

45-42  
Encyklopädie der Photographie.

Heft 45.

Der  
**Schutz der Photographien**

und das

**Recht am eigenen Bilde.**

---

Systematisierte Beiträge

zur

Revision des deutschen Photographie-Schutzgesetzes  
vom 10. Januar 1876.

Von

**Hans Schneiekert,**

Rechtspraktikant in München.

---

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1903.



Encyklopädie der Photographie.

Heft 47.

# Die Ozotypie.

Ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentkopien  
ohne Übertragung

von

**Arthur Freiherrn von Hübl,**

k. u. k. Oberst, Leiter der technischen Gruppe im k. u. k. militär-  
geographischen Institut in Wien.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1903.

Von der **Encykopädie 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 Holzschn. 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 Abbild., 1 Portrait und 6 Druckproben. 1894. Preis Mk. 6.
7. **Die Misserfolge in der Photographie.** Von H. Müller, Bibliotheks-Sekretär an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin. I. Theil: **Negativ-Verfahren.** 2. Aufl. Mit 10 Figuren und Sachregister. 1899. 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-Sekretär an der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin. II. Theil: **Positiv-Verfahren.** 2. Aufl. 1900. Preis Mk. 2.
10. **Die Stereoskopie und das Stereoskop in Theorie und Praxis.** Von Dr. F. Stolze. Mit 35 Abbild. 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 Abbild. 1894. Preis Mk. 2,40.
13. **Der Platindruck.** Von Arthur Freiherrn von Hübl. 2. Aufl. Mit 7 Holzschnitten. 1902. 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 Abbild. 1895. Preis Mk. 3.
16. **Die Photo-Gravüre zur Herstellung von Tiefdruckplatten in Kupfer, Zink und Stein etc.** Von Ottomar Volkmer. Mit 36 Abbildungen im Texte und 4 Druckproben. 1895. Preis Mk. 8.
17. **Die Kunst des Vergrösserns auf Papieren und Platten.** Von Dr. F. Stolze. Mit 95 Abbild. 2. Auflage. 1902. Preis Mk. 6.
18. **Der Silberdruck auf Salzpapier.** Von Arthur Freiherrn von Hübl, k. u. k. Major und Vorstand der techn. Gruppe im k. u. k. militär-geograph. Institute in Wien. 1896. Preis Mk. 3.

**Jedes Heft ist einzeln käuflich.**

Encyklopädie  
der  
**Photographie.**

---

Heft 47.



# Die Ozotypie.

---

**Ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentkopien  
ohne Übertragung**

VON

**Arthur Freiherrn von Hübl,**

k. u. k. Oberst, Leiter der technischen Gruppe im k. u. k. militär-  
geographischen Institut in Wien.



**Halle a. S.**

Verlag von Wilhelm Knapp.

1903.

19 P 04960 0 0047 1 01



## Vorwort.

---

Vor einigen Jahren hat T. Manly ein Kopierverfahren mit Pigmentpapier ausgearbeitet, bei welchem keinerlei Übertragungsprozeß notwendig ist und das auch sonst eine Reihe nicht zu unterschätzender Vorteile bietet.

Dieses als „Ozotypie“ bezeichnete Verfahren wurde bisher noch wenig beachtet und kam nur selten zur Verwendung, obwohl von der Ozotype-Company alle erforderlichen Präparate und Papiere nebst einer ausführlichen Gebrauchsanweisung in den Handel gebracht werden.

In neuester Zeit trachtete man auch von andern Seiten die weitere Verbreitung des Verfahrens zu fördern, statt aber sein Wesen aufzuklären, umgab man es aus geschäftlichen Rücksichten mit dem Schleier des Geheimnisses.

Das vorliegende Heft soll eine volle Orientierung über dieses interessante Kopierverfahren ermöglichen. Es enthält eine Besprechung der Theorie des Ozotypeprozesses und eine Anleitung zur Ausführung desselben, welche mit Benutzung der Manly'schen „Instruction in Ozotype“ auf Grund eigener Versuche ausgearbeitet wurde.

Die dem Verfahren anhaftenden Mängel wurden einer eingehenden Kritik unterzogen. Nur wenn man sich die Unvollkommenheiten eines Verfahrens stets vor Augen

hält, lassen sich die Mißerfolge in der Praxis einschränken und in der Erkenntnis der Fehlerursachen liegt der erste Schritt zur weiteren Ausbildung einer Methode.

Die Ozotypie ist schon gegenwärtig ein für die Praxis vollkommen brauchbares Verfahren, das sich weiter vervollkommenen und vielleicht zu einer vielfach verwendbaren Kopiermethode entwickeln dürfte.

Von geringerer Bedeutung scheint ihre als „Gummi-ozotypie“ bezeichnete Modifikation sein, die auch nur kurz behandelt und der Vollständigkeit wegen aufgenommen wurde.

Wien, im Mai 1903.

**Der Verfasser.**

## Inhalts - Verzeichnis.

---

	Seite
Einleitung. Das Prinzip der Ozotypie und ihre Vorteile gegenüber dem gewöhnlichen Pigmentprozeß . . . . .	1—6
I. Die Theorie der Ozotypie . . . . .	7—24
a) Die Chromkopie. Die Natur und Eigenschaften des Chrombildes, der Einfluß verschiedener Metallsalze auf die Beschaffenheit des Bildes . . . . .	7
b) Der Pigmentierungsprozeß. Der Vorgang bei der Pigmentierung, das Reduktionsbad, der Einfluß der Zusammensetzung des Bades auf den Charakter des Bildes . . . . .	15
II. Die Praxis der Ozotypie . . . . .	24—39
a) Die Wahl und Vorbereitung des Papiere S. 24, b) Das Sensibilisieren S. 26, c) Das Kopieren S. 27 d) Das Wässern der Kopie S. 29, e) Die Umwandlung der Kopie in ein Pigmentbild S. 30, f) das Entwickeln . . . . .	36
III. Die Gummiozotypie . . . . .	39—44
a) Der Prozeß nach T. Manly S. 41, b) Der Leimdruck nach Dr. L. Strasser . . . . .	43

---



## Einleitung.

---

Das Pigmentverfahren ist ein allgemein verwendbarer und wegen der Schönheit der Bilder sehr dankbarer Kopierprozeß. Er läßt die Wahl der Farbe vollkommen frei, liefert haltbare Kopien und ist ein billiges Verfahren, da keinerlei Edelmetall zur Verwendung kommt. Während Celloidin- und Platinpapier, Negative von ganz bestimmtem Charakter fordern, und für Bilder mit breiten tiefen Schatten kaum verwendbar sind, ist der Pigmentprozeß ähnlich dem Kopierverfahren auf Albuminpapier für jedes gute Negativ brauchbar. Dabei zeigt der Pigmentdruck einen nur in den Schatten wahrnehmbaren, diskreten Glanz, der hier vertiefend wirkt, ohne dem Bild das aufdringliche, unschöne Gepräge der glänzenden Kollodium- und Gelatine-Papiere zu erteilen.

