

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  $215^{\circ}$  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 sämtliche 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 Wechselerzersetzung 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.

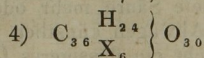
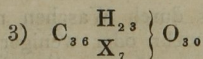
Die reine Cellulose ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Kupferoxydammoniak. Verdünnte Säuren lösen sie beim Kochen langsam. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein weißer Körper aus, der sich ganz wie Stärke verhält (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.).





(Hadow verdreifacht hier die Formel der Cellulose. — X ist ein einfaches Zeichen für  $\text{NO}_4$ .)

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 Collodionsschicht giebt.

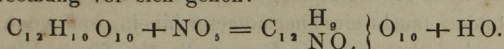
Es ist offenbar, dafs solche Wirkungen auch bei der Bereitung der Collodionwolle eintreten, je nach dem Verdünnungsgrade, der Temperatur und dem Schwefelsäuregehalt in grösserem oder geringerem Mafsstabe, und dafs danach die physikalischen Eigenschaften des Collodions wesentlich verschieden sind.

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 Schaafe 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 vorthellhaft. 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 muss 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 lässt sich leichter zerschneiden, führt keine Luft mit in die Mischung, lässt 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 lässt 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 grosse 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 weisses 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  $95^\circ$  lösen bei  $15^\circ \text{C}$ . 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 ( $\text{NH}_4\text{J}$ ),

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  $\text{AmOCO}_2$  und  $\text{SO}_3$  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 ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ),

Atomgewicht = 98,

läßt sich direct durch Einwirkung von Brom auf Ammoniakgas darstellen, es entweicht dabei Stickstoff und  $\text{NH}_4\text{Br}$  bleibt zurück. Es ist beständigeres Salz als  $\text{NH}_4\text{J}$  und leichter löslich in Alkohol wie KJ und NaJ. 100 Th. Alkohol von  $95^\circ$  lösen 3 Th.  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

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 kohlen saurem Kalk zersetzt werden.

## Jodzink und Bromzink

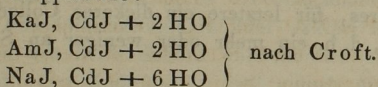
können ähnlich dem Jod- und Bromeisens, dem Jod- und Bromcadmium durch Einwirkung von Jod resp. Brom auf die zerkleinerten Metalle unter Wasser erhalten werden.

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:

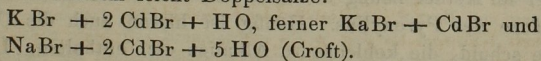


Mit Cadmiumoxyd vereinigt es sich zu einem Oxyjodür, das durch Alkohol zersetzt wird.

## 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  $\text{LiJ}$  und  $\text{NH}_4\text{J}$ , 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  $\text{NH}_4\text{J}$  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 Jodsatz (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  $50^{\circ}$ , 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  $60-70^{\circ}$  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 essigsäures 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 Copirzwecke 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 mäsig 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 Papiers 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.

• Zur Bereitung des Silberoxyds. Es nimmt man

100 Wasser.

1 Pfund

Man erhitze die Flüssigkeit im Wasserbad Mariae Theresiae auf 21 Grad.   
 Silberoxyd bildet sich durch Einwirkung von Silber auf Salpetersäure.   
 Ein Theil reines Silber oxydirt eine Unze Salpetersäure zu einem   
 weiß und zerfällt in einem zweiten Pfund und zerfällt in einem   
 Pfund.   
 Der Hauptbestandtheil des Silberoxyds ist Silberoxyd, welches sich   
 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Silber bildet.   
 Diese Arbeit muß sehr vorsichtig sein, da die Salpetersäure sehr   
 scharf und ätzend ist. Man muß sich durch die Anwendung von   
 Sondern von geeigneten Materialien, die sich nicht durch die   
 noch die Hälfte zu verbleiben, welche der Salzgehalt des Papiers   
 in der photographischen Praxis spende.   
 Es ist zu beachten, daß wenn man einen gewissen Grad der   
 metallischen Eigenschaften in die Silberoxyde bringt, im Papiere   
 Chlorid bilden wird, welches sich aber eine gewisse Menge   
 freien Silberoxyd zum Papiere in Anspruch genommen und demnach   
 enthält ein solches Papiere nach dem Belichten, so dem Silber   
 Trocknen Chlorid und Silberoxyd. Die Wirkung dieser