

Art. plast.

2591 L



Encyclopädie

Photographie.

Heft 13.



Encyklopädie  
der  
Photographie.

---

Heft 18.

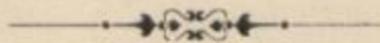


Der  
**Silberdruck auf Salzpapier**

von

**Arthur Freiherrn von Hübl,**

k. u. k. Major und Vorstand der techn. Gruppe im k. u. k. militär-geographischen  
Institute in Wien.



**Halle a. S.**

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.  
1896.



378, M  
1925 ID 52

## Vorwort.

---

In der ersten Zeit der Photographie benützte man für Copierzwecke fast ausschliesslich das mit Silbernitrat sensibilisirte glanzlose Salzpapier. Für die damals üblichen kleinen Formate, für Bilder, deren Vollkommenheit man lediglich in der peinlichen Wiedergabe aller Details suchte, konnte aber ein Papier mit stumpfer Oberfläche nicht entsprechen und mit der Erfindung des Albuminpapieres verschwindet daher die glanzlose Salzpapier-Copie aus der photographischen Praxis.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der photographischen Technik und der Objectivconstruction haben es später ermöglicht, auch grössere Platten mit Sicherheit zu behandeln und mit dem Beherrschen des photographischen Processes trat das Streben auf, den Bildern ein den Gesetzen der Kunst entsprechendes Gepräge zu verleihen. Diese Wandlungen hatten wieder das Bedürfniss nach einem glanzlosen Positivpapiere zur Folge; der Platindruck fand zahlreiche Anhänger und auch das Salzpapier gelangt in neuester Zeit, allerdings in etwas modificirter Form, wieder zur Anwendung.

Den früheren Salzpapier-Copien fehlte die nothwendige Brillanz und die damals übliche Goldfärbung ertheilte den Bildern eine nur selten brauchbare violette Farbe. Durch Verwendung passender Bildschichten, besonders aber durch Einführung der Platinfärbung, welche braune oder schwarze, für jedes Bild passende Töne

liefert, ist aus dem alten Salzpapier ein werthvolles Positivpapier geworden, welches haltbar präparirt, in vielen Fällen den sonstigen Mattpapieren vorzuziehen ist.

Das vorliegende Heft bildet einen Leitfaden für die Ausführung dieses Verfahrens. Der 1. Abschnitt behandelt, auf Basis von Versuchen und theoretischen Erwägungen die allgemeinen Grundsätze für die Ausführung des Processes, während der 2. Abschnitt lediglich der Praxis gewidmet ist und in knapper Form die Vorschriften für die Herstellung und die Behandlung der Papiere enthält.

Wien, im Juni 1895.

**Der Verfasser.**

## Inhalts-Verzeichniss.

	Seite
Vorwort . . . . .	III
Einleitung, die Charakteristik der Positivpapiere . . . . .	1

### I. Abschnitt.

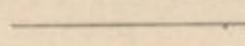
#### Allgemeine Grundsätze.

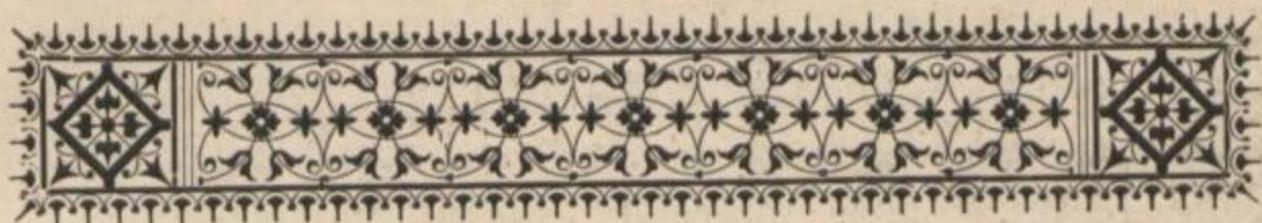
Princip des Copirverfahrens auf Silberpapier . . . . .	5
1. Das Chlorsilber. Eigenschaften, Einfluss verschiedener Substanzen auf das Verhalten der Chlorsilberpapiere . . . . .	10
2. Die Wahl und Vorbereitung der Rohpapiere. Farbe, Oberflächenbeschaffenheit und Leimung. Das Nachleimen . . . . .	16
3. Das Ueberziehen des Papieres mit der Chloridlösung:	
a) Das Chlorid . . . . .	20
b) Die Bildschicht. Stärke, Agar-Agar, Gelatine, Albumin, Casein, Harze . . . . .	22
4. Das Silbern der Salzpapiere. Concentration und Wartung des Silberbades . . . . .	32
5. Die Haltbarkeit der gesilberten Papiere . . . . .	42
6. Das Copiren . . . . .	45
7. Das Behandeln der Copien nach dem Copiren:	
A. Das Tönen. Schwefeltonung, Goldtonung, Tonfixirbäder, Platintonung, combinirte Gold- und Platintonung . . . . .	47
B. Das Fixiren und Waschen der Copien . . . . .	64

**II. Abschnitt.**

Vorschriften für die Herstellung und die Behandlung  
der Salzpapiere.

1. Arrow-root-Papiere . . . . .	68
2. Agar-Agar- und Gelatine-Papiere . . . . .	70
3. Harzhaltige Papiere:	
a) Harz-Arrow-root-Papier . . . . .	78
b) Harzemulsions-Papier . . . . .	78
4. Papiere mit Albumin- und Casein-Schichten . . . . .	81
Die Verwendbarkeit des Salzpapieres . . . . .	84





## Einleitung.

**J**edem photographischen Positivpapier kommen gewisse Eigenthümlichkeiten zu, welche auch bei verschiedener Behandlungsweise desselben erhalten bleiben und allen nach einem bestimmten Verfahren hergestellten Copien eine gemeinsame Charakteristik verleihen. Dazu gehört die Farbe, die dem photographischen Bilde ertheilt werden kann, dann die Tiefe der Schatten und die Abstufung der Halbtöne.

Vollkommene Freiheit in der Wahl der Farbe gestattet nur der Pigmentprocess, denn das gewählte Farbpulver bleibt als solches im Bilde erhalten, während sich alle auf chemischem Wege entstehenden Färbungen innerhalb gewisser nicht zu überschreitender Grenzen bewegen.

Die Farbe aller Silberbilder bewegt sich zwischen braun und schwarz; letzteres ist stets von einer röthlichen, bläulichen oder gelblichen Nuance begleitet und neutrale Töne sind, wenigstens bei Chlorsilberpapieren, nicht zu erzielen. Der Platinprocess giebt dagegen leicht ein reines Schwarz oder Braun, niemals aber violett oder röthlich nuancirte Bilder.

Von wesentlichem Einfluss auf die Schönheit eines Bildes ist die durchaus gleiche Färbung aller Töne. Die Halbtöne müssen gleichsam durch Verdünnung der tiefen Schatten entstehen; die Copie macht dann einen ruhigen, harmonischen Eindruck. Der Pigmentdruck, der Platin-

Schwarzdruck sind stets einfärbig und auch der Bromsilber-Entwicklungsdruck zeichnet sich meist durch homogene Färbung aus, während Chlorsilberbilder sehr oft Doppelfarben aufweisen. Die mit Gold getonten Copien zeigen häufig ausgesprochen blaue oder violette Halbtöne, und diese würden nicht schwarze Schatten, wie es thatsächlich der Fall ist, sondern in derselben Farbe nuancirte Tiefen fordern. Mit Platin getonte Silberbilder besitzen oft gelbliche Halbtöne, die zu tiefbraunen aber nicht zu den vorhandenen schwarzen Schatten harmoniren. Sehr charakteristische Doppelfärbungen kann man häufig beim Sepia-Platinprocess mit Quecksilbersalzen beobachten: fast orangegelbe Halbtöne und schwarze Schatten.

In gewissen Fällen können zwar solche Doppelfarben einem Bilde zur Zierde gereichen, in der Regel wird man aber die homogene Färbung vorziehen. Ist diese nicht zu erzielen, so verwendet man ein gefärbtes Papier, um die, namentlich neben Weiss, auffällige Färbung der Halbschatten zu beseitigen. Aus diesem Grunde benutzt man für goldgetonte Chlorsilberbilder immer ein röthlich oder bläulich gefärbtes Papier, wodurch das Bild in allen Theilen gleichmässig schwarz oder braun auf farbiger Fläche erscheint.

Kräftige kontrastreiche Bilder kann ein Papier nur liefern, wenn es bei der Belichtung oder Entwicklung eine satte Färbung anzunehmen vermag. Um dies zu erreichen ist nicht nur die Bildung einer genügenden Menge färbender Substanz nothwendig, es muss diese auch als geschlossene Schicht auf der Papieroberfläche liegen, da sonst der weisse Reflex der Papierfasern die Sättigung beeinträchtigt.

Aber auch die Farbtheilchen selbst — gleichgiltig ob sie aus Silber, Gold, Platin etc. bestehen — reflectiren wie alle pulverigen Farben, etwas weisses Licht. Diesen, sowie auch den, von den Papierfasern herrührenden Reflex

beseitigt man fast vollständig, wenn man das mit Farbpulver belegte Papier mit einer Flüssigkeit oder einem transparenten festen Körper überzieht. Aus diesem Grunde erscheinen die nassen Bilder viel gesättigter in der Farbe, und auch durch Auftragen von Harzlösungen, Colloidium etc. lässt sich ein ähnlicher Effekt erzielen. Positivpapiere mit transparenter, glänzender Bildschicht werden daher auch bei relativ geringer Menge färbender Substanz tiefe Schatten zeigen, während Papiere ohne solche Schichten sehr reichlich mit Farbtheilchen belegt sein müssen, damit sie eine ähnliche Sättigung aufweisen. Damit Copien auf einem sogenannten Mattpapier genügende Brillanz zeigen, muss in den Schatten derselben viel mehr Silber reducirt werden, als es bei Glanzpapieren, etwa Celloidin- oder Albuminpapier nothwendig ist.

Man lernt die erwähnten, sowie auch die später zu erörternden Eigenthümlichkeiten der Papiere sehr gut kennen, wenn man einen Streifen derselben unter einer terrassenförmig hergestellten Papierscala belichtet. Man legt zu diesem Zwecke etwa 15 Blatt dünnes Velinpapier von 10 cm Breite und 20 cm Länge derart übereinander, dass jedes Blatt über das untere um ca. 1 cm vorsteht und überklebt dann die seitlichen Ränder mit Leimpapierstreifen.

Unter eine solche Papierscala, die man in einen kleinen Copirrahmen bringt, legt man einen Streifen des zu untersuchenden Papiers derart ein, dass ein kleines Stück desselben über die Scala vorsteht und belichtet dann so lange, bis der unter der einfachen Papierlage, unter der ersten Stufe liegende Theil mit dem freiliegenden gleich intensiv gefärbt erscheint. Es ist dann offenbar das Maximum der zu erzielenden Färbung erreicht.

Vergleicht man dann die so erhaltenen terrassenförmig abgeschattirten Bilder unter einander, so kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Glanzpapiere erscheinen ungleich satter geschwärzt als Mattpapiere; die intensivste, bei letzteren zu erzielende Schwärzung kommt vielleicht der zweiten bis vierten Stufe des Glanzpapiers gleich. In einem Bilde auf Glanzpapier genügt es erfahrungsgemäss, wenn die tiefsten Schatten die Färbung der ersten bis vierten Stufe angenommen haben, während eine Copie auf Mattpapier die Schwärze der ersten Stufe fordert.
2. Jedem Positivpapier entspricht eine bestimmte Scalenlänge. Man bezeichnet damit die Anzahl Stufen, welche auf den copirten Streifen sichtbar sind, nachdem die erste Stufe die intensivste Schwärzung erreicht hat. So ergeben sich bei verschiedenen Papieren folgende Scalenlängen: Reines Salzpapier 16, Platin-, Celloidin- und Albuminpapier 12—14, Aristopapier 10.

Die Scalenlänge eines Papiers ist massgebend für die Beschaffenheit des erforderlichen Negatives, denn dieses soll offenbar in den höchsten Lichtern derart gedeckt sein, dass das Papier unter den fast glasklaren Stellen eine noch genügend satte Färbung erreicht. Salzpapier erfordert daher viel kräftiger gedeckte Matrizen als Albumin- oder gar Aristopapier.

Den unter 1. gemachten Bemerkungen zufolge wird aber bei Verwendung eines Glanzpapiers auch ein weniger gedecktes Negativ noch entsprechen. So wird bei Verwendung von Albuminpapier jedes Negativ, das in den Lichtern eine 10—14 Papierlagen entsprechende Deckung besitzt, brauchbare Bilder geben. Mattpapiere lassen dagegen diesen Spielraum nicht zu. Das Negativ muss eine ganz bestimmte Deckung besitzen, ist sie geringer, so fehlt der Copie die nothwendige Brillanz, ist sie grösser, so gehen die Details in den Schatten verloren.

Diese Thatsache erklärt die Schwierigkeiten, welche sich der Verwendung von allen Mattpapieren entgegenstellen; sie fordern eine bestimmte Beschaffenheit des Negatives, während Glanzpapiere, insbesondere Albumin-papier, für Matrizen von sehr verschiedener Kraft brauchbar sind.

Die Scalenlänge eines Papiere darf nicht mit seiner Lichtempfindlichkeit verwechselt werden, ein Papier kann höchst unempfindlich sein und doch eine lange Scala geben.

Die Intensität des Lichtes beeinflusst die Länge der Scala, daher wenig gedeckte Negative im Schatten, überkräftige Matrizen in der Sonne copirt werden.

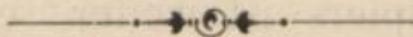
Die nachträgliche Behandlung des Papiere, besonders das Tönen, hat einen bedeutenden Einfluss auf die Länge der Scala. So erhält das Aristopapier erst infolge des Tonens und Fixirens die charakteristisch kurze Scala.

Von hervorragender Bedeutung für die Brauchbarkeit eines Positivpapiere ist weiter seine »Gradation«, d. i. der bei verschiedenen Papieren, unter gleichen Verhältnissen zu beobachtende Uebergang vom Licht zum Schatten. Vergleicht man nämlich die Scalen verschiedener Papiere bezüglich der Helligkeit der einzelnen Stufen, so beobachtet man entweder einen fast gleichmässigen Verlauf der Töne von Schwarz zu Weiss, oder es findet an einem Ende der Scala ein relativ jäher Uebergang statt, während das andere einen sehr sanften Verlauf zeigt.

Benutzt man die Scala des reinen Salzpapiere als Vergleichsscala, so zeigt Albumin-papier einen relativ langsamen Abstieg von Schwarz zu den Mitteltönen und einen raschen Abfall zu Weiss, während man bei Platin-papier den entgegengesetzten Verlauf beobachtet.

Ein Papier vom Charakter des Albuminpapieres wird in der Copie den Uebergang vom Licht zu den Mitteltönen weniger zart, etwas schroff, wiedergeben, dagegen wird es in den Schatten reiche Abstufungen zeigen. In der Platincopie werden die hellen Mitteltöne relativ licht wiedergegeben, sie zeigen einen zarten, weichen Verlauf zum höchsten Licht, der dunkle Mittelton geht aber rasch in Schwarz über.

Für Albuminpapier eignen sich daher Negative, die relativ kurz exponirt sind, reiche Tonabstufungen in den Lichtern zeigen, während die Details in den Schatten nur wenig angedeutet zu sein brauchen. Der Platindruck fordert reichlich exponirte Matrizen mit kräftig ausgebildeten Schattendetails. Celloïdinpapier nimmt eine mittlere Stellung ein, und eine diesem ähnliche Charakteristik zeigen auch die in nachfolgendem zu behandelnden Salzpapiere.





## I. Abschnitt.

### Allgemeine Grundsätze.

**D**er Positivprocess mit Silbersalzen wird bekanntlich nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt: entweder wird das lichtempfindliche Papier unter dem Negativ so lange belichtet, bis das Bild mit allen Details sichtbar geworden ist und man bezeichnet dieses Verfahren als »Auscopirprocess«, oder man belichtet nur kurze Zeit, so dass kein Bild oder nur Spuren eines solchen entstehen und behandelt dann mit reducirenden Substanzen, wodurch erst das Bild entwickelt oder hervorgerufen wird; diese Copirmethode führt den Namen »Entwicklungsprocess«. Während man im Auscopirverfahren lediglich Chlorsilber als lichtempfindliche Substanz benutzt, wird beim Entwicklungsverfahren in der Regel Bromsilber verwendet, doch lassen sich auch alle Chlorsilberpapiere für die Herstellung von Entwicklungsbildern benutzen.

Chlor- und Bromsilber sind wasserunlösliche Körper, welche als gleichmässige Schicht auf die Oberfläche des Papieres aufzutragen sind, und damit ein Abwischen dieser pulverigen Substanzen vermieden wird, müssen sie durch ein Bindemittel an die Papierfaser gebunden werden. Um solche Schichten herzustellen, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen:

1. Man überzieht das Papier mit der Lösung einer colloidalen Substanz, wie Stärke, Gelatine u. a. m., welcher ein lösliches Chlor- oder Bromsalz zugesetzt wurde, lässt trocknen und behandelt dann mit Silbernitratlösung; es scheidet sich in der Schicht des Bindemittels unlösliches Chlor- oder Bromsilber ab, während das gleichzeitig entstehende salpetersaure Salz von der Silberlösung gelöst wird. Das mit dem Chlorid präparierte Papier wird also erst durch Behandlung mit Silbernitrat lichtempfindlich gemacht. Da man in der Praxis als Chlorid meist Chlor-natrium, also Kochsalz verwendet, so bezeichnet man in der photographischen Technik derartig präparierte Papiere als »Salzpapiere« und das Copirverfahren als »Salzpapierprocess«.
2. Man versetzt die ein Chlorid oder Bromid enthaltende Lösung des Bindemittels mit Silbernitrat, bildet also eine Chlor- oder Bromsilber-Emulsion und trägt diese bereits lichtempfindliche Flüssigkeit auf das Papier auf. Solche Papiere führen den Namen »Emulsionspapiere«.

Der Salzpapierprocess wurde früher fast ausschliesslich verwendet und erst seit einigen Jahren gelangen auch Emulsionspapiere vielfach zur Anwendung. Die Herstellung der Salzpapiere ist so einfach, dass sie von jedermann anstandslos ausgeführt werden kann, während Emulsionspapiere eigentlich fabrikmässig erzeugt werden müssen, wenn sie von stets gleicher und tadelloser Qualität sein sollen. Sie finden als Ersatz für das glänzende Albuminpapier Eingang in die Praxis, weil sie in vollkommen gebrauchsfertigem Zustande in den Handel gebracht werden, während das Albumin-Salzpapier vom Consumenten erst gesilbert werden muss, da es in sensibilisirtem Zustande von nur geringer Haltbarkeit ist. Allerdings kann das glänzende Albuminpapier auch derart

gesilbert werden, dass es sich längere Zeit unverändert hält, doch nehmen solche Dauerpapiere die Goldfärbung nur schwer an.

Bei Salzpapieren mit stumpfer Oberfläche macht sich dieser Uebelstand nicht geltend, weil diese auch als Dauerpapiere in Goldlösungen leicht tonen. Uebrigens kommt bei solchen Papieren diese Art der Färbung nur selten in Betracht. Die bläulichen oder violetten Nuancen, welche man auf diesem Wege erhält, sind bei Mattpapieren nicht beliebt und man benutzt fast ausschliesslich die Platintonung, welche neutrale, für jedes Bild passende braune oder schwarze Färbungen liefert. Die Platinfärbung wird aber gerade von den als Dauerpapiere sensibilisirten Salzpapieren mit grosser Leichtigkeit angenommen. Der Kampf zwischen Glanz-Albumin- und Emulsionspapier ist noch nicht entschieden, unter den auscopirenden Mattpapieren gebührt aber dem Salzpapier unbedingt der Vorzug; es ist einfacher, leichter und billiger herzustellen, mindestens eben so gut haltbar und sicherer zu behandeln als das Emulsionspapier.

Bei der Durchführung des Copirprocesses auf stumpfem Salzpapier muss mehr wie bei jedem anderen Positivverfahren dafür gesorgt werden, dass die Entstehung des Bildes thatsächlich nur auf der Oberfläche des Papiers erfolgt. Um dies zu erreichen, ist das Aufbringen einer colloidalen Schicht nothwendig und überdies muss die Silberung in passender Weise durchgeführt werden.

Das Tönen der Copien ist der schwierigste Process bei diesem Verfahren. Da stets die Gefahr des Ueberfärbens vorhanden ist, müssen in der Regel sehr verdünnte Bäder benutzt werden und ihre Wirkung ist mit voller Aufmerksamkeit zu controliren. Bei Verwendung von Goldlösungen erhält man blau- oder violett-schwarze, bei Benutzung von Platinbädern braune oder schwarze Bilder mit gelblichem, röthlichem oder rothviolettem Stich.

Das Verfahren ist auf fast jeder Papiersorte ausführbar, daher man diese entsprechend den jeweiligen Eigenthümlichkeiten des Sujets wählen kann.

### I. Das Chlorsilber.

Wie schon erwähnt, benutzt man bei den Auscopirverfahren ausschliesslich Chlorsilber als lichtempfindliche Substanz; die nebstbei etwa in Verwendung kommenden sonstigen Silbersalze haben weniger die Bestimmung bei der Bilderzeugung mitzuwirken, sie sollen vielmehr die Länge und Gradation der Scala beeinflussen.

Chlorsilber entsteht bekanntlich, wenn man lösliches Chlorid mit einer Lösung von Silbernitrat zusammenbringt. Man erhält einen weissen käsigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, sich in einem Ueberschusse des Chlorids nur wenig, in Ammoniak, unterschwefligsaurem Natrium, Cyankalium und in Rhodansalzen aber reichlich löst.

Erhitzt man das trockene Chlorsilber, so schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, hornartigen, schneidbaren Masse.

Chlorsilber absorbirt gasförmiges Ammoniak und giebt dieses beim Erwärmen wieder vollständig ab. Mit Lösungen von Jod- oder Bromsalzen verwandelt sich das Chlorsilber in Jod- resp. Bromsilber, daher das weisse Chlorsilberpapier durch ein Jod- oder Bromkaliumbad gelb gefärbt wird.

Dem Lichte ausgesetzt, nimmt das Chlorsilber rasch eine violette Färbung an und geht unter Abspaltung von Chlor in eine chlorärmere Verbindung, vielleicht ein Subchlorid, über. Ob sich das Chlorsilber auch bei vollkommenem Abschluss von Feuchtigkeit und Luft im Lichte verändert, ist noch nicht entschieden, ohne Zweifel unterstützt aber die Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft den Zerfall des Chlorsilbers im Lichte in sehr

bedeutender Weise. Bei sehr langer Belichtung nimmt das reine Chlorsilber eine braune Farbe an, wird jedoch niemals schwarz; auch ist die Zersetzung nur eine oberflächliche, innen bleibt ein weisser, unveränderter Kern.<sup>1)</sup>

Bei Gegenwart von Silbernitrat ist das Chlorsilber viel lichtempfindlicher und Dr. H. W. Vogel erklärt diese Erscheinung damit, dass das abgespaltene Chlor, das naturgemäss den weiteren Zerfall des Chlorsilbers hindert, von Silbernitrat unter Bildung von Chlorsilber und freier Salpetersäure absorbiert wird. — Die Auscopirpapiere enthalten aus diesem Grunde fast immer eine ziemlich bedeutende Menge Silbernitrat.

