. Auch mit anderen Metallsalzen giebt es gefärbte Niederschläge, so mit Uranoxydsalzen das braune Uraneisencyanür, das photographisch interessant ist (siehe S. 40). Das Blutlaugensalz absorhirt mit Leichtigkeit freies Jod, indem es dabei Jodkalium und Kaliumeisencyanid bildet



Es wirkt daher als Sensibilisator auf Jodsilber, d. h. es befördert die chemische Zersetzung desselben im Lichte sehr energisch. Hunt benutzte es zuerst als Sensibilisator, später Scheibe, Reynolds und Reifsig (s. Photographische Mittheilungen III, S. 93).

Durch Behandeln mit Oxydationsmitteln, z. B. Chlor, wird das gelbe Blutlaugensalz in rothes Blutlaugensalz [Kaliumeisencyanid] ($3\text{Ka CyFe}_2\text{Cy}_3$) übergeführt, ein in Wasser lösliches rothes Salz, welches mit verschiedenen Metallsalzen ebenfalls charakteristisch gefärbte Niederschläge liefert. Mit Eisenoxydsalzen bildet es keinen Niederschlag, mit Eisenoxydulsalzen aber das Turnbullblau ($3\text{Fe Cy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3$). Hierauf beruht die Entwicklung der blauen Eisenbilder (siehe S. 23). Durch Reductionsmittel wird es unter Umständen wieder in Blutlaugensalz verwandelt.

Schwefelcyankalium (Rhodankalium).

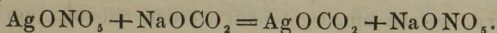
Rhodankalium (KaCy_2NS_2) wird durch Schmelzen des Blutlaugensalzes mit Schwefelleber erhalten; es ist ein weißes Salz, schmeckt ähnlich dem Salpeter, ist giftig, zerfließt an der Luft, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, und färbt Eisenoxydlösungen blutroth. Es wird im Obernetter'schen Proceß angewendet (s. S. 26). Mit Silberlösungen giebt es einen weißen Niederschlag von Rhodansilber, der sich im Ueberschuß des Rhodankaliums zu einem Doppelsalze auflöst, das durch viel Wasser zersetzt wird. Ebenso löst Rhodankalium Chorsilber, Bromsilber und Jodsilber auf. Man hat es deshalb zum Fixiren verwendet; hierbei sind jedoch zwei Fixirbäder nöthig (s. den II. Theil).

Natron.

Das Aetznatron (NaOH) ist in seinem Verhalten dem Aetzkali äußerst ähnlich, es findet sich im Handel reiner und billiger vor als dieses. Beide unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten zu Säuren. Das Natron bildet eine Reihe wichtiger Salze, die in der Photographie öfter Anwendung finden. Wir erwähnen:

Das kohlen saure Natron ($\text{NaOCO}_2 + 10\text{HO}$). Dies kommt in weissen, an der Luft leicht verwitternden Krystallen im Handel vor, die oft schwefelsaures Natron und Chlornatrium enthalten. Erstere Verunreinigung erkennt man leicht, wenn man das Salz mit chemisch reiner Salpetersäure neutralisirt und dann salpetersauren Baryt hinzufügt. Ein weisser Niederschlag deutet auf Schwefelsäure. Das Chlor findet man durch Zusatz von Silberlösung zu der mit Salpetersäure neutralisirten Lösung, indem sich dann weisses Chlorsilber bildet.

Das kohlen saure Natron löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, die Lösung reagirt alkalisch, und braust auf bei Zusatz von Säuren. Sie kann daher gerade so wie Aetznatron zum Abstumpfen von Säuren gebraucht werden. Setzt man die Lösung zu Metallsalzen, so entsteht ein Niederschlag von kohlen saurem Metalloxyd; so bildet sich z. B. beim Versetzen von salpetersaurem Silberoxyd mit kohlen saurem Natron ein weifsgelber Niederschlag von kohlen saurem Silberoxyd



Das zweifach kohlen saure Natron ($\text{NaO}2\text{CO}_2 + \text{HO}$) kommt als eine weisse Salzmasse im Handel vor, die sich viel schwerer als das einfach kohlen saure Natron in Wasser löst. Es braust mit Säuren viel stärker als dieses und wird ebenfalls zum Neutralisiren verwendet, z. B. zum Abstumpfen der überschüssigen Säure in Goldbädern.

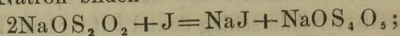
Das salpetersaure Natron (NaONO_2) kommt in cubischen Krystallen im Handel vor und findet in der Photographie eine untergeordnete Anwendung zum Versetzen der Silberbäder. Es bildet sich als Nebenproduct beim Zersetzen des Jodnatriums und Bromnatriums mit salpetersaurem Silber. Es reagirt neutral und enthält häufig Chlor.

Phosphorsaures Natron ($2\text{NaOPO}_3 + 24\text{HO}$) ein verwitterndes, in Wasser leicht lösliches (1 Th. Salz löst sich in 4 Th. Wasser), alkalisch reagirendes Salz und borsaures Natron [Borax], ($\text{NaO}2\text{BoO}_3 + 10\text{HO}$), ein weisses, nicht verwitterndes, aber schwer lösliches (1 Th. löst sich in 12 Th. Wasser) und alkalisch reagirendes Salz, werden beide in der Photographie mit Vorliebe zum Abstumpfen der Goldbäder benutzt.

Noch wichtiger ist für die Photographie das unterschwefligsaure Natron ($\text{NaOS}_2\text{O}_2 + 5\text{HO}$), das in weissen Krystallen im

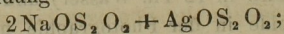
Handel vorkommt und im Großen in Sodafabriken dargestellt wird, indem man schwefligsaures Gas (durch Verbrennen von Schwefel erzeugt) auf die Lösung von Schwefelnatrium (durch Reduction von schwefelsaurem Natron mit Kohle erhalten) wirken läßt. Neuerdings verwendet man den Sodarückstand (Calciumoxysulfuret) zur Bereitung des Salzes. Man kocht diesen mit 10 bis 15 pCt. Schwefel und Wasser, läßt darauf schwefligsaures Gas wirken, und erhält so unterschwefligsauren Kalk, den man durch Glaubersalz zersetzt. Es fällt dadurch Gyps nieder und das unterschwefligsaure Natron bleibt in Lösung.

Es löst sich sehr leicht in Wasser, nimmt mit großer Energie Chlor, Brom und Jod auf, indem sich hierbei Haloidsalze und unterschwefelsaures Natron bilden



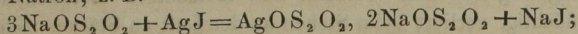
daher wird es benutzt zur Absorption des freien Chlors (im Bleichproceß), sowie zur Titirung des Jods. Versetzt man eine Auflösung des Salzes mit einer starken Säure, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, so wird die unterschweflige Säure ausgetrieben. Diese bleibt anfangs klar in der Flüssigkeit, zersetzt sich jedoch sehr schnell, indem sich Schwefel unter weißer Trübung abscheidet und schweflige Säure entweicht ($\text{S}_2\text{O}_2 = \text{S} + \text{SO}_2$). Das unterschwefligsaure Natron zeichnet sich aus durch seine Fähigkeit Silbersalze aufzulösen. So nimmt es mit Leichtigkeit Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber auf, und dadurch ist es in der Photographie wichtig als Fixirmaterial, d. h. als Lösungsmittel der in den halbfertigen Bildern enthaltenen unlöslichen Silbersalze, welche hinausgeschafft werden müssen, um die Bilder im Lichte haltbar zu machen.

Versetzt man einen Ueberschufs von Silberlösung mit unterschwefligsaurem Natronlösung, so bildet sich ein weißer Niederschlag von unterschwefligsaurem Silberoxyd, dieser färbt sich jedoch sehr schnell gelb und braun unter Bildung von Schwefelsilber. Versetzt man aber einen Ueberschufs von unterschwefligsaurem Natron mit Silberlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Natronsalzes auflöst. Hierbei bildet sich ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxyd und unterschwefligsaurem Natron ($2\text{NaOS}_2\text{O}_2 + \text{AgOS}_2\text{O}_2$), welches sich nicht mehr freiwillig zersetzt. Man erhält diese Verbindung rein, wenn man Silbersalz tropfenweise unter Umschütteln zu Natron setzt; man kommt dann an einen Punkt, wo der anfangs entstandene Niederschlag sich durch Umschütteln nicht mehr löst, alsdann findet sich in der Flüssigkeit die Verbindung



dieselbe scheidet sich beim Zusatz von Alkohol als ein weißes, in Wasser leicht lösliches, süß schmeckendes, beständiges Salz aus, welches mit Kochsalz keinen Niederschlag giebt.

Außerdem existirt noch ein zweites Doppelsalz von unterschwefligsaurem Natron und unterschwefligsaurem Silberoxyd ($\text{AgOS}_2\text{O}_2 + \text{NaOS}_2\text{O}_2 + 5\text{HO}$), das man erhält, wenn man mit dem Zusatz von Silberlösung zu der Natronlösung fortfährt, so daß ein bleibender Niederschlag entsteht. Diese Verbindung ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich leichter als die erste unter Bildung von Schwefelsilber. Dieselben Doppelsalze bilden sich auch beim Auflösen von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber in unterschwefligsaurem Natron, z. B.



es entsteht hierbei noch Chlor-, Brom- resp. Jodnatrium. Die lösliche Verbindung bildet sich jedoch nur bei Natronüberschuß; ist dasselbe in ungenügender Quantität vorhanden, so entsteht das unlösliche Doppelsalz, welches dann in den Bildern zurückbleibt, sich alsbald zersetzt, und so das Bild durch Erzeugung von Schwefelsilber verdirbt. Es ist demnach klar, daß man, um die bewussten Silber- salze zu entfernen, einen Ueberschuß von Natronsalz anwenden muß.

NaOS_2O_2 kann circa $\frac{1}{3}$ seines Gewichts AgCl auflösen, doch darf man es nicht bis zur Sättigung aufbrauchen, weil sonst immer eine Ausscheidung feiner Krystalle der unlöslichen Verbindung stattfinden kann.

Außerdem wirkt das entstehende Kochsalz sowohl als das Jodnatrium, wenn sie in großen Quantitäten vorhanden sind, wieder zersetzend auf das unterschwefligsaure Doppelsalz unter Ausscheidung von Jod- und Chlorsilber. Wichtig ist auch, daß man aus den fixirten Bildern jede Spur des löslichen Doppelsalzes entfernt, weil dieses sonst leicht durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden und so zur Bildung von Schwefelsilber, welches das Bild gelb färbt, Veranlassung geben kann.

Von den Haloidsalzen des Natrons ist zu erwähnen:

Das Chlornatrium (Kochsalz), welches eine so wichtige Rolle im Haushalte der Natur spielt. Es bildet würfelförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen, aber nicht in absolutem Alkohol. Der sogenannte absolute Alkohol des Handels (95° stark) löst es in geringer Menge; 100 Th. desselben nehmen 0,172 Kochsalz auf. Mit Silberlösungen giebt Kochsalz einen weißen Niederschlag von Chlorsilber. Es wird daher zur Ausfällung des Silbers aus seinen Rückständen benutzt (Natronrückstände werden dadurch nicht gefällt), außerdem zum Salzen der Positivpapiere. Kochende Kochsalzlösungen nehmen auch Chlorsilber in merklicher Menge auf, indem sich hierbei ein schwer lösliches Doppelsalz ($\text{NaCl} + \text{AgCl}$) bildet.

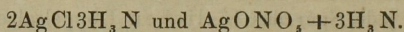
Bromnatrium und Jodnatrium werden unter Jodirungsalze (s. Collodion) abgehandelt werden.

Ammoniak (NH_3),

Atomgewicht = 17,

ist eine der eigenthümlichsten Basen der unorganischen Chemie; es besteht aus einer Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff (NH_3), ist in reinem Zustande gasförmig, löst sich aber mit großer Energie in Wasser; diese Lösung kommt im Handel als eine durchdringend riechende Flüssigkeit vor, die kräftig alkalisch reagirt, Säuren mit derselben Stärke wie Aetzkali neutralisirt, und aus zahlreichen Metallsalzlösungen gleich dem Aetzkali und Aetznatron Metalloxyde fällt. Es ist flüchtig, verliert beim Stehen an der Luft an Stärke, zieht dabei auch Kohlensäure an, so daß altes Ammoniak immer etwas kohlen-säurehaltig erscheint. Es ist um so reicher an Ammoniak, je geringer sein specifisches Gewicht ist. Es hat große Neigung eigenthümliche Doppelsalze zu bilden. Viele unlösliche Metallsalze, namentlich Silbersalze und Kupfersalze werden daher mit Leichtigkeit vom Ammoniak gelöst, z. B. Chlorsilber, Bromsilber (letzteres nur schwierig). Jod-silber wird nicht gelöst. Salpetersaures Silberoxyd giebt mit Ammoniak einen braunen Niederschlag, der sich jedoch im Ueberschuss des Ammoniaks leicht auflöst. Man hat diese ammoniakalische Silberlösung als Positivbad benutzt.