Trotz dieser Vorgänge findet aber das Verfahren doch nur beschränkte Verwendung; es wird zwar vielfach für photographische Kopien nach Gemälden benutzt, aber nur selten im Porträt- und Landschaftsfache und auch in Amateurkreisen erfreut sich der Pigmentprozeß nicht der verdienten Pflege.

Die Ursache liegt ohne Zweifel darin, daß der Prozeß umständlich und sehr zeitraubend ist.

Ein mit Gelatine und Farbstoff überzogenes Papier, das sogenannte Pigmentpapier, wird in einer Lösung von doppelchromsaurem Kalium lichtempfindlich gemacht und

dann getrocknet. Schon bei dieser scheinbar ganz einfachen Operation treten oft Schwierigkeiten auf. Gelatine ist bekanntlich in warmem Wasser löslich und die Temperatur des Sensibilisierungsbades darf daher höchstens 18° C. betragen. Im Sommer ist man somit gezwungen das Bad abzukühlen, indem man z. B. die Tasse mit Eis umgibt. Dieser Forderung vermag man immerhin noch zu entsprechen; viel schwieriger ist es aber, das nun folgende Trocknen des Papiers gleichmäßig und genügend rasch durchzuführen. Das Trocknen muß nämlich in einigen Stunden bei einer Temperatur von höchstens 20° beendet sein, was wegen der dicken mit Flüssigkeit angesogenen Gelatineschicht nur in sehr trockenen, gut ventilerten Räumen zu erzielen ist. Dabei muß der Trockenraum dunkel und staubfrei sein. Das rasche Trocknen des Papiers ist aber von größter Wichtigkeit und wer keinen passenden Trockenraum besitzt, hat ununterbrochen mit Anständen zu kämpfen.

Das getrocknete Papier hält sich auch bei passender Aufbewahrung im Winter nur 2—3 Tage, im Sommer kaum 24 Stunden, denn es wird nach dieser Zeit so schwerlöslich, daß es nicht mehr verwendbar ist. Es kommt daher oft vor, daß das sensibilisierte Papier verdirbt, weil es wegen ungünstigem Wetter nicht verwendet werden konnte.

Beim Kopieren des Pigmentpapierees muß unbedingt ein Photometer benutzt werden, da auf der dunklen Schicht nicht eine Spur des Bildes sichtbar ist. Dieser Vorgang fordert selbstverständlich einige Übung bei Beurteilung des Kopiergrades der Negative, die man sich erst mit der Zeit aneignen kann.

Nun folgt das Übertragen und Entwickeln des Bildes. Man bringt die Kopie sowie das Papier, auf welches das Bild übertragen werden soll, in kaltes Wasser, hebt dann beide, Schicht an Schicht liegend,

heraus, preßt sie mit einem Quetscher aneinander und entwickelt nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde in warmem Wasser.

Damit das unlösliche Gelatinbild am Papier haftet, muß dieses mit einer für Wasser fast undurchlässigen Schicht (Chromgelatine, Harz etc.) überzogen sein, doch kommt auch dann noch zuweilen ein partielles Ablösen des Bildes besonders an den Rändern vor.

In dieser Weise erhält man aber eine bezüglich rechts und links verkehrte Kopie und wünscht man ein Bild in richtiger Stellung, so muß zweimal übertragen werden. Man entwickelt zunächst auf einem besonders präparierten Papier oder einer Glasplatte etc., welche als provisorische Unterlage dienen, legt darüber ein mit Gelatine überzogenes Papier und zieht dieses nach dem Trocknen ab. Das Bild haftet nun auf dem Gelatinepapier und erscheint bezüglich rechts und links in richtiger Lage. Wie aus dieser Darstellung zu entnehmen ist, sind es besonders folgende Umstände, welche einer allgemeinen Verwendung des Pigmentverfahrens hindernd im Wege stehen:

1. die Schwierigkeiten des Trocknens nach der Sensibilisierung und die geringe Haltbarkeit des empfindlich gemachten Papiers,
2. die Unsicherheit des Kopierens, und
3. die zeitraubende und nicht ganz leicht auszuführende Operation der zweimaligen Übertragung, wenn, was meist der Fall ist, Bilder in rechtseitiger Stellung verlangt werden.

Schon im Jahre 1873 trachtete Marion<sup>1)</sup> diese Übelstände dadurch zu beseitigen, daß er eine Kopie auf einem nur mit Kaliumchromat überzogenen Papier herstellte, welche mit nassem, nicht sensibilisiertem Pigmentpapier zusammengequetscht und nach mehreren Stunden

---

1) Jahrbuch für Photographie 1901 S. 682.

mit warmem Wasser behandelt wurde. Bei der Belichtung des Chromatpapieres entstehen Chromoxydsalze, welche in Berührung mit dem Pigmentpapier, die dem Bilde entsprechenden Stellen der Gelatineschicht unlöslich machen. In warmem Wasser geht dann die unveränderte Gelatine in Lösung, das aufgequetschte Pigmentpapier läßt sich von der Kopie abziehen und das Chrombild ist nun infolge der darauf haftenden unlöslichen, gefärbten Gelatine in ein Pigmentbild verwandelt.

Die „Mariotypie“ war ein sehr unvollkommenes Verfahren und konnte daher keinen Eingang in die Praxis finden; vor einigen Jahren gelang es aber T. Manly diesen Prozeß derart zu verbessern, daß er zu einem vollkommen brauchbaren Kopierverfahren wurde.

T. Manly fügt der aus Kaliumdichromat bestehenden Papierpräparation gewisse Metallverbindungen, insbesondere Mangansalze, zu, um ein sehr gut sichtbares und an Chromverbindungen reiches Bild zu erzielen, wäscht dann zur Entfernung der löslichen Chromate mit Wasser und verwandelt die hellbraune aus Chromaten und Chromoxyd bestehende Kopie in ein Pigmentbild. Zu diesem Zwecke wird ein Blatt Pigmentpapier in angesäuertem, reduzierende Substanzen, wie Eisenvitriol oder Hydrochinon enthaltenden Wasser — dem Reduktions- oder Säurebad — gebadet, auf die Chromkopie aufgequetscht und nach einiger Zeit dem beim Pigmentverfahren üblichen Entwicklungsprozeß unterworfen. Die Säure löst die Bildsubstanz, der reduzierende Körper bildet aus der Chromsäure Chromoxyd, die Lösung derselben dringt in die Gelatine des Pigmentpapiers und macht sie entsprechend der Abschattierung des Bildes in warmen Wasser unlöslich.

