

Wartung des Silberbades.

Ein richtig präparirtes Silberbad kann bei sauberer Behandlung lange brauchbar erhalten werden. Bedingung ist nur, es möglichst von mechanischen und chemischen Verunreinigungen frei zu halten. Erstere treten in Form abgerissener Collodionhäutchen und hineingefallener Staubtheilchen sehr bald ein.

Oefteres Filtriren ist daher eine Sache, die sich von selbst versteht, und doch kommt es vor, daß dadurch ein Bad nicht gereinigt, sondern verunreinigt wird. Herr Krüger, Photograph in Schwerin, erzählt einen solchen Fall in den Photographischen Mittheilungen, II. Jahrgang. Er hatte unglücklicherweise ein Filtrirpapier angewendet, das große Mengen schwefelsaurer Salze*) enthielt. Diese gelangten beim Filtriren in das Bad und gaben hier Veranlassung zur Bildung von schwefelsaurem Silbersalz, welches sich in feinen Nadeln an die Platte setzte und Löcher gab. Man wähle daher ein möglichst reines Filtrirpapier.

Zuweilen bleibt beim Filtriren noch eine fettige Haut auf der Oberfläche. In Schalen entgeht diese der Beobachtung weniger leicht, als in Cuvetten. Man schöpfe diese Fetthaut mit Schreibpapierstreifen, die man über die Oberfläche der Flüssigkeit hinwegzieht, ab.

Wenn ein Silberbad beim Präpariren von Platten weiter keine Veränderung erlitte, als einen Verlust von Silber, so würde man es vielleicht ähnlich wie ein Positivbad bis auf den letzten Tropfen aufbrauchen können. Das ist nun leider nicht der Fall.

Jedes Collodion enthält außer den Jodirungssalzen und dem Pyroxylin noch organische Zersetzungsproducte, mit jeder Platte gelangt eine Quantität derselben neben Alkohol und Aether in das Silberbad, und nach einiger Zeit enthält dieses daher neben Silbersalz noch salpetersaure Alkali- und Cadmiumsalze, Alkohol, Aether, organische Zersetzungsproducte aus dem Collodion, Jodsilber und endlich noch Essigsäure, die sich durch Oxydation des Alkohols gebildet hat. Kein Wunder daher, daß sein Verhalten sich bald ändert, daß es statt der kräftigen Platten vom Anfang, mit der Zeit matte Negative giebt. Endlich kommt ein Punkt, wo das im Bad angehäufte Jodsilber sich in Krystallen ausscheidet, die Platten werden löcherig. Dies geschieht namentlich schnell im Sommer bei hoher Temperatur.

Untersucht man solch ein Bad auf seinen Silbergehalt, so findet man, daß dasselbe noch außerordentlich reich daran ist, er ist oft kaum um $\frac{1}{2}$ Procent gesunken.

Es ist daher klar, daß ein solches Bad wieder vollkommen brauch-

*) Um diese Verunreinigung zu erkennen, weiche man das Papier in reinem Wasser, gielte dieses klar ab und versetze es mit salpetersaurem Baryt. Bei Gegenwart schwefelsaurer Salze entsteht dabei eine Trübung von schwefelsaurem Baryt.

bar sein würde, falls man die oben aufgezählten Unreinigkeiten heraus-schaffen könnte.

Die Unempfindlichkeit wird durch den Gehalt an Essigsäure veranlaßt, welche sich mit der Zeit aus dem Alkohol und Aether im Bade bildet. Man kann diesem Mangel leicht durch Neutralisation abhelfen. Früher nahm man dazu öfter Silberoxyd. Dieses ist ganz zu verwerfen, da seine Wirkung eine viel zu langsame ist. Ebenso wenig ist kohlenaurer Kalk rätlich, da dieser, im Ueberschuß angewendet, wie es gewöhnlich geschieht, einen beträchtlichen Theil des Silbers niederschlägt. Das beste Mittel ist reines, kohlen-saures Natron.

Man löst 1 Theil desselben in 10 Theilen Wasser, und setzt davon tropfenweise dem Bade zu. Es entsteht dadurch ein Niederschlag, welcher beim Umschütteln langsam wieder verschwindet; man setzt dann einen zweiten Tropfen zu, schüttelt, und so fährt man fort, bis schließlic der entstandene Niederschlag sich beim Umschütteln nicht mehr vollständig löst.

Prüft man jetzt das Bad, so wird man es etwas alkalisch finden. Man filtrirt es nun und setzt zum Filtrat einen oder zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure (1 Theil Säure, 5 Theile Wasser), macht dann zur Probe mit dem Bade eine Platte und entwickelt diese.

Zeigt sie Schleier, so fahre man mit dem Zusatz von Säure fort, bis eine Probeplatte schleierlos erscheint.

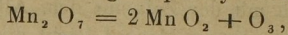
Es scheint diese Art des Abstimmens etwas complicirt, und Viele glauben, daß dasselbe mit Lakmuspapier bequemer zu erreichen sei. Die Erfahrung hat uns aber gelehrt, daß dieses meist zu unempfindlich ist, und leicht die Gefahr veranlaßt, daß man zu viel Säure zum Bade setzt.