Auch Silberoxyd wird von Ammoniak gelöst. Kali giebt mit dieser Lösung einen Niederschlag von Knallsilber, was leicht und mit furchtbarer Heftigkeit explodirt. Festes Chlorsilber und festes salpetersaures Silberoxyd absorbiren Ammoniakgas; es entstehen dabei Verbindungen



Dieselben Verbindungen bilden sich jedenfalls auch beim Räuchern der gesilberten Positivpapiere in Ammoniak. Sie sind lichtempfindlicher als salpetersaures Silberoxyd und geben Bilder von eigenthümlichem Ton.

Das Ammoniak giebt gleich dem Kali und Natron wohl ausgeprägte Salze. In diesen ist das Ammoniak verbunden mit 1 Atom Wasserstoff als Ammonium (NH_4) vorhanden, das mit Sauerstoff das Ammoniumoxyd (NH_4O) bildet.

Das Chlorammonium (NH_4Cl) bildet ein weißes, leicht kristallisirbares Salz, das beim Erhitzen verdampft und sublimirt, sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst (60 Theile Alkohol von 95° lösten bei einem Versuche des Verfassers 1,25 Chlorammon kaum zur Hälfte). Mit Natronlauge oder Kalkhydrat erwärmt entwickelt es Ammoniakgas.

In der Photographie benutzt man es zum Salzen der Positivpapiere und zum Präpariren mancher Collodien. Die Jod- und Bromverbindungen des Ammoniums werden unter dem Capitel Jodirungssalze besprochen werden.

Rhodan ammonium ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{NS}_2$) ist ein Analogon des Rhodan-

kaliums, und diesem in seinem Ansehen und seinem Verhalten höchst ähnlich. Es wird daher wie dieses als Fixirmaterial verwendet; in Betreff der hierbei vor sich gehenden chemischen Action verweisen wir auf das Rhodankalium. Meynier in Marseille bereitet das Salz im Großen durch Verarbeitung der „Gaswässer“.

Kohlensaures Ammon bildet ein weißes, nach Ammon riechendes, flüchtiges, lösliches Salz, das in seiner Zusammensetzung der Formel $2\text{NH}_3 \cdot 3\text{CO}_2 + \text{HO}$ annähernd entspricht.

Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia

bilden alle vier starke Basen und sind Oxyde der Metalle Calcium, Strontium, Barium und Magnesium; sie unterscheiden sich von den Oxyden der Alkalimetalle durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und durch die Unlöslichkeit resp. Schwerlöslichkeit ihrer kohlensauren Salze und deren Zersetzbarkeit in der Glühhitze.

Das bekannteste ist der Aetzkalk, Calciumoxyd ($\text{CaO} = 28$), der in unreinem Zustande als gebrannter Kalk in enormen Quantitäten zur Bereitung des Mörtels verwendet wird. Er verbindet sich mit Wasser unter starker Erhitzung (Kalklösch), bildet damit ein weißes pulveriges Hydrat, das sich schwer in Wasser löst, stark alkalisch reagirt und mit Säuren wohlausgeprägte Salze liefert.

Der kohlensaure Kalk (CaOCO_2) kommt in der Natur als Marmor, Kreide und Kalkstein in ungeheuren Massen vor, er verliert seine Kohlensäure durch Glühen (Brennen des Kalks), reagirt neutral, ist in reinem Wasser unlöslich, löslich aber in kohlensäurehaltigem; daher in dem Quellwasser, welches fast immer kohlensäurehaltig ist, gewöhnlich enthalten. Beim Stehen des Wassers an der Luft entweicht die Kohlensäure und der gelöste kohlensaure Kalk scheidet sich dann ab (sogenannter Salpeter). In Salzsäure und Salpetersäure löst er sich unter Brausen.

In der Photographie wird er zuweilen zum Neutralisiren der Silberbäder und Goldbäder verwendet. Man thut gut, hierzu möglichst reinen kohlensauren Kalk zu nehmen, wie er durch Fällen von salpetersaurem Kalk mit kohlensaurem Ammon und Auswaschen gewonnen werden kann, statt der Kreide, welche meistens organische Substanzen enthält. Bei Behandlung von Silberlösungen mit kohlensaurem Kalk wird kohlensaures Silberoxyd niedergeschlagen, daher verlieren Silberbäder beim Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk leicht einen Theil ihres Silbersalzes.

Schwefelsaurer Kalk ($\text{CaOSO}_3 + 2\text{HO}$) kommt unter dem Namen Gyps als ein schwer lösliches Salz ebenfalls in großen Massen in der Natur vor und findet sich in geringer Menge in jedem Quellwasser. Manche Filtrirpapiere enthalten ihn in merklicher Menge und

geben bei Benutzung derselben zum Filtriren von Silberbädern Veranlassung zur Entstehung von schwefelsaurem Silberoxyd.

Salpetersaurer Kalk bildet ein zerfließliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, sauer reagirendes Salz.

Chlorcalcium ($\text{CaCl} + 6\text{HO}$) bildet ebenfalls ein zerfließliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, sauer reagirendes Salz, das mit Schnee gemischt eine bedeutende Temperaturenniedrigung erzeugt (sogenannte Kältemischung). Es wird zur Collodionfabrikation (Chlorsilbercollodion) benutzt und bildet einen Bestandtheil des rohen Chlorkalks.

Chlorkalk ist ein Gemenge von unterchlorigsurem Kalk mit Kalkhydrat und Chlorcalcium, das durch Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat gewonnen wird, und in der Industrie als Bleichsalz verwendet wird. In der Photographie dient es nach Parkinson zum Versetzen der Goldbäder.

Baryt- und Strontiansalze finden in der Photographie wenig Anwendung; zu erwähnen ist nur der salpetersaure Baryt, ein in Wasser ziemlich leicht lösliches, in Alkohol unlösliches Salz. Er dient zur Erkennung der Schwefelsäure, mit der er einen weißen, in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erzeugt.

Chlorstrontium ($\text{SrCl} + 6\text{HO}$) wird als ein in Alkohol lösliches Salz zur Bereitung des Chlorsilbercollodions verwendet.

Von den Magnesiumverbindungen erwähnen wir nur der gebrannten Magnesia, ein Analogon des gebrannten Kalks, eine basisch reagirende, sehr schwer lösliche, erdige, weisse Masse, und der kohlen-sauren Magnesia, die als ein sehr leichter, lockerer, weisser Körper im Handel vorkommt und neuerdings zum Neutralisiren der Goldbäder empfohlen worden ist.

Die übrigen in der Photographie zur Anwendung kommenden Basen sind bereits in dem ersten Capitel besprochen.

Reductionsmittel.

In dem Capitel über Photochemie wurde ein höchst interessanter Proceß besprochen, durch welchen eine an sich unsichtbare Lichtwirkung auf Jodsilber durch Erzeugung eines Niederschlages sichtbar gemacht werden kann, wenn man Silberlösungen, mit einem Reductionsmittel vermischt, auf die belichtete Schicht bringt. Man nennt diesen Proceß, auf dem das Negativverfahren basirt, den Entwicklungs- oder Hervorrufungsproceß. Hierzu sind gewisse Reductionsmittel nöthig, von denen wir eins, den Eisenvitriol, schon specieller besprochen haben (s. S. 21). Hier haben wir nur die Beschreibung dreier anderer Körper anzufügen, die in gewissem genetischen Zusammenhange stehen. Es ist der Gerbstoff (Tannin), die Gallussäure und die Pyrogallussäure.

Gerbstoff (Tannin).

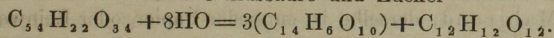
In vielen Pflanzen findet sich ein Stoff von zusammenziehendem Geschmack vor, der sich durch seine Eigenthümlichkeit, Leim zu fällen und Eisensalze schwarz zu färben, auszeichnet, man nennt ihn Gerbstoff. Je nach dem Ursprung hat derselbe etwas verschiedene Eigenschaften. Der am häufigsten angewendete ist der Gallapfelgerbstoff, den man erhält, wenn man auf zerkleinerte Galläpfel, die in einem Scheidetrichter sich befinden, rohen Aether gießt. Dieser sickert allmählig durch und trennt sich in dem untergestellten Gefäß in zwei Schichten; die untere ist eine Auflösung des Gerbstoffs in Wasser, und sie liefert durch Verdunsten den reinen Gerbstoff oder Gerbsäure ($C_{34}H_{22}O_{34}$) als eine schwachgelbe, unkrystallisirbare pulverige Masse, in Wasser und Alkohol leicht löslich, wenig in Aether. Verschiedene Säuren und Salze, zum Wasser gesetzt, vermindern seine Löslichkeit erheblich. Mit Eisenoxydsalz entsteht ein schwarzer Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd (Tinte).

Leim, Stärkemehl, Eiweiß fällen den Gerbstoff.

Seine Salze sind sehr unbeständig, färben sich an der Luft, namentlich bei Ueberschufs von Basis. Am bekanntesten ist das durch Bleizucker in Gerbstofflösungen erzeugte gerbsaure Bleioxyd.

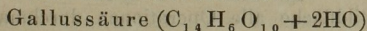
Mit Silberlösung gemischt, färbt er dieselbe alsbald braun, und Silber schlägt sich pulverig nieder. Säuren verlangsamen diesen Niederschlag.

Beim Kochen mit Säuren oder durch Gährung oder Fäulniß zersetzt sich der Gerbstoff in Gallussäure und Zucker



Diese Umwandlung geht in Gerbstofflösungen nach kurzer Zeit freiwillig vor sich, deshalb müssen die Lösungen desselben immer frisch bereitet werden. Die Gerbsäure entfärbt die Jodstärke unter Bindung von Jod.

In der Photographie wird Gerbstoff weniger als Reductionsmittel als vielmehr zum Ueberziehen gewaschener Collodjodsilberplatten (Trockenplattenproceß nach Russell) benutzt. Hierbei befördert er die Zersetzung des Jodsilbers im Licht, indem er das freiwerdende Jod chemisch bindet, er wirkt als Sensibilisator.



entsteht in der obenerwähnten Weise durch Gährung der Gerbsäure. Sie bildet sich schon in den rohen Galläpfeln, wenn dieselben mit Wasser angefeuchtet in warmer Luft längere Zeit stehen bleiben. Kocht man diese dann mit Wasser, so scheidet sich die Gallussäure beim Erkalten in feinen seideglänzenden Nadeln ab. Sie ist in drei Theilen kochenden und 100 Theilen kalten Wassers löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmeckt zusammenziehend, fällt die Leimlösung nicht, giebt aber mit Eisenoxydsalzen eine schwarzblaue Färbung.

Die Salze der Gallussäure sind ebenso leicht zersetzbar, wie die der Gerbsäure, sie färben sich bei Ueberschufs von Basis an der Luft braun. Silberlösungen werden durch Gallussäure viel schneller reducirt als durch Gerbstoff, daher sie als Entwickler öfter benutzt wird. Beim Erhitzen auf 215° C. zersetzt sie sich in Pyrogallussäure und Kohlensäure ($C_{14}H_6O_{10} = C_{12}H_6O_6 + 2CO_2$).

Die Pyrogallussäure ($C_{12}H_6O_6$)

bildet glänzend weiße sehr leichte Nadeln, die aus dem alkoholischen Galläpfelextract durch Sublimation gewonnen werden. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zieht Sauerstoff aus der Luft an und färbt sich braun; sehr schnell geht dies bei Gegenwart von Alkalien. Die alkoholische Lösung hält sich sehr lange unverändert. Sie ist kaum noch eine Säure zu nennen, da sie nicht Lackmus röthet, und keine bestimmt ausgesprochenen Salze bildet. Sie färbt Eisenoxydsalze schwarzblau, auf Silberlösungen wirkt sie viel energischer reducirend als Gallussäure, daher sie als Entwickler und Verstärker vielfach Anwendung findet. Säuren verlangsamen diese Reduction. Gallussäure und Pyrogallussäure binden Jod chemisch, gerade wie Tannin, sie entfärben daher die Jodstärke und wirken auf Jodsilber sensibilisirend.

Bildträger.

Der Maler benutzt, um mit Hülfe seiner Farben ein Bild anzufertigen, einen Grund, welcher eine homogene Fläche bildet, an der die Farben leicht haften und sich bequem verarbeiten lassen. Dies ist sein Malgrund; derselbe ist entweder Papier, oder Leinwand, oder Holz, oder eine Kalkwand (Fresko). Ebenso bedarf der Photograph zur Herstellung seiner Bilder eines Untergrundes, der die lichtempfindlichen Substanzen trägt und sämmtliche chemischen Operationen mit demselben vorzunehmen gestattet. Hierher gehört Papier, Collodion, Eiweiß etc. Wir fassen diese Substanzen unter dem Namen Bildträger zusammen.