Dadurch entsteht im Innern der Gelatineschichte ein unlösliches Relief, analog jenem, das bei der Belichtung von sensibilisiertem Pigmentpapier unter einem Negativ gebildet wird. Durch Behandlung mit warmen



Wasser wird dann dieses Relief ausgelöst und blosgelegt und bildet ein auf der Chromkopie festhaftendes aus gefärbter Gelatine bestehendes Bild.

Diese Umwandlung der Chromkopie in ein Pigmentbild bezeichnet man als „Pigmentierungsprozeß“.

T. Manly<sup>1)</sup> schrieb die Bildung des unlöslichen Gelatinebildes anfänglich lediglich der Wirkung des in der Papiersensibilisierung vorhandenen Mangansalzes zu. Bei der Belichtung der chromsauren Salze sollte Sauerstoff in Form von Ozon abgespalten werden und dadurch sollte aus dem Mangansalz Mangandioxyd (Braunstein) entstehen, welches im Kontakte mit der, von angesäuertem Wasser durchtränkten Gelatineschicht, diese unlöslich machen sollte.

T. Manly glaubte also, daß die Bilderzeugung einem durch Ozon bedingten Oxydationsprozeß zuzuschreiben sei und bezeichnete seinen Kopierprozeß aus diesem Grunde als „Ozotypie“. Diese gewiß unrichtigen Anschauungen wurden bald von Haddon<sup>2)</sup> widerlegt.

Bei dem Pigmentverfahren in der Form der Ozotypie entfallen tatsächlich alle oben erwähnten Schwierigkeiten, welche der Verwendung des Pigmentdruckes hindernd im Wege stehen. Es muß aber gleich erwähnt werden, daß der Ozotypie anderseits gewisse prinzipielle Unvollkommenheiten anhaften, die vorläufig nicht beseitigt werden konnten, sondern durch einen passend gewählten, mit Verständnis geleiteten Arbeitsvorgang tunlichst unschädlich gemacht werden müssen.

Obwohl der Prozeß schon vor mehreren Jahren von T. Manly eingehend beschrieben wurde, beginnt man sich erst jetzt mit diesem theoretisch sehr interessanten

---

1) The phot. Journ. 1899 S. 218. Jahrbuch f. Photographie 1900 S. 54.

2) Phot. Wochenblatt 1901 S. 45.

Verfahren zu beschäftigen, dem gewiß auch eine Bedeutung für die photographische Praxis zuerkannt werden muß.

Die Ozotypie steht in England unter Patentschutz und von der in London befindlichen „Ozotype-Company“ können alle zur Ausführung nötigen Hilfsmittel bezogen werden. Auch in Deutschland trachtet man das Verfahren in die Praxis einzuführen und es werden Papiere und Präparate für diesen Zweck erzeugt und in den Handel gebracht.

---

## I. Theorie der Ozotypie.

---

Die Ausführung der Ozotypie gliedert sich in zwei Operationen: In die Herstellung der Kopie auf chromiertem Papier und die Umwandlung derselben in ein Pigmentbild, also den Pigmentierungsprozeß. Von theoretischem Interesse ist hierbei besonders die Natur des bei der Belichtung entstehenden Chrombildes, dann der Prozeß, der sich zwischen der Kopie und dem Pigmentpapier während ihres gegenseitigen Kontaktes abspielt.

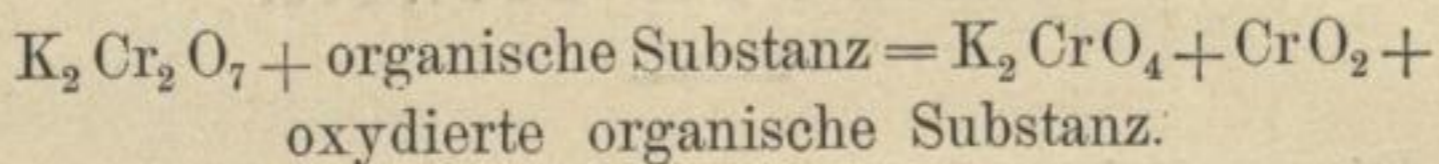
### a) Die Chromkopie.

Gemische von chromsauren Salzen mit organischen Substanzen reagieren bekanntlich im Dunkeln nur sehr langsam aufeinander, zersetzen sich aber bei der Belichtung, indem die Chromsäure eine Reduktion erfährt und der organische Körper oxydiert wird. Dieser Prozeß verläuft ziemlich rasch, wenn die Mischung beider Substanzen trocken ist, während ihre Lichtempfindlichkeit bei Gegenwart von Wasser meist nur eine sehr geringe ist.

Von wesentlichem Einfluß ist es auch, ob neutrale oder saure Salze der Chromsäure zur Verwendung kommen. Die letzteren geben ungleich lichtempfindlichere Mischungen und aus diesem Grunde benutzt man in der Praxis der Chromatphotographie stets die sauren Salze der Chromsäure, die sogenannten Dichromate. Nur das neutrale chromsaure Ammon macht von dieser Regel eine Aus-

nahme, denn es ist bei Gegenwart organischer Substanzen ebenso lichtempfindlich wie die Dichromate des Kaliums und Natriums.

Nach Dr. J. M. Eder<sup>1)</sup> verläuft der Zersetzungsprozeß, welchen das Kaliumdichromat unter diesen Verhältnissen bei der Belichtung erfährt nach folgendem Schema:



Die Hälfte der Chromsäure wird also zu Chromdioxyd d. i. chromsaurem Chromoxyd reduziert, die andere Hälfte bleibt an Kalium in der Form von neutralem chromsauren Kalium gebunden, das kaum lichtempfindlich ist und erst bei sehr langer Belichtung eine Veränderung erfahren könnte.<sup>2)</sup>

Wird an Stelle des Kaliumsalzes Ammoniumdichromat benutzt, so geht der Zersetzungsprozeß weiter, denn das neutrale chromsaure Ammon zerfällt in Chromdioxyd, Sauerstoff und Ammoniak.