Giebt ein altes Bad flaue Negative, die Neigung zur Streifenbildung und Schleierung, dabei Unempfindlichkeit zeigen, so enthält es gewöhnlich zersetzte organische Substanzen. In solchem Falle hilft natürlich Abstumpfen mit Natron nichts, denn hierdurch werden die organischen Materien nicht entfernt. Photographen pflegen, behufs der Entfernung derselben, das Bad zu neutralisiren und dann zu sonnen. Das ist sehr gut, wenn man Sonne hat. Leider ist jedoch dieselbe nicht immer disponibel und die vollständige Reinigung auf diesem Wege geht auch zu langsam (sie dauert oft länger als einen Tag).

Unter diesen Umständen ist die Reinigung mit übermangan-saurem Kali, die zuerst von Dr. Jacobsen vorgeschlagen, von E. Crookes zuerst probirt, weitaus vorzuziehen.

Dieses treffliche Präparat kommt neuerdings in schönen schwarzen Krystallen in den Handel, die sich mit intensiv rother Farbe in Wasser lösen. Die Lösung selbst ist lichtempfindlich und zersetzt sich

langsam unter Bildung eines braunen Bodensatzes (Mangansuperoxyd). Durch organische Körper wird sie rasch entfärbt, erstere oxydirt und die Uebermangansäure zu Mangansuperoxyd reducirt:



welches sich mit brauner Färbung ausscheidet. Schon beim Filtriren durch Papier geht diese Zersetzung vor sich.

Dieses Verhalten macht sie zur Zerstörung der organischen Substanzen in Silberbädern ganz vortrefflich geeignet. Man löse 1 Theil des Manganats in 40 bis 50 Theilen Wasser. Diese Lösung setze man tropfenweise zu dem zu restaurirenden Silberbade. Enthält dieses viel organische Substanzen, so werden die ersten Tropfen fast augenblicklich entfärbt; enthält es weniger, so geschieht die Entfärbung langsamer.

Man setze nun tropfenweise so lange Manganatlösung unter Schütteln zu dem Bade, bis der letzte Tropfen nicht mehr entfärbt wird, und das Bad eine leichte Rosenfärbung annimmt, die nach 1 Minute langem Schütteln nicht verschwindet. (Nach längerer Zeit verschwindet die Manganfärbung immer.)

Sind sehr viel organische Substanzen im Bade angehäuft, so stellt sich neben der Rosenfärbung noch eine bräunliche Trübung von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd ein.

Das Bad wird alsdann filtrirt. Hat man nur wenig Manganat gebraucht, so arbeitet es gewöhnlich ohne weiteren Zusatz ganz vortrefflich.

Bei Zusatz einer großen Menge Manganat wirkt jedoch das Kali desselben stark neutralisirend und man muß für diesen Fall das Bad mit einem oder mehreren Tropfen Salpetersäure ansäuern, so lange, bis der Schleier verschwindet.

Zu bemerken ist, daß durch die Behandlung mit übermangansaurem Kali die organischen Substanzen nur oxydirt und dadurch zwar unschädlich gemacht, keineswegs aber vernichtet werden.

Letzteres erreicht man durch Abdampfen und Schmelzen des festen Rückstandes.

Man verrichtet dies am besten in der Porzellanschale über einer Berzeliuslampe oder Gaslampe. Sobald alles Wasser verdampft ist, bläht sich das Silbersalz auf, die Säure entweicht, dann sinkt alles zusammen, und schließlic schmilzt es unter Graufärbung und Entweichen rother Dämpfe. Die graue Farbe rührt von ausgeschiedenem metallischen Silber her. Man läßt dann die Schale kalt werden, löst das festgewordene Salz durch Uebergießen von wenig Wasser und Erwärmen auf, und setzt, wenn das Ganze kocht, vorsichtig einige Tropfen Salpetersäure zu. Die trübe Masse wird dann beim Erhitzen plötzlich klar wie Wasser.

Man verdampft dann noch einmal zur Trockne, und erhitzt vorsichtig bis zum Schmelzen, läßt dann erkalten, und löst das Salz

in 10 Theilen Wasser auf. Sollte das so hergestellte Bad Schleier geben, so stimmt man mit Säure in der Weise wie oben angegeben.

Eine andere Verunreinigung des Bades ist der Jodsilberüberschufs, der sich namentlich in hoher Temperatur alsbald bildet und sich, da Jodsilber in Silberbädern in der Wärme schwerer löslich ist, als in der Kälte, in Krystallen ausscheidet (siehe S. 47). Sind die Krystalle grofs, so bilden sie einen mehligten Ueberzug und die Platte zeigt alsdann nach dem Entwickeln zahllose gelbe Flecke; sind sie klein, so erzeugen sie Löcher.