Bei den älteren Daguerreotypplatten war ein solcher Bildträger nicht nöthig; die compacte Jodsilberschicht, hergestellt durch das Räuchern einer Silberplatte in Joddämpfen, hatte in sich Stabilität genug, um als Bildfläche alle Operationen durchmachen zu können. Höchstens könnte hier die unveränderte Silberschicht der Rückseite als Bildträger angesehen werden. Anders wurde es, als man das feinertheilte Jod-, Brom- und Chlorsilber, wie solches durch Wechselerzeugung von salpetersaurem Silberoxyd und Jod-, resp. Brom- und Chlormetallen besteht, als lichtempfindliche Substanz benutzte. Dieses bedurfte, um als ebene Fläche dem Lichte exponirt zu werden, eines Untergrundes, an oder in dem es festhaftet, und als solchen benutzte man zuerst das Papier. Man konnte das Jodsilber auf dieses einfach durch Aufstreichen befestigen, schlug jedoch gleich von

Anfang an einen praktischeren Weg ein. Man imprägnirte das Papier mit den lichtempfindlichen Salzen, indem man es erst in Jod- oder Brommetalllösung, dann in Silberlösung tauchte, und so in der Faser selbst einen Niederschlag von Jod- resp. Chlorsilber bewirkte.

So erhielt man die lichtempfindliche Substanz als zusammenhängende Fläche, die man in der Camera exponiren und dann dem Einfluß verschiedener Lösungen als Entwicklung, Verstärkung, Fixage unterwerfen konnte. Das Papier war demnach mit der erste Bildträger und ist heute noch der wichtigste im Positivproceß. Nun ist aber schon in dem Capitel über Sensibilisatoren bemerkt worden, daß das Papier als organische Faser auch chemisch auf die darin imprägnirten Präparate wirkt; so bewirkt es die Reduction der Eisen-, Chrom- und Uranpräparate des Höllensteins, die für sich allein im Lichte nicht zersetzbar sind. Es wirkt als Sensibilisator (s. S. 49).

Spielte das Papier nur eine mechanische Rolle, so würden kleine unorganische oder organische Beimengungen, wie Gyps, Eisensalze, Kochsalz, Leim, Fette, Harze etc., kaum einen sonderlichen Einfluß auf die photographischen Prozesse ausüben. Da aber seine Wirkung zugleich eine chemische ist, so ist es leicht zu erklären, daß die erwähnten Nebenbestandtheile, die sich in jedem Papier finden, unter Umständen die photographischen Prozesse auf das Empfindlichste alteriren können.

Schon eine geringe Quantität solcher Beimengungen, die chemisch kaum nachweisbar ist, macht sich bei photographischen Processen bemerklich, daher muß die Herstellung der photographischen Papiere und der photographischen Bildträger überhaupt mit der größten Sorgsamkeit vorgenommen werden, um alle zufälligen Verunreinigungen zu vermeiden. Andererseits pflegt man aber auch absichtlich gewisse Substanzen der Papierfaser zuzusetzen, um die Lichtempfindlichkeit der Papiere zu steigern und den Ton und das Ansehen der darauf gefertigten Bilder zu verbessern. Die Imprägnirung dieser Stoffe kann unmittelbar in der Papierfabrik vorgenommen werden, indem man den gewünschten Stoff der Papiermasse zusetzt; dies geschieht jedoch seltener. Gewöhnlich pflegt man die fertigen Rohpapiere durch Baden in gewissen Lösungen resp. Aufstreichen zu präpariren. Wir werden später diese Präparationsmethoden speciell besprechen.

Papier blieb längere Zeit der einzige bekannte Bildträger. Seine Anwendung im Negativproceß war seiner rauhen Textur wegen mit Uebelständen verknüpft (s. Einleitung). Niépce de St. Victor versuchte deshalb das homogenere Eiweiß als Träger des lichtempfindlichen Jodsilbers im Negativproceß. Er stellte eine mit Jodmetallen imprägnirte Eiweißschicht durch Eintrocknen einer jodkaliumhaltigen Eiweißlösung auf einer Glastafel her. Diese wurde in ein Silberbad

getaucht, dadurch das Jodmetall in Jodsilber übergeführt. Später probirten Archer und Fry zu demselben Zweck und in derselben Weise das Collodion, d. i. eine Auflösung von Schiefsbaumwolle in Alkoholäther, und dieses hat sich als solcher so bewährt, daß es im Negativproceß alle anderen Bildträger fast gänzlich verdrängt hat. Für seine Anwendung spricht die leichte Präparation, Handhabung und Haltbarkeit und der wichtige Umstand, daß eine chemische Einwirkung des reinen Pyroxylins (des Hauptbestandtheils des Collodions) auf die lichtempfindlichen Salze nicht oder doch in geringerem Maße stattfindet als bei Eiweiß und Papier. — Reines Pyroxylin wirkt, wie es scheint, nicht als Reductionsmittel resp. als Sensibilisator; Beimengungen fremder Körper können aber auch hier die photographischen Eigenschaften des Bildträgers auf das Wesentlichste modificiren (s. u.). Die Handhabung des Collodions als Bildträger in der Photographie ist insofern von der des Papiers verschieden, als letzteres als fertige Fläche in den Handel gebracht wird, die Collodionflächen dagegen erst durch Aufgießen einer Pyroxylinlösung auf eine Glastafel und Verdunstenlassen kurz vor dem Gebrauch (Trockenplatten ausgenommen) hergestellt werden.

Collodion im Negativproceß, Papier im Positivproceß sind unsere wichtigsten Bildträger; die Basis beider ist die

Pflanzenfaser [Cellulose] ($C_{12}H_{10}O_{10}$),

die wir zuerst betrachten wollen. Die Pflanzenfaser bildet den Hauptbestandtheil, das eigentliche Gerippe des Pflanzenkörpers und ist ihrer chemischen Zusammensetzung nach analog dem Zucker, Gummi, der Stärke, die man unter dem gemeinschaftlichen Namen der Kohlenhydrate zusammenfaßt. Sie bestehen alle aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, und läßt sich die Mehrzahl derselben durch Einwirkung verschiedener Reagentien mehr oder weniger leicht in Zucker verwandeln.

Die Holzsubstanz ist keine reine Cellulose, sondern noch mit verschiedenen organischen und unorganischen Stoffen imprägnirt, z. B. Harze, Gummi, Zucker, Fettsubstanzen etc. In reinsten Form findet sich die Cellulose in dem sogenannten schwedischen Filterpapier, das wie alle Papiere aus Pflanzenfasern (Leinen, Flachs etc.) angefertigt wird. Dieses enthält nur Spuren unorganischer Körper, die beim Verbrennen als Asche zurückbleiben; reicher an Asche sind die gewöhnlichen Filterpapiere, die nebenbei noch die organischen Beimengungen der Leimung enthalten. Ziemlich reine Cellulose ist ferner die Baumwolle; diese enthält nur kleine Quantitäten Harz und Fettsubstanz.

Die reine Cellulose erhält man durch aufeinander folgendes Erwärmen eines der vorhergenannten Körper (Baumwolle, Papier) mit verdünnter Kalilauge und verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Waschen mit Wasser.

Die reine Cellulose ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Kupferoxydammoniak. Verdünnte Säuren lösen sie beim Kochen langsam. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein weißer Körper aus, der sich ganz wie Stärke verhält (Amyloid), d. h. sich durch Jod blau färbt. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure verwandelt sich die Cellulose in Zucker; Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure in Schiefsbaumwolle (Pyroxylin), die wir weiter unten als einen der wichtigsten Körper der photographischen Chemie sehr speciell betrachten wollen, während wir hier das der Pflanzenfaser nahe verwandte

Stärkemehl [Amylum] ($C_{12}H_{10}O_{10}$)

anreihen. Dieses findet sich in vielen Pflanzenzellen, deren Wand die Cellulose bildet, am reichlichsten in den Getreidekörnern, Kartoffeln etc. und kann aus diesen durch Quetschen unter Wasser gewonnen werden. Es bildet ein weißes, zartes Pulver, das noch etwas Eiweiß enthält, mehr oder weniger leicht zusammenbackt und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Säuren lösen es in der Wärme, jedoch unter Zersetzung. Mit 3 procentiger Schwefelsäure erhitzt, verwandelt es sich in das lösliche Dextrin, später in Traubenzucker (Stärkezucker). Concentrirte Salpetersäure löst das Stärkemehl unter Zersetzung. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so fällt ein weißes Pulver, Xyloidin ($C_{12}H_9NO_4O_{10}$), nieder, dies ist Stärke, in der ein Atom Wasserstoff (H) durch ein Atom Untersalpetersäure (NO_4) ersetzt ist. Dasselbe explodirt beim Erhitzen. Mit heißem Wasser quillt das Stärkemehl auf und bildet eine homogene dicke Masse, den Kleister, der als Klebmittel sehr allgemeine Anwendung in der Photographie findet. Man erhitzt zu seiner Darstellung Wasser zum Sieden und gießt nachher unter Umrühren feinen Stärkebrei hinein, den man durch Anrühren der trockenen Stärke mit sehr wenig kaltem Wasser erhält. Die Masse wird alsbald dick und dies um so mehr, je mehr Stärke zugegossen worden ist. Die für die Praxis nöthige Consistenz lernt man leicht durch wenige Versuche kennen. Beim Kochen scheiden sich auch Eiweißkörper aus, die man am besten durch Filtriren der heißen (noch dünnen) Masse durch Leinen entfernt. Der Kleister hält sich nur kurze Zeit. Zur längeren Präservirung hat man Alkoholzusatz empfohlen.

Mit Jod färbt sich die feuchte Stärke und der Stärkekleister intensiv blau unter Bildung von Jodstärke. Die reinste Stärke findet sich in der Pfeilwurzel. Man nennt sie Arrowroot; dasselbe liefert mit Wasser gekocht eine fast klare Lösung, während der gewöhnliche Kleister immer trübe aussieht. Man benutzt es deshalb zum Präpariren photographischer Papiere (Stärkepapier, Arrowrootpapier s. u.).

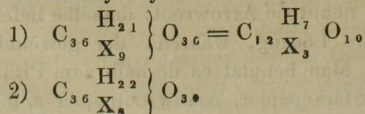
Pyroxylin.

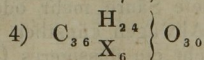
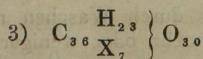
Das Pyroxylin, ein Verwandlungsproduct der Cellulose (s. o.) wurde von Schönbein 1846 entdeckt und erregte damals unter dem Namen Schiefsbaumwolle großes Aufsehen als Ersatzmittel des Schiefspulvers.

Das Pyroxylin ist ein Körper, den man erhält, wenn man Baumwolle, Leinen, Papier in eine Mischung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure eintaucht und dann sorgfältig auswäscht und trocknet. Es geht ein eigenthümlicher Proceß, der Substitutionsproceß, von Statten, indem aus $C_{12}H_{10}O_{10}$ drei oder weniger Atome Wasserstoff (H) austreten und ersetzt werden durch Untersalpetersäure (NO_2). Die so veränderte Baumwolle hat ihre Form nicht geändert, sie fühlt sich nur etwas rauher an, zeigt aber wesentlich andere chemische Eigenschaften. Sie hat ihr Gewicht um ein Viertel bis die Hälfte vermehrt. Sie verpufft im Feuer, sie löst sich in Essigäther, ferner in Alkoholäther auf und scheidet sich beim Verdunsten dieser Lösungen als eine glasartige Haut ab. Hierauf beruht die Anwendung des Pyroxylins in der Photographie als Bildträger. Kali löst es unter Zersetzung auf, es entstehen NO_2 und NO_3 Salze und ein organischer Stoff, der Silbersalz reducirt und zur Silberspiegelerzeugung benutzt wird.

Behandelt man das Pyroxylin mit Reductionsmitteln, z. B. Essigsäure und Eisen, so verwandelt es sich wieder in gewöhnliche Baumwolle. Von allen Eigenschaften des Pyroxylins interessiren uns hier vor allen die photographisch wichtigen, d. i. die Löslichkeit in Alkoholäther und die Fähigkeit dieser Lösung beim Verdunsten ein vollkommen homogenes, glasartig durchsichtiges Häutchen zu liefern, welches hinreichend fest ist, um Wasserstrahlen aushalten zu können, und möglichst indifferent gegen photographische Chemikalien ist.

Früher nahm man nur eine Art Pyroxylin oder Nitrocellulose an, bald aber zeigte sich, daß Unterschiede existirten in der Löslichkeit in Alkoholäther, daß manches Pyroxylin nicht löslich, und daß andererseits die Lösungen desselben, die Collodien, je nach der Bereitung verschiedene Eigenschaften zeigten und die eben erwähnten Bedingungen ihrer photographischen Anwendbarkeit mehr oder weniger vollkommen erfüllten. Dies veranlaßte zum näheren Studium dieser Modificationen. Hadow machte eine sehr specielle Untersuchung darüber, und beschreibt auf Grund seiner Versuche folgende vier Arten des Pyroxylins:





(Hadow verdreifacht hier die Formel der Cellulose. — X ist ein einfaches Zeichen für NO_4 .)

Diese Verbindungen erhält man durch Eintauchen in Säuremischungen verschiedener Stärke, No. 1 in der stärksten, die anderen Nummern in schwächeren Mischungen; sie zeigen in Bezug auf ihre Explosibilität und Löslichkeit sehr bedeutsame Unterschiede.