Überzieht man daher ein Blatt Papier mit einer Lösung von Kaliumdichromat, so ist es in noch feuchtem Zustande fast gar nicht lichtempfindlich, nach dem Trocknen färbt es sich aber, dem Lichte ausgesetzt, rasch braun. Die Papierfaser, der Leim etc. spielen hier die Rolle der organischen Substanz, sie werden oxydiert und gleichzeitig entsteht Chromdioxyd ein brauner Körper, welcher die Färbung des belichteten Papiers hervor-

1) Dr. J. M. Eder: Über die Reaktionen der Chromsäure, 1878.

2) Die Annahme, daß bei der Belichtung Chromdioxyd entstehe, ist wahrscheinlich nicht ganz richtig. Die Chromsäure vereint sich nämlich mit dem Chromoxyd in mehreren Verhältnissen und Gädicke (Photog. Wochenblatt 1900 S. 17) hat nachgewiesen, daß bei der Wirkung des Lichtes auf Chromatgelatine nicht  $\text{CrO}_2$  d. i.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$  sondern  $\frac{2}{3}$  chromsaures Chromoxyd  $3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$  also  $\text{Cr}_8\text{O}_{15}$  gebildet wird.

bringt. Beim Kopieren unter einem Negativ entsteht daher ein braunes aus Chromdioxyd bestehendes Bild.

Das Chromdioxyd erhält man als braunen Niederschlag, wenn man eine Lösung von Chromalaun mit einem Überschuß von neutralem chromsauren Kalium versetzt. Es ist zwar in Wasser unlöslich, erfährt aber bei fortgesetzter Behandlung mit Wasser — besonders in der Wärme — eine Zersetzung, indem Chromsäure abgespalten wird und an Chromsäure ärmere Verbindungen entstehen. Alkalische Lösungen zerlegen das Chromdioxyd in Chromsäure welche in Lösung geht und grünes Chromoxyd das als Rückstand zurückbleibt. In verdünnten Mineralsäuren ist das trockene Chromdioxyd ziemlich leicht löslich, dagegen nur wenig in Essigsäure.

Wäscht man daher die bei der Belichtung von Chromatpapier erhaltene braune Kopie mit Wasser, so löst sich zunächst nur das unveränderte Dichromat und das bei der Belichtung entstandene neutrale chromsaure Salz; bald beginnt aber auch die Zersetzung des Chromdioxydes, wodurch das Bild immer lichter wird und nach völligem Auslaugen der löslichen Chromate erhält man ein hellbraunes Bild, das nur mehr wenig Chromsäure enthält. Läßt man die Kopie weiter im Wasser liegen, so bleibt nach einigen Stunden nur ein schwach sichtbares grünliches Chromoxydbild zurück. In schwachen Säuren oder alkalischen Flüssigkeiten erfolgt rasches Ausbleichen des Bildes infolge Zersetzung des Chromdioxydes.

Die Umwandlung der Chromkopie in ein Pigmentbild ist aber nur möglich, wenn die Bildsubstanz eine zur Gerbung der Gelatine genügende Menge von Chromverbindungen enthält, und das ist bei Kopien, die so lange gewaschen wurden, daß die Lichter rein weiß erscheinen, nicht mehr der Fall.

Durch Zusatz von gewissen Metallsalzen zur Sensibilisierung lassen sich aber chromreichere Bilder erzielen

und T. Manly benutzt zu diesem Zwecke Mangansalze, insbesondere das schwefelsaure Mangan.

Diesen Zusatz zur Chromatsensibilisierung hat schon vor 15 Jahren Weißenberger<sup>1)</sup> beim Anilinkopierverfahren empfohlen, bei welchem es sich gleichfalls um die Herstellung von an Chromsäure reichen Bildern handelt, die durch Anilindämpfe geschwärzt werden sollen. Weißenberger scheint aber damals die Ursache der Wirksamkeit dieses Zusatzes nicht erkannt zu haben, denn er betrachtete das Mangansalz als Sauerstoffübertrager, weil das Mangan „ein leicht von einer Oxydationsstufe in die andere übergehendes Metall“ ist.

Betrachtet man das Verhalten der Mangansalze gegen lösliche Chromate, so unterliegt es keinem Zweifel, daß ihre Wirksamkeit auf die Bildung von Manganchromat zurückzuführen ist, und diese Anschauung wurde auch schon von Haddon<sup>2)</sup>, und Dr. Hauberisser<sup>3)</sup>, aufgestellt.

Versetzt man die Lösung eines Mangansalzes mit neutralem chromsaurem Kalium, so färbt sich die Flüssigkeit rot und scheidet langsam einen schwarzen kristallinen Niederschlag von Manganchromat ab. Beim Erwärmen erfolgt der Niederschlag momentan und an den Gefäßwänden bildet sich ein schwarzbrauner Belag. Das chromsaure Mangan löst sich leicht in Chromsäure, daher auch ein Mangansalz von Kaliumdichromat nicht gefällt wird.

Ist daher in der Papiersensibilisierung neben Kaliumdichromat auch ein Mangansalz — Mangansulfat oder Manganchlorür — vorhanden, so wird das bei der Belichtung gebildete neutral chromsaure Kalium sich mit diesen zu

---

1) Photog. Korrespondenz 1888 S. 463.

2) Photog. Wochenblatt 1901 S. 45.

3) Photog. Rundschau 1901 S. 200.

Manganchromat umsetzen und das braune Bild besteht dann neben Chromdioxyd auch aus Manganchromat.



Tatsächlich erscheinen auch die Kopien auf manganhaltigem Chrompapier viel dunkler und enthalten bedeutend größere Mengen Chromsäure als jene Bilder, die auf Chromatpapieren ohne Manganzusatz hergestellt wurden.

Das Manganchromat ist in allen Säuren, selbst den schwächsten sehr leicht löslich und wird durch alkalische Lösungen unter Abscheidung von Manganoxyd rasch zerlegt. Es ist aber auch gegen Wasser kein ganz indifferentes Körper, indem es ähnlich dem Chromdioxyd langsam Chromsäure abspaltet und immer basischere Salze bildet. Wäscht man daher eine Chrom-Mangankopie längere Zeit mit Wasser, so wird das Bild immer ärmer an Chromsäure und besteht schließlich nur mehr aus Chrom- und Manganoxyd. Damit hat aber die Kopie ihre Pigmentierungsfähigkeit fast ganz verloren, denn diese hängt hauptsächlich von ihrem Gehalte an Chromsäure ab. Das in der reichlich gewaschenen Kopie noch vorhandene Chromoxyd ist nämlich in so enorm verdünnten Säuren, wie sie beim Pigmentierungsprozeß benutzt werden, nur wenig löslich, gelangt also auch kaum zur Wirkung.