Da trockene Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander reagiren, so wird sich die sensibilisirende Wirkung des Silbernitrates, insbesondere bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit, offenbaren. Wird daher ein mit Chlorsilber präparirtes Papier in Silbernitrat-Lösung gebadet, ein Theil dann scharf getrocknet, der andere durch Anhauchen angefeuchtet, so ist die Lichtempfindlichkeit beider zwar gleich, aber das trockene Papier nimmt auch bei langer Belichtung nur eine blaugraue Färbung an, während der feuchte Theil sich intensiv schwarzbraun färbt.

In ähnlicher Weise wie Silbernitrat wirkt auch die Gegenwart von Ammoniak sensibilisirend, daher man auf von Silbernitrat freien Chlorsilberpapieren copiren kann, wenn man sie vor der Benutzung Ammoniakdämpfen aussetzt, mit gasförmigen Ammoniak räuchert. An Stelle von Ammoniak hat Abney<sup>2)</sup> salpetrigsaures Kalium als Sensibilisator vorgeschlagen und auch schwefligsaures Natrium ist in dieser Beziehung brauchbar.

Wesentlich unterstützt wird der Zerfall des Chlorsilbers im Lichte durch die Gegenwart organischer Substanzen, wie

1) H. W. Vogel, Handbuch der Photographie, I. Th., S. 153.

2) Eder, Jahrbuch 1887, S. 198.

Eiweiss, organische Säuren etc., doch vermögen diese allein das Silbernitrat nicht zu ersetzen und ihre Wirksamkeit offenbart sich erst, wenn letzteres gleichzeitig gegenwärtig ist. Diese Körper erhöhen aber nicht die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers, sie setzen im Gegentheile diese herab, sie fördern aber den vollständigen Zerfall des Silbersalzes, sie verleihen dem Bilde Intensität und Brillanz. Den einzelnen Bestandtheilen der lichtempfindlichen Schicht eines gesilberten Salzpapiers kommen daher nachstehende Aufgaben zu:

- a) Das Chlorsilber bildet fast ausschliesslich die lichtempfindliche Substanz, es ist der bilderzeugende Körper.
- b) Das Silbernitrat erhöht die Empfindlichkeit der Schicht, kürzt also die Copirzeit ab, unterstützt den Zerfall des Chlorsilbers, indem es das freiwerdende Chlor unschädlich macht.
- c) Die organischen Substanzen drücken die Empfindlichkeit, verkürzen die Scala und tragen dadurch indirect zum Intensivwerden der Schatten bei; sie wirken aber auch direct fördernd auf die Substanzveränderung des Chlorsilbers.
- d) Die Räucherung mit Ammoniak hebt in erster Linie die Gesamtempfindlichkeit, ermöglicht daher ein Abkürzen der Copirzeit. Diese Wirkung macht sich bei Gegenwart von Silbernitrat und organischer Substanz fast ausschliesslich geltend, während bei Abwesenheit eines dieser Körper auch die durchgreifende Substanzveränderung, die Schwärzung des Chlorsilbers wesentlich gefördert wird.
- e) Die vorhandene Feuchtigkeit unterstützt den Zerfall des Chlorsilbers an und für sich und ermöglicht die chemische Wechselwirkung zwischen zerfallendem Chlorsilber und Chlor absorbirendem Sensibilisator.

In gewissen Fällen betheilt sich auch die organische Substanz an der Bilderzeugung. Silbernitrat ist an und für sich bekanntlich lichtbeständig, bei Gegenwart von organischen Substanzen schwärzt es sich aber. Auch mit Silbernitrat getränktes Papier färbt sich bei der Belichtung dunkel, doch ist die Empfindlichkeit eines solchen Papiers im Vergleiche mit jener des Chlorsilbers zu gering, um diesem Process einen Antheil an der Bilderzeugung zuzuschreiben. Aehnlich inactiv verhalten sich auch Stärke, Dextrin, Agar-Agar etc.

Complicirt gebaute, leicht zerfallende und oxydirbare organische Substanzen färben sich dagegen bei Gegenwart von Silbernitrat relativ rasch im Lichte, insbesondere, wenn sie mit dem Silbernitrat chemische Verbindungen eingehen. Solche Körper sind z. B. Albumin, dann die organischen Säuren, wie Citronen-, Wein-, Oxalsäure etc. Wenn auch die Lichtempfindlichkeit dieser Silberverbindungen eine wesentlich geringere als jene des Chlorsilbers ist, so sprechen doch zahlreiche Erscheinungen dafür, dass sie bei der Einwirkung des Lichtes gleichzeitig mit diesem zerfallen. Die organische Silberverbindung und das Chlorsilber beeinflussen sich dabei gegenseitig, erstere verringert die Empfindlichkeit des letzteren und die Zersetzung des einen unterstützt jene des andern.

Nach Marktanner - Turneretscher<sup>1)</sup> beträgt die Lichtempfindlichkeit des Silber-Albuminates bei Gegenwart von Silbernitrat  $\frac{1}{8}$  von jener des Chlorsilbers und liefert nur wenig intensive Bilder, während das Gemisch von Chlorsilber, Silberalbuminat und Silbernitrat die halbe Empfindlichkeit des Chlorsilbers zeigt und sich intensiver als dieses schwärzt.

---

1) Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften März 1887; Eder, Handbuch B. 4, S. 43.

Aehnlich verhalten sich auch das citronensaure und weinsaure Silber (Silbercitrat und Tartrat), Salze, die von hervorragender Wichtigkeit für die in Rede stehenden Copirverfahren sind. Es sind weisse, in Wasser sehr schwer lösliche Körper, die sich beim Mischen von citronen- oder weinsaurem Kalium mit Silbernitrat als Niederschläge bilden. Im Lichte färben sie sich rothbraun und ihre Empfindlichkeit beträgt kaum  $\frac{1}{5}$  von jener des Chlorsilbers, daher sind sie allein im Positivprocess nicht verwendbar. Ihre Gegenwart beeinflusst das Chlorsilber in ähnlicher Weise wie das Silberalbuminat: sie drücken die Empfindlichkeit und fördern die Brillanz der Copien. Man erhält silbercitrat- oder -tartrathaltige Chlorsilberpapiere, wenn man der für das Papier bestimmten Salzpräparation nebst dem Chlorid auch ein lösliches Citrat oder Tartrat, am besten citronensaures Kalium oder weinsaures Kalium-Natrium (Seignettesalz) zufügt. Bei dem Silbernitrat entsteht dann nebst dem Chlorsilber auch das entsprechende Silbersalz.

Diese Silberverbindungen können auch gleichzeitig die Rolle des Silbernitrats übernehmen, daher bei silbercitrat- oder -tartrathaltigen Papieren, die Gegenwart von Silbernitrat nicht erforderlich ist. Man kann sich von dieser Thatsache leicht überzeugen, wenn man ein seignettesalzhaltiges Salzpapier mit Silbernitrat sensibilisirt und nach dem Trocknen einen Theil in einer Seignettesalzlösung badet. Beide Theile zeigen dann im Lichte dasselbe Verhalten.

Benutzt man in der lichtempfindlichen Chlorsilberschicht mehrere organische Substanzen, so kommt nur die am kräftigsten wirkende zur Geltung, ebenso wie im Negativprocess bei Gegenwart von zwei chemischen Sensibilisatoren nur der kräftigere zur Wirkung gelangt.<sup>1)</sup> Bei

1) Hübl, Collodium-Emulsion S. 34.

Albuminpapier macht sich daher die Gegenwart von citronensaurem Silber nicht mehr in der oben angedeuteten Weise geltend.

Die Bildung von citronen- oder weinsaurem Silber in der Chlorsilberschicht der Salzpapiere kann auch in der Weise herbeigeführt werden, dass man das Papier auf einem mit Citronen- oder Weinsäure versetzten Silberbade sensibilisirt. Versetzt man eine Lösung von Silbernitrat mit Citronensäure, so bleibt die Flüssigkeit klar, es entsteht kein Silbercitrat. Würde sich dieses bilden, so müsste die Lösung freie Salpetersäure enthalten, was thatsächlich nicht der Fall ist. Man kann sich hievon in nachstehender Weise überzeugen: Methylviolett (ein Theerfarbstoff) wird durch organische Säuren, wie Citronensäure, nur blau nuancirt, durch anorganische Säuren aber, wie Salpetersäure, grün gefärbt. Versetzt man eine mit Citronensäure angesäuerte Silbernitrat-Lösung mit etwas Methylviolett, so tritt keine Grünfärbung ein, es ist somit keine freie Salpetersäure vorhanden. Obwohl also eine solche Silberlösung kein Silber-Tartrat oder Citrat enthält, sondern die Säuren als solche gelöst bleiben, zeigen die Papiere doch die früher erwähnte Charakteristik. Bei sehr concentrirten Lösungen und niederer Temperatur findet jedoch die Abscheidung von Silbercitrat statt und dann ist auch in der Flüssigkeit freie Salpetersäure nachweisbar.

Weinsäure verhält sich insofern etwas anders, als sie schon in relativ geringer Menge dem Silberbade zugesetzt, einen Niederschlag von Silbertartrat hervorruft.

Die Gegenwart der organischen Substanzen veranlasst auch eine eigenthümliche Färbung der Papiere bei der Einwirkung dieses Lichtes. Während reines Chlorsilberpapier zuerst bläulichgrau, dann blauschwarz und endlich olivenbronzefarbig wird, copiren die Papiere mit activen organischen Substanzen braun oder rothbraun.

Andere organische Säuren, wie Milchsäure, Bernsteinsäure und Apfelsäure verhalten sich der Citronensäure ganz ähnlich und es liegt kein Grund vor, diese relativ theuren Präparate zu benutzen.

Oxalsäure zeigt, obwohl man aus ihrem chemischen Verhalten auf eine kräftig sensibilisirende Wirkung schliessen könnte, keinen günstigen Einfluss. Sie drückt die Empfindlichkeit ohne die Intensität der Schwärzung zu fördern. Das Silberoxalat besitzt auch nach Marktanner-Turneretscher eine nur sehr geringe Lichtempfindlichkeit; durch Räuchern mit Ammoniak kann diese zwar sehr bedeutend — auf das 40fache — gesteigert werden, der Einfluss von Oxalat im Chlorsilberpapier ist aber dann kaum wahrzunehmen.

Das lichtempfindlichste Silbersalz ist eigenthümlicherweise das phosphorsaure Silber. Setzt man die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers gleich 100, so beträgt jene des Silberphosphates 550 — 1000.

Silberphosphatpapier bedingt Negative von so übermässiger Deckung, wie sie für kein zweites Verfahren brauchbar wären. Das Papier copirt schwarz und behält auch nach dem Fixiren eine schwarze Farbe, jedoch von unschöner, grünlicher Nuance.

## 2. Die Wahl und Vorbereitung des Rohpapiere.

Für die Wahl des Rohpapiere sind zwei Umstände massgebend: Die Farbe und Beschaffenheit der Oberfläche, dann die Eigenthümlichkeiten des Materials, aus dem das Papier besteht, also die Natur der Faser, die Leimung und die vorhandenen Füllstoffe.

Man unterscheidet bekanntlich glatte, satinirte Papiersorten, dann unsatinirte und Kornpapiere mit natürlichem, oder künstlich eingepresstem Korn. Satinirte glatte Papiere wird man nur für kleine Bilder, welche durch ihre

Details wirken sollen, benützen. Sie eignen sich für Silbermattpapiere nur wenig.

Viel günstiger erweisen sich unsatinirte Sorten; ihre rauhe Oberfläche wirkt vertiefend auf die Schatten des Bildes, wodurch die Brillanz der Copie gehoben wird.

Kornpapiere sind für grosse Formate sehr geeignet und finden in neuerer Zeit vielfach Anwendung, sie erhöhen die künstlerische Wirkung des Bildes und die etwa vorkommenden, detaillosen Flächen verlieren durch das Korn ihre unangenehm wirkende Monotonie.

Man benutzt für Copirzwecke bläulich oder gelblich nuancirte Papiere, erstere heben die Wirkung des Lichtes, machen das Bild brillant und werden bei kleinen Formaten, bei glatter Papieroberfläche zweckmässig sein, letztere fördern die Verbindung in den Halbtönen, liefern daher weiche, stimmungsvolle Bilder.

Die Natur der Papierfaser kommt insofern in Betracht, als Papiere mit Holzstoffzusatz dem raschen Vergilben ausgesetzt sind und aus diesem Grunde bei jedem photographischen Copirprocesse, besonders aber bei der Herstellung von Silberdrucken, bei welchen an und für sich oft schon die Tendenz zum Vergilben vorliegt, vermieden werden müssen.

Die Leimung des Papiere ist von grossem Einflusse auf die Brauchbarkeit desselben. Schwach geleimte Papiere saugen die chloridhaltige Präparation, selbst wenn sie dickflüssig ist, in das Innere. Die Bilder versinken beim Trocknen, erscheinen in der Durchsicht brillanter als in der Aufsicht und zeigen ein staubiges Aussehen. Solche Papiere müssen vor dem Auftragen der Salzsicht nachgeleimt werden.

Vegetabilisch geleimte Papiere, also alle Maschinenpapiere sind als Positivpapiere den animalisch geleimten Schöpfungspapieren vorzuziehen und nur wenn es sich um eine bestimmte Textur der Oberfläche handelt, wird man letztere wählen. Der bei ihrer Herstellung zur Verwendung kom-

mende Leim ist unrein und theilweise in Fäulniss übergegangen, er macht die Herstellung von haltbar gesilberten Papieren fast unmöglich, da die Zersetzungsproducte des Leimes auch bei Gegenwart von Säure reducirend auf das Silbernitrat wirken. Das Vorhandensein des Leims wirkt überdies häufig störend bei dem Tönen der Copien und hat oft ein rasches Verderben der Tonbäder zur Folge.

Auch die im Papier vorhandenen Füllstoffe, dann zufällige Verunreinigungen, können die Haltbarkeit des gesilberten Papiers schädigen und das Tönen erschweren. Vorhandene Metalltheilchen, von den Papiermaschinen herrührend, geben Veranlassung zum Entstehen schwarzer, meist kometartig gestalteter Flecke.

Die Ausführung des Silberdruckes stellt höhere Anforderungen an die Reinheit des Papiers als die anderen Copirverfahren und am besten werden die eigens für diesen Zweck in den Fabriken zu Rives und Malmedy unter dem Namen Rives- und Steinbachpapiere in den Handel gebrachten Sorten entsprechen. Sie sind bereits passend geleimt, unterliegen nicht dem Vergilben und sind vollkommen frei von Metalltheilchen oder sonstigen Verunreinigungen. Nebst dem glatten, satinirten Rivespapier ist auch solches in unsatinirtem Zustande, also mit rauher Oberfläche, erhältlich. Will man Papiere mit grobkörniger Oberfläche verwenden, so ist man auf die Rollen-Zeichenpapiere, das Pyramidenkornpapier von Schaeuffelen und die Aquarellpapiere angewiesen. Sie sind für den Silberdruck brauchbar, nur muss man eine geringe Haltbarkeit des sensibilisirten Papiers, dann einzelne schwarze Punkte mit in Kauf nehmen. Das Pyramidenkornpapier braucht keinerlei Vorbereitung, Zeichenpapiere müssen zuweilen, in der später anzugebenden Weise, nachgeleimt werden, und Aquarellpapiere, d. i. animalisch geleimte Schöpfungspapiere, erfordern stets diese Behandlung. Es wird sich empfehlen, die Brauchbarkeit eines Papiers durch einen

Vorversuch festzustellen; versinken die Bilder beim Trocknen, so muss man nachleimen. Man benutzt zu diesem Zwecke Gelatine- oder Agar-Agar-Lösung von folgender Zusammensetzung:

- a) Gelatinelösung: 2 g Gelatine lässt man in 100 ccm Wasser quellen, erwärmt bis zur Lösung und fügt 0,5 g Alaun oder 10 cm Formalin (eine von E. Schering in den Handel gebrachte Formaldehyd-Lösung) zu.
- b) Agar-Agar-Lösung: 1 g Agar-Agar wird mit 100 ccm Wasser übergossen und nach  $\frac{1}{2}$  stündigen Stehen ca. 5 Minuten lang gekocht. Man sieht die noch heisse Lösung durch ein Stück Musselin und hält sie fortwährend warm, da sie einmal erstarrt kaum mehr verflüssigt werden kann.

Den zu präparirenden Papierbogen befestigt man mit Heftnägeln auf einer mit Papier belegten Tischplatte, giesst die voraussichtlich nothwendige Menge der Lösung längs der Mitte des Bogens auf und vertheilt sie mittels eines breiten weichen Pinsels rasch und gleichmässig über die Oberfläche. Den mit Gelatine überzogenen Bogen hängt man dann zum Trocknen auf. Agar-Agar-Lösung erstarrt so rasch, dass sie sich zu einer gleichmässigen Schicht nicht ausbreiten lässt, man vertheilt sie daher schnell über die ganze Fläche und verstreicht sie dann, ohne Rücksicht auf das eintretende Erstarren, mit einem breiten, ziemlich kurzhaarigen Pinsel, einem sogenannten Vertreiber, oder einer weichen Bürste. Ist das Arbeitslokal nicht zu kalt, so lässt sich die schon erstarrte Agar-Agar-Schicht in dieser Weise anstandslos egalisieren.

Die Leimung der Aquarellpapiere verhindert zuweilen vollkommen die Platintonung und es kann auch vorkommen, dass solche Papiere sich schon beim Silbern oder unmittelbar darauf gelbbraun färben. Will man derartige Sorten dennoch benutzen, so können sie lediglich durch Entleimen und erneuertes Tränken mit einer reinen

Gelatine- oder Agar-Agar-Lösung brauchbar gemacht werden. Man behandelt das Papier mit heissem Wasser, welchem 3 Proc. Schwefelsäure zugesetzt wurden, wäscht nach circa einer Stunde mehrmals mit Wasser, zum Schlusse unter Zusatz von etwas Ammoniak, lässt dann trocknen und badet in 2proc. alaunhaltiger Gelatine- oder Agar-Agar-Lösung. Selbstverständlich wird man zu dieser langwierigen und schwierig durchzuführenden Procedur nur schreiten, wenn sie infolge eines Versuches als unbedingt nothwendig erkannt wurde.

### **3. Das Ueberziehen des Papiers mit der Chloridlösung.**

#### **a) Das Chlorid.**

Die in die Gruppe der Salzpapiere gehörenden Positivpapiere werden oberflächlich mit der Lösung eines Chlorsalzes überzogen — »gesalzen«, welchem die Aufgabe zukommt, bei Behandlung mit Silbernitrat lichtempfindliches Chlorsilber auszuscheiden.

Die Natur der Chlorverbindung ist auf die Lichtempfindlichkeit des Papiers ohne Einfluss, doch will man bei verschiedenen Chlorsalzen kleine Unterschiede im Farbenton der nicht fixirten Copie bemerkt haben. So soll Chlornatrium mehr schwärzliche, Chlorbaryum violette Töne, Chlorammonium bläuliche und Chlorcalcium röthliche Nuancen geben. Der Verfasser konnte derart ausgesprochene Unterschiede nicht wahrnehmen. Die mehr oder weniger saure Reaction des Chlorsalzes, die Menge desselben, die Stärke des Silberbades, die Dauer der Silberung, dann die Beschaffenheit des Rohpapiers, besonders dessen Leimung, endlich der Feuchtigkeitsgehalt beim Copiren beeinflussen die Farbe der Copie so bedeutend, dass ein Einfluss des Chlorsalzes kaum mehr beobachtet werden kann.

Im Uebrigen ist die Farbe der Copie vor dem Fixiren auf das Aussehen des fertigen Bildes ohne jeden Einfluss;

in Berührung mit dem Fixirnatron wird jedes Bild gelbbraun und auch der Tonprocess verläuft bei verschiedenen Chlorsalzen ganz gleichartig.

Man wird daher zum Salzen des Papiere ein nicht hygroskopisches und relativ billiges Chlorsalz wählen. Ein hygroskopisches Präparat würde das Papier fortwährend feucht erhalten und nicht nur zum Schmutzen desselben Veranlassung geben, sondern auch das Einsaugen des Salzes in den Papierfilz begünstigen. Chlornatrium und Chlorammonium entsprechen in jeder Beziehung vollkommen und da sie fast denselben Gehalt an Chlor aufwiesen, so können sie anstandslos einander ersetzen.

Eine praktisch wichtige Frage ist die Menge des Chlorsalzes, die auf das Papier aufgetragen werden soll, da von derselben auch die Menge des sich bildenden Chlorsilbers abhängt. Papiere, welche arm an Chlorsilber sind, geben flauere, graue Drucke, an Chlorsilber reiche Papiere sind empfindlicher und copiren brillant mit tiefen Schatten. Bei einem geringen Chlorsilbergehalt ist auch die Menge des bei der Belichtung reducirten Silbers gering, die Copie wird beim Tonen kraftlos, auch wenn sie früher ein entsprechendes Aussehen hatte.

Die Gegenwart von activen organischen Substanzen, wie Albumin oder organische Säuren, kommt bei hohem Chlorsilbergehalt fast nicht zur Wirkung, das Papier copirt blau und kraftlos. Bei einer zu geringen Menge von Chlorsilber ist das Papier unempfindlich und copirt mit rother Farbe. Wird das Chlorid derart aufgetragen, dass es nur auf der Papieroberfläche liegt und ist das Einsinken des gebildeten Chlorsilbers durch eine gute Leimung des Papiere oder durch eine für die wässerige Silberlösung schwer durchdringliche Präparation verhindert, so ist eine geringere Menge Chlorid nothwendig.

Erfahrungsgemäss fordert ein Bogen  $50 \times 60$  cm 0,2—0,5 g Chlornatrium, die untere Grenze gilt für die

undurchlässigen Schichten, die obere für durchlässige, in das Papier einsinkende Präparationen, z. B. Arro-wroot. Da zum Ueberziehen eines solchen Bogens ca. 15 ccm Flüssigkeit nothwendig sind, so werden je 100 ccm Präparationslösung mit 1,5 — 3,0 proc. Chlornatrium zu versetzen sein.

Bei Verwendung von Citraten, Tartraten etc. muss stets das Chlorid vorherrschen. Diese Körper sollen lediglich die Charakteristik des Papierees beeinflussen und hierfür reichen verhältnissmässig geringe Mengen aus. Ein Zusatz von 1 g citronensaurem Kalium zu der obigen Lösung genügt vollkommen; ein weiterer Zusatz ist ohne Einfluss, setzt aber die Empfindlichkeit des Papierees sehr bedeutend herab. Bei obigem Zusatz beträgt die Menge des bei der Sensibilisirung sich bildenden Silbercitrates ca.  $\frac{1}{3}$  von jener des Chlorsilbers; erhöht man das Silbercitrat auf das 20fache des Chlorsilbers, so beträgt die Empfindlichkeit des Papierees nur mehr  $\frac{1}{3}$  von jener des reinen Chlorsilberpapierees.