No. 1 ist die explosible Schiefsbaumwolle. Diese ist in Alkohol und Aether unlöslich, löslich dagegen in Essigäther, aus dem sie sich beim Verdunsten als weißes Pulver abscheidet; diese Verbindung ist für photographische Zwecke unbrauchbar, trefflich dagegen für Sprengarbeiten.

No. 2 und 3 lösen sich in Alkoholäther, selbst in absolutem Alkohol und No. 3 sogar in Eisessig. Beim Verdunsten der Alkoholätherlösung verbleibt eine durchsichtige glasartige Haut, die für photographische Zwecke trefflich geeignet ist.

No. 4 löst sich in denselben Lösungsmitteln, giebt aber beim Verdunsten eine undurchsichtige Schicht; diese ist photographisch unbrauchbar.

Photographisch anwendbar sind demnach nur die mittleren Sorten, die man durch Eintauchen in Salpetersäure von gewisser Stärke erhält; ist sie zu stark oder zu schwach, so bekommt man die Verbindung No. 1, d. i. Schiefsbaumwolle, oder No. 4, die sich in ihrer Zusammensetzung dem Xyloidin (s. o. S. 93) nähert. Die Pyroxylinarten des Handels sind wohl nur selten einfache Verbindungen, und meist Gemenge der oben beschriebenen.

Wie aber die gewöhnliche Cellulose bei unveränderter Zusammensetzung große physikalische Differenzen zeigt (man vergleiche Baumwolle, Leinen, Sammet, Holz, Papier etc.), so sind auch die physikalischen Eigenschaften des Pyroxylins und des daraus bereiteten Collodions sehr verschieden. Bevor wir auf die Fabrikation des Pyroxylins selbst eingehen, müssen wir diese Verhältnisse eingehender besprechen. Hier ist von Einfluss

1) die Verschiedenheit des Rohmaterials.

Unter den verschiedenen Formen der Cellulose — Papier — Leinen — Baumwolle — benutzt man am meisten die letztere zur Herstellung des Pyroxylins, und nennt deshalb das fertige Product gewöhnlich Collodionwolle oder kurz Wolle. Nun sind aber die Baumwollensorten verschiedener Länder sehr verschieden, oft schon dem Ansehen nach (chinesische Baumwolle sieht z. B. gelb aus). Sie enthalten mehr oder weniger Harz, das bei der Berührung mit Säuren Stoffe erzeugt, die wohl auf die Eigenschaften des Collodions influiren

können. Man kann dieses durch Waschen mit verdünntem Alkali entfernen. Dann sind sie mehr oder weniger wasserhaltig, werden also dadurch die angewendete Säure mehr oder weniger verdünnen, weshalb man sie vor dem Abwägen künstlich trocknen muß.

Leinenpyroxylin giebt ein flüssigeres Collodion als Kattunpyroxylin; Papier ein sehr verschiedenes, je nach Art der Lumpen. — Neuerdings wurde das Papierpyroxylin unter dem Namen Pyropapier als Spielerei in den Handel gebracht. Herr Nickel benutzte dasselbe versuchsweise zur Herstellung eines Collodions und erhielt ein treffliches Präparat (s. Photogr. Mitth. I. S. 110). Auch Liesegang empfiehlt neuerdings Papierpyroxylin (s. u.). — In starker Säure giebt Kattun ein flüssiges, Baumwolle ein schleimiges Collodion; in schwacher Säure giebt Baumwolle ein gutes Präparat; Kattun löst sich darin auf.

Ferner kommt bei der Pyroxylinfabrikation in Betracht:

- 2) die Nebenwirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure auf die Holzfaser.

Die wichtigste Wirkung ist die von Gaine entdeckte Pergamentisirung.

Taucht man nämlich gewöhnliches ungeleimtes Papier einige Sekunden in etwas verdünnte Schwefelsäure (5—20 Sekunden in 1 Pfd. SO, verdünnt mit 4 Loth HO), so schrumpft es ein und bildet alsdann, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, eine durchscheinende, dem gewöhnlichen Pergament ähnliche hornartige Masse, die nicht von Flüssigkeiten durchdringbar ist, in Wasser nicht erweicht, und eine fünfmal grössere Festigkeit besitzt, als gewöhnliches Papier. Dabei geht keine chemische Aenderung des Papiers vor. Taucht man nun solches Pergament in concentrirte Salpeterschwefelsäure, so wird es in Pyroxylin verwandelt wie gewöhnliches Papier. Das damit erzeugte Collodion besitzt aber die Zähigkeit und feste Textur des Pergaments selber. (Hardwich).

Ferner zeigt diese vorher pergamentisirte Faser eine leichtere Löslichkeit in Alkoholäther als gewöhnliches Pyroxylin. — Wirkt Schwefelsäure zu lange auf Cellulose, so wird diese in ein stärke- oder gummiartiges Product übergeführt, und bildet dann mit Salpetersäure Xyloidin, welches keine feste, sondern eine pulverige, mürbe Collodionschicht giebt.

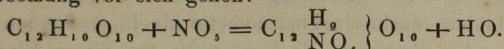
Es ist offenbar, dafs solche Wirkungen auch bei der Bereitung der Collodionwolle eintreten, je nach dem Verdünnungsgrade, der Temperatur und dem Schwefelsäuregehalt in grösserem oder geringerem Mafsstabe, und dafs danach die physikalischen Eigenschaften des Collodions wesentlich verschieden sind.

Auf fertiges Pyroxylin wirkt die Schwefelsäure nicht mehr ein.

Eine andere nicht vortheilhafte Wirkung hat die Salpetersäure. Diese verändert nämlich zunächst die Holzfaser, indem sie dieselbe aufzulösen strebt. Verdünnte warme wirkt hier stärker als concentrirte kalte. Das wird jedoch durch die Gegenwart der Schwefelsäure verhindert. Aber auch auf fertiges Pyroxylin wirkt die Salpetersäure. Erhitzt man starke Salpetersäure auf 66° und taucht Pyroxylin hinein, so wird dieses schwieriger löslich in Aether und Alkohol, erstarrt schwer und giebt eine mürbe poröse Schicht, die unter dem geringsten Wasserstrahl reifst.

Es ist daher nothwendig, die Wolle aus der Säuremischung zu entfernen, sobald die Verwandlung in Pyroxylin vor sich gegangen ist, sonst sind derartige secundäre Wirkungen unvermeidlich.

Wichtig ist nun auch 3) der Wassergehalt der Säuremischung. Sehr concentrirte Säuren geben eine explosive unlösliche Wolle, verdünntere eine mehr xyloidinartige Verbindung. Taucht man eine Portion Baumwolle in die Säuremischung, so wird folgende chemische Zersetzung vor sich gehen:



Es wird also, selbst wenn alle Materialien absolut wasserfrei wären, Wasser bei der Bereitung gebildet, also die Säure verdünnt; taucht man daher eine zweite Portion Wolle in die schon einmal gebrauchte Säure, so erhält man ein ganz anderes Product; daher soll man dieselbe Säuremischung nur einmal benutzen. Verdünnte Säuren haben eine Tendenz, das Pyroxylin aufzulösen. Dafs auch der Wassergehalt der Baumwolle hier von Einflufs ist, haben wir bereits erwähnt.

Eine bedeutende Wirkung übt ferner 4) die Temperatur der Säuremischung aus. Eine Erhöhung der Temperatur ist entschieden vortheilhaft, manche Säuremischung giebt oft kalt ein explodirendes Pyroxylin und ein dickes, schwer lösliches, schleimiges Collodion, warm dagegen ein dünnes, gut fließendes und leicht lösliches Collodion. Erwärmung hat deshalb eine ähnliche Wirkung wie Verdünnung. In der Regel nimmt man eine Temperatur von 66° C., die man 10 Minuten auf die Wolle wirken läßt (s. u.).

Auffallender noch als auf die physikalischen wirken die erwähnten Umstände auf die photographischen Eigenschaften des fertigen Pyroxylins resp. des daraus hergestellten Collodions ein.

So giebt ein mit Ueberschufs von Schwefelsäure bereitetes pergamentisirtes Collodion sehr intensive Bilder. Man vermuthet, dafs dies durch einen dextrinartigen Stoff bewirkt wird, der durch Schwefelsäure gebildet wird. Ebenso ist der Wassergehalt der Säure von Einflufs, insofern als bei steigender Menge desselben ein Collodion resultirt, welches minder intensiv wirkt (Hardwich). Gleich nachtheilig wirkt hohe Temperatur; die Empfindlichkeit des resultirenden Collodions gegen dunkle Strahlen wird dadurch vermindert. Bei niedriger Temperatur bereitetes ist in seinen physikalischen Eigenschaften nicht so gut, photographisch aber empfindlicher.

Nach dieser Betrachtung der Wirkung der verschiedenen bei der Pyroxylinbereitung in Action tretenden Kräfte und Stoffe können wir nun zu der Beschreibung der jetzt üblichen Bereitungsmethoden selbst übergehen. Wir halten uns dabei vorzugsweise an Hardwich, dem zuverlässigsten und erfahrensten Mann auf diesem Gebiete.

Das nächste ist die Vorbereitung der Baumwolle. Um das Harz aus derselben (s. o.) zu entfernen, kocht man sie in einer Lösung von 1 Th. Kali in 80 Th. Wasser, wäscht und trocknet sie. Im Allgemeinen pflegt man entweder eine Mischung von Schwefelsäure und Salpeter oder eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure zur Pyroxylinisirung anzuwenden. Letztere Methode ist die gewöhnliche, erstere empfiehlt sich insofern, als man die Zusammensetzung besser control-

liren kann, indem Salpeter wohl getrocknet und gepulvert, immer eine gleichmäßige Mischung darstellt. Man nimmt:

6 Th. englische Schwefelsäure,
3½ - Salpeter,
1 - Wasser,
⅛ - Baumwolle.

Man rührt die Mischung so lange um, bis sie eine gleichmäßige dicke Flüssigkeit bildet, taucht ein Thermometer hinein, und wenn das Ganze 63 bis 66° steht, thut man die Baumwolle zu, die in Flocken gegen die Wandungen der Tasse gedrückt wird. Kälter als 60° soll die Mischung nicht werden. Wenn alles eingetragen, läßt man 10 Minuten stehen, gießt die Säure ab, drückt aus und wirft die Wolle in kaltes Wasser, bewegt sie hin und her, bis sie sich kalt anfühlt; wäscht in fließendem Wasser stundenlang, preßt aus und läßt sie trocknen. Statt Salpeter wenden Fabriken lieber Salpetersäure an. Man nimmt nach Hardwich:

englische Schwefelsäure (spec. Gew. 1,845)	18 Th.,
Salpetersäure (spec. Gew. 1,45) 6 -
Wasser 5 -
Baumwolle ⅛ -

Wenn man diese Säuren mischt, so entsteht Temperaturerhöhung bis 70 oder 80° C. Man läßt sie sinken bis 60 — 66°, dann taucht man die Baumwolle in 10 einzelnen Portionen ein, die man vorher getrocknet und gewogen bereit hält, stößt unter und drückt gegen die Wand des Gefäßes. Herausragen ist zu vermeiden wegen der sonst leicht eintretenden Entwicklung rother Dämpfe. Am besten nimmt man die Arbeit in einem tiefen Porzellangefäß oder einem Becherglase vor und rührt während des Eintauchens gut um. Hardwich räth nicht mehr als 18 Gramm auf einmal zu bereiten, da sonst der zuerst eingetauchte Theil leicht zersetzt wird. Fabriken nehmen jedoch bedeutend größere Quantitäten auf einmal in Arbeit. Man läßt die Wolle 10 Minuten in der Säure. Die Pyroxylinisirung ist schon in 5 Minuten beendet, doch wird bei längerem Verweilen das resultirende Collodion flüssiger, giebt dann nicht mehr Streifen, trocknet nicht so rasch und stößt den Entwickler nicht ab. Nach Beendigung gießt man entweder die Säure ab und drückt im Gefäß aus oder nimmt die Wolle heraus, drückt sie in der Schaaale aus und wäscht sie dann in Wasser unter wiederholtem Drücken und Zerzupfen.

Die übrig bleibende Säuremischung kann man nach Verdünnen mit 1,8 Th. Schwefelsäure noch einmal benutzen. Man nimmt dann nur halb so viel Baumwolle wie oben. Jedenfalls arbeitet diese bereits einmal gebrauchte Mischung nicht so gut wie die frische. Zum vollständigen Waschen der Wolle sind 24 Stunden erforderlich und ist ein Gehalt des Waschwassers an kohlenurem Kalk sehr vorthheilhaft. Man

soll keine Alkalien zum Neutralisiren der Säure nehmen, weil diese das Pyroxylin leicht zersetzen. Schliesslich wird das Ganze bei 30° durch Dampf auf einem Tuche getrocknet.

Ein erfahrener Operateur kann nach Hardwich schon beim Herausnehmen aus der Säure einen Schlufs ziehen auf die Qualität der Wolle. Ist deren Quantität gering, das Ganze sehr mürbe, so dass kleine Stücke sich ablösen und in der Säure bleiben, so war die Temperatur zu hoch oder die Säuren zu schwach. Ist dagegen die Menge bedeutend, hält sie gut zusammen, so ist die Temperatur zu niedrig oder die Säuren zu stark.