Die Mangan-Chromatkopien vertragen daher nur schlecht das lange Waschen, und darin liegt eine Schwierigkeit bei der Ausführung der Ozotypie. Wird nur kurze Zeit gewaschen, so enthält das Papier noch chromsaures Kalium, was einen allgemeinen Pigmentton verursacht, wässert man aber zu reichlich, so fehlt der Kopie der notwendige Chromsäuregehalt und man erhält nur flauere Bilder, welchen eventuell auch die zarten Schatten fehlen.

Dabei besitzen wir kein sicheres Merkmal, um die genügende Wässerung zu erkennen. Als Grundsatz gilt

gewöhnlich, daß das Waschen so lange fortzusetzen ist, bis die höchsten Lichter rein weiß erscheinen, doch ist dieser Moment, auch wenn man die Negative mit einem Schutzrand aus schwarzem Papier versehen hat, nicht leicht erkennbar. Das sonstige Aussehen des Bildes liefert uns in dieser Beziehung gar keinen Anhaltspunkt, denn die Kopie wird bei fortgesetzter Wässerung zwar etwas lichter, nimmt auch eine mehr rötliche Färbung an, behält aber alle Details und verliert trotzdem die Fähigkeit, sich pigmentieren zu lassen.

Nach den Vorschriften der Ozotype-Company soll man in fließendem Wasser 10 bis 15 Minuten waschen; aber auch dieser Vorgang verbürgt keineswegs ein sicheres Resultat, weil die Papiergattung und die Temperatur des Wassers hierbei eine bedeutende Rolle spielen. Dicke, rauhe Papiere fordern eine längere Wässerung und bei Verwendung von kaltem Leitungswasser mit einer Temperatur von 10 bis 12° ist dieser Zeitraum in jedem Falle ungenügend.

Dazu kommt noch, daß sich nicht ganz frische Papiere überhaupt nicht rein weiß auswaschen lassen, da sie auch bei übermäßig langer Wässerung stets einen bräunlichen Lokaltön behalten. Man kann zwar in diesem Falle mit einer sehr verdünnten Säure nachhelfen, doch ist dieses Mittel stets mit Gefahr für das Bild verbunden, da das chromsaure Mangan auch in äußerst verdünnten Säuren leicht löslich ist.

Bezüglich des zulässigen Spielraums in der Wässerungszeit haben Versuche gezeigt, daß es bei Verwendung von kaltem Leitungswasser allerdings ziemlich gleichgültig ist, ob man die Kopien z. B. 30 oder 50 Minuten wäscht, daß man aber bei Benutzung von Wasser mit einer Temperatur von 20 bis 25° sehr vorsichtig sein muß, weil eine um 5 Minuten verlängerte Wässerung schon deutlich die Pigmentierungsfähigkeit herabsetzt.



Aus diesen Erwägungen folgt, daß man bei der Ozotypie von einer nicht ganz zutreffenden Voraussetzung ausgeht, denn es ist unmöglich, die Kopie von den löslichen Chromaten zu befreien, ohne ihre Pigmentierungsfähigkeit zu beeinflussen. In manchen Fällen wird die unbeabsichtigte Schwächung der Kopie willkommen sein, in anderen Fällen aber nicht, und so bleibt der Waschprozeß stets eine wenig sichere Operation.

An Stelle der Manganverbindungen können auch die sich ähnlich verhaltenden Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Zink- oder Quecksilbersalze benutzt werden. Sie bilden mit den Monochromaten der Alkalien gleichfalls unlösliche chromsaure Verbindungen, die aber bei langer Behandlung mit Wasser auch Chromsäure unter Bildung basischer Salze verlieren.

Günstiger als die erwähnten Metallsalze verhält sich ein Zusatz von Alaun zur Sensibilisierung. Es entsteht an den belichteten Stellen wahrscheinlich ein basisches Aluminiumchromat, jene Verbindung, die man auch erhält, wenn man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit gelbem chromsauren Kalium versetzt. Es bildet sich ein hellgelber gelatinöser Niederschlag, der selbst mit kochendem Wasser behandelt nur Spuren von Chromsäure abgibt, also der Einwirkung des Wassers viel besser widersteht als die erwähnten Chromate des Mangans, Kupfers, Nickels etc.

Aus diesem Verhalten muß man schließen, daß auch die aluminiumhaltige Chromkopie durch das Waschwasser nur wenig angegriffen wird, daß also das Auswässern des Papiers ohne wesentliche Schädigung des Bildes möglich sein dürfte.

Dazu kommt noch, daß die Aluminiumsalze bekanntlich Gelatine unlöslich machen, und daß daher ein Zusatz

von Alaun zur Sensibilisierung eine Anreicherung des Bildes mit gerbenden Substanzen bedeutet.

Tatsächlich erhält man auch mit solchen Sensibilisierungen leichte kräftige, brillante Pigmentbilder, als mit Papieren, welche mit den üblichen Chrom-Manganlösungen sensibilisiert sind.

Ein Zusatz von Mangansalz ist aber doch empfehlenswert, weil er das Entstehen eines sehr gut sichtbaren Bildes bedingt.

Wie aber auch die Sensibilisierung zusammengesetzt sein mag, jedenfalls wird man eine tunlichst rasche Entfernung der löslichen Salze bei der Wässerung anstreben müssen. Es ist daher empfehlenswert, stets nur frisch sensibilisiertes Papier zu verwenden und das Papier vor der Sensibilisierung derart vorzubereiten, daß ein Eindringen der Chromatlösung in den Papierfilz verhindert wird. Um das Einsinken der Sensibilisierung noch weiter zu verhindern, kann man sie auch mit leichtlöslichen Kolloiden, wie Gummi, Fischleim etc. verdicken.

Der Zusatz von Gummi oder besser Fischleim bietet auch den Vorteil, daß man leicht kräftige, helle Kopien erhält, weil die bei der Belichtung aufeinander reagierenden Substanzen — das Chromat und der organische Körper — innig gemengt sind. Überdies werden Gummi oder Fischleim an den belichteten Stellen unlöslich, wodurch die Bildsubstanz eingeschlossen und gegen die zersetzende Wirkung des Waschwassers geschützt wird.

Aus diesen Gründen lassen sich auch mit Kaliumdichromat-Fischleim — ohne Zusatz von Mangansalzen — brauchbare Resultate erzielen.