#### b) Die Bildschicht.

Das photographische Bild muss auf der Oberfläche des Papierees liegen, weil, wenn es im Papierfilz gebildet würde, eine intensive Schwärze nicht zu Stande kommen kann. Allen Papieren, auch wenn sie reichlich geleimt sind, kommt ein gewisses Saugevermögen zu, daher eine auf die Papieroberfläche aufgetragene Salzlösung bis zu einer gewissen Tiefe in die Papiermasse eindringt. Das Einsaugen der Lösung findet um so leichter statt, je dünnflüssiger sie ist, daher durch colloïdale Substanzen verdickte Flüssigkeiten nur wenig eingesaugt werden und zu einer Schicht auf dem Papiere eintrocknen. Aus diesem Grunde benutzt man für die Präparation der Salzpapiere stets in dieser Weise verdickte Salzlösungen; das Chlorsilber und daher auch das Bild entstehen dann nicht in der Papiermasse, sondern in der durch das Eintrocknen

der Lösung gebildeten Schicht. Derartige für Salzpapiere geeignete Bildschichten müssen in kaltem Wasser und den sonstigen für die Anfertigung des Bildes nothwendigen Flüssigkeiten unlöslich sein, dürfen aber wässrige Lösungen doch nicht abstossen. Man benutzt: Stärke, Agar-Agar, Gelatine, Eiweiss, Casein und Harzseifen.

Die drei letztgenannten Körper kann man als active Schichtmittel bezeichnen, sie gehen bei der Sensibilisirung mit dem Silber chemische Verbindungen ein, beeinflussen den Charakter des Papiere und nehmen an der Bilderzeugung theil; Stärke und Agar-Agar verhalten sich passiv, Gelatine scheint eine mittlere Stellung einzunehmen. Werden nicht zu verdünnte Lösungen dieser Substanzen auf Papier aufgetragen und lässt man dann freiwillig trocknen, so entstehen mehr oder minder glänzende Schichten. Je geringer die Saugfähigkeit des Papiere ist, desto leichter tritt der Glanz ein. Stärkeschichten sind, auf gewöhnliches Papier aufgetragen, glanzlos, macht man aber das Papier mit Harzlösungen oder Collodium undurchlässig, so trocknen sie mit mattem Glanze ein.

Man kann jedoch auf jeder Papiersorte mit jeder der erwähnten Substanzen matte, glanzlose Schichten erzielen, wenn man den Ueberzug nicht freiwillig trocknen lässt, sondern in noch feuchtem Zustande so lange mit einem Vertreiber behandelt, bis jeder Flüssigkeitsganz verschwunden ist. Dieses »Mattiren« des Papiere wird in folgender Weise ausgeführt: Den zu überziehenden Papierbogen bringt man auf eine mit einem Papier belegte Tischplatte, befestigt ihn an den Ecken mit Heftnägeln, giesst dann das nöthige Quantum der Lösung längs der Mitte des Bogens auf und vertheilt es mit einem weichen, breiten, ziemlich kurzgefassten Pinsel gleichmässig über die ganze Fläche. Man überzieht dabei den Bogen mehrmals nach der Längen- und Querrichtung, worauf man ihn mit einem zweiten trockenen Pinsel, einem Vertreiber, so lange be-

handelt, bis jeder Glanz verschwunden ist. An Stelle des Vertreibers benutzt man zweckmässiger eine weiche Bürste, die man unter ziemlich kräftigem Druck in raschen Zügen über das Papier führt. — Nach dem Mattiren wird der Bogen an zwei Ecken befestigt freihängend trocknen gelassen.

Diese Papierpräparation ist bequemer und leichter durchzuführen als das vielfach übliche Schwimmenlassen, und ermöglicht auch bei groben Kornpapieren die Bildung eines sehr gleichmässigen Ueberzuges. Lässt man solche Papiere auf dicklichen Lösungen schwimmen und hängt sie dann zum Trocknen auf, so sammelt sich die Flüssigkeit in den Vertiefungen des Kornes und giebt zu einem ungleichmässigen Ueberzug Veranlassung, der sich durch ein grinseliges Aussehen der Copien bemerkbar macht.

1. Die Stärke. Die Stärke ist ein im Pflanzenreiche vielfach verbreiteter, schwefel- und stickstofffreier Körper. Sie bildet ein weisses aus mikroskopischen Körnchen bestehendes, in kaltem Wasser, in Alkohol, sowie in Aether unlösliches Pulver. Erwärmt man Stärke mit Wasser, so quellen die Körnchen auf und man erhält eine dickliche, trübe Flüssigkeit, den Stärkekleister.

Lässt man Stärkekleister in dünner Schicht eintrocknen, so bildet sich ein auch in warmem Wasser nicht mehr aufquellendes Häutchen. Stärkekleister wird beim Stehen an der atmosphärischen Luft bald dünnflüssig und reagirt dann infolge seines Milchsäuregehaltes sauer.

Je nach ihrer Abstammung besitzt die Stärke etwas verschiedene Eigenschaften; so beginnt die Kleisterbildung bei verschiedenen Temperaturen, und der Kleister besitzt ein verschiedenes Kleb- und Steifungsvermögen.

Für photographische Zwecke benutzt man in der Regel die Stärke der in Westindien heimischen Pfeilwurzel, die den Namen Arrow-root führt. Auch Tapioco- sowie

Sago-Stärke, die übrigens auch vielfach als Arrow-root bezeichnet werden, entsprechen in jeder Beziehung. Diese Stärkesorten zeichnen sich durch eine reine weisse Farbe aus und mit Wasser gekocht liefern sie einen nur wenig trüben, geruchlosen Kleister, der sich wegen seiner schleimigen Beschaffenheit sehr gut auftragen lässt.

Stärkeschichten auf Papier widerstehen allen beim Silbercopirverfahren in Betracht kommenden Lösungen und werden von diesen mit grösster Leichtigkeit durchdrungen. Gegen Silbersalze verhält sich Stärke indifferent, es bleiben Mischungen von Stärkekleister mit Silbernitrat lange Zeit unverändert und das Verhalten des Chlorsilbers im Lichte wird durch die Gegenwart der Stärke nicht beeinflusst.

Man benutzt für die Papierpräparation einen 2 bis 4proc. Stärkekleister, welcher in folgender Weise hergestellt wird: Die abgewogene Stärke wird in einer Reibschale mit etwas Wasser zu einer dünnen milchigen Flüssigkeit verrieben und in die entsprechende Menge Wasser, welches man zum Sieden erhitzt hat, langsam unter fortwährendem Umrühren eingegossen. Man benutzt zu diesem Zwecke am besten einen glatten Holzstab und lässt den entstandenen Kleister reichlich aufkochen, wobei eine vollkommen homogene, schleimige und fast klare Flüssigkeit entsteht. Hat man die Stärke zu rasch in das heisse Wasser eingegossen, oder dabei nicht genügend gerührt, so entstehen einzelne durchscheinende Klumpen, die sich auch bei langem Kochen kaum vertheilen lassen.

Mit 2proc. Stärkelösung kann man das Papier durch Schwimmenlassen präpariren, 3—4proc. Kleister muss mit dem Pinsel aufgetragen werden; bei einem noch höherem Gehalt an Stärke lässt sich der Kleister nicht mehr gleichmässig vertheilen. Bei Verwendung der normal geleimten Papiere trocknet jede Stärkeschicht matt ein und nur bei gepressten oder reichlich nachgeleimten

Papieren muss der Glanz in der früher angegebenen Weise beseitigt werden.

2. Agar-Agar. Unter diesem Namen kommen verschiedene aus ostindischen Meeres-Algen bestehende Producte in Form zusammengefalteter häutiger Schläuche in den Handel. Agar-Agar zeigt ein der Gelatine ähnliches Verhalten: es ist in kaltem Wasser unlöslich, quillt jedoch darin auf und löst sich beim Kochen zu einer Flüssigkeit, welche zu einer sehr festen Gallerte erstarrt.  $\frac{1}{2}$  proc. Agar-Agar liefert eine Gallerte, welche einer 3—4 proc. Gelatinelösung gleichkommt. Die Lösung erstarrt schon bei relativ hoher Temperatur und ist dann kaum wieder zum Schmelzen zu bringen.

In chemischer Beziehung unterscheidet sich Agar-Agar sehr wesentlich von der Gelatine. Während letztere ein stickstoffhaltiger, relativ unbeständiger, der Fäulniss leicht zugänglicher Körper ist, besteht Agar-Agar zum grössten Theile aus Pflanzenschleim, einer beständigen, in die Gruppe der Gummiarten gehörigen Substanz.

Agar-Agar bildet daher wie das Arrow-root indifferente Schichten, die aber von wässerigen Lösungen viel schwieriger durchdrungen werden.

Zur Herstellung einer für vorliegende Zwecke geeigneten Lösung wird 1 g Agar-Agar mit 100 ccm Wasser übergossen, eine Stunde stehen gelassen und dann fünf Minuten lang gekocht. Man filtrirt die noch heisse Lösung durch feines Musselin, um den nicht in Lösung gegangenen Zellstoff abzuscheiden und hält die Flüssigkeit bis zum Gebrauche warm. Das Ueberziehen des Papieres muss in einem warmen Lokale geschehen, um dem frühzeitigen Erstarren der Lösung vorzubeugen. Ein Kunstgriff macht es aber auch möglich, die schon erstarrte Lösung zu einer gleichmässigen Schicht aufzutragen. Man presst die Gallerte durch ein feines Gewebe und erhält eine zwar feste aber fein vertheilte Masse, die sich anstandslos auftragen lässt,

die in das Innere des Papapieres nicht einsinken kann, daher zu einer auf der Oberfläche bleibenden Schicht eintrocknet.

3. Gelatine. Durch Auskochen gewisser thierischer Körpertheile, wie Knorpel, Sehnen, Haut etc. erhält man eine klebrige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt und eingetrocknet als Leim, in sehr reinem Zustande unter dem Namen Gelatine in den Handel kommt.

In kaltem Wasser quillt die Gelatine auf und erst beim Erwärmen auf ca. 30 Grad tritt Lösung ein.

In Alkohol und Aether ist die Gelatine ganz unlöslich. In Säuren, sowie in ammoniakalischen Flüssigkeiten löst sich Gelatine auch in der Kälte, daher solche Lösungen auch nicht mehr erstarren.

Salze der Thonerde und des Chromoxydes, also auch Alaun, veranlassen in Gelatinelösungen keinen Niederschlag, die Flüssigkeit erstarrt aber nach diesem Zusatz ungleich leichter und chromalaunhaltige Gelatinelösungen sind kaum mehr zum Schmelzen zu bringen.

Tannin fällt die Gelatine in Form unlöslicher Flocken; Silbernitrat bringt in Gelatinelösungen keinen Niederschlag hervor.

Die Gelatine ist ein stickstoffhaltiger, in reinem Zustande wahrscheinlich schwefelfreier Körper, doch enthalten alle Handelssorten ca.  $\frac{1}{2}$  Proc. Schwefel, dessen Gegenwart einer Verunreinigung zuzuschreiben ist. Gelatinelösungen gehen leicht in Fäulniss über, verlieren dabei das Erstarrungsvermögen und enthalten Stoffe, welche bei photographischen Processen oft Störungen veranlassen. Eine derart veränderte Gelatine reducirt Silberlösungen und verhindert anderseits die Reduction von Platinsalzen, daher sind mit altem zersetzten Leim behandelte Papiere für Platindruck nicht brauchbar, und als Silberpapiere nicht haltbar.

Viele Metallsalze werden von Gelatine derart festgehalten, dass sie sich durch Auswässern nicht mehr entfernen lassen, eine Eigenthümlichkeit, welche die Gelatine als Bildschicht nicht immer empfehlenswerth erscheinen lässt. So hat Dr. E. Vogel nachgewiesen, dass Platinsalze aus gelatinirtem Papier nicht mehr vollständig zu entfernen sind und dass solche Papiere dann durch Schwefelwasserstoff gelblich gefärbt werden.

Auf Papier bildet die Gelatine eine Schicht, welche dem Eindringen von wässerigen Lösungen bedeutenden Widerstand entgegensetzt und durch einen Zusatz von Alaun kann sie fast undurchdringlich gemacht werden. Die Gelatine verhindert daher als Bildschicht in ziemlich vollkommener Weise das Einsinken des Bildes und wird auch vielfach bei dem Salzpapierprocess benutzt; sie verhält sich dabei nicht so indifferent wie Stärke, sie verringert etwas die Empfindlichkeit der Chlorsilbers und veranlasst das Entstehen rother, ziemlich brillanter Copien.

4. Albumin. Das Eiweiss oder Albumin ist ein im Pflanzen- und Thierreiche weit verbreiteter amorpher Körper, dessen Lösung beim Eintrocknen eine durchsichtige spröde Masse hinterlässt. Erwärmt man eine Eiweisslösung auf ca. 70 Grad, so erstarrt sie zu einer weissen, undurchsichtigen, in Wasser unlöslichen Masse. Man bezeichnet diese Erscheinung als »Coaguliren«. Die Gegenwart von Säuren unterstützt, jene von Alkalien verzögern das Coaguliren. In Alkohol sowie in Aether ist Albumin ganz unlöslich, daher werden auch Eiweisslösungen durch Alkohol gefällt. Das bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknete Eiweiss verliert aber weder beim Erwärmen noch bei der Behandlung mit Alkohol seine Wasserlöslichkeit. Metallen gegenüber verhält sich Albumin wie eine schwache Säure, es bildet salzähnliche Verbindungen, welche meist unlöslich im Wasser sind und die den Namen Albuminate (analog der Bezeichnung

Sulfate, Oxalate etc.) führen. Versetzt man daher eine Albuminlösung mit einem Blei-, Kupfer- oder Silbersalz, so scheiden sich die unlöslichen Albuminate ab. Bringt man ein mit Albumin überzogenes Papier in eine Silbernitrat-Lösung, so wird die Schicht unter Bildung von Silberalbuminat wasserunlöslich.

Das Albumin ist ein complicirt gebauter, schwefelhaltiger Körper, der sich selbst überlassen, bald in Fäulniss übergeht, dabei flüssiger wird und in eine Reihe einfacher zusammengesetzter Verbindungen zerfällt. Es tritt infolge der Bildung von Buttersäure, Valeriansäure etc. eine saure Reaction ein, und wegen des überdies entstehenden Schwefelwasserstoffes nimmt die Flüssigkeit einen höchst unangenehmen Geruch an.

Ein solches, theilweise zersetztes Eiweiss hat die erwähnten charakteristischen Eigenschaften noch erhalten und man benutzt es in diesem Zustande mit Vorliebe für die Papierpräparation, weil es sich leichter wie im frischen Zustande verarbeiten lässt, hochglänzende Schichten liefert und den Tonprocess unterstützt. Für die Herstellung von Albuminpapier mit stumpfer Oberfläche wird man dagegen besser frisches Eiweiss benutzen.

Auch die Albuminschicht auf Papier neigt, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit, zum Verderben und ist ohne Zweifel eine der Ursachen der oft beobachteten geringen Haltbarkeit der Silberbilder.

Das erwähnte Verhalten des Albumins gegen Silbernitrat-Lösungen macht es zu einem sehr werthvollen Schichtenmateriale für Positivpapiere. Die Lösung lässt sich leicht auftragen, trocknet wegen ihrer Dickflüssigkeit auf der Oberfläche des Papiere ein und die gebildete Schicht wird bei der Behandlung mit Silbernitrat-Lösung hornartig und ganz unlöslich im Wasser und schwachalkalischen Flüssigkeiten. Das Silberalbuminat ist ein weisser Körper, der sich im Lichte langsam braunroth färbt, an der Bild-

erzeugung theilnimmt und den Charakter der Copie günstig beeinflusst

Zur Herstellung einer für photographische Zwecke geeigneten Albuminlösung benutzt man bekanntlich das Eiweiss der Hühnereier. Im Ei ist die Albuminlösung von Häuten umschlossen und bildet keine homogene Flüssigkeit, sondern eine halbflüssige, theilweise zusammenhängende Masse. Man schlägt daher das Eiweiss, um die Häute zu zerreißen, zu einem steifen Schnee, lässt dann 24 Stunden stehen und seigt die Flüssigkeit durch einen feinen Musselin.

Für die Präparation von Matt-Salzpapieren benutzt man nicht reine Eiweisslösung, sondern Mischungen derselben mit Arrow-root.

5. Casein. Die Milch besteht aus einer Lösung von Käsestoff (Casein) nebst Milchzucker und Salzen, in welcher Fetttropfchen emulsionsartig ausgeschieden sind. Versetzt man die Milch mit etwas Säure, so gerinnt sie, d. h. der Käsestoff wird ausgeschieden und schliesst das vorhandene Fett ein, während der Zucker und die Salze in der wässerigen Flüssigkeit — der Molke — gelöst bleiben.

Das Casein ist ein dem Albumin analog zusammengesetzter Körper, dessen Lösung jedoch beim Erwärmen nicht coagulirt, dagegen durch Zusatz von Säure zum Gerinnen gebracht wird. In verdünnten Alkalien löst sich das Casein zu einer dicklichen, klaren Flüssigkeit, welche zu einer spröden, durchsichtigen, hornartigen Masse eintrocknet.

Analog der Albuminlösung liefert auch die Caseinlösung mit Metallsalzen wasserunlösliche Niederschläge, mit Silbernitrat entsteht das weisse, im Lichte sich rothbraun färbende Silbercasein. Eine Caseinschicht auf Papier wird daher bei der Behandlung mit Silbernitrat-Lösung gleichfalls unlöslich. Für Mattpapiere lässt sich Casein an Stelle des Albumins anstandslos benutzen und bietet

den Vortheil, dass es billiger, leicht zu beschaffen und auch als Lösung sehr gut haltbar ist.

Zur Herstellung eines für photographische Zwecke brauchbaren Caseïns schlägt man folgenden Weg ein: Frischer Kuhkäse wird in einer Reibschale mit Alkohol zu einem Brei zerrieben, auf ein Tuch ausgegossen und durch kräftiges Auswinden von der Flüssigkeit thunlichst befreit. Dann bringt man die Masse erneuert in die Reibschale und verreibt sie mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether, presst wieder ab, wäscht mit etwas Aether nach, breitet auf Filtrirpapier aus und lässt trocknen. Durch die Behandlung mit Alkohol wird das vorhandene Wasser, durch den Aether das Fett entfernt. Man erhält in dieser Weise ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich aufbewahren lässt. Zum Gebrauche verrührt man 10 g des Pulvers mit 100 ccm Wasser, fügt 2 ccm Ammoniak zu und erwärmt unter fortwährendem Rühren bis vollständige Lösung eingetreten ist.

6. Harze. Harze sind bekanntlich aus dem Pflanzenreiche stammende, mehr oder weniger harte, nicht krystallisirbare Körper, welche sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser von den Gummiarten unterscheiden. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. sind sie löslich und es werden solche Flüssigkeiten als Lacke benutzt. In chemischer Beziehung müssen die Harze als schwache Säuren betrachtet werden, da sie mit Metallen salzähnliche Verbindungen bilden, die man als Harzseifen bezeichnet. Die Verbindungen mit den Alkalien sind im Wasser zu schäumenden Lösungen löslich, während die harzsauren Verbindungen der schweren Metalle unlöslich sind. Versetzt man gelöste Harzseife mit einer Säure, so wird das Harz in unlöslicher Form ausgeschieden. Silbernitrat veranlasst das Entstehen von unlöslichen harzsaurem Silber, einem weissen Körper, der sich im Lichte gelbroth und

dann rothbraun färbt, jedoch eine nur geringe Lichtempfindlichkeit aufweist.

Zur Herstellung der Harzseifen erwärmt man das gepulverte Harz mit alkalischen Flüssigkeiten, wie Ammoniak oder Lösungen von Aetzkali, Soda oder Borax, phosphorsaurem Natrium etc. Die Eigenschaften der Harzseifen sind zum Theil von der Natur des Harzes abhängig; so liefert Colophonium eine Seife von schmierigklebriger Beschaffenheit, während eine Lösung von Schellackseife zu einer festen, harten, glänzenden Schicht eintrocknet. Alle mit harzhaltigen Präparaten überzogenen Papiere zeigen mehr oder weniger Neigung zum Vergilben, daher man Harzschichten in der photographischen Praxis nicht gern benützt. Für den in Rede stehenden Process können Harze in verschiedener Weise zur Anwendung gelangen. Entweder kann das Papier zum Zwecke der Nachleimung mit einer alkoholischen Harzlösung oder einer Harzseife imprägnirt werden, oder man setzt den Lösungen der schon besprochenen Substanzen Harzlösungen zu, um die Durchlässigkeit der Schicht zu verringern. In dieser Weise lassen sich z. B. Arrow-root- oder Gelatineschichten wesentlich verbessern. Eine für diese Zwecke brauchbare Harzlösung stellt man in folgender Weise her: 10 g gepulverter weisser Schellack werden mit 100 ccm Wasser übergossen, dann 5 ccm Ammoniak zugefügt und so lange erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Die Flüssigkeit ist unverändert haltbar.

#### 4. Das Silber der Salzpapiere.

Das mit der chloridhaltigen Schicht überzogene Papier wird lichtempfindlich gemacht, indem man es mit der Schichtseite auf einer Lösung von Silbernitrat schwimmen lässt. Auf der Oberfläche des Papiers wird dabei lichtempfindliches Chlorsilber gebildet und gleichzeitig

bleibt die für die Sensibilisierung des letzteren nothwendige Menge Silbernitrat an dem Papier hängen.

Bei der praktischen Durchführung dieses Processes machen sich eigenthümliche Erscheinungen bemerkbar, welche durch einen verschiedenen Verlauf des chemischen Vorganges nicht zu erklären sind. So sind bekanntlich die Eigenschaften des Papieres zum grossen Theile von der Concentration des Silberbades und der Dauer des Silberns abhängig und doch muss auch in einem schwächeren Bade, bei genügend langer Dauer des Processes aus dem gesammten Chlorid Chlorsilber gebildet werden. Auch sind Mattpapiere, besonders solche mit durchlässiger Schicht gegen Fehler, die man beim Silbern begeht, empfindlicher als Glanz-Albuminpapiere.