Aehnliches zeigt sich beim Trocknen auf dem Tuche, wo man alle wenig veränderten Stücke hinauswerfen kann. Das Trocknen dauert 2 bis 3 Tage, zum Schlufs wendet man Dampf an.

Die Gewichtszunahme des Products ist ein Mafsstab für die Beurtheilung der Güte der Wolle. Ist diese gleich $\frac{1}{2}$, so wird das Collodion dick und streifig. Man mufs dann $\frac{1}{2}$ Theil Wasser mehr zu den Säuren setzen. Ist das Gewicht gleich dem der Baumwolle, so löst sich das Ganze unvollständig, giebt ein sehr gutes Collodion, das jedoch sehr zu Flecken geneigt ist. Am günstigsten ist eine Gewichtszunahme um $\frac{1}{4}$.

Ueber Anfertigung des Papierpyroxylins (s. o. S. 96) veröffentlicht Liesegang einige interessante Daten, die wir hier folgen lassen:

30 Gr. Seidenpapier wurden in Streifen geschnitten und in eine Mischung von 250 Cubikcent. Schwefelsäure und 250 Cubikcent. Salpetersäure bei 66° C. 15 Minuten lang eingetaucht, dann gewaschen und getrocknet. In die schon einmal gebrauchte Säuremischung wurden dann noch 15 Gr. Papier eine Stunde lang getaucht, dann ein Theil herausgenommen und der Rest noch 6 Tage in der Mischung gelassen. Alle drei Proben lösten sich in Alkoholäther vortrefflich. Ebenso gaben 250 Gr. Seidenpapier in eine Mischung von 2 Liter Salpetersäure von 1,4 sp. G. und 2 Liter Schwefelsäure 12 Stunden lang getaucht, ein vortreffliches Präparat.

Die Herstellung dieses Papierpyroxylins ist nach Liesegang viel einfacher und sicherer, als die des Baumwollpyroxylins; Papier läfst sich leichter zerschneiden, führt keine Luft mit in die Mischung, läfst sich besser waschen, kurz ist in jeder Hinsicht handlicher und dabei billiger als Baumwolle. Man braucht nicht so ängstlich die Temperatur der Mischung zu beachten und kann dieselbe Mischung auch zweimal benutzen. Im letztern Falle läfst man das Papier so lange in der Säure, bis eine Probe sich nach dem Auswaschen vollkommen in Alkoholäther löst. Das aus dem Papier bereitete Collodion soll sich durch grofse Flüssigkeit und Abwesenheit von Wolken auszeichnen.

Rohcollodion.

Das Pyroxylin ist, wie schon gesagt, in verschiedenen Lösungsmitteln löslich, so z. B. auch in Essigäther. Beim Verdampfen dieser Lösung bleibt es als weifses Pulver zurück.

Das beste photographische Lösungsmittel ist eine Mischung von Alkohol und Aether, aus welchen sich das Pyroxylin beim Ver-

undunsten als glasartige durchsichtige Haut ausscheidet. Die Eigenschaften dieser Haut variiren nun nicht nur mit den Eigenschaften der angewendeten Wolle, sondern auch mit den Eigenschaften der angewendeten Lösungsmittel. Je rascher diese verdunsten, desto fester wird die feuchte Schicht, je langsamer, desto mürber.

Bei Aetherüberschufs wird daher diese Schicht stark und cohärent, zieht sich sehr leicht zusammen und haftet weniger leicht am Glas, so dafs man sie oft ohne Zerreißen abziehen kann.

Bei Alkoholüberschufs ist die Schicht zart und leicht zerreißenbar, noch stärker tritt dies bei Wassergehalt hervor. Setzt man zu gutem Collodion einige Tropfen Wasser, so wird ein Niederschlag entstehen, der sich beim Umschütteln wieder löst. Das Collodion ist nun schleimig und die Haut halb undurchsichtig, netzartig und sehr mürbe. Dieselben Fehler werden bei Anwendung eines wasserreichen Alkohols eintreten. Um diesem Mangel zu begegnen, muß man die Menge des Aethers vermehren. Hier tritt jedoch der Uebelstand ein, dafs beim Gebrauch eines solchen Collodions der Aether allmählich verdunstet und der Rückstand wieder mürbe Schichten giebt. Solches Collodion kann man durch erneuten Zusatz von Aether wieder verbessern. Wieviel Alkohol und Aether man nehmen soll, hängt von dem Rohmaterial ab. Für eine Wolle, welche ein zu lockeres, schleimiges Häutchen zu geben geneigt ist, nehme man viel Aether und $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{12}$ Alkohol; für eine in hoher Temperatur und schwefelsäurereicher Mischung angefertigte Collodionwolle, welche ein sehr festes structurloses, schnell trocknendes und sich leicht zusammenziehendes Häutchen liefert, d. h. für pergamentartiges Collodion nehme man mehr Alkohol als Aether.

Wichtig ist die Stärke des Alkohols. Derselbe muß für schleimiges Collodion absolut sein, während er für das pergamentische Wasser enthalten kann. Hardwich empfiehlt für das letztere, falls der Alkohol absolut ist, 2 Alkohol und 1 Aether.

Für heiße Jahreszeiten ist ein alkoholreiches Collodion vorthellhaft, da dasselbe sonst zu rasch trocknet. Sutton hat für heiße Gegenden eine Wolle, die schon in reinem Alkohol löslich ist, das sogenannte Alkolen empfohlen. Dieselbe wird bei hoher Temperatur verfertigt (bis 80° C.). Der Alkohol wirkt nach Hardwich jedoch nicht blofs physikalisch, sondern auch photographisch. Er vermehrt sowohl die Empfindlichkeit als auch die Intensität. Die erstere wird nur bis zu einer gewissen Grenze durch Alkoholzusatz vermehrt; wird über diese Grenze hinaus noch mehr Alkohol zugesetzt, so tritt wieder Verminderung ein. Anders ist es mit der Intensität, die namentlich bei warmem Wetter bei ätherreichem Collodion sehr schwach ist. Jedenfalls spielt hier die Porosität der Schicht eine Rolle.

In Deutschland nimmt man gewöhnlich zum Rohcollodion $\frac{1}{2}$ Al-

kohol und $\frac{1}{2}$ Aether. Beide müssen frei von ätherischen Oelen und neutral sein. Man wiegt die Wolle ab, z. B. 20 Gramme, und gießt darauf 500 Gramme Alkohol von mindestens 95°, noch besser absoluten, und wenn die Wolle vollständig mit Alkohol durchfeuchtet ist, gießt man 500 Gramme Aether hinzu (sp. G. 0,725). Man schüttelt dann gut um, bis alles gelöst ist, und stellt das Collodion eine Woche an einen kühlen Ort zum Klären, dann gießt man es ab. Will man ein dickes Collodion, so nimmt man 25 Gr. Wolle, für ein dünnes 15 Gr. In Deutschland pflegen die Fabrikanten photographischer Chemikalien Rohcollodien von 2 und 4 pCt. Gehalt an Collodionwolle vorrätig zu halten. Ersteres dient für die gewöhnlichen Collodien. Von letzterem nimmt man je nach der Consistenz, die man wünscht. Man prüfe nach der Auflösung auf die Neutralität mittelst Lackmus. Sollte es sauer sein, so neutralisire man mittelst einer Prise reinen kohlsauren Natrons.

Das Collodion selbst muß im Dunkeln in wohlverstopften Flaschen aufbewahrt werden. Es hält sich hier je nach der Bereitung mehr oder weniger lange. Die Haltbarkeit ist abhängig von der Natur der Wolle.

In hoher Temperatur bereitetes oder aus alten Leinen gemachtes halbzersetztes Pyroxilin hält sich nicht lange, wenn es auch anfangs gut arbeitet. Um das Rohcollodion auf seine Haltbarkeit zu prüfen, schüttelt man es mit trockenem kohlsauren Kali; damit muß es, falls es gut ist, die ersten 2 Stunden farblos bleiben. Färbt es sich schnell braun, so ist es nicht sehr dauerhaft.

Auch der Aether wirkt auf die Haltbarkeit. Derselbe ist öfter ozonosirt und macht dann aus den zugesetzten Jodmetallen Jod frei. Das Collodion wirkt damit anfangs intensiv, aber nicht lange. Dann giebt er bei der Oxydation leicht Aldehyd und Essigsäure, die ebenfalls nachtheilig wirken.

Jodirungssalze.

Behufs der Anwendung des Rohcollodions als Bildträger für die lichtempfindlichen Silbersalze kann man dasselbe unmittelbar mit diesen Salzen versetzen, die dann vermöge der schleimigen Eigenschaft des Collodions darin suspendirt bleiben. Dies geschieht jedoch selten. Man pflegt lieber das Jodsilber und Bromsilber, welches die lichtempfindliche Schicht bildet, in der Collodionhaut selbst zu erzeugen, indem man das Rohcollodion mit Jod- und Brommetallen versetzt und die damit hergestellte Collodionhaut in Silberlösung taucht. Hier wird alsdann durch Wechselersetzung in der Haut selbst Jod- und Bromsilber niedergeschlagen. Man nennt dieses Versetzen des Rohcollodions mit Jod- und Brommetallen das „Jodiren“, die angewendeten Salze „Jodirungssalze“ und das damit versetzte Collodion

selbst „jodirtes Collodion“ (ein Ausdruck, der insofern unlogisch ist, als nicht allein Jod-, sondern auch Brommetalle zum Versetzen des Collodions gebraucht werden*). Wir wollen nun im Folgenden die Eigenschaften der Jodirungssalze, sowie des jodirten Collodions näher betrachten**. — Es ist offenbar, daß von den zahlreichen Jod- und Brommetallen nur solche zum Versetzen des Collodions benutzt werden können, welche in Alkohol und Aether löslich sind. Dieser Bedingung genügen nur wenige. Man wendet an:

Jodkalium	— Bromkalium,
Jodnatrium	— Bromnatrium,
Jodlithium	— Bromlithium,
Jodammonium	— Bromammonium,
Jodcalcium	— Bromcalcium,
Jodzink	— Bromzink,
Jodeadmium	— Bromcadmium,
Jodeisen	— Bromeisen.

Die Calcium-, Zink- und Eisensalze der Art werden nur selten angewendet.

Jodkalium (KJ),

Atomgewicht = 166,12,

ist ein wasserfreies, in Würfeln krystallisirendes Salz, welches leicht in der Glühhitze schmilzt, bei höherer Temperatur verdampft und sehr leicht löslich in Wasser ist; bei 12° C. löst sich ein Theil Jodkalium in 0,735 Wasser. Die Jodkaliumlösung löst Jod in beträchtlicher Menge auf. Alkohol löst es nur schwer, 1 Th. KJ erfordert 40—60 Th. starken Alkohols, nach Hardwich sogar 180 Th. absoluten Alkohols. Es ist zuweilen mit Kohlensäure, Jodsäure, Schwefelsäure und Chlorkalium verunreinigt; Fehler, die man mit Reagentien leicht entdecken kann. Kohlensäure verräth sich durch Brausen bei Aufgießen verdünnter Säure, Jodsäure durch Gelbfärbung der Lösung bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure. Schwefelsäure entdeckt man leicht durch Barytsalzlösung, die damit einen weißen in HCl unlöslichen Niederschlag erzeugt. Chlor ist schwieriger nachzuweisen. Man findet es, wenn man das Jodkalium mit Silbersalz niederschlägt, den Niederschlag mit Ammoniak behandelt, welcher das Chlorsilber löst. Aus dieser Lösung fällt es durch Versetzen mit Salpetersäure als weißer Niederschlag. (Diese Prüfungen

*) Der Grund, warum man neben Jodsalzen auch Bromsalze im Collodion anwendet, wird weiter unten erörtert werden.

**) Von Rechts wegen gehört die Beschreibung der Jod- und Brommetalle in die Betrachtung der Salze. Ihr gemeinschaftlicher Zweck macht aber ihre gemeinschaftliche Beschreibung in einem gesonderten Capitel nothwendig. Wir ersparen so dem Leser das mühsame Umhersuchen unter den verschiedenen Rubriken: Kali, Natron, Ammoniumsalze etc.

auf Verunreinigungen des Jodkaliums sind auch bei Untersuchung der Reinheit aller übrigen Jodirungssalze anwendbar.) Neuerdings wird das Jodkalium sehr rein in den Handel gebracht, was man leider von den übrigen Jodirungssalzen nicht sagen kann. Im festen Zustande verändert es sich nicht im Licht, in HO gelöst, wird es aber im Licht bald gelb gefärbt unter Freiwerden von Jod. Es reagirt alkalisch. Gelöst in 5 bis 10 HO ist keine Reaction bemerkbar; ein festes Stück, mit HO befeuchtet, auf violettes Lackmuspapier, färbt dasselbe nach kurzer Zeit weinroth. (Dafs diese Färbung nicht gleich anfangs eintritt, liegt vielleicht in einer Zersetzung.) Nach Hardwich soll auch das reine Salz sich im Licht färben. Geschieht dies nicht, so soll freies Alkali vorhanden sein. Man reinigt es durch siedenden Alkohol, in dem das kohlen-saure, jodsaure und schwefelsaure Kali unlöslich sind. Man stellt das Jodkalium jetzt meistens aus Jodeisen dar, indem man eine Lösung desselben mit kohlen-saurem Kali versetzt; es fällt dann Eisencarbonat nieder, während Jodkalium in Lösung bleibt und zum Krystallisiren gebracht werden kann. Alle Verunreinigungen des angewendeten Kalisalzes gehen hierbei in das fertige Präparat über.