Der Manganzusatz schädigt die Haltbarkeit der Chromatpapiere, da sich bei ihrer Aufbewahrung auch im Dunkeln, besonders, wenn in der Atmosphäre Spuren von alkalischen Dämpfen, z. B. Ammoniak, vorhanden sind, chromsaures Mangan bildet und das Papier bald

einen bräunlichen Ton annimmt. Man kann die Haltbarkeit der Papiere wesentlich erhöhen, wenn man der Sensibilisierung größere Mengen einer sehr schwachen Säure, z. B. Borsäure oder saure Metallsalze, besonders Alaun oder endlich Spuren einer Mineralsäure, z. B. Phosphorsäure zufügt.

#### b) Der Pigmentierungs-Prozess.

Das Reduktions- oder Säurebad vermittelt den innigen Kontakt der Chromkopie mit der Gelatine des Pigmentpapieres und enthält eine Säure, welche die chromsauren Salze der Bildsubstanz löst, sowie eine Substanz, die auf die gebildete Chromsäurelösung reduzierend wirkt. Die so gebildete Chromoxydlösung macht dann die Gelatine unlöslich in warmem Wasser.

Dieser Lösungs- und Reduktionsprozeß darf nur sehr langsam verlaufen und sollte eigentlich erst stattfinden, wenn sich die Kopie im Kontakte mit dem Pigmentpapier befindet. Man benutzt daher nur sehr schwach saure Flüssigkeiten: auf 1 l Wasser etwa 5 ccm Essigsäure oder  $\frac{1}{10}$  dieser Menge Schwefelsäure.

Die gerbende Wirkung der Chromoxydlösung kann noch verstärkt werden, wenn die Oxydationsprodukte der organischen Substanz gleichfalls gerbende Eigenschaften besitzen.

Solche Reduktionsmittel sind z. B. die beim photographischen Negativprozeß üblichen Entwicklersubstanzen, wie Hydrochinon, Pyrogallol etc., oder Eisenoxydulsalze z. B. Eisenvitriol. Daß die Zersetzungsprodukte der organischen Entwickler gerbend wirken, ist eine bekannte Tatsache; ihnen ist die Reliefbildung zuzuschreiben, die man bei Bromsilbergelatine-Negativen nach dem Entwickeln beobachtet. Die Gelatine wird an den silberreichen Stellen des Negativs, wo sich infolge der Bromsilberreduktion

Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen bildeten, gegerbt, wodurch eben das Relief zustande kommt.

Beim Ozotypprozeß verwendet man meist das Hydrochinon, weil dieses keine gefärbten Oxydationsprodukte bildet, was z. B. beim Pyrogallol, Bromkatechin, Metol etc. der Fall ist. Durch diese Zersetzungsprodukte würde das ganze Papier eine unerwünschte, graue oder bräunliche, nicht mehr zu entfernende Färbung annehmen.

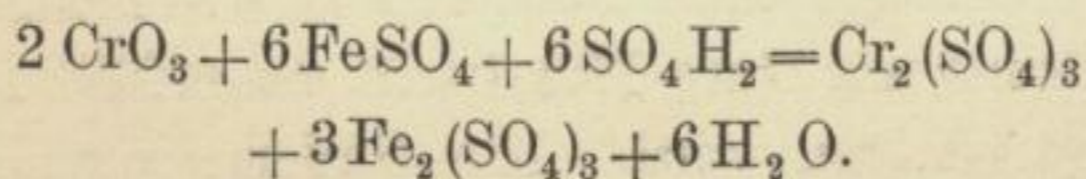
Ob jedoch den Oxydationsprodukten des Hydrochinons eine wesentliche Rolle beim Pigmentierungsprozess zuerkannt werden muß, ist fraglich. Das Hydrochinon wird durch Chromsäure fast glatt in Chinon überführt, und dieses besitzt gar keine gerbenden Eigenschaften, denn eine mit der Lösung dieses Körpers getränkte Gelatineschicht bleibt auch nach dem Trocknen in warmem Wasser löslich. Behandelt man aber andererseits Hydrochinon mit Chromsäure und schüttelt mit Äther aus, so erhält man nach Abdampfen desselben allerdings einen Rückstand, dessen Lösung, Gelatine nach dem Eintrocknen unlöslich macht.

Ob bei der Verwendung von Hydrochinon als Reduktionsmittel der Pigmentierungsprozeß lediglich durch die Chromoxydsalze bedingt wird, oder ob auch gewisse Zersetzungsprodukte des Hydrochinons dabei beteiligt sind, ein vollständiges und der Einwirkung von heißem Wasser genügend widerstehendes Pigmentbild kann erst zustande kommen, wenn die beiden in Kontakt befindlichen Papiere fast trocken geworden sind. Eine mit Chromoxydsalzen behandelte Gelatinegallerte widersteht nämlich in noch feuchtem Zustande auch nur schlecht der Einwirkung von heißem Wasser und verliert erst nach dem Eintrocknen ihre Löslichkeit. Werden die Bilder früher entwickelt, so erhält man ein stark gequollenes, weiches Pigmentbild, das der

Behandlung mit etwas wärmerem Wasser nicht zu widerstehen vermag.

Auch bei Gegenwart von Kupfervitriol ist das Entwickeln des Bildes erst nach dem Trocknen der Papiere zulässig. Dieser von T. Manly empfohlene Zusatz beschleunigt lediglich den Reduktionsprozeß und ist aus diesem Grunde, wie später gezeigt werden soll, von wesentlichem Einflusse auf den Charakter des schließlichen Pigmentbildes, beeinflußt aber kaum die Geschwindigkeit des Gerbeprozesses. Daß Kupfervitriol beschleunigend auf den Zersetzungs Vorgang zwischen Hydrochinon und Chromsäure einwirkt, läßt sich aus naheliegenden Analogien schließen. Mischt man z. B. eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumdichromat mit Pyrogallol, so ändert sich die Flüssigkeit nur sehr langsam, fügt man aber etwas schwefelsaures Kupfer zu, so wird sie augenblicklich tief schwarzbraun. Weiters nimmt eine Lösung von Amidol oder Brenzkatechin an der Luft infolge von Oxydation nur langsam eine dunklere Farbe an; bei Gegenwart von Kupfervitriol oxydieren sich aber die Flüssigkeiten sehr rasch und werden dadurch rot resp. braun gefärbt. Das schwefelsaure Kupfer wirkt hier als Katalysator und beschleunigt den Zerfall der organischen Substanz und in gleicher Weise dürfte es auch die Wirkung des Hydrochinons beim Pigmentierungsprozeß beeinflussen.