Um das Jodsilber zu entfernen, mufs man das Bad mit dem dreifachen Volumen destillirten Wassers verdünnen und tüchtig schütteln. Das Jodsilber, welches in verdünnten Silberbädern weniger löslich ist, fällt alsdann fast vollständig heraus. Man braucht dann nur das Klare abzufiltriren und bis zu dem ursprünglichen Volumen abzudampfen. Oft enthält ein Bad schon Jodsilberüberschufs, ohne mit organischen Substanzen wesentlich verunreinigt zu sein. Dann genügt die eben angegebene Restauration. Enthält es Jodsilber und organische Substanzen, so verdünne man zuerst, filtrire und dampfe dann ab und schmelze oder behandle mit Manganat.

Bei Gegenwart von organischen Substanzen finden Jodsilberausscheidungen übrigens viel rascher statt, als ohne dieselben.

Eine andere Methode, Bäder, welche Jodsilber ausscheiden, wieder brauchbar zu machen, besteht in Zumischen frischer jodsilberfreier Silberlösung von der Badstärke. In höherer Temperatur nutzt dieses nur für kurze Zeit. Am besten beugt man der Jodsilberausscheidung durch Abkühlung des Bades vor. Man bewerkstelligt diese durch kaltes Wasser oder Eis, oder wenn beides nicht disponibel sein sollte, durch Einschlagen der Cuvette in dunkle feuchte Tücher und Einwirkung von Luftzug.

Das wären die wesentlichsten Badwartungsmethoden. Eine Unreinigkeit kann man jedoch durch dieselben nicht wegschaffen, das sind die Zersetzungsproducte der Jodirungssalze: salpetersaure Alkalien und Cadmiumsalze; sind diese in merklicher Menge vorhanden, so schlägt keine einzige der angewandten Restaurationsmethoden vollständig an, das restaurirte Bad arbeitet dann meist flau oder unzeit.

In solchem Fall ist es am besten, das Jodsilber, wie oben angegeben, durch Verdünnen mit der dreifachen Wassermenge zu entfernen, dann bis zu der Stärke 1:6 bis 1:8 abzudampfen, und das Ganze als Positivbad zu benutzen. Es ist dies viel rationeller, als das gewöhnliche Verfahren, solche Bäder zu den Chlorsilberrückständen zu giefsen.

Der praktische Photograph wird am besten thun, sich stets zwei Silberbäder vorrätbig zu halten (eines für den Gebrauch und eines zur Reserve, falls mit dem ersten ein Unfall passirt) und öfter ein neues

Bad anzusetzen, als das alte immer wieder aufzurestauriren, denn im Allgemeinen arbeitet ein restaurirtes Bad nicht so gut, als ein frisch angesetztes.

Wartung des Entwicklers.

Das schwefelsaure Eisenoxydul färbt sich in Lösung unter Bildung von unwirksamem Oxydsalz alsbald roth. Solche stark geröthete Entwickler enthalten daher weniger wirksames Eisensalz, als die frisch präparirten. Dieses ist von Vortheil, wenn man Bilder ohne Halb-
töne zu entwickeln hat. Daher zieht man für diesen Zweck einen alten Entwickler einem frischen vor. Für Halbtonplatten, z. B. für Portraitbilder ist jedoch der frische Entwickler vorzuziehen. Will man den Entwickler längere Zeit bewahren, z. B. auf Reisen, so nehme man statt des Eisenvitriols schwefelsaures Eisenammon (siehe oben S. 256).

Wartung des Verstärkers.

Wässrige Pyrogalluslösung oxydirt sich rasch an der Luft, sie muß daher jeden Tag frisch bereitet werden (siehe oben S. 257). Die citronensaure Silberlösung hält sich über eine Woche. Die Citronensäure scheint sich jedoch mit der Zeit zu zersetzen und dann entstehen leicht blaue Schleier beim Verstärken. Zusatz von 1 Procent frischer Citronensäure hilft dem Uebel ab.

Wartung der Fixage.

Cyankaliumlösung hält sich nur kurze Zeit und wird daher jeden Tag frisch angefertigt.

Fixirnatronlösung hält sich länger, es zersetzt sich aber leicht durch Einfluß von Säuren und durch starken Gebrauch (siehe S. 84). Man bereitet es daher mindestens aller 4 bis 5 Tage frisch.

Wartung des Lacks.

Der Lack erleidet beim Gebrauch ähnliche Veränderungen wie das Collodion. Er wird durch Verdunsten des Alkohols dick, durch Mischung mit dem zurückfließenden staubig*). Es empfiehlt sich daher, den von der Platte abfließenden Lack in einer separaten Flasche aufzufangen. Man verdünnt diese Ablaufreste schließlich mit Alkohol, filtrirt und verwendet sie wie frischen.

Ueber das Anfressen der Collodionschicht siehe oben S. 276.

Die Wartung der fertigen Negative

wird in dem Capitel über den Positivproceß erläutert werden.

*) Gut ist es, die Platten vor dem Lackiren mit Kameelhaarpinsel leise abzustäuben; lose Collodionhäutchen am Rande, welche leicht mit dem Lack zurückfließen, entfernt man vorher.