Um diese Erscheinungen aufzuklären, muss man die Mechanik des Processes betrachten. Trägt man eine gesalzene Arrow-root-Lösung auf eine Glasplatte auf, lässt dann trocknen und bringt mit Hilfe eines Glasstabes Tropfen von verschieden concentrirter Silberlösung auf die Schicht, so kann man folgende Wahrnehmungen machen: Verdünnte Silbernitrat-Lösung, etwa 1:20, erzeugt einen intensiv weissen, in der Durchsicht orange-rothen Fleck; Chlorsilber wird in feinkörniger Form — wie es in den Emulsionen enthalten ist — gefällt. Concentrirte Silberlösung, etwa 1:5, verhält sich wesentlich anders; es bildet sich eine scheinbar viel geringere Menge Chlorsilber in der Form derber Partikel. Der entstandene Fleck ist in der Aufsicht kaum zu bemerken und erscheint in der Durchsicht grau. Man erhält den Eindruck, als ob die concentrirte Lösung das Chlorsilber lösen würde, was aber durchaus nicht der Fall ist. Die Menge des gebildeten Chlorsilbers ist in beiden Fällen dieselbe, nur die Form ist verschieden.

Bei diesen Versuchen kommt ein trockenes, wasserlösliches Chlorid mit der Silberlösung in Berührung; ist

letztere nicht genügend concentrirt, so wird das Chlorid, ehe es noch in Chlorsilber umgewandelt werden konnte, in Lösung gehen, und dann erst wird die Bildung des Chlorsilbers in Form eines feinpulverigen Niederschlages erfolgen. Kommt aber das trockene Chlorid mit einer concentrirten Silberlösung in Berührung, so wird ersteres sofort, ehe es noch seine Form ändern konnte, in Chlorsilber umgesetzt.

Analoge Vorgänge müssen sich auch beim Silbern des Salzpapieres abspielen. Lässt man ein mit gesalzene Arrow-root überzogenes Papier auf einem concentrirten Silberbad schwimmen, so wird eine Schicht von derbem Chlorsilber abgeschieden und es wird an jener Stelle bleiben, wo seine Bildung erfolgt ist. Benutzt man aber ein verdünntes Silberbad, so wird feinpulveriges Chlorsilber entstehen, das durch die saugende Wirkung des Papierfilzes in das Innere des Papiers dringt. Das Bild entsteht dann nicht mehr auf der Oberfläche, daher es kraftlos und versunken erscheint. — Besitzt die chloridhaltige Präparation des Papiers zu wenig Körper, so kann überdies ein Theil des Chlorsilbers abschwimmen und das Silberbad trüben.

Das pulverige Chlorsilber wird um so leichter in das Innere des Papiers gesaugt, je durchlässiger die Präparation für wässrige Lösungen ist; Arrow-root-Schichten werden der Wanderung der Chlorsilbers weniger Widerstand entgegensetzen als Albumin- oder Casein-Schichten. Je länger das Papier mit der Silberlösung in Berührung bleibt, desto tiefer wird das Chlorsilber in den Papierfilz eindringen, daher zu langes Silbern gleichfalls das Entstehen kraftloser Copien unterstützt.

Bei reichlich gesalzene Papieren kann die erwähnte Erscheinung auch bei Verwendung eines relativ starken Bades eintreten, weil dieses bei Berührung mit der Oberfläche der Schicht silberarm wird und die weiteren Salztheilchen nur mehr als geschwächte Lösung trifft.

Aus diesen Erwägungen folgt:

- a) Je stärker das Papier gesalzen wurde, ein desto concentrirteres Silberbad muss man verwenden, und
- b) Je durchlässiger die Salzschrift des Papiers und je weniger dasselbe geleimt ist, desto concentrirter muss das Silberbad sein, und desto kürzer muss gesilbert werden.

Arrow-root-Papiere werden daher auf starken Bädern kurz gesilbert, während Albuminpapiere schwächere Bäder und lange Silberung vertragen, denn die Albuminschicht coagulirt bei der Bildung des Chlorsilbers und hält dieses fest. Bei diesen Papieren müssen aber die Bäder doch auch eine gewisse Concentration besitzen, weil zu schwache Silberlösungen Albumin nicht mehr coaguliren. Setzt man aber einer schwachen Silberlösung Magnesium-, Cadmium- oder Kupfersalze zu, welchen gleichfalls die Eigenschaft zukommt, Albumin unlöslich zu machen, so kann man diese dann ohne Anstand für die Sensibilisirung von Eiweisspapieren benutzen.

Dass solche Silberbäder bei einer durchlässigen Arrow-root-Schicht nicht verwendbar sind, ist nach den früheren Erörterungen selbstverständlich.

Das Silberbad muss übrigens auch eine gewisse Concentration besitzen, damit die nothwendige Menge Silbernitrat auf die Oberfläche des Papiers gebracht wird, da sonst die Mattpapiere nicht mit der nothwendigen Tiefe copiren.

Uebermässig starke Bäder entsprechen aber auch nicht, denn sie verhindern eigenthümlicherweise die tiefe Färbung des Chlorsilbers, die Copien zeigen einzelne weisslich belegte Stellen.

Für die Sensibilisirung der Salzpapiere entspricht am besten eine Lösung von 12—15 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser. Aus den schon auf Seite 15 angegebenen Gründen, dann um das gesilberte Papier haltbar zu machen, be-

nutzt man in der Regel ein mit Citronensäure versetztes Silberbad. Diese ist der Weinsäure vorzuziehen, da auch relativ grosse Mengen derselben keine Abscheidung von Silbernitrat veranlassen, während ein Zusatz von 2—3 Proc. Weinsäure schon die Bildung von unlöslichem Silbertartrat zur Folge hat.

Man benutzt am besten einen Zusatz von 5 g Citronensäure auf je 100 ccm Silberbad, kann aber die Menge derselben auch auf 10 g vermehren, ohne die photographischen Eigenschaften der Papiere zu schädigen.

Ein Bogen Salzpapier im Formate  $50 \times 60$  cm enthält ungefähr 0,4 g Chlornatrium, welches zur Bildung von Chlorsilber ca. 1,2 g Silbernitrat erfordert. Jeder Bogen, der gesilbert wird, entzieht also dem Bade diese Menge Silbernitrat, daher die Flüssigkeit beim Gebrauche immer silberarmer wird.

Ueberdies bleiben aber etwa 10 ccm Silberlösung an der Oberfläche des Papiers hängen, welche gleichfalls 1,2 g Silbernitrat gelöst enthalten. Die Sensibilisirung eines Bogens in dem erwähnten Formate erfordert daher ca. 2,4 g Silbernitrat; die Hälfte desselben ist in der dem Papiere anhaftenden Lösung enthalten, während der Rest zur Bildung des Chlorsilbers dem noch vorhandenen Bade entnommen wurde.

Um stets gleiche Resultate zu erzielen, erscheint es daher geboten, das dem Bade entzogene Silber rechtzeitig zu ersetzen, wobei man folgenden Vorgang einzuhalten hat: Vor dem Gebrauche wird das Volumen des Silberbades abgemessen. Man benutzt das Bad nur so lange, bis sich sein Volumen um  $\frac{1}{10}$  verringert hat und ergänzt es dann auf das ursprüngliche Quantum mit einer doppelt so starken Silbernitrat-Lösung. Hätte man z. B. 500 ccm Silberbad 1 : 8 in Gebrauch genommen, so ist ein Verstärken desselben nothwendig, sobald das Volumen nur

mehr 450 ccm beträgt und man setzt zu diesem Zwecke 50 ccm Silbernitrat-Lösung 1 : 4 zu.

Enthält das Bad Citronensäure, so fügt man bei der Verstärkung desselben so viel zu, dass der Säuregehalt des Bades unverändert bleibt. Wenn das obige Silberbad 1 : 8 mit 5 Proc. Citronensäure angesäuert gewesen ist, so wäre es mit 50 ccm Silbernitrat-Lösung 1 : 4 und 2½ g Citronensäure zu versetzen.

Die zur Untersuchung eines Silberbades vielfach im Gebrauche stehenden Argentometer sind bei Gegenwart von Citronensäure nicht verwendbar, weil ihre Angabe nur dann richtig ist, wenn die zu untersuchende Lösung lediglich Silbernitrat enthält. Die am Argentometer abgelesenen Procentzahlen sind übrigens auch bei schon gebrauchten — säurefreien — Bädern falsch, da diese ausser dem Silbersalz stets auch das bei der Chlorsilberbildung entstehende salpetersaure Natrium gelöst enthalten.

Wirklich verlässliche Resultate liefert nur die analytische Untersuchung, und es muss dieser Weg zur zeitweiligen Controle der vorhandenen Bäder besonders empfohlen werden.

Es handelt sich in vorliegendem Falle nicht um die Durchführung einer genauen chemischen Analyse, sondern um eine nur annähernde Bestimmung des Silbergehaltes, welche mit den einfachsten Mitteln und ohne chemische Vorkenntnisse ausgeführt werden kann. Es ist vollkommen genügend, wenn man die Menge des im Bade vorhandenen Silbernitrates auf 1 Proc. genau ermittelt.

Man schlägt zu diesem Zwecke am besten folgende Methode ein: Versetzt man eine Silbernitrat-Lösung mit etwas gelbem chromsauren Kalium, so entsteht ein intensiv rother Niederschlag von chromsaurem Silber; fügt man nun eine Lösung von Chlornatrium zu, so bildet sich aus dem noch vorhandenen Silbernitrat Chlorsilber, die

Flüssigkeit bleibt aber roth; fährt man dann mit dem Zusatz von Chlornatrium fort, so wird successive das ganze Silbernitrat und zum Schlusse auch das chromsaure Silber in weisses Chlorsilber umgewandelt. Die rothe Flüssigkeit kann also durch einen genügenden Zusatz von Chlornatrium entfärbt werden, und je mehr zu diesem Zwecke verbraucht wurde, desto mehr Silber war in der Flüssigkeit vorhanden. Eine Lösung, welche 10 g Silbernitrat enthält und die durch etwas chromsaurer Kalium roth gefärbt wurde braucht erfahrungsgemäss 3,44 g Chlornatrium zu ihrer Entfärbung.

Für die Durchführung der Untersuchung benöthigt man an Apparaten lediglich eine 5 ccm fassende Pipette, dann einen in Cubikcentimeter getheilten 100 ccm fassenden Messcylinder, wie er zum Abmessen von Lösungen in der photographischen Praxis allgemein üblich ist.

Man stellt im Vorrathe eine gesättigte Kochsalzlösung her indem man ca. 40 g reines Chlornatrium mit 100 ccm Wasser übergiesst und unter öfterem Schütteln einige Stunden stehen lässt. Eine solche Lösung enthält in je 10 ccm 3,184 g Chlornatrium. 5 ccm derselben werden mit Hilfe der Pipette abgemessen und mit 458 ccm Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit enthält dann in je 100 ccm 0,344 g Chlornatrium, also jenes Quantum, das zum Ausfällen von 1 g Silbernitrat nothwendig ist.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes in einem Bade misst man 5 ccm davon mit der Pipette ab, lässt die Flüssigkeit in eine  $\frac{1}{2}$  Literflasche einlaufen, versetzt mit ungefähr 250 ccm Wasser und fügt soviel gesättigte Boraxlösung zu, bis ein in der Flüssigkeit schwimmendes Stückchen Lackmuspapier blau geworden ist. Sodann werden 2—3 Tropfen einer Lösung von einfach chromsaurem Kalium (1 : 20) zugesetzt, wodurch die Flüssigkeit eine rothe Färbung annimmt. Man giesst jetzt aus dem, bis zur Nullmarke gefüllten Messcylinder die erwähnte Chlor-

natrium-Lösung unter fortwährendem Umschwenken zu, bis die Flüssigkeit die rothe Färbung vollständig verloren hat. Die Entfärbung tritt nicht plötzlich auf, und sobald die Flüssigkeit hellroth geworden ist, fügt man die Chlor-natrium-Lösung in nur kleinen Mengen zu und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Aus der Zahl der zur Entfärbung verbrauchten Cubikcentimeter ergiebt sich der Silbergehalt des Bades. 100 ccm Kochsalz-Lösung entsprechen 1 g Silbernitrat, daher je 5 verbrauchte Cubikcentimeter 0,05 g, also 1 Proc. entsprechen. Man hat daher die verbrauchten Cubikcentimeter durch 5 zu theilen und erhält den Procentgehalt des Bades.

Hätte man z. B. 55 ccm Kochsalz-Lösung zum Entfärben von 5 ccm des Bades verbraucht, so enthält dieses  $\frac{55}{5} = 11$  Proc. salpetersaures Silber.

Um sich eine gewisse Sicherheit in der Ausführung der Silberbestimmung anzueignen, empfiehlt es sich, mit einem frisch angesetzten Bade, dessen Silbergehalt also bekannt ist, einige Versuche vorzunehmen.

Die einzige Forderung, welche bei der Ausführung dieses Verfahrens gestellt werden muss, wenn die Resultate verlässlich sein sollen, ist die Uebereinstimmung der Pipette mit dem Messcylinder. Ob dies der Fall ist, kann leicht constatirt werden, wenn man den Messcylinder zuerst mit Wasser füllt, dann wieder entleert und in den noch feuchten Cylinder die mit Wasser gefüllte Pipette 10mal auslaufen lässt. Stimmen beide Gefässe untereinander, so muss die Flüssigkeit den Theilstrich 50 erreicht haben, doch kann man dabei eine Differenz von 1—2 ccm toleriren. Benutzt man dann bei der Herstellung der Kochsalz-Lösung und bei der Ausführung der Probe stets nur die beiden als richtig befundenen Gefässe, so sind die Resultate durchaus verlässlich.

Hat man in dieser Weise die Concentration eines Silberbades bestimmt, so unterliegt es keinem Anstande,

die zur Verstärkung nothwendige Menge Silbernitrat zu berechnen. Wären z. B. 760 ccm Silberbad vorhanden und die Probe hatte 11 Proc. ergeben, so wird man, um das Bad auf 13 Proc. zu bringen, 15 g Silbernitrat zusetzen müssen.

Bei längerem Gebrauche nehmen die Silberbäder meist eine bräunliche oder röthliche Farbe an, welche durch die von der Oberfläche des Papiere sich lösenden organischen Substanzen hervorgerufen wird. Gelatine-, insbesondere aber Albuminpapiere, verursachen bald diese Erscheinung, letztere besonders dann, wenn für die Präparation des Papiere altes in Fäulniss übergegangenes Eiweiss benutzt worden ist. Neutrale Silberbäder färben sich viel rascher als solche mit einem Säurezusatz. Eine geringe Färbung des Silberbades ist ganz unschädlich, beginnt diese aber intensiv zu werden, so gebraucht man zum Entfärben am besten Kaolin. Auf je 100 ccm der gefärbten Lösung werden ca. 2 g Kaolin zugefügt, dann schüttelt man tüchtig um, lässt absetzen und filtrirt die nunmehr farblose Flüssigkeit.

Das Entfärben mit übermangansaurem Kalium, wie es Dr. H. W. Vogel vorgeschlagen hat, ist gewiss sehr empfehlenswerth, doch bei Silberbädern, welche Citronensäure enthalten, nicht anwendbar, weil diese selbst eine Entfärbung des Mangansalzes veranlassen würde.

Um mit Salzpapieren kräftige und brillante Copien zu erhalten, wird zuweilen die Verwendung ammoniakalischer Silberbäder empfohlen. Man stellt sie durch Zusatz von soviel Ammoniak zur Silberlösung her, bis der Anfangs entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat. Die Verwendung solcher Bäder fördert die Empfindlichkeit des Papiere sehr bedeutend; die Copien werden bei Benutzung eines reinen Chlorsilberpapiere auch ungleich brillanter, bei Gegenwart aktiver organischer Sub-

stanzen ist aber diese Wirkung des Ammoniaks kaum wahrnehmbar.

Die Verwendung der ammoniakalischen Silberbäder hat eine Reihe sehr empfindlicher Nachtheile im Gefolge, daher sie auch nur selten zur Anwendung gelangen. Zunächst sind sie gegen Verunreinigung durch organische Substanzen so empfindlich, dass die Sensibilisirung durch Schwimmenlassen gar nicht zur Anwendung kommen kann, weil das ganze Bad in kürzester Zeit dunkelbraun und unbrauchbar sein würde. Man ist daher gezwungen, die Silberung mit Hilfe eines Pinsels vorzunehmen, was häufig Streifen und sonstige Fehler zur Folge hat. Bei der Bildung von Chlorsilber, also auch beim Sensibilisiren des Salzpapieres, entsteht freies Ammoniak und da dieses Chlorsilber löst, wird die lichtempfindliche Schicht des Papieres angegriffen, daher beim Copiren oft weissliche Flecke entstehen.

Der ammoniakalische Zustand begünstigt auch das Einsinken der Sensibilisirung in das Innere des Papieres.

Diese Uebelstände lassen sich theilweise beseitigen, wenn man das Silberbad in folgender Weise herstellt: Man theilt die Lösung in zwei gleiche Theile, versetzt einen mit so viel Ammoniak, dass der Niederschlag bis auf einen sehr geringen Rest gelöst wird und mischt dann die zweite Hälfte zu. Bei solchen Bädern kann beim Silbern des Papieres kein Ammoniak frei werden, ihre leichte Zersetzlichkeit ist jedoch nicht beseitigt.

Für Albumin- und Casein-Papiere können ammoniakhaltige Bäder nicht verwendet werden, da sie nicht coagulirend wirken.

Ammoniakalisch gesilberte Papiere sind nur sehr kurze Zeit haltbar, schon nach einigen Stunden färben sie sich gelbbraun.

Erscheint der ammoniakalische Zustand eines Papieres beim Copiren nothwendig, so ist es viel rationeller, diesen

durch Räucherung eines haltbar gesilberten Papiere mit Ammoniak herbeizuführen.

Man benutzt zu diesem Zwecke eine ungefähr 30 cm hohe Kiste, in welche man eine Schale mit Ammoniak stellt und auf deren Deckel man den zu räuchernde Bogen mit Heftnägeln befestigt. Man setzt das Papier 5 bis 10 Minuten den Ammoniakdämpfen aus, worauf man es sogleich in den Copirrahmen bringt. Bei genügend langer Räucherung copiren alle Papiere blauschwarz; erscheint das Bild im Copirrahmen roth oder braun, so war es nicht lange genug den Ammoniakdämpfen ausgesetzt. Bei allzu langer Räucherung entstehen kraftlose, von weissen Flecken durchsetzte Copien, eine Erscheinung, die besonders dann beobachtet wird, wenn das Papier beim Räuchern feucht wurde. Aus diesem Grunde ist es auch unbedingt zweckmässig, an Stelle des flüssigen Ammoniaks, festes kohlen-saures Ammon zu benutzen und das Papier in vollkommen trockenem Zustande zu räuchern; die Gefahr des »Ueberräucherns« ist dann kaum vorhanden.

### **5. Die Haltbarkeit der gesilberten Papiere.**

Die mit einer neutralen Silberlösung empfindlich gemachten Salzpapiere sind bekanntlich nur kurze Zeit haltbar; bald, bei warmem Wetter oft schon nach einigen Stunden, färben sie sich gelb, später gelbbraun und sind in diesem Zustande nicht mehr brauchbar.

Die Beschaffenheit des Rohpapiere, besonders dessen Leimung, beeinflussen, wie schon Seite 17 erwähnt, in hohem Grade diese Erscheinung.

Die Ursache des Gelbwerdens ist nicht bekannt, zahlreiche Erfahrungen lassen aber schliessen, dass das Verderben des gesilberten Papiere hauptsächlich die atmosphärische Luft oder aber deren Verunreinigungen zugeschrieben werden muss.

Liesegang<sup>1)</sup> hat eine Reihe in dieser Beziehung lehrreicher Versuche angestellt und ist zu dem Resultat gekommen, dass sich mit Silberüberschuss präparierte Papiere in auf einander gepresstem Zustande sehr lange Zeit unverändert erhalten lassen, weil dadurch der Luftzutritt aufgehoben wird. Liesegang fand weiter, dass es gleichgiltig ist, ob bei dieser Aufbewahrungsart die Schichtseiten der Papiere gegen einander gelegt werden oder nicht. Auch das Aufbewahren in luftdichten Blechbüchsen, dann das Einschlagen in Wachspapier, ermöglichen ein längeres Aufbewahren des Papiere, vorausgesetzt, dass man hiefür auch einen kühlen, trockenen Ort benutzt.

Die Haltbarkeit der Salzpapiere kann aber wesentlich verbessert werden, wenn man schon bei ihrer Herstellung diesem Umstande Rechnung trägt, wenn man sie als »Dauerpapiere« präparirt. Man kann zu diesem Zwecke folgende Wege einschlagen:

1. Nach dem Silbern entfernt man das überschüssige Silbernitrat durch Waschen und badet dann das Papier in einer Lösung von salpetersaurem Kalium oder schwefligsaurem Natrium.

Wird nach dem Waschen keine Sensibilisirung benutzt, so copirt das Papier flau und ohne Kraft und es muss daher durch Räucherung mit Ammoniak brauchbar gemacht werden.

2. Man sensibilisirt das Papier mit einer sauren Silberlösung. Mineralsäuren sind für diesen Zweck nicht brauchbar, da sie das Papier brüchig machen, die Empfindlichkeit herabsetzen und die intensive Schwärzung des Papiere im Lichte beeinträchtigen, dagegen sind organische Säuren sehr gut verwend-

---

1) Phot. Archiv, 1889, S. 379.

bar. Die conservirende Wirkung der Citronensäure übertrifft jene der Weinsäure. Die Erfahrung lehrt, dass schon ein Zusatz von 2 Proc. derselben zum Silberbad die Haltbarkeit des Papiere wesentlich verbessert, doch erscheint es sicherer, den Gehalt der Säure auf 5 Proc. zu erhöhen.

Eigenthümlicherweise färben sich auch sauer gesilberte Papiere nach längerer Zeit auf der Rückseite gelblichbraun, während die Schichtseite rein weiss bleibt. Um diese Erscheinung zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Rohpapier vor dem Auftragen der Salzsicht auf der Rückseite mit einer etwa 2proc. Citronensäurelösung zu überziehen, was man am besten mit Hilfe eines Schwammes ausführt. Selbstverständlich wird man auch bei der Aufbewahrung der sauer gesilberten Papiere, wenn man sie thunlichst lange brauchbar erhalten will, die schon eingangs erwähnten Vorsichtsmassregeln gegen das Vergilben treffen müssen. Man wird die Papiere nicht frei liegen lassen, sondern in Packete flach verpacken, beschweren und an einem thunlichst trockenen, dabei aber kühlen Ort aufbewahren. Ganze Bogen werden über einen Holzstab gerollt in luftdicht geschlossenen Büchsen verwahrt.

Beim Einhalten dieser Vorsichtsmassregeln gelingt es, das sauer sensibilisirte Salzpapier mehrere Monate in vollkommen brauchbarem Zustande zu erhalten.

- 3) Man lässt das Papier nach dem Silbern trocknen, badet es dann in einer etwa 10 proc. Lösung von Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat) und spült dann mit Wasser ab. Ein derartig behandeltes Papier copirt auch ohne Ammoniak-Räucherung vollkommen entsprechend und ist auch haltbarer geworden, jedoch nicht in dem Masse, dass man es als »Dauerpapier« bezeichnen könnte.