Bromkalium,

Atomgewicht = 119,12,

krystallisirt wasserfrei wie das Jodkalium in Würfeln, ist luftbeständig, schmilzt in der Glühhitze, ist sehr leicht löslich in Wasser, doch sehr schwer löslich in Alkohol, so dafs es sich bei doppelter Zersetzung ausscheidet, wenn eine gesättigte alkoholische Jodkaliumlösung mit der Lösung eines Brommetalles, z. B. Bromcadmium ersetzt wird. Nach Hardwich löst eine Unze Collodion, welches $4\frac{1}{2}$ Aether und $3\frac{1}{2}$ Alkohol enthält, nur $\frac{1}{4}$ Gran Bromkalium auf. KBr gelöst in 10 Th. Wasser, reagirt neutral, in festen Stücken mit Wasser befeuchtet, auf Lackmuspapier gelegt, aber deutlich alkalisch.

Die schwierige Löslichkeit des Jodkaliums und Bromkaliums in Alkohol erschwert ihre Anwendung zur Jodirung des Collodions. Nicht selten ereignet es sich, dafs diese Salze aus dem Collodion bei niedrigerer Temperatur auskrystallisiren, dadurch Niederschläge bilden und in der photographischen Praxis Flecke veranlassen; Verfasser wendet sie deshalb nur ausnahmsweise an. Zur Darstellung des Bromkaliums kann man denselben Weg wie zur Darstellung des Jodkaliums benutzen*).

*) Es würde über die Grenzen dieses Lehrbuchs hinausgehen, die speciellen Herstellungsmethoden der verschiedenen Chemikalien zu erläutern. Wer sich in dieser Hinsicht zu belehren wünscht, den verweisen wir auf Graham, Otto, Lehrbuch der Chemie.

Jodnatrium ($\text{NaJ} + 4\text{HO}$),

Atomgewicht = 186,

krystallisirt mit 4 Atomen Wasser in kleinen Spiefen und verwittert an der Luft. Es löst sich sehr leicht in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol; 100 Th. Alkohol von 95° lösen bei 15°C . 8,33 Th. Jodnatrium*). Dieser leichten Löslichkeit in Alkohol wegen ist es dem Jodkalium als Jodirungssalz vorzuziehen. In seinen übrigen Eigenschaften ist es dem Jodkalium ähnlich. Manches im Handel vorkommende NaJ ist fast wasserfrei.

Bromnatrium ($\text{NaBr} + 4\text{HO}$),

Atomgewicht = 139,

kommt ebenfalls in wasserhaltigen Krystallen im Handel vor, die luftbeständig sind und sich im Wasser leicht, in Alkohol nur schwer lösen, jedoch leichter als das Bromkalium. Die Löslichkeit des reinen Salzes ist nicht bekannt. Bei Gegenwart von Jodcadmium lösen 100 Th. Alkohol von $95\frac{0}{0}$ (je nach dem Cadmiumgehalt) 0,8 bis 1,3 Jodnatrium*).

Leider kommen Jodnatrium wie Bromnatrium oft sehr unrein im Handel vor und veranlassen dadurch bei der Anwendung in der Photographie manche Unzuträglichkeiten. Ihre Verunreinigungen sind auf dieselbe Weise zu entdecken, wie beim Jodkalium angeführt wurde.

Jodammonium (NH_4J),

Atomgewicht = 145,

ist ein sehr unbeständiges Salz, das schon halb zersetzt in den Handel kommt, indem es leicht Jod abgiebt und dadurch gelb wird. Es ist frisch alkalisch, in Alkohol viel leichter löslich als KJ und NaJ, zerfließlich und muß an einem dunkeln Orte aufbewahrt werden. Häufig ist es mit AmOCO_2 und SO_3 verunreinigt. Die gelbe Masse macht man wieder weiß durch Schütteln mit Aether oder durch einen Tropfen Schwefelammonium; seine leichte Löslichkeit in Alkohol hat seine allgemeine Anwendung in der Photographie veranlaßt.

Bromammonium (NH_4Br),

Atomgewicht = 98,

läßt sich direct durch Einwirkung von Brom auf Ammoniakgas darstellen, es entweicht dabei Stickstoff und NH_4Br bleibt zurück. Es ist beständigeres Salz als NH_4J und leichter löslich in Alkohol wie KJ und NaJ. 100 Th. Alkohol von 95° lösen 3 Th. NH_4Br .

Jodlithium ($\text{LiJ} + 6\text{HO}$)

enthält nach Rammelsberg 6 Aequ. Wasser, zerfließt und färbt sich gelb an der Luft und ist leicht löslich in HO und Alkohol. Es wird nur selten zur Jodirung angewendet.

*) S. Photogr. Mittheilungen, III. Jahrg. S. 40.

Bromlithium (LiBr?)

ist auf seine Eigenschaften noch wenig untersucht. Es ist wie LiJ leicht löslich in Alkohol und wird wie dieses nur ausnahmsweise angewendet.

Jodcalcium (CaJ) und Bromcalcium (CaBr)

bilden in Alkohol leicht lösliche, zerfließliche Salze, welche an der Luft leicht unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk zersetzt werden.

Jodzink und Bromzink

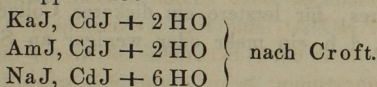
können ähnlich dem Jod- und Bromzink, dem Jod- und Bromcadmium durch Einwirkung von Jod resp. Brom auf die zerkleinerten Metalle unter Wasser erhalten werden.

Beide bilden weiße Krystalle, die an der Luft zerfließen, in Wasser und Alkohol löslich sind und leicht zersetzbar sind. Sie werden wenig angewendet. Interessant ist die Neigung des ZnJ, Doppelsalze zu bilden. Wir erwähnen das $\text{NH}_4\text{J} + \text{ZnJ}$ und $\text{KJ} + 2\text{ZnJ}$.

Jodcadmium (CdJ),

Atomgewicht = 182,7,

bildet sich beim Erwärmen von Cd-Blech mit Jod und Wasser; die Lösung giebt beim Verdampfen große sechsseitige Tafeln. Es ist schmelzbar und wasserfrei, wird durch Einwirkung des Lichtes leicht gelb, ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, bildet perlmutterglänzende Blättchen, reagirt in Lösung sauer und ist luftbeständig. Es bildet leicht Doppelsalze:

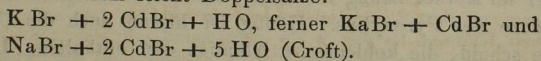


Mit Cadmiumoxyd vereinigt es sich zu einem Oxyjodür, das durch Alkohol zersetzt wird.

Bromcadmium (CdBr + 4 HO),

Atomgewicht = 171,7,

wird ebenso wie Jodcadmium erhalten, krystallisirt mit 4 Aequ. Wasser in Nadeln, die an der Luft verwittern. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt und sublimirt in hoher Temperatur. Es bildet wie das Jodcadmium leicht Doppelsalze:



Diese Doppelsalze sind noch nicht genauer untersucht, doch lassen Erfahrungen aus der photographischen Praxis schließen, daß sie sich durch leichtere Löslichkeit in Alkohol und durch größere Beständigkeit als ihre Componenten auszeichnen; daher wendet man

gern Mischungen von Cadmium- und Alkalisalzen zum Jodiren der Collodien an. Von allen Jodirungssalzen sind die Cadmiumsalze im Collodion die beständigsten. Man würde sie ausschließlich anwenden, wenn ihre saure Reaction nicht die Empfindlichkeit des Präparats ein wenig beeinträchtigte.

Wirkung der Jodirungssalze.

Wenn man verschiedene Collodien mit verschiedenen Jodirungssalzen in äquivalenten Mengen versetzt, so findet man in ihrem Verhalten sehr merkbare Unterschiede, die man a priori nicht vermuthen sollte und die sich einerseits auf die Flüssigkeit, andererseits auf die Haltbarkeit, ferner auf die Empfindlichkeit des Präparats erstrecken. Hier sind zunächst von Wichtigkeit 1) die physikalischen Wirkungen, die die Salze auf das Collodion ausüben. Man hat nämlich gefunden, daß die alkalischen Jodirungssalze (Kali-, Natron-, Ammonium- und Lithionsalze) das Collodion dünnflüssig machen, die übrigen (CdJ, ZnJ, CdBr) dickflüssig. (Im ersten Augenblicke wird manches mit Ueberschuß von Schwefelsäure bereitete Collodion durch Jodkaliumzusatz dickflüssig, dann schnell dünnflüssig.)

Eine ähnliche, dünnflüssig machende Wirkung zeigen kohlen-saure Alkalien, die öfter den Jodirungssalzen beigemischt sind. Sauer reagirende Salze giebt es nur vier in der Photographie, Jod- und Bromcadmium und Jod- und Bromzink. Die übrigen oben genannten reagiren alkalisch. Daraus folgt von selbst, daß man für erstere ein dünneres, für letztere ein dickeres Collodion zur Auflösung wählen muß, d. h. ein mehr oder weniger an Schiefsbaumwolle reiches.

2) Die Haltbarkeit. In Bezug hierauf steht das mit Cadmiumsalzen versetzte Collodion obenan. Dieses hält sich sehr lange, ohne gelb zu werden, während alkalische Jodsalze in alkoholischer Lösung sich schnell zersetzen und das Collodion gelb und endlich roth färben und zugleich dünnflüssig machen. Das unbeständigste Salz der Art ist das Ammonium, dann folgt Jodlithium und endlich Jodkalium. Die Brommetalle zersetzen sich viel weniger leicht. Die Ursache dieser Rothfärbung ist eine Oxydation der Alkalimetalle, einerseits durch Ozon, der im Aether häufig enthalten ist, andererseits durch die Untersalpetersäure des Pyroxylins. Häufig ist hieran auch die Unreinheit der Salze schuld, die kohlen-saure Alkalien etc. enthalten. Die Haltbarkeit des Collodions wird erhöht, wenn man nicht ein, sondern mehrere Jodirungssalze gemischt verwendet. Es entstehen dabei jedenfalls Doppelsalze, welche der Zersetzung länger Widerstand leisten, (s. o. unter Jodcadmium). In ähnlicher Weise wirkt Bromsalz vor-

theilhaft auf die Haltbarkeit (Hardwich). Namentlich ist es bei jodammoniumhaltigen Collodien von guter Wirkung*).

3) Ein dritter Punkt ist die Löslichkeit der Salze. So ist Jodkalium nur sehr schwer löslich, kann deshalb nur unter besonderen Bedingungen angewendet werden. Ein Collodion, was gleiche Theile Aether und Alkohol enthält (letzterer von 0,816), verträgt auf 120 Th. 1 Th. Jodkalium (Hardwich). Fügt man aber Jodcadmium hinzu, so entsteht ein löslicheres Doppelsalz, das nahezu aus gleichen Gewichtstheilen beider Salze besteht. Noch schwerer löslich ist Bromkalium. Collodion, was $4\frac{1}{2}$ Aether auf $3\frac{1}{2}$ Alkohol enthält, verträgt nur $\frac{1}{4}$ Gr. Bromkalium per Unze (Hardwich). Deshalb entsteht leicht ein Niederschlag, wenn man zu Jodcadmiumcollodion Bromcadmium setzt. Das ist ein zweiter Grund, die KJ-Jodirung zu verwerfen und lieber die leichter löslichen Natron- und Ammoniumsalze anzuwenden.

Leicht löslich ist das LiJ und NH_4J , doch wegen ihrer Zersetzbarkeit nicht lange haltbar, auch schwerer rein zu erhalten. Von Bromsalzen ist das löslichste und beste Bromcadmium, nach diesem folgt das Bromammonium, welches Verfasser vorzugsweise anwendet**).

4) Endlich sind noch die photographischen Eigenschaften zu beachten. Diese Unterschiede treten bei frisch jodirten reinen Collodien, die mit äquivalenten Mengen verschiedener Jod- und Bromsalze versetzt wurden, nicht stark hervor. Man bemerkt, daß frisches Jodkalium ein kräftigeres Bild giebt als Jodammonium, dieses, wie es scheint, wieder ein kräftigeres als Jodcadmium. Die geringere Intensität der Jodcadmiumcollodionbilder erklärt sich wohl aus der sauren Reaction des beim Silbern entstehenden salpetersauren Cadmiumoxyds. Mit der Zeit ändern sich jedoch diese Collodien, am schnellsten die, welche KJ und NH_4J enthalten; sie werden weniger empfindlich, roth und dünnflüssig, geben aber bei hinreichend langer Belichtung noch intensive Bilder.