An Stelle der organischen Entwicklersubstanzen kann auch Eisenvitriol verwendet werden. Der Reduktionsprozeß verläuft dann nach folgender Gleichung:



Es entsteht daher neben dem Chromoxydsalz auch schwefelsaures Eisenoxyd, das bekanntlich ein ausgezeichnetes Gerbemittel bildet. Auch wasserhaltige Gela-

tine, also Gallerte, wird durch Eisenoxydsalze vollkommen unlöslich in heißem Wasser. Bei Verwendung von Eisenvitriol ist es daher nicht nötig die beiden in Kontakt befindlichen Papiere trocknen zu lassen, man kann nach Beendigung des Lösungs- und Reduktionsprozesses, der etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde währt, gleich zur Entwicklung schreiten. Bei diesem Pigmentierungsverfahren ist ein langes Liegenlassen oder gar Eintrocknen der Papiere auch nicht zulässig, denn der Eisenvitriol oxydiert sich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft ziemlich rasch und macht dann die ganze Gelatineschicht des Pigmentpapiers so schwerlöslich, daß das Entwickeln des Bildes schwierig, wenn nicht unmöglich wird.

Zur Reduktion der im Bilde vorhandenen Chromsäure reichen sehr geringe Mengen der erwähnten Reduktionsmittel aus, und man benutzt für einen Liter Badeflüssigkeit nicht mehr als 1 g Hydrochinon oder 3 — 5 g Eisenvitriol.

Für den Charakter des Pigmentbildes ist die Höhe des in der Gelatine entstehenden Reliefs maßgebend. Diese wird durch die Eindringungstiefe der gerbenden Lösung bestimmt, welche wieder im innigen Zusammenhange mit der Zusammensetzung des Reduktionsbades steht. Um diese für die Praxis der Ozotypie höchst wichtigen Verhältnisse kennen zu lernen, erscheint es geboten, auf den Mechanismus des Pigmentierungsprozesses näher einzugehen.

Die Gelatineschicht des Pigmentpapiers ist mit der sauren, reduzierenden Lösung vollgesogen und liegt in Form einer Gallerte auf der Kopie. Eine solche Gallerte ist als gewebeartige feste Substanz zu betrachten, deren Zwischenräume mit einer Flüssigkeit ausgefüllt sind, die kapillar festgehalten wird. Die Gallerte vermag daher feste Körper zu lösen und gestattet ihnen freie Diffusion, die mit derselben Geschwindigkeit, wie in der tropfbaren Flüssigkeit vor sich geht.

Die saure Gallerte wirkt lösend auf die Substanz des Bildes und die entstehende Chromsäure-, Chromoxyd- Mangan- und Aluminiumlösung diffundiert in das Innere der Gelatineschichte. Schon bei der Bildung dieser Lösung und dann während ihres Weges in der Gallerte wirkt das vorhandene Reduktionsmittel zersetzend auf die Chromsäure, die entstehenden gerbenden Substanzen vereinen sich mit der Gelatine und werden von ihr festgehalten. Immer neue Mengen der Säure kommen mit der Kopie in Berührung und lösen Chromsäure, die in das Innere der Schichte diffundierend successive reduziert wird und dadurch längs ihres Weges die Gelatine unlöslich macht. Dieser Prozeß findet erst sein Ende, wenn die gesamte Bildsubstanz gelöst oder die Gelatineschichte trocken geworden ist.

Daraus folgt, daß die Eindringungstiefe der Chromsäure, welche für die Höhe des Reliefs maßgebend ist, in erster Linie von dem Verhältnis der Säure zum Reduktionsmittel abhängt.

Enthält die Flüssigkeit viel Säure und wenig Reduktionsmittel, so wird die Chromsäure tief in die Gelatine eindringen, da sie auf ihrem Wege nur wenig zersetzende Substanz findet und man erhält satte, kräftige Bilder mit tiefen Schatten. Bei sehr geringen Mengen des Reduktionsmittels wird aber die Zersetzung der Chromsäurelösung auf einen so langen Weg verteilt, daß die Gelatine besonders in den Lichtern nur unvollständig gegerbt wird und ein weiches, der Entwicklung schlecht widerstehendes Relief zustande kommt. Man erhält dann ein hartes Bild mit nicht geschlossenen Halbtönen und kreidigen Lichtern.

Verringert man die Säure oder erhöht man den Zusatz der reduzierenden Substanz, so wird die Höhe des Reliefs abnehmen und man erhält weich abgeschattierte, aus stark gegerbter Gelatine bestehende Bilder mit geschlossenen

Halbtönen. Ist der Säuregehalt allzu gering, so bleibt ein Teil der Bildsubstanz ungelöst und es resultieren flauere, kraftlose, monotone Bilder von überdies ungenügender Widerstandsfähigkeit beim Entwickeln.

Aber auch die Natur des Reduktionsmittels ist von Einfluß auf die Höhe des entstehenden Reliefs. Zersetzt dasselbe nur langsam die Chromsäure, so wird diese einen relativ langen Weg zurücklegen können, ehe sie reduziert und von der Gelatine fixiert wird. Daher gibt Hydrochinon höhere Reliefs und brillantere Bilder als der sehr energisch wirkende Eisenvitriol, und ein Zusatz von Kupfersulfat zum Hydrochinonbad erniedrigt das Relief, weil dadurch der Reduktionsprozeß beschleunigt wird.

Dazu kommt noch, daß man bei der Hydrochinon-Pigmentierung die beiden Papiere längere Zeit in Kontakt belassen kann, wodurch die Bildsubstanz vollkommen gelöst und für den Gerbeprozeß aufgebraucht wird, während bei Benutzung des Eisenbades nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunde entwickelt werden muß.

Auch die in der Gelatineschicht enthaltene Flüssigkeitsmenge, also der Grad der Quellung des Papiers beeinflusst den Charakter des Bildes. Bei gleicher Zusammensetzung des Reduktionsbades wird auch der Weg, welchen die eindringende Chromsäure in der Gelatine zurücklegt der gleiche sein, die Menge der Gelatine der sie aber während dieses Weges begegnet, und die dabei unlöslich gemacht wird, ist verschieden und von der Quellung abhängig. Papiere, die im Säurebad lange Zeit geweicht wurden, bevor sie mit der Kopie in Kontakt gebracht werden, geben daher ein weniger hohes Relief, weniger brillante Bilder als solche, die man nur wenig quellen ließ.