## 6. Das Copiren.

Alle Salzpapiere, besonders aber reine Chloridpapiere, müssen beim Copiren unbedingt einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt besitzen, da sie in ganz trockenem Zustande nur kraftlose Copien geben (Seite 11). Wurde das gesilberte Papier trocken aufbewahrt, was stets empfohlen werden muss, so ist es vor dem Copiren einige Zeit in einem feuchten Raum liegen zu lassen oder man hängt es kurze Zeit in einen Kasten, auf dessen Boden eine Schale mit lauwarmem Wasser gestellt wurde. Auch das Einlegen zwischen feuchtes Saugpapier, oder das Anhauchen der Rückseite führt zu dem gewünschten Ziele. Aus der beim Anfühlen des Papiere wahrnehmbaren Schmiegsamkeit erkennt man leicht, ob es den nothwendigen Feuchtigkeitsgehalt besitzt.

Auch die Einlagen des Copirrahmens sollen nicht zu trocken sein, damit der gewünschte Zustand des Papiere während der ganzen Dauer der Belichtung erhalten bleibt.

Andererseits muss aber das Einlegen von zu feuchtem, oder gar stellenweise nassem Papier sorgfältig vermieden werden, denn das auf der Oberfläche vorhandene wasserlösliche Silbernitrat würde nicht mehr zu entfernende Flecke am Negativ hervorbringen. Besonders bei nicht lackirten Gelatine-Negativen ist in dieser Beziehung Vorsicht geboten.

Bei mit Ammoniak geräucherten Papieren ist der Feuchtigkeitsgehalt von weniger Bedeutung, sie copiren auch in trockenem Zustande relativ gut.

Die Farbe, welche das Salzpapier bei der Belichtung annimmt, schwankt zwischen blauschwarz und rothbraun und hängt von zahlreichen Umständen ab. Neutral, besonders aber ammoniakalisch gesilberte Papiere copiren stets bläulich, saure Papiere aber nur, wenn sie ganz

trocken sind. Active, organische Substanzen veranlassen bei feuchtem Papier das Entstehen rothbrauner Copien, während bei Mangel an Feuchtigkeit graue Nuancen entstehen.

Für Salzpapierbilder sind Negative mit ziemlich kräftiger Deckung erforderlich. Bei entsprechender Präparation des Papiere erhält man zwar auch von weniger kräftigen Matrizen brillante Copien, beim Tönen und Fixiren zeigen sie aber immer Neigung flau zu werden und lassen die tiefe Schwärze vermissen, wenn nicht durch eine tiefe Copirung eine reichliche Menge Silber in den Schatten reducirt wurde.

Den Mattpapieren fehlt der vertiefende Glanz, und wie Seite 3 erörtert wurde, fordern sie, um tiefdunkel zu erscheinen, ungleich mehr schwärzendes Pigment als Glanzpapiere.

Fehlt den Negativen die nothwendige Deckung, so kann man durch Verminderung der Lichtintensität beim Copiren, also durch Verlängerung der Copirzeit, die Brillanz der Copie etwas fördern. Man belegt das Copirrahmen-glas mit Pauspapier oder einer mattirten Glasplatte, oder man überzieht das Negativ mit Mattlack. Jedenfalls wird man in solchen Fällen nur im Schatten copiren. Die Benutzung des Sonnenlichtes ist überhaupt nur bei übermässig kräftigen Negativen statthaft, um die Details in den Lichtern thunlichst rasch, d. h. bevor noch die Schatten zu tief werden, abzubilden. Das Belegen des Negatives mit gelblichen oder grünen Gläsern kommt im Allgemeinen einer Verringerung der Lichtintensität gleich und die Resultate werden sich von jenen, die man beim Copiren unter Mattscheiben erhält, nicht unterscheiden. Nur bei gelblich oder bläulich gefärbten Matrizen wird die Wirkung dieser farbigen Strahlenfilter eine andere sein: Die gelbliche Platte wird bei bläulich gefärbten Negativen, die blaugrüne Schicht bei gelblich nuancirten Matrizen ein brillanteres Copiren veranlassen.

Die Retouche bietet uns endlich ein Mittel, um den für das Copirverfahren nicht passenden Negativen den gewünschten Charakter zu ertheilen. Flaue Negative überzieht man auf der Schichtseite mit Mattlack und verstärkt die Deckung der Lichten mit Graphit, den man mit dem Wischer aufträgt, harte Negative werden auf der Glasseite matt lackirt und durch Ausschaben der den Lichtern entsprechenden Theile die entsprechende Harmonie zwischen Licht und Schatten herbeigeführt.

Alle Chlorsilberpapiere müssen unter dem Negativ länger belichtet werden, als es das Bild scheinbar verlangt, man muss »übercopiren«, weil beim Tönen und Fixiren die nur leicht gefärbten Theile des Bildes wieder weiss werden, die Copie bei der späteren Behandlung »zurückgeht«. Der Grad des nothwendigen Uebercopirens hängt nicht nur von der Zusammensetzung der empfindlichen Schicht, sondern auch von den in Gebrauch kommenden Tonbädern ab.

Reine Chlorsilberpapiere müssen ungleich stärker übercopirt werden, als solche, die active organische Substanzen in der Schicht enthalten, und ammoniakalisch gesilberte Papiere gehen beim Tönen besonders stark zurück. Ist zur Erzielung einer bestimmten Farbennuance die lange Einwirkung eines Tonbades nothwendig, so müssen die Bilder bedeutend mehr übercopirt werden, als wenn die Tonung sich auf eine nur leichte, oberflächliche Veränderung des Silberbildes zu beschränken hat. Im Allgemeinen wird man daher schwarz zu tonende Copien mehr übercopiren müssen, als solche, die braun zu färben sind.

## **7. Behandlung der Bilder nach dem Copiren.**

### **A. Das Tönen.**

Die durch Belichtung entstandenen Chlorsilberbilder müssen, um sie lichtbeständig zu machen, fixirt, d. h. es muss das gesammte noch vorhandene lichtempfindliche

Silbersalz durch ein entsprechendes Lösungsmittel entfernt werden. Da das bei der Belichtung entstandene Bild keineswegs aus metallischem Silber, sondern wahrscheinlich aus einem Subchlorid besteht, welches bei der Behandlung mit Chlorsilber lösenden Mitteln in metallisches Silber und Chlorsilber zerfällt, so kann es nicht überraschen, dass bei dieser Substanzveränderung auch eine Aenderung der Farbe des Bildes eintritt.

Das brillant gefärbte, violett oder sattbraune Subchloridbild wird daher beim Fixiren unansehnlich gelb. Die Farbe des Bildes vor dem Fixiren ist dabei, vorausgesetzt, dass es sich um reine Chlorsilberbilder handelt, ohne jeden Einfluss. Herrschen dagegen im Papier andere Silbersalze vor, so kann das fixirte Bild wohl auch andere Färbungen aufweisen, so erhält man bei Verwendung von Silbertartrat röthlich gefärbte, bei Benützung von Chlorsilberphosphat grünlich schwarze Copien. Um das Aussehen der Chlorsilberbilder zu verbessern, ihnen eine gefällige dunkle Färbung zu ertheilen, werden die Copien vor oder nach dem Fixiren einem Process unterworfen, den man als »Tönen« oder »Färben« bezeichnet. Dabei findet stets eine chemische Veränderung des Silbers statt, entweder führt man es in eine passend gefärbte neue Verbindung über, oder man ersetzt es, wenigstens theilweise, durch ein anderes Metall. Das fein vertheilte metallische Silber ist ein ziemlich reaktionsfähiger Körper und zahlreiche chemische Agentien sind imstande, eine Veränderung des Silberbildes zu bewirken. So veranlasst Schwefelwasserstoff ein Dunkelwerden des Bildes, indem das Silber in Schwefelsilber überführt wird; Lösungen von Gold- oder Platinsalzen wandeln das Silberbild theilweise in ein dunkles Gold- oder Platinbild um, durch Quecksilberchlorid kann das Silberbild gebleicht und dann durch Ammoniak geschwärzt werden, Ferridecyanuran verwandelt es in ein rothes Ferridecyanbild etc.

a) Die Schwefeltonung.

Durch Behandlung des fixirten und reichlich gewaschenen Bildes mit einer sehr verdünnten Lösung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon lassen sich schwarzbraune Bilder herstellen. Dieser Process wurde in den ersten Zeiten der Photographie zum Färben der Bilder benutzt, bald aber durch eine rationellere Art der Schwefeltonung ersetzt. Man fand nämlich, dass die Bilder beim Fixiren in alten, wiederholt gebrauchten Lösungen von unterschwefligsaurem Natrium eine angenehm schwarzbraune Färbung annahmen und dass man ein ähnliches Resultat erzielen kann, wenn man die frische Fixirnatronlösung mit etwas Säure versetzt. Durch den Säurezusatz wird die unbeständige unterschweflige Säure freigemacht, die bald in schweflige Säure und Schwefel zerfällt, wodurch eine Schwefelung des Bildes zustande kommt.

Die geringsten Spuren freier Säure und selbst schwache Säuren, wie Borsäure, oder saure Salze, wie Alaun, wirken nach E. Valenta<sup>1)</sup> in dieser Weise tonend auf die Copien. Aus diesem Grunde zeigen auch alle, auf sauer sensibilisirten Papieren hergestellten Copien nach dem Fixiren eine relativ dunkelbraune Farbe, da trotz des Waschens doch noch immer etwas Säure im Papiere verbleibt. Wird jedoch die Copie vor dem Fixiren mit Sodaauslösung behandelt, so erhält man ein gelbes Bild.

Aehnlich schwefelnd wirkt auch das neuerer Zeit als Fixirmittel vorgeschlagene Thiosinamin sobald es alkalisch reagirt. Copien auf sauren Salzpapieren fixiren daher in Thiosinamin mit gelber Farbe, wurden sie aber mit Sodalösung behandelt, so nehmen sie eine braune Färbung an.

1) Phot. Correspondenz 1892, S. 280.

Hübl, Der Silberdruck auf Salzpapier.

Aehnlich wie Säuren wirken nach E. Valenta<sup>1)</sup> im Fixirbade auch Salze der schweren Metalle, ihre Gegenwart veranlasst gleichfalls eine durch Schwefelung verursachte Färbung der Copien. Besonders brauchbar in dieser Beziehung sind Silber- oder Bleisalze und ihre Wirksamkeit wird durch die Gegenwart von etwas Säure wesentlich unterstützt.

Durch Zusatz von einem Bleisalz und etwas Säure zum Fixirbad erhält man Lösungen, welche den Bildern lebhaft braun- oder violettschwarze Töne ertheilen. H. J. Newton<sup>2)</sup> hat ein solches Bleitonfixirbad empfohlen und das von C. Wright unter dem Namen »Una« in Handel gebrachte, als Zusatz zum Fixirnatron empfohlene Präparat besteht nach E. Valenta<sup>3)</sup> aus einer Mischung von weinsaurem Blei und Citronensäure.

Das Tönen geht in solchen Bädern fast ebenso leicht, rasch und gleichmässig vor sich, wie in den später zu beschreibenden Goldbädern. Der Gebrauch derselben kann aber doch nicht empfohlen werden, wenn man auf die Haltbarkeit der Bilder einen Werth legt.

Die Schwefelverbindungen der schweren Metalle sind relativ unbeständige Körper, die besonders bei gleichzeitiger Wirkung des Lichtes zur Oxydation neigen, daher ausbleichen und gelblich missfärbig werden. E. Valenta<sup>4)</sup> hat, um die Haltbarkeit der schwefelgetonten Bilder zu prüfen, diese im feuchten Zustande einer ozonhaltigen Luft ausgesetzt. Copien, die in saurer Fixirnatron-Lösung getont wurden, waren schon nach zwei Stunden vergilbt; in Bleitonbädern fixirte Bilder zeigten ein günstigeres Verhalten, sie widerstanden fast doppelt so lange Zeit

1) Phot. Correspondenz 1892, S. 284.

2) The Americ. Annual of Phot. 1892, S. 43; Phot. Correspondenz 1893, S. 133.

3) Phot. Correspondenz 1895, S. 10.

4) Phot. Correspondenz 1892, S. 287.

und wurden auch nicht so angegriffen. Am besten verhielten sich aber goldgetonte Bilder, die nach sechsstündiger Einwirkung nur etwas an Wärme des Tones verloren hatten.

#### b) Die Goldtonung.

Die meisten Verbindungen des Goldes sind unbeständige Körper, welche durch Erhitzen, durch Einwirkung des Lichtes, durch Berührung mit oxydirbaren Substanzen unter Ausscheidung von metallischem Golde zersetzt werden, das in Form eines schwarzen Pulvers ausfällt.

Auch das metallische Silber wirkt reducierend auf die Goldsalze; bringt man einen Tropfen Goldchlorid-Lösung auf ein blankes Silberblech, so entsteht ein schwarzer Fleck, es bildet sich Chlorsilber und metallisches Gold scheidet sich als schwarzes Pulver ab. In ähnlicher Weise wirkt auch eine Goldchlorid-Lösung auf ein aus Silbertheilchen bestehendes Bild.

Wird eine Copie auf Chlorsilberpapier durch Waschen von überschüssigem Silbernitrat befreit und dann in eine verdünnte Goldchlorid-Lösung gebracht, so nimmt sie zunächst eine rothviolette, dann graublauere Färbung an: das metallische Silber wurde durch Gold ersetzt.

Der Process ist aber in dieser Weise nicht ausführbar, denn das Bild ist fahl und kraftlos geworden, die Schatten haben die nothwendige Tiefe verloren.

Versetzt man aber die Goldchlorid-Lösung mit alkalisch reagirenden Körpern, wie Soda oder Borax, so wird sie nach einiger Zeit farblos und in diesem Zustand zeigt sie ein wesentlich anderes Verhalten. Das gewaschene Chlorsilberbild nimmt, ohne die Brillanz zu verlieren, zuerst eine dunkelbraune, dann schwarzviolette Farbe an.

Erhitzt man ein solches Bad zum Kochen, oder lässt es längere Zeit stehen, so wird es ganz wirkungslos, es besitzt zwar noch immer denselben Gehalt an Gold, aber

dieses ist in einer auch durch kräftige Reductionsmittel nicht mehr abscheidbaren Form vorhanden.

Diese jedem Praktiker bekannten Thatsachen können vorläufig theoretisch nicht erklärt werden. Es ist noch fraglich, ob die farblose active Lösung Goldchlorür, Goldoxychlorid oder Goldoxydulnatrium enthält, und ebenso wenig kennt man die chemische Veränderung, welche die Goldverbindung beim Passivwerden des Bades erleidet.

Für die Herstellung und Benutzung der Bäder können folgende auf empirischem Wege festgestellte Regeln gelten:

1. Die Goldchlorid-Lösung muss durch Zusatz von alkalisch wirkenden Substanzen entfärbt werden und ist im Momente der Entfärbung für den Tonprocess am besten geeignet
2. Kräftige Alkalien, wie Soda, liefern rapid wirkende, schwach alkalische Substanzen, wie Kreide, geben langsam tonende Bäder.
3. Je alkalischer der Zustand des Bades, desto rascher wird es unbrauchbar.

Für die Herstellung der Goldbäder benutzt man entweder das Goldchlorid oder die Doppelsalze desselben, das Goldchloridkalium oder Goldchloridnatrium.

A. Lainer<sup>1)</sup> hat die im Handel vorkommenden Goldsalze untersucht und gefunden, dass das käufliche Goldchlorid und das Goldchloridkalium fast gleichen Goldgehalt, 40—50 Proc., besitzen, während das Goldchloridnatrium, das sogenannte Goldsalz, nur etwa 20 Proc. Gold enthält.

Mit diesem Goldgehalt stehen auch die Preise im Einklange. Man wird daher für das Ansetzen der Tonbäder doppelt soviel Goldsalz benutzen müssen, als wenn man Goldchlorid verwenden würde.

---

1) Phot. Correspondenz 1889, S. 46.

Die Tonbäder für Glanz-Albuminpapier enthalten gewöhnlich pro Liter 0,5 g Chlorgold; die Salzpapiere mit durchlässiger Schicht nehmen die Färbung viel leichter und rascher an und man muss den Goldgehalt bedeutend verringern, um der Gefahr des Uebertonens entgegen zu wirken;  $\frac{1}{10}$  g Goldchlorid pro Liter Flüssigkeit ist vollkommen ausreichend.

Zum Entfärben des Bades wurden die verschiedensten alkalischen Substanzen vorgeschlagen, da die Natur derselben von wesentlichem Einfluss auf die Farbe des Bildes sein soll. Ein solcher Zusammenhang dürfte aber kaum bestehen und die Farbe, welche der Copie im Goldbade ertheilt wird, dürfte hauptsächlich von dem Zustande des Bades, von der Beschaffenheit des Papiere und der Zusammensetzung der Fixirlösung abhängen.

Wird die Chlorsilbercopie ohne Vergoldung fixirt, so erhält man ein schwarzbraunes oder gelbbraunes Bild (Seite 49). Die Goldlösung hat immer Tendenz schwarzblaue Töne hervorzubringen und je nachdem der Tonprocess mehr oder weniger durchgreifend war, resultiren verschiedene Mischfarben. Die Copie tont um so rascher, je freier das geschwärzte Chlorsilber auf der Papieroberfläche liegt; ein neutraler oder alkalischer Zustand des Papiere unterstützt den Process, ein sauerer wirkt hinderlich. Goldreiche, viel Alkali enthaltende, aber entfärbte Bäder tonen sehr rasch, während alte, goldarme Lösungen keine durchgreifende Vergoldung hervorzubringen vermögen. Von diesen Verhältnissen wird es also abhängen, ob nach einer gewissen Zeit braune oder blauschwarze Bilder resultiren.

Bei der Goldtonung darf nur ein Theil des Silbers durch Gold ersetzt werden; forcirt man den Process durch kräftige, warme Bäder, trachtet man, ein reines Goldbild zu erhalten, so nimmt die Copie eine blaugraue Farbe an und verliert die Tiefe und Brillanz. Nach

Davanne und Girard<sup>1)</sup> enthält die reichlich getonte Copie auf 1 Theil Gold immer noch 2—3 Theile Silber.

Bei Salzpapieren mit durchlässiger Schicht (Arrow-root, Gelatine, Agar-Agar) sind die geschwärzten Chlor-silbertheilchen der Goldlösung so zugänglich, dass selbst bei saurer Sensibilisirung die Verwendung sehr verdünnter langsam wirkender Bäder nothwendig ist, um eine übermässige Vergoldung zu verhindern. Man benutzt am besten eine mit Kreide neutralisirte sehr verdünnte Goldchlorid-Lösung.

Die alkalischen Goldbäder müssen vor dem Fixiren zur Anwendung kommen, da bei bereits fixirten Bildern eine Vergoldung nicht zustande kommt.

Dagegen wirken Goldlösungen, welche einen Zusatz von Rhodansalzen enthalten unter allen Umständen; sie tonen in saurem, neutralem oder alkalischem Zustande und sie können vor oder nach dem Fixiren gebraucht werden. Leider steht ihrer allgemeinen Verwendung die eigenthümliche Färbung, welche sie den Bildern stets ertheilen, hindernd entgegen.

Die in Rhodanbädern getonten Copien zeigen nämlich schwarze Schatten und ausgesprochen blaue oder violette Halbtöne. Derartige Nuancen sind allenfalls bei röthlich gefärbten Glanzpapieren brauchbar, bei stumpfen weissen Papieren aber nur für gewisse Sujets verwendbar. Die Bäder greifen die zarten Halbschatten nur wenig an, fordern daher ein nur mässiges Ueberecopiren und sind relativ gut haltbar.

#### e) Tonfixirbäder.

Fügt man etwas Goldchlorid zu einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, so erhält diese die Eigenschaft während des Fixirens die Copien auch zu färben.

---

1) Eder, Handbuch 4, S. 22.

Solche Tonfixirbäder wurden in der ersten Zeit der Photographie vielfach benutzt, später aber aufgegeben, weil man die an Stelle der beabsichtigten Goldtonung zuweilen auftretende Schwefelung, welche die Haltbarkeit der Bilder in Frage stellt, fürchtete.

Das Tonfixirbad besitzt aber so bedeutende Vorzüge, dass es in neuerer Zeit wieder vielfach angewendet wird. Vor allem entfällt bei der Benutzung desselben das Auswässern der Copie, ein Umstand, der dessen Anwendung schon in vielen Fällen sichert. Besonders für den Amateur ist eine solche Vereinfachung des Copirprocesses von grösster Wichtigkeit, denn häufig steht ihm ein dunkles für das Wässern der Copien geeignetes Local gar nicht zu Verfügung. — Das Tonfixirbad arbeitet fast immer gut; ob frisch angesetzt oder alt, ob verdünnt oder concentrirt, man erhält stets kräftige, brillante Bilder. Viele Papiere fordern, wenn im alkalischen Goldbad getont werden soll, eine tiefe Copirung, weil sonst die Tiefe der Schatten verloren geht, das Tonfixirbad giebt auch nach weniger kräftigen Matrizen saftige Copien.

Infolge der vielfachen Anwendung, welche jetzt die Tonfixirbäder finden, wurde ihre Wirkungsweise genauer studirt und es dürfte keinem Zweifel unterliegen, dass ihr Gebrauch keinen schädigenden Einfluss auf die Haltbarkeit der Bilder ausübt, sobald gewisse Vorsichtsmassregeln eingehalten werden.

Das Tonfixirbad in seiner einfachsten Form, d. i. eine mit Goldchlorid versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium wirkt in den meisten Fällen zu träge und man ist bemüht, durch gewisse Zusätze seine Wirksamkeit zu erhöhen. So wird durch Zufügen von Rhodanammonium, dann von Blei- oder Silbersalzen die Dauer des Tonprocesses wesentlich abgekürzt, besonders wenn man auch für eine schwach saure Reaction der Lösung sorgt.

Allerdings wird durch solche Zusätze auch das Eintreten der gefürchteten Schwefeltonung begünstigt und diese Gefahr ist auch gewiss vorhanden, weil ja solche Mischungen auch ohne jede Spur von Gold eine fast gleiche Wirkung äussern und dieselben Farbtöne hervorzubringen vermögen. Am schädlichsten dürfte in dieser Beziehung die Gegenwart von Säure wirken, doch ist eine saure Reaction unbedingt nothwendig, da alkalisch gemachte Tonfixirbäder kein Färbungsvermögen besitzen. Ohne Zweifel wird es sich aber empfehlen, diesen Zusatz auf das nöthige Minimum zu beschränken. Die Verwendung schwach saurer Körper, wie Borsäure oder Alaun, sowie der Zusatz von essigsaurem Natrium, mit der Absicht, die vorhandenen stärkeren Säuren durch Essigsäure zu ersetzen, bieten keinen Vortheil, da jeder dieser Körper unterschwefligsaures Natrium zersetzt und zu einer Schwefeltonung Veranlassung geben kann.

Auch das Neutralisiren des Bades mit Kreide ist nicht imstande, diese zu verhüten, da durch die säurehaltigen Papiere der neutrale Zustand des Bades während des Tonprocesses doch nicht erhalten bleibt.