Die Veränderung der photographischen Empfindlichkeit erfolgt viel schneller, gleichzeitig mit einer Vermehrung der Intensität

*) Verfasser machte hinsichtlich der conservirenden Wirkung des Bromsalzes eine seltsame Erfahrung. Er versetzte zwei Collodien mit gleichviel Jodsalz (Jodcadmium und Jodnatrium) und setzte zu dem einen Bromnatrium. Das bromhaltige farbte sich schon nach wenigen Tagen roth; das reine Jodcollodion war noch nach 3 Monaten schön gelb. Das Bromnatrium erwies sich als schwefelsäurehaltig. Dasselbe Collodion mit Bromcadmium angesetzt, hielt sich trefflich.

**) Die Löslichkeit des Bromnatriums wird sehr durch Cadmiumsalze befördert. Nach zwei Versuchen lösten 30 Alkohol, welche 0,7 Jodcadmium und 0,7 Jodnatrium enthielten — 0,233 Bromnatrium. Dagegen lösten 30 Alkohol, welche 1,0 Jodcadmium und 0,4 Jodnatrium enthielten — 0,317 Bromnatrium. Bei einem Gehalt von 1,4 Jodcadmium lösten sich 0,4 Bromnatrium (s. o.).

bei Gegenwart organischer Substanzen, wie Nitroglucose, Traubenzucker, also bei Collodion, das bei hoher Temperatur und großer Verdünnung bereitet wurde.

Oft findet man, daß ein Collodion anfangs roth wird, später wieder hell. Diese Erscheinung erklärt sich aus der Bildung von reducirenden organischen Körpern, die das Jod absorbiren, welches die Gelbfärbung verursacht.

Wir haben nun noch Auskunft zu geben, warum man gewöhnlich eine Mischung von Jod- und Bromsalzen zum Versetzen des Collodions verwendet. In dem Capitel über Photochemie ist das Jodsilber als das lichtempfindlichste Silberhaloidsalz geschildert worden. Es wurde aber bereits bemerkt, daß die Gegenwart des an sich weniger lichtempfindlichen Bromsalzes die Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers erhöhe. Dieser Satz galt freilich nur für trockne, von überschüssigem Silbersalz befreite Jod- und Bromsilberpapiere. Die Empfindlichkeit des Bromsilbers und Jodsilbers schwankt jedoch wesentlich unter verschiedenen Umständen. Bei Gegenwart von Tannin und ähnlichen Körpern erscheint z. B. das Bromsilber lichtempfindlicher als das Jodsilber. Es sind dies Thatsachen, die erst während der Abfassung dieses Buches in das rechte Licht gesetzt worden sind und die daher in dem Capitel über Photochemie noch nicht besprochen werden konnten. Wir behalten uns die Erörterung dieser Thatsachen für den II. Theil des Werkes vor und beschränken uns hier auf die Besprechung des praktisch wichtigsten Falles, nämlich die Wirkung der Bromsalze im gewöhnlichen nassen Verfahren.

Früher herrschten über diesen Punkt die verschiedensten Meinungen.

Einige behaupten, Bromsalz sei empfindlicher für grüne Strahlen, und diese Meinung ist begründet. Jedoch ist die Wirkung der grünen Strahlen auf Bromsilber quantitativ zu gering und daher praktisch nicht von Gewicht. Hardwich sagt sogar ausdrücklich, daß reines Jodcollodion für Aufnahme grüner Blätter (Baumschlag) besser sei, als bromjodirtes. Zu ähnlichem Resultat ist Thouret gekommen.

Manche Forscher behaupten eine größere Empfindlichkeit des Jodbromcollodions, diese wird von Andern wieder gelegnet. Sicher ist sogar, daß Brom die Intensität vermindert. Nur darin stimmen die Angaben verschiedener Forscher überein, daß Bromsalz die Haltbarkeit des Collodions vermehrt (siehe dagegen S. 107), die sogenannte Schleierbildung und Flecken verhütet, die Solarisation vermindert und mehr Harmonie in das Bild bringt. Um über den Hauptpunkt, die Empfindlichkeit der Collodien, ins Klare zu kommen, unternahm der Verfasser eine Reihe von Versuchen. Er stellte drei Collodien her, die mit äquivalenten Mengen von Chlorcadmium, Bromcadmium und Jodcadmium versetzt waren. Diese sensibilisirte er, wie gewöhnlich, und nahm damit eine weisse, mit schwarzer

Draperie theilweise umhüllte Gypsbüste auf. Er belichtete alle drei Platten gleich lange und entwickelte mit Eisenvitriollösung.

Das Jodcollodion gab ein sehr intensives Bild des weissen Gypses und ein schwaches der schwarzen Draperie. Die Linien waren verschwommen.

Das Bromcollodion gab ein schwaches, aber klares Bild des Gypses, von der schwarzen Draperie keine Spur.

Das Chlorcollodion gab keine Spur eines Bildes*).

Demnach ist das reine Jodcollodion das photographisch empfindlichste.

Nun wurde im Anschluß daran ein gemischtes Collodion untersucht.

Es wurden wieder drei Collodien hergestellt. 1) Ein reines Jodcollodion; 2) ein Collodion, was ebenso viel Jodsalz enthielt wie 1, daneben $\frac{1}{3}$ Bromsalz; 3) ein Collodion mit ebenso viel Jodsalz wie 1 und $\frac{1}{4}$ Chlorsalz. Damit wurde unter gleichen Umständen (gleiche Belichtung etc.) wieder die Gypsbüste mit schwarzer Draperie aufgenommen.

Das Jodcollodion gab wie oben ein höchst intensives, etwas verschwommenes Bild des Gypses, aber nur wenig Details in der dunkeln Draperie.

Das Bromjodcollodion und das Chlorjodcollodion gaben ein viel weniger intensives, aber klares Bild des Gypses, dagegen viel mehr Details in der schwarzen Draperie. Gewisse dunkle Falten der letzteren, die im Jodcollodionbild kaum sichtbar waren, traten bei den gemischten Collodien deutlich hervor.

Daraus folgt:

Reines Jodcollodion ist empfindlicher für starke Lichter (Gyps etc.), gemischtes Collodion empfindlicher für schwache. Man nimmt daher das letztere, um Details in den Schatten zu erzielen.

Dieser Satz gilt jedoch nur für auf gewöhnlichem Wege im Silberbade präparirte Platten. Wir werden im praktischen Theile merkwürdige Ausnahmen davon kennen lernen (s. a. S. 56).

Ueber die Fertigung und den Gebrauch der jodirten Collodien wird der II. Theil unseres Werkes berichten.

Albumin

wurde als Bildträger von Niépce de St. Victor in die Photographie eingeführt, anfangs für den Negativproceß zum Ueberziehen von Glasplatten; als solches findet es jetzt nur noch in sogenannten Trockenprocessen Anwendung (siehe den II. Theil). Dagegen ist es

*) Es folgt daraus keineswegs die photographische Unempfindlichkeit des Chlor-silbercollodions. Jedenfalls würde dieses bei längerer Dauer der Belichtung ebenfalls ein Bild geben.

jetzt ein wichtiger Bildträger für den Positivproceß, in welchem man es zum Ueberziehen des Papiers verwendet.

Albumin ist ein stickstoff- und schwefelhaltiger Körper von sehr complicirter Zusammensetzung, der mit einer andern Sorte von Körpern, dem Fibrin und Casein, die sogenannten Proteinstoffe bildet, die sich nicht nur im Thier-, sondern auch im Pflanzenorganismus finden. Diese Proteinstoffe kommen theils in löslicher, theils in unlöslicher Modification vor.

Die erste Modification findet sich in den Säften der Thiere und Pflanzen, die letztere wird künstlich erzeugt durch Kochen oder durch Fällen der Lösungen mit absolutem Alkohol, verschiedenen Säuren, Salzen etc. Löslich erhält man die Proteinkörper durch Eindunsten der sie enthaltenden Fluida unter 50°, sie bilden dann farblose gummiartige Massen, die sich in Wasser lösen und mit Alkohol, Säuren und Salzen Niederschläge geben. Im unlöslichen Zustande bilden sie klumpige, geruchlose und geschmacklose Massen, die durch Alkalien unter Zersetzung gelöst werden, ebenso durch concentrirte Säuren, und mit Quecksilberoxyd und Salpetersäure eine rothe Färbung geben.

Man hat alle drei, das Albumin, Fibrin und Casein als Ueberzug von Papier angewendet; mit Erfolg jedoch bisher nur das erstere.

Das Albumin erhält man am besten aus Hühnereiern durch Vermischen mit Wasser, tüchtiges Schütteln (Schneeslagen) und Setzenlassen, Filtriren und Verdunsten und Ausziehen der trocknen Masse mit Alkohol oder Aether, welche die Fettbestandtheile auflösen. Der Rückstand enthält dann noch circa 5% unorganische Bestandtheile, darunter freies Alkali, Kochsalz und phosphorsaure Salze. Durch Versetzen einer Eiweiß-Lösung mit Bleiessig erhält man einen Niederschlag von Albumin und Bleisalz, welcher nach dem Auswaschen und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff reines Albumin liefert. Man kann es auch mit Hülfe der sogenannten Dialyse von fremden Salzen reinigen. Seine procentische Zusammensetzung variirt etwas, im Mittel ist sie folgende:

Kohlenstoff	53,4,
Wasserstoff	7,0,
Stickstoff	15,6,
Sauerstoff	22,4,
Schwefel	1,6.

Bei 60—70° trübt sich die Albuminlösung und es scheiden sich große Flocken von coagulirtem Albumin aus. Je verdünnter die Lösung, desto höher ist die zum Coaguliren nöthige Temperatur. Ist das Eiweiß alkalihaltig, so bleibt stets ein Theil in Lösung.

Bei diesem Coaguliren entwickelt sich Schwefelwasserstoff. — Das Eiweiß wird gefällt durch starken Alkohol (das durch Alkohol gefällte Eiweiß löst sich nach dem Auswaschen wieder in Wasser),

Kreosot, unorganische Säuren, aber nicht durch organische. Die unorganischen Säuren gehen dabei eine Verbindung mit Eiweiß ein, die jedoch auch schon durch Wasser zerlegbar ist. Das so gewaschene Eiweiß löst sich dann wieder in Wasser auf. Verdünnte Salzsäure fällt das Albumin, concentrirte Salzsäure löst es mit blauer Farbe. Die meisten Metallsalze coaguliren es, und verbinden sich dabei mit ihm zu sogenannten Albuminaten. Am wichtigsten für die Photographie ist das Silberalbuminat, welches durch Fällen von Eiweißlösung mit Silberlösung als ein weißer, flockiger Niederschlag erhalten wird, der sich namentlich im trocknen Zustande im Licht rasch bräunt und einen höchst brillanten Ton annimmt, in Wasser unlöslich ist und aus einer innigen Verbindung von Albumin mit salpetersaurem Silberoxyd besteht. In Alkalien löst sich dieses Silberalbuminat. Diese Auflösung findet sehr leicht bei Sensibilisirung des Eiweißpapiers auf alkalischen Silberbädern statt.

Merkwürdigerweise wird getrocknetes Albumin durch Erhitzen nicht coagulirt, eben so wenig durch Alkoholäther, wohl aber durch Metallsalze. Um Papier mit Eiweiß zu präpariren, wird das Hühnereiweiß einem Reinigungsproceß unterzogen, gesalzen und dann das Papier darauf schwimmen gelassen, dann abgehoben und getrocknet. Es bleibt so eine Schicht von nicht coagulirtem Eiweiß am Papier haften. Legt man daher dieses Albuminpapier in Wasser, so löst sich das Eiweiß auf. Wärme allein coagulirt diese Eiweißschicht nicht, wohl aber Einwirkung von Wasserdampf. Dagegen findet die Coagulirung im Silberbade statt, indem sich hier ein unlösliches Silberalbuminat bildet. Ist das Bad jedoch sehr verdünnt, so tritt diese Coagulirung nicht oder nur unvollständig ein, die Albumindecke löst sich los und die erzielten Bilder sind vollkommen untauglich.

Läßt man Albumin an der Luft in Lösung stehen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und das Ganze wird sauer. Oft läßt man solches Sauerwerden absichtlich eintreten, damit das Eiweiß beim Präpariren die Leimung des Papiers nicht auflöst. Ja oft läßt man das Eiweiß einen förmlichen Gährungsproceß durchmachen.

Gelatine.

Verschiedene thierische Substanzen wie Haut, Sehnen, Knochen und Fischblase enthalten eigenthümliche stickstoffhaltige Substanzen, die in Wasser unlöslich sind, aber durch längeres Kochen damit löslich werden, und dann eine Lösung geben, die beim Erkalten zu einer Gallerte gerinnt. Man nennt diese Substanzen Leimsubstanzen. Im unreinen Zustande geben diese den gewöhnlichen braunen Tischlerleim, in der reinsten Form die farblose Gelatine. Diese ist eine geruch- und geschmacklose Masse, die im kalten Wasser aufschwillt, ohne sich zu lösen, dabei ungefähr ihr vierfaches Volumen Wasser aufsaugt, beim

Erwärmen aber eine dünne Lösung giebt. Diese gelatinisirt beim Erkalten selbst dann noch, wenn sie nur 1 pCt. Gelatine enthält; kocht man diese Lösung sehr lange, so verliert sie die Fähigkeit zu gerinnen.