Enthält aber das Bad reichlich Gold und verläuft der Tonprocess nur langsam, so ist die Gefahr einer Schwefeltonung kaum vorhanden, weil das etwa gebildete Schwefelsilber die Goldlösung unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzt. Erwärmt man nämlich eine Probe frisch gefälltes Schwefelsilber mit einer Goldlösung und behandelt es dann mit warmer Salpetersäure, so hinterbleibt ein reichlicher aus Gold bestehender Rückstand. Aus diesem Versuch kann man schliessen, dass es im Tonfixirbad bei Gegenwart von genügend Gold gar nicht zur Bildung von Schwefelsilber kommen wird.

Um daher bei der Verwendung des Tonfixirbades eine Schwefeltonung möglichst zu vermeiden, hat man:

1. Die Tendenz zur Schwefelung thunlichst zu beschränken, also starke überschüssige Säuren und alte, lange Zeit gebrauchte, mit Silber überladene Bäder zu vermeiden.
2. Für die Gegenwart einer genügenden Menge Gold in leicht reducirbarer Form zu sorgen. Der Goldgehalt des Bades darf daher durch fortgesetztes Tönen nicht erschöpft werden und durch einen Zusatz von Rhodanammonium erleichtert man die Goldabscheidung.
3. Ist es zweckmässig die Mischung von Fixirnatron, Rhodanammonium und Bleisalz vorrätzig zu halten und erst vor dem Gebrauche des Bades diesem das nothwendige Goldsalz zuzufügen.
4. Ein Zusatz von Säure ist nicht nothwendig, da die Lösung an und für sich schon sauer reagirt, und auch die meisten Papiere saure Reaction besitzen. Trifft diese Voraussetzung nicht zu, dann empfiehlt sich ein Alaunzusatz zum Tonfixirbade.

E. Valenta<sup>1)</sup>, dem wir sehr eingehende Untersuchungen über die Tonfixirbäder verdanken, erhielt bei entsprechender Zusammensetzung derselben Bilder mit vollkommen zufriedenstellender Haltbarkeit, Courrèges<sup>2)</sup> warnt aber vor der Verwendung alter Bäder, die ein Vergilben der Drucke zur Folge haben, und empfiehlt die Benutzung frisch angesetzter Lösungen.

#### d) Die Platintonung.

Die in Goldbädern gefärbten Copien zeigen immer einen mehr oder weniger violetten Stich, der nicht für jedes Bild passend erscheint. Um braune oder schwarze Nuancen zu erzielen, welche unter allen Umständen

1) Phot. Correspondenz 1892, S. 200.

2) Phot. Wochenblatt 1895, S. 33.

brauchbar sind, muss man die Tonung in Platinlösungen benutzen.

Der bei der Platintonung sich abspielende Process ist höchst einfach: Die Silbertheilchen des Bildes zersetzen das in Lösung befindliche Chlorplatin, indem Chlorsilber entsteht und schwarzes, fein vertheiltes metallisches Platin ausgeschieden wird.

Bekanntlich existiren zwei Verbindungen des Platins mit Chlor: das Chlorid und das Chlorür. Ersteres enthält doppelt so viel Chlor als letzteres, daher eine gewisse Menge Silber aus dem Chlorid nur halb so viel Platin ausscheiden wird, wie aus dem Chlorür. Bei der Benutzung von Platinchlorid verlieren daher die Copien vielmehr an Intensität und Brillanz, sie gehen viel stärker zurück als bei Verwendung von Platinchlorür. Soll eine Copie die Chloridtonung vertragen, so muss sie nach einem übermässig kräftigen Negativ sehr dunkel copirt worden sein, sonst entsteht ein flaves, kraftloses Bild.

Aus diesem Grunde fanden auch die Platinbäder, deren tonende Wirkung schon in den fünfziger Jahren bekannt war, keine Verwendung, so lange das Platinchlorid das einzige der Technik zugängliche Platinpräparat war. Erst durch Einführung des Platindruckes wurde das Platinchlorür allgemein bekannt, und gegenwärtig ist das Kaliumdoppelsalz im Handel erhältlich, daher die Platintonbäder vielfach zur Anwendung gelangen.

Die Zusammensetzung der Platintonbäder ist eine höchst einfache; eine Lösung von 0,2 — 1 g Kaliumplatinchlorür auf 1 Liter Wasser, die man, wenn nöthig, etwas versäuert, entspricht in allen Fällen.

Das Platinbad ist nur in neutralem oder sauerem Zustande wirksam, alkalisch gemachte Lösungen bewirken keine Färbung des Bildes, daher die saure Sensibilisirung des Papiere den Tonprocess unterstützt, die ammoniakalische Silberung dagegen hindernd wirkt. Die Platin-

tonung wird also gerade durch jene Umstände unterstützt, welche das Tönen in Goldlösungen erschweren und sie ist daher besonders für saure Dauerpapiere brauchbar.

Ist ein saures Platinbad nothwendig, und das wird bei alkalischen Papieren der Fall sein, so ist die Natur der zugesetzten Säuren ziemlich gleichgiltig; Mineralsäuren unterstützen den Process mehr, veranlassen aber auch ein etwas stärkeres Zurückgehen des Bildes als die gelinde wirkenden organischen Säuren. Ein Einfluss auf die Farbennuance konnte nicht constatirt werden. Man benutzt daher Salpeter- oder Schwefelsäure, oder Wein-, Citronen-, Milchsäure, oder auch saure Salze, wie Alaun, phosphorsaure Alkalien etc.

Ein sehr günstig wirkender, den Tonprocess unterstützender Zusatz zu den Platinbädern ist das Chlornatrium. Bringt man eine Silbercopie, nachdem sie durch Auswässern von den vorhandenen löslichen Silbersalzen befreit wurde, in eine Kochsalz-Lösung, so nimmt sie eine hellrothe Färbung an, da das Silbersubchlorid in metallisches Silber und Chlorsilber gespalten wird. Bei diesem Process, der eine Lockerung des chemischen Gefüges bedingt, ist ein gleichzeitig vorhandenes Platinsalz sehr reactionsfähig. Durch das Chlornatrium werden weiter die etwa vorhandenen, dem Tonprocess weniger geneigten organischen Silbersalze, oder gegenwärtige Suboxyde, chlorürt und sich dann leichter mit dem Platinsalz umsetzen. Die Gegenwart des Chlornatriums bietet endlich den Vortheil, dass man infolge der zunächst eintretenden hellrothen Färbung des Bildes den Fortschritt der Tonung sehr gut verfolgen kann.

Von grossem Einflusse auf die Energie des Platinbades ist dessen Temperatur. Kalte Bäder wirken träge und selbst ein Säurezusatz ist oft nicht imstande, den Process in der wünschenswerthen Weise zu beschleunigen, sobald aber die Lösung auf etwa 30 Grad

angewärmt wird, erweist sie sich so energisch, dass der Platingehalt auf ein Minimum herabgesetzt werden kann. Das mehr oder minder rasche Tönen der Copien hängt auch wesentlich von der Durchlässigkeit der Bildschicht ab; Arrow-root-Papiere tonen enorm rasch, während Albumin- oder Caseinpapiere sich relativ langsam färben.

Die Farbe der mit Platin getonten Copien hängt hauptsächlich von der mehr oder weniger durchgreifenden Platinirung ab. Die nicht getonte Copie ist nach dem Fixiren gelbbraun gefärbt, und entsprechend der Menge des ausgeschiedenen Platins entstehen schwarzbraune oder schwarze Bilder. Schwach platinirte Bilder sind von röthlich- oder gelblichbrauner Farbe, bei längerem Tönen werden sie schwarzbraun, dann schwarz mit einem gelblichen Stich in den zarten Schatten. Die Natur der Bildschicht übt dabei einen gewissen Einfluss aus, so entstehen bei Gegenwart von Albumin leicht gelbliche Nuancen, während Gelatine das Zustandekommen röthlicher Töne fördert.

Eigentliche Sepiatöne, wie sie der Quecksilberprocess im Platindruck liefert, sind kaum zu erzielen und auch das in allen Tönen reine Schwarz der Platincopie zeigt kein mit Platin getontes Silberbild.

Belässt man die Bilder zu lange im Bade, oder benutzt man sehr rapid wirkende Lösungen, so verlieren die Schatten ihre Schwärze, die Copie wird monoton, unansehnlich grau. Es scheint daher, dass man analog wie bei der Goldtonung (Seite 53) nicht das gesammte Silber durch Platin ersetzen darf, wenn man noch die Brillanz der Copie wahren will. Nur bei Verwendung übermässig kräftiger Negative ist eine sehr weitgehende Platinirung statthaft; doch scheint es, dass auch in diesem Falle nicht alles Silber durch Platin zu ersetzen ist, denn derartig überreichlich getonte Bilder bleichen bei der Behandlung mit Quecksilberchlorid doch aus.

Benutzt man ein schwaches, wenig actives Bad bei schwer tonenden Papieren, bei ammoniakalischer Silberung und undurchlässigen Schichten, so ist es nicht möglich, schwarze Bilder zu erzielen; auch bei noch so lange fortgesetztem Tönen erhält man nur braune Nuancen.

Die Platinbäder sind vollkommen haltbar, ein Verderben derselben infolge längerer Aufbewahrung kann niemals stattfinden. Auch eine Erschöpfung des Bades ist nicht so bald zu fürchten, da auf den Copien nur sehr geringe Mengen Platin ausgeschieden werden.

Trotzdem lehrt die Erfahrung, dass die Bäder oft schon nach kurzer Zeit keine färbende Kraft mehr besitzen; die Flüssigkeit enthält noch reichlich Platin, es ist aber offenbar in einer nicht activen Form vorhanden.

Das Platin zeigt ein eigenthümliches chemisches Verhalten und man kennt zahlreiche Platinverbindungen von eigenthümlichem complicirten Bau, welche auch durch kräftige Reductionsmittel keinerlei Veränderung erfahren. Solche Körper entstehen, wenn man Chlorplatin mit Ammoniak, Cyankalium, schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen zusammenbringt. Gelangen daher solche Substanzen in das Platinbad, so hat es seine Wirksamkeit verloren, es ist inactiv geworden. Aus diesem Grunde lassen sich auch mit Platinsalzen keine Tonfixirbäder herstellen. In ähnlicher Weise dürften auch gewisse Zersetzungsproducte der Gelatine und des Albumins wirken, daher Papiere, welche derartige Substanzen enthalten, ein baldiges Verderben des Platinbades zur Folge haben. Sind Zersetzungs- und Fäulnisproducte des thierischen Leimes in einem Papier vorhanden, so ist es unbrauchbar für die Ausführung eines Eisen-Platindruckes, weil diese Substanzen die Reduction der Platinsalze hemmen und aus dem gleichen Grunde tonen die Silberdrucke auf solchem Papier nur schlecht und unvollkommen in Platinlösungen und bewirken ein Unbrauchbarwerden der Bäder.

Es erscheint daher zweckmässig, die Copien stets nur mit soviel Platinlösung zu behandeln, als unbedingt nothwendig ist, und die einmal verwendete Lösung nicht mit der ungebrauchten Vorrathslösung zu mischen, sondern gesondert aufzubewahren. Ist das gebrauchte Bad nicht mehr wirksam, d. h. wird binnen 2—3 Minuten keine Farbenveränderung der Copie beobachtet, so benutzt man es nicht weiter, sondern verwendet eine noch ungebrauchte Lösung.

Bei Verwendung der Platintonbäder tritt zuweilen eine allgemeine Gelbfärbung des Papiere ein, die sich in keiner Weise mehr entfernen lässt. Diese Erscheinung tritt fast nur bei längerem Tönen ein; die Verwendung saurer Platinlösungen, alter oder mit Ammoniak geräucherter Papiere, ein ungenügendes Wässern der Copien, dann die Gegenwart von Palladium im Platinsalz unterstützen das Gelbwerden der Bilder. Die Platintonung muss aus diesem Grunde, dann aber auch, um die Brillanz der Copien zu erhalten, ziemlich rasch verlaufen; die Bilder sollen nach drei, höchstens fünf Minuten den gewünschten Ton zeigen. Ist man gezwungen, die Copien längere Zeit im Bade zu belassen, so ist das Resultat immer unsicher. Sauere, haltbar gesilberte Papiere, tonen auch in einem neutralen Platinbade sehr rasch, sind daher besonders für die Herstellung von Platin-Silberdrucken geeignet.

Wiederholt wurde die Verwendung von Platinchlorid-Lösungen empfohlen, welche durch einen Zusatz von organischen Substanzen für den Tonprocess brauchbar gemacht werden. So soll Platinchlorid-Lösung mit Weinsäure gekocht ein vorzügliches Tonbad liefern. Offenbar handelt es sich hier nur um die Bildung von Platinchlorür und es dürfte jedenfalls rationeller sein, gleich bei der Bereitung des Bades diesen Körper zu verwenden. In ganz gleicher Weise wirkt auch

ein Zusatz von Ameisensäure zu einer Platinchlorid-Lösung.

Man hat auch die Behandlung der Copie mit Bromkalium vor der Platintonung vorgeschlagen, um den Tonprocess gleichmässiger und sicherer zu gestalten, wodurch auch das nothwendige Ueberecopiren entfallen soll. Versuche, die der Verfasser mit Salzpapieren durchführte, haben keine zufriedenstellenden Resultate ergeben. Bromsalze, sowohl als Vorbad als auch in der Platinlösung, wirken enorm verzögernd und während sonst in einigen Minuten der gewünschte Farbenton erreicht wurde, war bei dieser Modification des Processes eine Stunde hiezu erforderlich. Papiere, welche Neigung zum Gelbwerden besitzen, waren nach dieser Zeit vollkommen vergilbt.

e) Combinirte Gold- und Platintonung.

Alle in Platinbädern reichlich getonten Bilder zeigen eine gelbliche Nuancirung der Halbtöne, während mit Gold getonte Copien bläulich gefärbte Halbschatten besitzen. Es liegt daher die Idee nahe durch combinirte Gold- und Platintonung Bilder von rein schwarzer Farbe zu erzielen.

Die Verwendung von Gold- und Platinsalzen in einem Tonbade ist nicht durchführbar, da Goldsalze einen alkalischen, Platinsalze aber einen sauren Zustand der Lösung fordern. Saure Goldbäder sind zwar bei Gegenwart von Rhodansalzen oder Fixirnatron verwendbar, diese Zusätze machen aber Platinsalze unwirksam.

Man ist daher gezwungen die beiden Prozesse getrennt, nacheinander zur Anwendung zu bringen.

H. B. Hare<sup>1)</sup> tont daher die gewaschenen Copien zuerst in einem Borax-Goldbade bis sie eine warm braune

---

1) Brit. J. Alm. 1891; Phot. Archiv 1890, S. 371.

Färbung angenommen haben, spült sie dann mit Wasser ab und bringt sie in das Platinbad. Den gleichen Vorgang empfiehlt auch E. Valenta<sup>1)</sup> zur Herstellung von den Platindrucken ähnlichen Silbercopien.

Das Verfahren ist ohne Zweifel gut, nur erfordert seine Durchführung viel Uebung, weil das Mass der Goldtonung ein ganz bestimmtes sein muss, damit der bläuliche Goldton die gelbliche Platinfärbung eben neutralisirt. War die Färbung im Goldbade ungenügend, so entstehen gelblich nuancirte Copien, war sie zu reichlich, so erhält man ausgesprochen bläuliche Halbschatten, die mit den schwarzen Tiefen nicht harmoniren.

Es gelingt zwar auf diesem Wege ziemlich neutral schwarze Bilder zu erhalten, welchen aber doch die homogene reine Färbung des Platindruckes fehlt.

#### **B. Das Fixiren und Waschen der Copien.**

Durch das Fixiren sollen bekanntlich die auf dem Papiere noch vorhandenen lichtempfindlichen Silbersalze gelöst werden, während das darauf folgende Waschen eine vollkommene Entfernung derselben bezweckt. Zum Fixiren benützt man ausschliesslich eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und trotz der mehrfachen Nachtheile, welche die Verwendung dieser Substanz im Gefolge hat, ist es bisher nicht gelungen, sie durch einen besser entsprechenden Körper zu ersetzen. Der Gebrauch des unterschwefligsauren Natriums in einem Raume, wo die Copien gewässert und getont werden, führt oft Störungen herbei, weil Spuren derselben, auf die noch nicht fixirten Bilder gebracht, unverilgbare Flecke veranlassen, Gold- und Platinbäder unbrauchbar machen. Die oft zu beobachtende geringe Haltbarkeit der Silber-

---

1) Phot. Corresp. 1891. S. 566.

bilder wurde zum Theile den Resten von Fixirnatron zugeschrieben, welche in Folge ungenügenden Waschens im Papiere zurückbleiben. Die als Ersatz für das unterschwefligsaure Natrium vorgeschlagenen Körper sind, wie das Rhodanammon oder Chlormagnesium, ungenügend in ihrer Wirkung oder wie das Thiosinamin zu kostspielig und überdies von den erwähnten Nachtheilen nicht frei.

In sauren Platinbädern gefärbte Copien müssen vor dem Fixiren durch reichliches Waschen oder durch Behandlung mit schwacher Sodalösung entsäuert werden, um einer Schwefelung entgegen zu wirken; bei in neutralen oder alkalischen Bädern gefärbten Bildern ist ein einfaches Abspülen genügend.

Man verwendet zum Fixiren eine Lösung von 100 g unterschwefligsaurem Natrium in 1 Liter Wasser; diese Concentration ist vollkommen ausreichend, und es genügt, wenn man die Bilder etwa fünf Minuten in dieser Lösung belässt, vorausgesetzt, dass dieselbe nicht zu kalt ist, sondern eine mittlere Zimmertemperatur besitzt. Ein zu langes Fixiren schädigt die zarten Halbschatten und schwächt die Tiefen, da das unterschwefligsaure Natrium, wie A. H. Sexton<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, ein nicht unbedeutendes Lösungsvermögen für fein vertheiltes Silber besitzt.

Lässt man die Bilder zu kurze Zeit in der Lösung oder ist dieselbe zu verdünnt, so entsteht im Papiere ein sehr schwer lösliches Silberdoppelsalz, das durch Waschen nicht entfernt werden kann. Derartig unvollkommen fixirte Copien zeigen, besonders nach dem Trocknen in der Durchsicht ein grieseliges Aussehen, oft auch grössere undurchsichtige schmutzig gelbe Flecken. Man beobachtet diese Erscheinung besonders bei dicken Papieren.

---

1) Phot. Times 1894. S. 352; Phot. Wochenbl. 1895. S. 10.  
Hübl, Der Silberdruck auf Salzpapier. 5

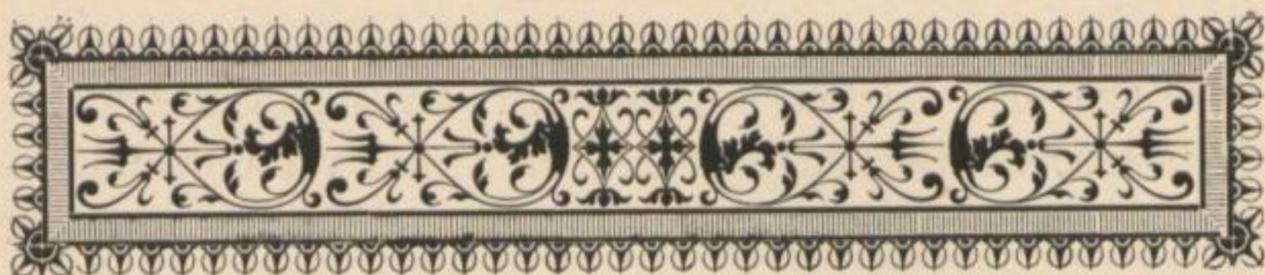
Man benutzt das Fixirbad am besten nur einmal, was bei dem billigen Preise des unterschwefligsauren Natriums auch leicht möglich ist.

Dem Fixiren muss ein sehr sorgfältiges Waschen der Copien folgen, da es für deren Haltbarkeit von grösster Wichtigkeit ist, dass jede Spur von unterschwefligsaurem Natrium und den beim Fixiren entstandenen Silberverbindungen aus dem Papiere entfernt wird. Es ist viel rationeller, kurze Zeit unter oftmaligem Wasserwechsel zu waschen, als die Copien stundenlang in demselben Wasser zu weichen. Ein acht- bis zehnmaliger Wasserwechsel in Intervallen von fünf bis zehn Minuten genügt bei dünnen Papieren, bei dicken Aquarellpapieren muss jedoch zehn bis zwölf Stunden gewaschen werden. Es ist empfehlenswerth, die Copien auf solchen Papieren zweimal zu fixiren; zunächst lässt man sie fünf Minuten im Fixirbade liegen, bringt sie dann auf eine halbe Stunde in eine reichliche Menge Wasser, dann in ein frisches Fixirbad, worin man sie etwa zwei bis drei Minuten belässt, und wäscht endlich gründlich zehn bis zwölf Stunden in zehnmal zu wechselndem Wasser.

Von der genügenden Auswässerung der Bilder kann man sich durch Prüfung des Waschwassers leicht überzeugen. Man bringt zu diesem Zwecke etwas von dem Wasser, in welchem die Copien durch wenigstens fünf Minuten gewässert wurden, in ein Reagensglas, setzt einige Tropfen Silbernitrat-Lösung zu und erwärmt. In der Regel wird in Folge der im Wasser vorhandenen Chloride eine weissliche Trübung entstehen, welche aber beim Erwärmen keine Veränderung erfährt. Sind jedoch im Wasser noch Spuren von Fixirnatron vorhanden, sind also die Bilder noch nicht genügend gewaschen, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erwärmen gelblich.

Um die letzten Spuren von unterschwefligsaurem Natrium zu entfernen, hat man den Zusatz von Oxydationsmitteln, wie unterchlorigsaurer Alkalien (Eau de Javelle), Wasserstoffsperoxyd und in neuester Zeit Kaliumpersulfat, empfohlen. Die Verwendung dieser Substanzen, besonders der letztgenannten, welche unter dem Namen »Anthion« in den Handel kommt, ist ohne Zweifel zweckmässig, doch machen sie ein gründliches Waschen keineswegs überflüssig, und nur reichlich gewaschene Bilder werden durch Benützung solcher Oxydationsmittel an Haltbarkeit gewinnen. Es darf eben nicht übersehen werden, dass nicht nur das Fixirnatron unschädlich gemacht werden muss, sondern dass auch die löslichen Silbersalze aus dem Papiere entfernt werden müssen.





## II. Abschnitt.

### Vorschriften für die Herstellung und Behandlung der Salzpapiere.

#### I. Arrow - root - Papiere.

**D**ie Verwendung von Arrow-root-Lösungen für die Präparation von Salzpapieren war schon in den ersten Zeiten der Photographie üblich und bis zur Einführung des Platindruckes wurden für Copien mit glanzloser Oberfläche fast ausschliesslich Arrow-root-Papiere benutzt. Die Stärke bildet eine indifferente, wässerige Lösungen durchlassende Schicht; ihre Wirksamkeit beschränkt sich lediglich darauf, dass sie theilweise das Versinken des Bildes hindert. Hohe Empfindlichkeit, eine lange Scala, fehlende Spitzlichter und detaillose Schatten charakterisiren das reine Chlorsilberbild auf Arrow-root-Papier.

Wesentlich bessere Resultate erhält man, wenn das Papier vor dem Gebrauche mit Ammoniak geräuchert wird, wenn der Arrow-root-Lösung nebst dem Chlorid auch Citrate zugesetzt werden oder wenn man dem Silberbade eine entsprechende Menge Citronensäure zufügt. Das Papier copirt dann wesentlich brillanter, es fordert aber doch noch kräftig gedeckte Negative. Wegen der durchlässigen Stärkeschicht sind kräftige Silberbäder nothwendig, und man darf nur sehr kurz sensibilisiren. Das Fixiren und Waschen geht rasch und sicher von Statten

und die Copien sind aus diesem Grunde, sowie wegen der Unveränderlichkeit der Stärkeschicht sehr gut haltbar.

Als Beispiel für diese Papiergattung möge das von Lyonel Clark<sup>1)</sup> angegebene Verfahren hier Platz finden.

Lyonel Clark benutzt für die Präparation des Papieres nachstehende Mischung:

Wasser . . . . .	1000 ccm,
Arrow-root . . . . .	20 g,
Citronensäure . . . . .	7 g,
Chlorammonium . . . . .	15 g,
Krystallisirtes kohlen- sures Natrium . . . . .	20 g.

Man kocht aus der obigen Menge Arrow-root und 800 ccm Wasser einen Kleister, löst dann die Citronensäure, das kohlensaure Natrium und das Chlorammonium in 200 ccm Wasser und mischt beide Flüssigkeiten. Die Mischung soll alkalisch reagiren, was bei dem grossen Ueberschusse an Natriumcarbonat auch stets der Fall sein wird.

Man schneidet das Papier in das gewünschte Format, und lässt es drei bis fünf Minuten auf der Oberfläche dieses Bades schwimmen, worauf man es einige Zeit flach liegen lässt und dann erst zum Trocknen aufhängt. Das Papier soll thunlichst rasch getrocknet werden.

Als Sensibilisirung benutzt man folgendes Silberbad:

Destillirtes Wasser . . . . .	1000 ccm,
Silbernitrat . . . . .	140 g,
Citronensäure . . . . .	55 g.

Am einfachsten und sparsamsten sensibilisirt man das Papier, indem man eine kleine Quantität der Flüssigkeit auf dasselbe giesst und diese dann mit einem Streicher gleichmässig ausbreitet, wozu man sich eines

1) Photogazette 1894, S. 204; Phot. Wochenbl. 1894, S. 404.

zwischen zwei Glasplatten eingeklemmten Streifens Baumwollenpeluche (wie man ihn für Bademäntel etc. verwendet) bedient. Man copirt das Papier stark über, wäscht dann mehrmals mit Wasser und färbt in nachstehendem Tonbade:

Wasser . . . . .	100 ccm,
Kaliumplatinchlorür (1 : 5) . . . . .	1 ccm,
Salpetersäure . . . . .	3 Tropfen.

Wenn in der Durchsicht jede Spur von röthlicher Farbe verschwunden ist, was in vier bis fünf Minuten der Fall ist, so ist die Tonung vollendet. Man wäscht dann die Bilder mit Wasser, das ein wenig Soda enthält, dann in reinem Wasser und fixirt mit einem Fixirnatronbade 1 : 5, dem man etwas Ammoniak zugesetzt hat.

## 2. Agar-Agar- und Gelatinepapiere.

Agar-Agar ist als Bildschicht ebenso indifferent wie Stärke, es hält aber das Bild besser auf der Oberfläche und liefert daher brillantere Copien. Aehnlich verhält sich Gelatine, die aber auch die Scala etwas verkürzt, daher in noch höherem Masse das Zustandekommen kräftiger Bilder fördert. Die reine Chlorsilberpräparation entspricht aber auch bei diesen Bildschichten nicht, die Papiere copiren zu weich, um für normale Negative brauchbar zu sein, daher man ein Citrat der Schicht oder Citronensäure dem Silberbade zusetzen muss. In diesem Falle verschwindet dann der erwähnte Unterschied zwischen Agar-Agar und Gelatine fast ganz, beide Papiere copiren mit gleichem Charakter.

Die Schichten werden von allen Lösungen leicht durchdrungen, und auch auf sauer sensibilisirten Papieren copirte Bilder nehmen die Färbung alkalischer Goldbäder leicht an. Agar-Agar hat weniger Tendenz, Metallsalze festzuhalten, lässt sich daher leichter auswaschen wie

Gelatine, es ist ein der Zersetzung wenig ausgesetzter Körper, daher seine Gegenwart die Haltbarkeit der Bilder in keiner Weise beeinträchtigen dürfte.

a) Agar-Agar-Papier.

1. Herstellung des Papiere. 1 g Agar-Agar wird mit 100 ccm Wasser übergossen und nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen fünf Minuten lang gekocht. Man fügt dann 2 g Chlornatrium zu, lässt, indem man die Flüssigkeit warm hält, die ungelöst bleibenden Zellhäute absetzen, giesst die fast klare Lösung in eine Porzellanschale und lässt erstarren. Um die erstarrte Masse in eine, zum Auftragen auf das Papier geeignete Form zu bringen, presst man sie durch Leinwand. Die Gallerte wird zu diesem Zwecke auf ein Stück nicht allzu dichter Leinwand gebracht, die Enden derselben zusammengefaltet und durch entsprechendes Drehen und Quetschen drückt man die Masse durch den Stoff. Die so gewonnene fein vertheilte Gallerte lässt sich anstandslos auf der Oberfläche des Papiere vertheilen.

Der zu präparirende Bogen wird mit Heftnägeln auf einem mit Papier belegten Tische befestigt, ein entsprechendes Quantum der Agar-Agar-Gallerte darauf gebracht und mit Hilfe einer weichen Bürste gleichmässig vertheilt. Man egalisirt dann mit einem Vertreiber die Schicht, bis keine Striche mehr sichtbar sind und lässt den Bogen frei hängend trocknen.

Die Sensibilisirung geschieht durch Schwimmenlassen auf nachstehender Lösung:

Wasser . . . . .	1000 g,
Silbernitrat . . . . .	140 g,
Citronensäure . . . . .	100 g.

Das Bad wird, wenn nöthig, filtrirt und soviel davon in eine Porzellantasse gebracht, dass der Boden derselben 1 bis 2 cm hoch bedeckt ist. Man fasst den zu silbern-

den Bogen an zwei diagonalen Ecken und legt ihn derart auf die Flüssigkeit, dass seine Mitte zuerst mit derselben in Berührung kommt. Um das Auflegen des Papiere zu erleichtern, empfiehlt es sich, dasselbe vor dem Silbern mit der Schichtseite nach auswärts über einen Holzstab zu rollen.

Das Papier soll vor dem Silbern vollkommen trocken sein; man hat hier nicht wie beim Albumin-Glanzpapier ein Abstossen der Silberlösung zu fürchten, diese dringt vielmehr leichter ein, als es wünschenswerth ist.

Trockene Papiere krümmen sich aber beim Schwimmen nach aufwärts, da die mit der Flüssigkeit in Berührung stehende Schichtseite sich ausdehnt. Die sich aus der Lösung hebenden und aufrollenden Papierenden müssen daher durch Herabdrücken oder Auflegen von Holzstäben wieder auf die Oberfläche des Bades gebracht werden. Dem Aufheben des Papiere wirkt man auch in sehr zweckmässiger Weise entgegen, wenn man zwei entgegengesetzte Ränder derselben in der Breite von ca.  $\frac{1}{2}$  cm aufbiegt. Die Feuchtigkeit dringt übrigens so rasch in das Papier, dass es schon nach einer Minute vollkommen flach liegt.

Um die Bildung von Luftblasen zu vermeiden, hebt man den Bogen an einer Ecke auf, lässt ihn erneuert auf die Flüssigkeit herabsinken und wiederholt dies so oft als nöthig. Die Rückseite des Papiere darf von der Silberlösung nicht benetzt werden.

Agar-Agar- und Gelatine-Papiere sollen zwei bis drei Minuten gesilbert werden, vorausgesetzt, dass das Bad die normale Zimmertemperatur besitzt; sehr kalte Bäder fordern ein etwas längeres Schwimmenlassen.

Nach dieser Zeit entfernt man den Bogen von der Flüssigkeit, indem man ihn an einer Ecke anfasst, langsam aufhebt, abtropfen lässt und zum Trocknen aufhängt.

Da ein zu grosser Ueberschuss von auf der Papieroberfläche zurückbleibendem Silbernitrat schädlich wirkt (Seite 35) und auch aus ökonomischen Gründen vermieden werden muss, so ist es zweckmässig, das Papier nicht direct von der Flüssigkeit abzuheben, sondern dasselbe langsam mit der Schichtseite über den Rand der Tasse zu ziehen, wodurch die überschüssige Silberlösung abgestreift wird. Noch besser ist es, wenn man quer über die Tasse, nahe ihrem Rande, einen dicken Glasstab legt, denselben durch in den Tisch knapp neben der Tasse eingeschlagene Drahtstifte fixirt und das Papier nach dem Silber über den Stab wegzieht.

Das gesilberte Papier soll ziemlich rasch trocken werden, weshalb die Sensibilisirung in einem warmen Locale vorgenommen wird. Dicke grobkörnige Papiersorten legen sich in Folge ihrer Steifheit nur schlecht auf das Bad, und zwischen dem Korn bleiben stets Luftblasen hängen, die auch durch wiederholtes Aufheben des Papiers nicht zu beseitigen sind. Man silbert solche Papiere in folgender Weise: der Bogen wird auf eine reine Papierunterlage gelegt, mit einem weichen, breiten Dachshaarpinsel mit der Silberlösung derart überzogen, dass er gleichmässig feucht erscheint und dann erst auf das Silberbad gebracht. Der Pinsel kann anstandslos in Blech gefasst sein, da bei vorsichtigem Gebrauche desselben die Fassung gar nicht mit der Silberlösung in Berührung kommt.

Die gesilberten Papiere halten sich, trocken, kühl und unter Druck (Seite 43) aufbewahrt, Monate lang rein weiss, vorausgesetzt, dass reines Rohpapier benutzt wurde; animalisch geleimte Aquarellpapiere müssen jedoch bald verbraucht werden.

Das Papier muss, so wie alle Salzpapiere, unbedingt in etwas feuchtem Zustande in den Copirrahmen eingelegt werden, da es sonst nicht mit genügender Kraft

copirt (Seite 45). Soll mit Platin braun getont oder ein Rhodangoldbad benutzt werden, so copirt man nur wenig stärker als es das Aussehen des fertigen Bildes fordert; für Schwarztonung in Platin- oder Goldtonfixir-Bädern ist aber reichlich zu copiren.

2. Die Behandlung der Copien. Die Bilder werden in mehrmals gewechseltem Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr getrübt wird; es soll diese Manipulation in ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde beendet sein, da zu langes Wässern das Tönen erschwert. Nach dem Waschen werden die Copien gefärbt, was in verschiedener Weise geschehen kann.

Um braune oder schwarze Nuancen zu erzielen, benutzt man Platinbäder von nachstehender Zusammensetzung:

Wasser . . . . .	1000 ccm,
Kochsalz . . . . .	10 g,
Kaliumplatinchlorür 1:6 . . . . .	2 ccm.

Man bringt die Copien einzeln in die, auf ca. 30 Grad erwärmte, in einer Tasse befindliche Lösung und sorgt durch schaukelnde Bewegung für einen gleichmässigen Verlauf des Processes. Die Färbung geht so rasch vor sich, dass es zweckmässig erscheint, jede Copie gesondert zu behandeln. Das Bild nimmt zunächst eine hellrothe Färbung an, wird später braun und dann violettschwarz. Sollen braun gefärbte Bilder resultiren, so unterbricht man den Process, sobald man ein Dunklerwerden der rothen Copie bemerkt, soll schwarz getont werden, so wartet man die violette Nuance ab. Ein zu langes Belassen im Platinbade ist zu vermeiden, denn es leidet die Brillanz der Copie und giebt zum Entstehen unschöner gelblicher Töne Veranlassung.

Agar-Agar-Papiere erfordern für das Tönen eine, höchstens zwei Minuten, worauf die Bilder mit Wasser abgospült und fixirt werden.

Alkalische Goldbäder geben schwarze Copien mit ausgesprochen violetter oder bläulicher Nuance. Die Bilder verlieren bei diesem Prozesse leicht die Brillanz, er ist somit nur bei Verwendung dichter Negative brauchbar.

Nach dem Wässern werden die Copien zwei bis drei Minuten in folgende Lösung gebracht:

Wasser . . . . .	1000 ccm,
Kochsalz . . . . .	10 g,
Soda . . . . .	10 g.

Man spült dann mit Wasser ab und tont in einem Kreidebade, das man in nachstehender Weise herstellt: 20 ccm Wasser werden mit 8 Tropfen Goldchloridnatrium-Lösung 1:10 und einer Messerspitze voll geschlämmter Kreide versetzt, auf etwa 30 Grad erwärmt und sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, in ca. 1/2 Liter Wasser gegossen. Die Copien ändern in diesem Bade rasch ihre Farbe, sie werden dunkelbraun, dann bläulich, und sobald diese Nuance erreicht ist, spült man sie mit Wasser ab und fixirt.

Bringt man die Copie ehe sie noch die ausgesprochen bläuliche Färbung erreicht hat, in das oben angegebene Platinbad, so lassen sich fast neutral schwarze Bilder erzielen (Seite 53).

Das Goldbad benutzt man nur einmal, da es doch nicht haltbar ist und nur sehr geringe Mengen Gold enthält.

Verwendet man an Stelle des oben beschriebenen Kreidebades ein Rhodangoldbad, so entstehen blau-schwarze Bilder von der Farbe der Neutraltinte. Die Copien gelangen nach dem Wässern in eine Lösung, bestehend aus:

Wasser . . . . .	500 ccm,
Rhodanammon . . . . .	25 g,
Goldchloridnatrium 1:10 . . . . .	2 ccm.

Das Bad färbt gleichfalls sehr rasch und kann wiederholt benutzt werden, wenn man es mit etwas Goldlösung auffrischt.

Das Rhodanbad kann auch nach dem Fixiren benutzt werden, in welchem Falle man es mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt.

Im Tonfixirbade nehmen die Copien bei kurzer Behandlung eine röthlich - violett - schwarze, bei lange dauernder Einwirkung eine bläulich-schwarze Färbung an. Die Bilder gehen dabei ziemlich stark zurück, die Tiefen bleiben aber erhalten, daher die Brillanz gefördert wird.

Man benutzt nachstehende, im Vorrath zu haltende Lösung:

Wasser . . . . .	1000 ccm,
Fixirnatron . . . . .	400 g,
Rhodanammon . . . . .	40 g,
Essigsaures Blei . . . . .	20 g.

Das unterschwefligsaure Natrium und Rhodanammon werden in 800 ccm Wasser gelöst, das Bleisalz in 200 ccm und beide Lösungen gemischt. Zum Gebrauche giesst man das nothwendige Quantum der Flüssigkeit in eine Tasse, fügt auf je 100 ccm 15 Tropfen Goldchloridnatrium-Lösung 1:10 zu, und bringt durch schaukelnde Bewegung den Anfangs entstehenden rothen Niederschlag wieder in Lösung.

Die Copien gelangen ohne vorheriges Waschen in das Bad, sie nehmen zunächst eine gelblichbraune Färbung an, werden dann dunkler und endlich blauschwarz. Die Bilder müssen mindestens fünf Minuten im Bade verbleiben, da diese Zeit zum Fixiren nothwendig ist, worauf sie gewaschen werden. Fast dieselben Nuancen wie im goldhaltigen Tonfixirbade erhalten die Copien, in Folge einer Schwefeltonung, auch im goldfreien Bade, sobald man es mit etwas Säure versetzt. Man fügt der oben an-

gegebenen Lösung auf je 100 ccm etwa 1 g Citronensäure zu und behandelt die Copien ganz in der früher beschriebenen Weise. Die Haltbarkeit derart gefärbter Bilder dürfte jedoch sehr fraglich sein (Seite 50).

b) Gelatinepapiere.

Für Salzpapiere mit Gelatine-Präparation existieren eine Reihe von zum Theile sehr alten Vorschriften. Die Papiere enthalten nebst dem Chlorid meist auch citronensaure Salze oder sie werden mit ammoniakalischen Silberlösungen sensibilisirt.

So giebt Hardwich <sup>1)</sup> folgende Vorschrift:

Wasser . . . . .	1000 ccm,
Gelatine . . . . .	2 g,
Citronensaures Natrium . . . . .	20 g,
Chlorammonium . . . . .	20 g.

An Stelle des citronensauren Natriums kann auch weinsaures Kaliumnatrium (Seignettesalz) benutzt werden. Man lässt das Papier eine Minute lang auf der Lösung schwimmen, trocknet und sensibilisirt durch Schwimmenlassen auf einem Silberbad 1:8 oder durch Aufpinseln von ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung (Seite 41). Eine ganz ähnliche Vorschrift hat Lyonel Clark im Londoner Camera-Club <sup>2)</sup> empfohlen. Seine Vorschrift stimmt mit der auf Seite 59 für Arrow-root-Papiere angegebenen überein, nur werden an Stelle der Stärke 20 g Gelatine benutzt.

Auch Dunmore <sup>3)</sup>, dann Biggs <sup>4)</sup> geben ähnliche Vorschriften für die Herstellung von Salzpapieren mit stumpfer Oberfläche.

1) Manual der photogr. Chemie. 1863. S. 385.

2) Phot. Archiv 1889. S. 337.

3) Brit. Journal Phot. 1890; Eder, Jahrbuch. 1891. S. 515.

4) Phot. Wochenbl. 1889. S. 204.

Gelatinepapiere geben dieselben Resultate, wie das oben beschriebene Agar-Agar-Papier und lassen sich auch in analoger Weise behandeln.

### 3. Harzhaltige Papiere.

Ein Zusatz von Harz macht die Bildschicht undurchlässiger für wässrige Lösungen, die Sensibilisierung bleibt daher besser auf der Oberfläche des Papiers erhalten, wodurch das Versinken des Bildes verhindert, die Brillanz der Copie vermehrt wird. Die Papiere mit harzhaltiger Präparation müssen etwas länger gesilbert werden und fordern auch etwas stärkere Tonbäder als Arrow-root- oder Agar-Agar-Papier. Um nach mässig kräftigen Negativen saftige Copien zu erzielen, ist aber auch bei diesen Papieren ein Citratzusatz zur Salzung oder eine ammoniakalische Silberung erforderlich.

#### a) Harz-Arrow-root-Papier.

Sehr dichte, die Poren des Papiers schliessende Schichten erhält man durch Verwendung von harzhaltigen Stärkelösungen. Die Präparation eignet sich für fast jede Gattung Rohpapier, auch für grobkörnige Aquarellpapiere, ohne dass eine Nachleimung erforderlich wäre, sie liefert vollkommen glanzlose Schichten und veranlasst das Entstehen brillanter Copien.

Die Papiere nehmen die Goldtonung weniger leicht an als solche mit Agar-Agar-Präparation und eignen sich besonders für Platin- oder combinirte Gold-Platinfärbung. Eine kurze Platintonung giebt rothbraune Bilder, lange getont erhält man schwarze Copien mit röthlichviolettem Stich. Bei zu langer Einwirkung der Platinlösung nehmen die zarten Schatten eine gelbliche Färbung an.

Die Herstellung des Papiers erfolgt in nachstehender Weise:

Man versetzt 100 ccm  $2\frac{1}{2}$  proc. Arrow-root-Lösung mit  $2\frac{1}{2}$  g Chlornatrium und mischt unter kräftigem Schütteln 10 bis 20 ccm ammoniakalische Schellacklösung 1:10 (Seite 32) zu. Gut geleimte Papiere fordern 10 ccm, stärker saugende Sorten bis 20 ccm Harzlösung.

Die sich bildende dickflüssige Masse trägt man mit einem breiten Pinsel oder einer weichen Bürste auf das Papier auf, egalisiert mit dem Vertreiber derart, dass die ganze Oberfläche gleichmässig feucht erscheint und keine Pinselstriche mehr sichtbar sind und hängt dann zum Trocknen auf. Das Papier soll ziemlich rasch getrocknet werden, was besonders bei den stärker saugenden Aquarellpapieren zu beachten ist.

Man silbert 4 bis 5 Minuten lang durch Schwimmenlassen auf einem Bade von 120 g Silbernitrat und 80 g Citronensäure auf 1 Liter Wasser. Wird das Papier in nicht zu trockenem Zustande zum Copiren verwendet, so ist eine Räucherung mit Ammoniak ganz überflüssig.

Die Copien werden nach dem Waschen in der bei Agar-Agar-Papier angegebenen Weise im warmen Platinbade getont, dem eventuell eine Färbung im Kreidegoldbade vorangehen kann. Sollte das Kochsalz-Platinbad sich nicht genügend wirksam erweisen, so fügt man demselben 5 Procent Alaun zu.

Copien auf Harz-Arrow-root-Papier nehmen im Tonfixirbade meist nur eine röthlich-violette Färbung an und auch bei langer Einwirkung sind bläulich-schwarze Töne kaum zu erzielen.

b) Harzemulsionspapier nach E. Valenta.

E. Valenta <sup>1)</sup> verseift reines, lichtgelbes französisches Colophonium, welches erfahrungsgemäss später nicht nachdunkelt, mischt die entstandene Seife mit Gelatinelösung

1) Phot. Corresp. 1891. S. 564.

und scheidet dann durch Zusatz von Citronensäure das Harz in feinvertheiltem Zustande aus. Man erhält so eine Gelatinelösung, in welcher Harz emulsionirt ist und die überdies Citrate gelöst enthält.

Die Herstellung dieser Harzemulsion erfolgt in folgender Weise: Man löst 10 g Salmiak in 100 ccm Wasser auf; ferner lässt man 3 bis 4 g Gelatine in Wasser quellen und verseift andererseits 3 bis 4 g feinst gepulvertes liches französisches Colophonium mit Ammoniak. Zu diesem Zwecke erhitzt man Wasser in einer Porzellan-schale zum Sieden, fügt etwas Ammoniak dazu und trägt unter Umrühren das Harz portionsweise ein. Die gebildete klare Seifenlösung wird nun mit der gequollenen Gelatine zusammengebracht und erst wenn diese gelöst ist, die oben angegebene Salmiaklösung zugefügt. Man füllt auf 1 Liter mit weichem Wasser (destillirtes oder Regenwasser) auf, neutralisirt die Lösung vorsichtig mit verdünnter Salzsäure und setzt endlich eine concentrirte Lösung von Citronensäure in Wasser bis zur stark sauren Reaction zu. Man erhält eine milchige Flüssigkeit, die man zur Präparation des Papiere verwendet.

Am besten eignet sich photographisches Rohpapier von Rives, da es nicht gelb wird und schöne reine Weissen giebt.