Außer in Wasser löst sich die Gelatine noch in Essigsäure, sogar in der Kälte. Diese Lösung gerinnt nicht, sie wurde neuerdings als Zusatz zum Entwickler empfohlen; auch verdünnte Schwefelsäure löst den Leim auf: hierbei geht jedoch eine vollständige chemische Zersetzung vor, es bildet sich Glycocol, eine süße zuckerartige Masse, Leucin und andere Körper.

Leimlösungen werden nicht von Alaun gefällt, dennoch wird eine trockene Leimschicht durch Behandeln mit Alaunlösung fast unlöslich in Wasser; Chlorquecksilber und Gerbstoff fällen die Leimlösung, Silberlösungen coaguliren sie nicht; im Gegentheil löst sich Gelatine in Silberlösungen auf, und färbt diese braun.

Alkohol und Aether lösen den Leim nicht auf, dagegen ist er in der Wärme löslich in Glycerin; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer elastischen Masse, die zum Abziehen der Negative empfohlen worden ist.

Merkwürdig ist das Verhalten der mit chromsauren Salzen gemischten Gelatine, sie verliert nämlich ihre Löslichkeit im Licht. Darauf beruht die Herstellung der Kohlebilder. Ebenso spielt sie in der Photolithographie und Photometallographie eine wichtige Rolle (siehe Photochemie der Chromverbindungen S. 30 u. s. f.).

Die aus verschiedenen Leimsubstanzen erhaltenen Leimsorten differiren in ihren Eigenschaften etwas. Die oben erwähnten Eigenschaften gelten nur für den aus Häuten, Knochen und Fischblase (Hausenblase) gewonnenen; man nennt sie Glutin. Etwas anders verhält sich der Knorpelleim, das sogenannte Chondrin. Dieses wird durch Schwefelsäure und Essigsäure aus seinen Lösungen anfangs gefällt, später jedoch bei weiterem Säurezusatz wieder aufgelöst. Alaun, basisch essigsaures Bleioxyd (welche den gewöhnlichen Leim nicht fällen) fällen das Chondrin, ebenso wirken manche andere Metallsalze; mitunter löst sich der Niederschlag im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auf.

Die chemische Zusammensetzung der beiden Leimsorten ist folgende:

	Glutin	Chondrin
Kohlenstoff	49,3	45,0
Wasserstoff	6,6	6,6
Stickstoff	18,3	14,4
Sauerstoff	25,8	29.

Als Bildträger ist die Gelatine von Wichtigkeit einerseits als Surrogat für Eiweiß zum Ueberziehen der photographischen Roh-

papiere (Glutinpapier); noch wichtiger ist sie als Bildträger für das Swan'sche Tuschcopirverfahren; ferner dient sie zum Aufkleben der fertigen Bilder.

Das Papier.

Im Negativproceſſe ist das Collodion der wichtigste Bildträger, im Positivproceſſe ist es das Papier, zu dessen Beschreibung wir jetzt, nachdem alle Stoffe, die zu seiner Präparation dienen, besprochen sind, übergehen. Der Zeichner nimmt zu seinen Entwürfen ein festes, glattes, homogenes Papier, dies ist auch in der Photographie nöthig.

Auf schwedischem Filtrirpapier z. B. würden wir nur rauhe und faserige Bilder erzielen und obenein würde dieses Papier, da es an manchen Stellen härter, an andern weicher ist, ein ungleiches Eindringen der Sensibilisirungsbäder veranlassen und in Folge dessen sich im Licht ungleich schwärzen.

Ferner würden die Chemikalien in die lockere Papiermasse tief eindringen und dem entsprechend würde sich ein Theil des Bildes innerhalb des Papiers bilden und dann wohl in der Durchsicht, nicht aber in der Aufsicht sichtbar sein (ähnlich wie bei einem Negativ). Außerdem würde aber auch ein solches Papier äußerst unempfindlich sein und bei den vorzunehmenden Waschungen reißen.

Aus diesen Andeutungen geht schon hervor, welche Eigenschaften ein photographisches Papier haben muß.

- 1) Es muß eine völlig glatte, gleichartig feste und homogene Schicht bilden.
- 2) Es darf kein tiefes Eindringen der Chemikalien gestatten, sondern es muß dieselben auf der Oberfläche festhalten.
- 3) Es muß sich schnell und gleichartig im Licht färben und dabei einen möglichst brillanten, angenehmen Ton annehmen.

Die erste Bedingung erreicht man durch eine sorgfältige Auswahl des Rohmaterials. Nur die besten leinenen Lumpen sollen zu dem Papiere verwendet werden. Man muß bei der Fabrikation selbst Anwendung von Eisengeräthen möglichst vermeiden, weil diese Veranlassung geben zu Rostflecken, die sich beim Copiren schwarz färben. Es existiren nur sehr wenige Papierfabriken, die ein gediegenes Papier für photographische Zwecke liefern. Eigentlich kennt man nur zwei, Rives in Paris und Steinbach in Malmedy. Diese liefern fast allein die riesige Papierquantität, welche alltäglich zu Photographieen verarbeitet wird. Wie bereits früher bemerkt wurde, ist das Papier, welches diese Fabriken liefern, sogenanntes Rohpapier, welches erst einer nachträglichen Leimung und Salzung unterzogen werden muß, um für photographische Copierzwecke brauchbar zu sein. Durch diese nachträgliche Leimung erfüllt man die zweite Bedingung (s. o.). Die

Leimung bildet einen schützenden Ueberzug, welcher die Poren der Papiermasse verstopft, giebt eine homogene Fläche und mehrt die Festigkeit und Empfindlichkeit. Das Rohpapier an sich ist jedoch keineswegs ungeleimt, sondern hat bereits in der Fabrik eine Leimung erfahren, entweder mittelst Gelatine und Alaun, oder mittelst Alaun und Harzseife. Diese Leimung ist meist Geheimniß der Fabrikanten und in Folge dessen haben sich eben gewisse Papiere großen Ruf erworben. Die Art der Leimung hat übrigens Einfluß auf den Ton der fertigen Bilder und daher wirken kleine Unterschiede in der Leimung sehr wesentlich auf das Ansehen derselben. Diese erste Leimung, welche das Papier in der Fabrik erfährt, reicht für Bilder von untergeordneter Qualität aus, zur Erzielung brillanter Copieen überzieht man aber das Papier noch mit verschiedenen Substanzen, die neben der Bedingung 2 (s. o.): Verhindern des Einsinkens der Chemikalien, auch noch der Bedingung 3: Erzielung eines brillanten Tones, Genüge leisten. Man verwendet als solchen Ueberzug Albumin, Stärke und Harz, seltener Gelatine und neuerdings Collodion. Von diesen drei Substanzen ist das erstere die am meisten angewendete. Der Albuminüberzug empfiehlt sich durch seine große Lichtempfindlichkeit, intensive und brillante Färbung, die er im Sonnenlicht annimmt, schönen Ton und Glanz und große Feinheiten in den Details der darauf copirten Bilder. Er ist jedoch nur schwer retouchirbar.

Ein zweiter Stoff ist die Stärke, die einen Ueberzug von nur mattem Glanz liefert, der weniger feine Bilder von stumpfem Ton giebt, die jedoch leicht retouchirbar sind.

Das Harz wird seltener angewendet, die Qualität des Harzüberzugs kommt der des Stärkeüberzugs nahe. Nach diesen Ueberzügen theilt man das photographische Papier ein in Albuminpapier, Arrowrootpapier und Harzpapier. Das erstere ist das bei Weitem am häufigsten angewendete, das zweite wird nur zu größerer Retouche bedürftigen Bildern verwendet. Das dritte hat bis jetzt noch keine allgemeine Anwendung gefunden.

Zur Bereitung des ersteren bedient man sich des Hühnereiweißs, welches eine wässrige, mehr oder weniger reine Albumin- und Fibrinlösung darstellt.

Das einfachste Verfahren, Eiweißpapier zu machen, ist nun folgendes. Man trennt das Gelbe von dem Weißen, giebt zu 8 Theilen Eiweiß 2 Theile einer Lösung von 10 Theilen Chlorammonium in 100 Theilen Wasser, schlägt die Masse zu Schnee (oder schüttelt sie) und läßt sie sich dann einige Stunden abklären. So wird das im Eiweiß enthaltene Fibrin, welches auf dem Papiere leicht bronceartige Streifen erzeugt, abgeschieden. Man gießt das geschlagene und geklärte Eiweiß in eine flache Schale und legt alsdann das Rohpapier

mit der geleimten Seite darauf, läßt es $1\frac{1}{2}$ Minuten schwimmen, hebt es dann ab und hängt es zum Ablaufen und Trocknen auf. Sollten Luftblasen haften geblieben sein, so muß man noch einmal auflegen.

Hardwich empfiehlt folgende Verhältnisse:

15 Unzen Eiweiß,
5 - Wasser,
200 Gran Chlorammonium.

Ein Bogen Papier entnimmt diesem Bade nach Hardwich 6 Drachmen Albumin und 7 Gran Salz.

Die Hauptschwierigkeit besteht in der Vermeidung streifiger Linien, die nachher stark bronceartig werden. Um diese zu vermeiden, legt man das Papier in gleichmäßiger Bewegung auf.

Manche Papiere werden nur langsam vom Albumin befeuchtet, dies rührt von Fettigkeit her; man setzt alsdann (nach Hardwich) 2 Theile Weingeist (verdünnt) auf 32 Theile Eiweiß zu oder einige Tropfen einer Lösung von Ochsgalle in Alkohol. Man darf das Papier nicht auf der Rückseite befeuchten und nicht zu lange schwimmen lassen, sonst sinkt das Eiweiß (indem es die Leimung auflöst) ein und giebt dann kraftlose Bilder. Je mehr das Albumin mit Wasser versetzt wird, desto matter erscheint das damit gefertigte Papier, jedoch hat hier die Leimung des Rohpapiers wesentlichen Einfluss. Nach dem Abheben hängt man den Bogen mit Klammern an zwei Ecken auf, läßt das Eiweiß ablaufen und dann trocknet man ihn an einem warmen Orte, indem man die vier Ecken festklemmt. Schliesslich preßt man die Bogen und bewahrt sie an einem mäßig trocknen Ort auf.

Zur Bereitung des Arrowrootpapiers nimmt man:

100 Wasser,
3 NaCl.

Man erhitzt die filtrirte Mischung zum Sieden und setzt $3\frac{1}{2}$ Theile Arrowrootmehl hinzu, rührt fortwährend um, gießt das Ganze durch ein Tuch, trägt das Klare mittelst eines Pinsels auf das Papier kreuzweis auf, verreibt mit einem zweiten Pinsel und trocknet das Ganze.

Der Raum gestattet uns nicht, auf die technische Seite der Albumin- und Arrowrootpapierfabrikation näher einzugehen, um so weniger, als diese Arbeit nur selten von den Fachphotographen ausgeübt wird, sondern von sogenannten Albumineuren. Wohl aber haben wir hier noch die Rolle zu besprechen, welche der Salzgehalt des Papiers in der photographischen Praxis spielt.

Es ist offenbar, daß, wenn man einen gesalzenen, d. h. chlor-metallhaltigen Papierbogen in ein Silberbad bringt, im Papiere sich Chlorsilber bilden wird, außerdem wird aber eine gewisse Quantität freien Silbersalzes vom Papiere mechanisch aufgesaugt und demnach enthält ein solcher Bogen nach dem Herausnehmen aus dem Bade und Trocknen Chlorsilber und Silbernitrat. Um die Wirkung dieser

beiden Körper beurtheilen zu können, muß man die Wirkung jedes einzelnen für sich studiren. Exponirt man drei Bogen, von denen der eine nur salpetersaures Silberoxyd, der zweite nur Chlorsilber, der dritte beide Körper enthält, dem Licht, so beobachtet man, daß der erstere sich am langsamsten färbt, er wird bräunlich, der zweite färbt sich schneller, er wird violett, am intensivsten aber färbt sich der dritte. Salpetersaures Silberoxyd ist für sich allein zu unempfindlich, Chlorsilber ist bedeutend empfindlicher, giebt aber keine Intensität der Färbung, erst durch Zusammenwirken beider Körper erhält man Bilder von hinreichender Kraft. Der Grund liegt darin, daß das freie Chlor, welches aus dem Chlorsilber durch die Belichtung entwickelt wird, sogleich auf das freie salpetersaure Silberoxyd wirkt, dadurch frisches Chlorsilber erzeugt, das seinerseits wieder sogleich durch das Licht zersetzt wird, abermals Chlor frei werden läßt etc. Auf diese Weise bildet sich das lichtempfindliche Material, d. i. das Chlorsilber, während der Belichtung fortwährend von Neuem. Etwas anders ist das Verhalten, falls das freie salpetersaure Silberoxyd eine chemische Verbindung mit dem Material des Papiere eingeht, wie dies bei Albuminpapier der Fall ist. Hier bildet sich Silberalbuminat, welches sich auch in reinem Zustande, d. h. bei Abwesenheit von Chlorsilber, noch ziemlich lichtempfindlich zeigt. Dennoch pflegt man das Albuminpapier zu salzen. Wir werden über diese Verhältnisse noch im praktischen Theile unseres Werkes specieller sprechen.