Das zu präparirende Papier wird mit der warmen Flüssigkeit mittels eines Schwammes befeuchtet und dann auf der warmen Lösung ca. drei Minuten schwimmen gelassen.

Zum Trocknen werden die Bogen in einem gut geheizten Zimmer mittells Klammern an Schnüren aufgehängt.

Man sensibilisirt das Papier durch drei Minuten langes Schwimmenlassen auf einer 12 procentigen Lösung von Silbernitrat. Es empfiehlt sich, das Papier vor dem Copiren in der auf Seite 42 angegebenen Weise mit

Ammoniakdämpfen zu räuchern. Werden die Copien kurze Zeit gewässert und dann in einer 10 bis 15 procentigen Fixirnatron-Lösung, welche mit saurem schwefligsaurem Natrium angesäuert wurde, fixirt, so erhält man Copien, die einen angenehm röthlich-braunen Ton zeigen. Zur Herstellung von schwarzen Bildern verfährt man in folgender Weise: die gewässerten Copien werden vorerst in einem Goldbade, bestehend aus 0,3 g Goldchlorid, 8 g Borax und 1000 ccm Wasser so lange belassen, bis sie einen tief dunkelvioletten Ton in der Durchsicht angenommen haben. Man spült sie dann mit Wasser ab und bringt sie in ein Platinbad, welches aus 1 g Kaliumplatinchlorür, 300 ccm Wasser und 15 bis 20 Tropfen Salpetersäure besteht. Nachdem die Bilder eine schwarze Färbung angenommen haben werden sie gewaschen und fixirt.

Die Albuminpapierfabrik Dr. E. Just in Wien bringt das Harzemulsionspapier, als Dauerpapier präparirt, d. i. sauer gesilbert, in den Handel.

#### 4. Papiere mit Albumin- und Caseïnschichten.

Albumin- und caseïnhaltige Schichten werden beim Silbern fast undurchlässig für wässrige Lösungen, sie erhalten daher die Bilder sehr gut auf der Oberfläche und das Tönen sowie das Fixiren geht relativ langsam vor sich. Die erwähnten Körper betheiligen sich als activ organische Substanzen auch an der Bilderzeugung und beeinflussen den Charakter der Copien, indem sie die Brillanz derselben in höherem Masse fördern als das bei den Citraten der Fall ist. Albuminpapiere geben auch neutral gesilbert kräftige Copien, und ein Zusatz von citronensauren Salzen zur Präparation oder von Citronensäure zum Silberbade ist ohne weiteren Einfluss auf die Brillanz.

Neutral sensibilisirt nehmen die Papiere die Goldtonung leicht, die Färbung im Platinbade aber schlecht an, während die saure Sensibilisirung das entgegengesetzte Verhalten zur Folge hat. Platingetonte Copien zeigen ein der Sepiafarbe sich näherndes gelbstichiges Braun und unterscheiden sich dadurch von der stets röthlichen Nuance der früher beschriebenen Salzpapiere. Die Verwendung albuminhaltiger Schichten für Mattpapiere wurde vom Verfasser im »Atelier des Photographen«, 1895, Seite 3 beschrieben; die Firma E. Just in Wien bringt haltbar gesilberte Matt-Albuminpapiere in den Handel.

Bei Verwendung reiner Albuminschichten, die man in der auf Seite 23 angegebenen Weise mattirt, erhält man Papiere, die sich in Platinlösungen nur schlecht färben, dabei oft einen allgemein gelben Ton annehmen und dabei die Tiefe und Brillanz verlieren.

Es ist daher zweckmässig, das Albumin mit indifferenten Körpern zu mischen, und als solcher empfiehlt sich besonders Arrow-root, weil es am wenigsten Tendenz zur Bildung glänzender Schichten hat, leicht zu behandeln ist, und keine Neigung zum Festhalten von Metallsalzen besitzt. Je grösser der Arrow-root-Zusatz, desto mehr verliert das Papier die Charakteristik der Albuminschicht, desto weicher copirt es, desto kräftiger gedeckte Negative sind erforderlich.

Die Herstellung des Matt-Albuminpapieres erfolgt in nachstehender Weise:

50 ccm Albumin (Seite 30) werden mit 50 ccm 2 procentiger Arrow-root-Lösung gemischt und mit 2 g Chlornatrium gesalzen. Man trägt die Flüssigkeit in der auf Seite 23 beschriebenen Weise auf das Papier auf und mattirt die Schicht mit Hilfe einer weichen Bürste. Aquarellpapiere fordern meist eine Nachleimung mit Gelatine oder Agar-Agar.

Zum Zweck der Sensibilisirung lässt man das trockene Papier 3 bis 4 Minuten auf nachstehender Lösung schwimmen:

Wasser . . . . .	1000 ccm,
Silbernitrat . . . . .	120 g,
Citronensäure . . . . .	15 g.

Grobkörnige Papiere werden wie auf Seite 73 angegeben, gesilbert. Das Papier ist, trocken und kühl aufbewahrt, sehr gut haltbar, während neutral gesilbertes Papier nach kurzer Zeit gelb wird.

Das Matt-Albuminpapier muss unbedingt in etwas feuchtem Zustande verwendet werden, da sonst nicht die wünschenswerthe Tiefe in den Schatten zu erreichen ist. Wenn das Papier den entsprechenden Gehalt an Feuchtigkeit besitzt, so copirt es brillant mit tief roth-brauner Farbe. Die Negative sollen ungefähr von jener Beschaffenheit sein, wie sie das Celloïdinpapier fordert.

Das Räuchern mit Ammoniak steigert die Empfindlichkeit des Papiere, ohne die Brillanz der Copie zu vermehren, verzögert aber das Tönen in Platinlösungen.

Das sauer gesilberte Matt-Albuminpapier soll grundsätzlich nur in Platinbädern gefärbt werden, für Goldtöne ist es, wie schon erwähnt, nur wenig geeignet. Man benutzt eine etwas angewärmte Lösung von:

Wasser . . . . .	1000 ccm,
Chlornatrium . . . . .	10 g,
Kaliumplatinchlorür (1:6) . . . . .	6 ccm.

Bezüglich der Haltbarkeit und Benutzung dieses Bades wurden Seite 57 die nothwendigen Anhaltspunkte gegeben. An Stelle des Albumins kann auch eine Caseinlösung (Seite 30) benutzt werden, die ganz ähnliche Resultate liefert.

### Die Verwendbarkeit des Silberdruckes auf Salzpapier.

Die Salzpapiere sind besonders für grosse Formate, seien es Naturaufnahmen oder Reproduktionen, geeignet. Für sehr dichte Negative, die sich in anderer Weise kaum copiren lassen, ist das Arrow-root- oder Agar-Agar-Papier sehr gut brauchbar, während man für Matrizen von normaler Deckung Harz-Arrow-root- oder Matt-Albuminpapier benutzen wird.

Das Tönen in Goldlösungen wird relativ wenig zur Anwendung gelangen, weil die erzielbaren Nuancen den künstlerischen Anforderungen kaum entsprechen. Man tont in der Regel mit Platinlösungen und trachtet in dieser Weise den Platindruck zu imitiren.

Das Salzpapier bietet gegenüber dem Platinpapier eine Reihe nicht zu unterschätzender Vortheile. So stellt es an die Beschaffenheit des Negatives nicht so hohe Anforderungen wie dieses; etwas kurz exponirte Matrizen, mit mässigen von nur schwach angedeuteten Details unterbrochenen Schatten sind für den Platindruck kaum brauchbar, sie copiren aber meist recht gut auf Salzpapier.

Bei allen Entwicklungspapieren sind Täuschungen beim Copiren kaum zu vermeiden und aus diesem Grunde wird vielfach das Auscopirverfahren dem Platin- und Bromsilberemulsions-Process vorgezogen.

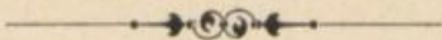
Die Herstellung der Salzpapiere ist äusserst einfach, ihre Haltbarkeit kommt jener der Auscopir-Emulsionspapiere mindestens gleich und übertrifft in dieser Beziehung das Platinpapier. Trotz dieser Vortheile vermag aber die Copie auf Salzpapier keineswegs den Platindruck zu ersetzen. Die zarte Modulation in den lichten Halbtönen, welche letzterer zeigt, ist dem Silberbilde ebenso fremd, wie die, in der ganzen Scala homogene Färbung,

welche dem Platindrucke das bekannte ruhige, bescheidene und doch so vornehme Aussehen verleiht.

Bezüglich der Haltbarkeit kann kein Silberdruck mit einem Platinbilde rivalisiren, denn trotz noch so ausgiebiger Vorplatinirung unterliegt die Copie dem Verbleichen und Vergilben, sie bleibt trotz ihrer schwarzen Farbe das vergängliche Silberbild.

Der Salzpapier-Process ersetzt aber vollkommen das Matt-Celloidin- und -Gelatinepapier und ergänzt in sehr glücklicher Weise den Platindruck, denn auf Salzpapier lassen sich sehr leicht warme braune Töne erzielen, die im Platindruck nur bei Anwendung der umständlichen und höchst unbequemen heissen Entwicklung zu erhalten sind.

Von diesen Gesichtspunkten müssen die eben beschriebenen Verfahren beurtheilt werden; sie sind keiner allgemeinen Anwendung fähig, man wird sie benutzen, wenn ihre Vortheile zur Geltung gelangen. Als Ersatz für das Bromsilber-Gelatinepapier wegen der Sicherheit beim Copiren und der Einfachheit des Processes, an Stelle des Celloidin-Mattpapieres wegen der ungleich einfacheren Herstellungsweise und endlich statt Platinpapier bei Negativen, welche für dieses nicht geeignet sind, dann um braune oder bläulich nuancirte schwarze Drucke zu erzielen, oder um endlich die Unsicherheit beim Copiren zu vermeiden.





## Sach - Register.

### A.

Agar - Agar 26.  
— -Lösung 19. 26.  
— -Papier 71.  
Albumin 28.  
Alkalien im Goldbade 51.  
Ammoniak - Räucherung 42.  
Analyse des Silberbades 37.  
Argentometer 37.  
Arrow-root 24.  
— -Papier 68.  
Aufbewahrung des Papiers 43.

### B.

Bildschicht 22.  
Bleisalze im Fixirbade 50.

### C.

Casein 30.  
— -Papier 81.  
Charakteristik d. Copirverfahren 1.  
Chlorsalze 20.  
— im Platinbade 59.  
Chlorsilber 10.  
— -Modificationen 33.  
Copiren 45.

### D.

Dauerpapiere 43.  
Deckung der Negative 46.  
Doppelfarben 2.

### E.

Emulsionspapiere 8.  
Entwicklungspapiere 7.  
Entfärben der Silberbäder 40.

### F.

Färben s. Tonen.  
Farbe der Copien 1. 15. 45. 53. 60.  
— — Negative 46.  
Feuchtigkeit während des Copi-  
rens 45. 73.  
Fixiren 64.

### G.

Gelatine 27.  
— -Lösung 19.  
— -Papier 77.  
Gelbfärben der Copien 62.  
Goldchlorid - Doppelsalze 52.  
Goldbäder 51. 75.  
Gold- und Platintonung 63.  
Gradation 5.

### H.

Haltbarkeit der gesilberten  
Papiere 42.  
— — Platinbäder 61.  
Harze 31.  
Harz - Arrow-root - Papier 78.  
— -Emulsions - Papier 79.  
— -Lösungen 32.

### L.

Leimung der Papiere 17.

### M.

Matt - Albuminpapier 81.  
Mattiren 23.  
Menge des Chlorides 21.

**N.**

Nachleimen 19.

**O.**

Organische Substanzen 11. 21.  
Oxalsäure 16.

**P.**

Papier 16.  
— -Präparation 23.  
Platin-Bäder 57. 70. 74. 83.  
— -Chlorid 58. 63.  
— -Chlorür 58.

**R.**

Rhodan-Goldbäder 54. 75.  
Rohpapier 16.

**S.**

Salzpapier 8.  
Säure im Fixirbade 50.  
— — Tonfixirbade 56.  
Scalenlänge 4.  
Schwefeltonung 49. 56. 76.  
Silber-Albuminat 13.  
— -Bad, ammoniakalisches 41.  
— — Concentration 35.  
— — saures 36.  
— -Citrat 14. 22.

Silber-Nitrat 11.  
— -Oxalat 16.  
— -Phosphat 16.  
— -Tartrat 14. 22.  
— -Verbrauch 36.  
Silbern des Papiere 72.  
Stärke 24.  
— -Kleister 25.

**T.**

Temperatur der Platinbäder 59.  
Thiosinamin 49. 65.  
Tonen 47.  
— in Platinlösungen 59.  
— in Goldlösungen 51.  
— nach dem Fixiren 54.  
Tonfixirbäder 54. 76.

**U.**

Ueberecopiren 47.  
Untersuchung der Silberbäder 37.

**V.**

Verderben der Platinbäder 61.  
Verstärken der Silberbäder 36.

**W.**

Waschen der Copien 64.

F

Encyklopädie der Photographie.

Heft 18.

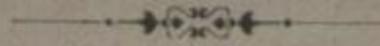
Der

Silberdruck auf Salzpapier

von

Arthur Freiherrn von Hübl,

k. u. k. Major und Vorstand der techn. Gruppe im k. u. k. militär-geographischen  
Institute in Wien.



Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1896.

Von der **Encyklopädie der Photographie** sind bisher die nachstehenden Hefte erschienen:

1. **Der Schutz des Urheberrechtes an Photographien.** Von Ludwig Schrank, kaiserlicher Rath. 1893. Preis Mk. 2.
2. **Die Photographie in natürlichen Farben.** Von Eduard Valenta. 1894. Preis Mk. 3.
3. **Die Collodium-Emulsion.** Von Arthur Freiherrn von Hübl. Mit 3 Holzschnitten und 3 Tafeln. 1894. Preis Mk. 5.
4. **Anleitung zur Ausübung der Photoxylographie.** Von Alexander Lainer, k. k. Professor. Mit 12 Holzsehn. 1894. Preis Mk. 2.
5. **Die Photographie auf Forschungsreisen und die Wolkenphotographie.** Von Dr. med. R. Neuhauss. 1894. Preis Mk. 1.
6. **Die Photo-Galvanographie.** Von Ottomar Volkmer, k. k. Hofrath und Direktor der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien. Mit 16 Abb., 1 Portrait u. 6 Druckproben. 1894. Preis Mk. 6.
7. **Die Misserfolge in der Photographie.** Von H. Müller, Bibliotheks-Assistent an der Kgl. techn. Hochschule Berlin. I. Theil: **Negativ-Verfahren.** Mit 9 Figuren u. Sachregister. 1894. Preis Mk. 2.
8. **Die Mikrophotographie und die Projection.** Von Dr. med. R. Neuhauss. Mit 6 Abbildungen. 1894. Preis Mk. 1.
9. **Die Misserfolge in der Photographie.** Von H. Müller, Bibliotheks-Assistent an der Königl. techn. Hochschule Berlin. II. Theil: **Positiv-Verfahren.** 1894. Preis Mk. 2.
10. **Die Stereoskopie und das Stereoskop in Theorie und Praxis.** Von Dr. F. Stolze. Mit 35 Abbildungen im Texte. 1894. Preis Mk. 5.
11. **Die Photolithographie.** Von Gg. Fritz, k. k. Vice-Director der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien. Mit 8 Abbildungen und 8 Tafeln. 1894. Preis Mk. 8.
12. **Die photographische Aufnahme von Unsichtbarem.** Von Hofrath O. Volkmer, k. k. Direktor der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien. Mit 29 Abbildungen. 1894. Preis Mk. 2,40.
13. **Der Platindruck.** Von Arthur Freiherrn von Hübl. Mit 7 Holzchnitten. 1895. Preis Mk. 4.
14. **Die gerichtliche Photographie.** Von Alphonse Bertillon, Chef du service d'Identification de la Préfecture de Police. Mit 15 Abbild. im Text und 9 Tafeln. 1895. Preis Mk. 4.
15. **Anleitung zur Verarbeitung photographischer Rückstände sowie zur Erzeugung und Prüfung photographischer Gold-, Silber- und Platinsalze.** Von Alexander Lainer, k. k. Professor. Mit 13 Abbildungen. 1895. Preis Mk. 3.
16. **Die Photo-Gravüre zur Herstellung von Tiefdruckplatten in Kupfer, Zink und Stein mit den dazu gehörigen Vor- und Nebenarbeiten nebst einem Anhang über Kupferdruck-Maschinen.** Von Ottomar Volkmer, k. k. Hofrath und Direktor der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien. Mit 36 Abbild. im Texte u. 4 Druckproben als Beilagen. 1895. Preis Mk. 8.
17. **Die Kunst des Vergrösserns auf Papiere und Platten.** Von Dr. F. Stolze. Mit 77 Abbild. im Texte. 1895. Preis Mk. 6.

*Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.*

**Ausführliches Handbuch der Photographie** von Regierungsrath Dr. J. Maria Eder, k. k. Director der k. k. Lehr- u. Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, Docent an der technischen Hochschule in Wien etc. Mit über 1200 Holzschnitten und vielen Tafeln.

Band I, 1. Hälfte. 2. Aufl., oder Heft 1—3. 12 M. — Pf.  
2. „ 2. „ „ 4 u. 5. 16 M. — Pf.  
Ergänzungsband 4 M. — Pf.  
Band II oder Heft 6—8. 7 M. 20 Pf.  
„ III oder Heft 9—11. IV. Aufl. 10 M. — Pf.  
„ IV wird fortgesetzt. Heft 12: 4 M. — Heft 13: 3 M.

**Recepte und Tabellen für Photographie und Reproductions-technik**, welche an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien angewendet werden. Von Dr. Josef Maria Eder, k. k. Direct. der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie u. Reproductionsverfahren in Wien etc. Dritte Aufl. Preis Mk. 2. In Leinwd. geb. Mk. 2,40.

**Handbuch der Photographie für Amateure und Touristen.** Von G. Pizzighelli, k. u. k. Major u. Genie-Director. 2. Aufl. 1893.

Band I. Die photographischen Apparate. Mit 531 Abbild. Mk. 8.  
Band II. Die photographischen Processe. Mit 207 Abbild. Mk. 8.  
Band III. Die praktischen Anwendungen der Photographie. Mk. 8.

**Anleitung zur Photographie für Anfänger.** Herausgegeben von G. Pizzighelli, k. u. k. Oberstlieutenant im Genie-Stabe. 7. Auflage. Mit 153 Holzschnitten. 1895. Mk. 3 = fl. 1,80.

**Anleitung zu den Laboratoriumsarbeiten mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse des Photographen.** Von Alex. Lainer, k. k. Professor und wirkl. Lehrer für Chemie u. Physik an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien. Mit 243 Abbild. 1892. Mk. 3.

**Photographisches Taschen-Lexikon.** Ein Nachschlagebuch für Berufs- und Liebhaber-Photographen. Nebst Vocabularium. Deutsch. Englisch. Französisch. Lateinisch. Von Dr. Julius Schnauss. 1893. Mk. 4.

**Anleitung zur Positiv- und Negativ-Retouche.** Herausgegeben und durch praktische Beispiele erläutert von Carl Zamboni, Maler und Photograph. Mit 8 Lichtdrucktafeln. 1888. Mk. 5.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

# PHOTOGRAPHISCHE RUNDSCHAU

Zeitschrift für Freunde der Photographie.

Herausgegeben und geleitet

von

**Dr. R. Neuhauss,**

pract. Arzt in Berlin W., Landgrafenstrasse 11.

Unter besonderer Mitwirkung

von

**Ch. Scolik,**

K. u. K. Hofphotograph in Wien VIII,  
Piaristen-Gasse 48,

**F. Schmidt,**

Docent der Grossherz. Badisch. Techn.  
Hochschule in Karlsruhe,

und der Herren:

Dr. Aarland, Pastor Allihn, A. Annacker, Dr. P. Braunschweig,  
Dr. E. Büchner, M. v. Déchy, C. F. Dietrich, Franz Goerke, k. u.  
k. Major A. Freiherr v. Hübl, C. F. Hoffmann, Paul v. Jankó, Pro-  
fessor A. Kleinstüber, H. Krone, Dr. G. Langbein, A. v. Lavroff, Pro-  
fessor Dr. E. Lehmann, L. Lewinsohn, Professor Dr. Mach, Dr. L. Mach,  
Professor Marktanner-Turneretscher, Geheimrath A. Meydenbauer,  
Dr. A. Miethe, Professor E. Morgenstern, Dr. H. Müller, Dr. Musehold,  
G. H. Niewenglowski, Dr. Nitze, k. u. k. Oberst A. Ritter von Obermeyer,  
k. u. k. Oberstlieutenant G. Pizzighelli, Oberingenieur V. Pollack, G. Richter,  
Dr. B. Riesenfeld, Pfarrer Ant. Rittmann, Dr. P. Rudolph, Otto Scharf,  
Dr. Schloemilch, Prof. Dr. K. E. F. Schmidt, stud. ing. Hans Schmidt,  
Dr. J. Schnauss, Dr. V. Schumann, Dr. R. Spitaler, R. Ritter von Stauden-  
heim, Dr. Fr. Stolze, Ed. Valenta, Hofphotograph F. H. Voigt, Professor  
Dr. Ferd. Wang.

Jährlich 12 Hefte mit Textabbildungen und Kunstbeilagen.

**Preis pro Heft Mk. 1,—.**

Die „Photographische Rundschau“ ist Organ folgender Vereine:

Der „Freien photographischen Vereinigung zu Berlin“,  
der „Deutschen Gesellschaft von Freunden der Photographie in Berlin“,  
des „Verein von Freunden der Photographie zu Braunschweig“, der  
„Schlesischen Gesellschaft von Freunden der Photographie in Breslau“,  
des „Club der Amateur-Photographen in Brünn“, des „Verein von  
Freunden der Photographie in Chemnitz“, der „Freien photogra-  
phischen Vereinigung in Crefeld“, des „Photographischen Verein  
in Davos“, des „Amateur-Photographen-Verein zu Dresden“, des  
„Verein von Freunden der Photographie in Düsseldorf“, des „Club  
der Amateur-Photographen in Graz“, der „Photographischen Ge-  
sellschaft in Halle a. S.“, des „Amateur-Photographen-Verein in  
Hamburg von 1891“, der „Gesellschaft zur Förderung der Amateur-  
Photographie in Hamburg“, der „Photographischen Gesellschaft in  
Karlsruhe“, des „Amateur-Photographen-Verein zu Köln a. Rh.“, des  
„Verein von Freunden der Photographie in Königsberg i. Pr.“, der  
„Gesellschaft zur Pflege der Photographie in Leipzig“, des „Amateur-  
Photographen-Verein in Magdeburg“, des „Photographischen Club in  
München“, des „Club der Amateur-Photographen in Salzburg“ und  
des „Club der Amateur-Photographen in Witkowitz“.





ARNO PABST  
Buchbinderei \* Kartonnagen  
Dresden-N., Königstraße 6

*Art. gelocht. 2591 P*



Small, illegible text on a label at the bottom right corner of the page.