Das Eintrocknen der Gelatineschicht vor dem Entwickeln fördert stets die Festigkeit des Reliefs und auch



die zartesten Töne widerstehen dann der Einwirkung des heißen Wassers. In dieser Beziehung ist daher das Hydrochinon- dem Eisenbad überlegen, denn wie der Versuch lehrt, sind bei einer etwas lang gewässerten Kopie mit ersterem noch alle zarten Details zu erhalten, während sie bei der Pigmentierung mit Eisenvitriol verloren gehen. Eine 12 Stunden lang gewaschene Kopie gab mit Hydrochinon noch ein vollständiges — allerdings flaes — Pigmentbild, bei der Behandlung mit Eisen aber keine Spur eines solchen. Diese Erscheinung ist aber zum Teil auch dadurch begründet, daß man beim Hydrochinonverfahren die Papiere lange Zeit in Kontakt lassen kann und die Säure Zeit hat, das Chromoxyd zu lösen.

Verhindert man bei Hydrochinon das Trocknen der Gelatine durch Zusatz von Chlorkalzium oder Glyzerin zum Säurebad, so erhält man ein hohes, sehr weiches Relief, das man mit einem Pinsel oder mit der Spritzflasche partiell abschwächen kann und das dem Gummi- druck ähnliche zerrissene Halbtöne zeigt.

Von wesentlichem Einflusse auf das Aussehen des Bildes ist naturgemäß auch die Beschaffenheit des verwendeten Pigmentpapiers. Je farbstoffreicher dasselbe ist, desto kräftiger und satter wird bei einer bestimmten Höhe des Reliefs das Bild sein. Im allgemeinen sind Pigmentpapiere mit viel Farbstoff — wie sie die Ozotype-Company in den Handel bringt — für den Prozeß am besten geeignet. Mit den für den gewöhnlichen Pigmentprozeß bestimmten Papieren, welche überdies eine sehr dicke Schichte besitzen, die ein langes Weichen im Säurebad fordert, ist oft nicht die gewünschte Kraft der Bilder zu erzielen.

Es liegt im Wesen des eben besprochenen Prozesses, daß die erhaltenen Pigmentbilder nicht mehr die volle Schärfe der Chromkopie zeigen können, weil die

Lösung nicht nur in die Tiefe der Gelatine dringt, sondern sich auch seitlich ausbreitet, ähnlich der Schrift auf einer Hektographenmasse. Der Ozotypeprozeß ist daher für kleine Bilder, von welchen man meist volle Schärfe fordert, kaum brauchbar.

Die direkte auf der Chromkopie aufsitzende Gelatine ist reichlich gegerbt und haftet viel fester auf der Unterlage, als eine mit dem gewöhnlichen Verfahren erzielte Pigmentübertragung. Ein teilweises Abschwimmen der Bilder ist ganz ausgeschlossen und sie sind auch in noch nassem Zustande ziemlich widerstandsfähig gegen mechanische Verletzungen.

Da die Vereinigung der Kopie mit dem Pigmentpapier im Reduktionsbad erfolgt, so beginnt die lösende Wirkung der Säure auf die Bildsubstanz, ehe noch der Kontakt zwischen beiden Schichten hergestellt ist. Dadurch ist eine unbeabsichtigte Schwächung der Kopie, welche von der Menge und Stärke der vorhandenen Säure abhängt, unvermeidlich. Man kann jedoch diesen Mangel des-Verfahrens ziemlich unschädlich machen, wenn man die Einwirkung der Säure auf die noch unbedeckte Kopie auf einen tunlichst kurzen und dabei stets gleichen Zeitraum beschränkt. Die Schwächung des Bildes wird dann — eine gleiche Zusammensetzung des Bades vorausgesetzt — stets die gleiche sein und bildet einen konstanten Faktor mit dem man rechnen muß. Die Ozotype-Company schreibt daher folgenden Arbeitsmodus vor: Das Pigmentpapier wird in das Säurebad und die Kopie gleichzeitig in eine Tasse mit Wasser gebracht; nach 30 Sekunden überlegt man die Kopie in das Säurebad, bringt die beiden Papiere Schicht gegen Schicht übereinander und hebt sie gemeinsam aus der Flüssigkeit. Die Zeit vom Eintauchen der Kopie bis zum Herausheben derselben im Kontakte mit dem Pigmentpapier soll 10 Sekunden betragen.

Bei größeren Formaten ist dieser Zeitraum wohl etwas zu kurz, denn es gelingt nicht immer die beiden nassen Papiere ganz anstandslos, mit einem Griff, übereinander zu bringen und überdies ist auch eine gewisse Zeit erforderlich, um das Wasser von der ganzen Fläche des Bildes durch die Säurelösung zu verdrängen, was unbedingt nötig ist, um eine gleichmäßige, fleckenfreie Pigmentierung der hellen Teile des Bildes zu erzielen.

Bei Verwendung des Schwefelsäure-Eisenbades ist aber eine längere Einwirkungsdauer des Bades auf die unbedeckte Kopie kaum zulässig, denn der Versuch lehrt, daß eine Verlängerung dieser Zeit um etwa 10 Sekunden schon von wahrnehmbarem Einfluß auf den Charakter des Pigmentbildes ist.

Bei zu bedeutender Schwächung der Kopie durch das Säurebad erhält man nur dünne, in den Lichtern leere Pigmentbilder und die an und für sich schon vorhandene Unschärfe derselben wird noch vermehrt, weil die gebildete Chromsäurelösung sich seitlich in der Papierfaser ausbreitet. Aus letzterem Grunde ist es auch nicht zulässig eine längere Einwirkung des Säurebades durch einen höheren Kopiergrad zu kompensieren.

Ungleich günstiger verhält sich das Essigsäure-Hydrochinonbad, bei dessen Verwendung es ziemlich gleichgültig ist, ob man den Kontakt zwischen den Schichten nach 10 oder 40 Sekunden herstellt. Dieses Bad ist also auch in dieser Beziehung der Eisenlösung überlegen.

Wie ersichtlich, ist der Pigmentierungsprozeß ein recht komplizierter Vorgang, dessen Verlauf von einer Reihe der verschiedensten Umstände, die wir nur schwer zu beherrschen vermögen, abhängt.

Das Auswässern der Kopien und die Vereinigung derselben mit dem Pigmentpapier im Säurebad sind zwei nicht ganz sicher durchführbare Operationen und

bedeuten prinzipielle Mängel der gegenwärtigen Ozotypie. Während bei den andern Kopierverfahren nur bezüglich des Kopiergrades eine gewisse Unsicherheit besteht, die weiteren Prozesse sich aber meist glatt abspielen, ist bei der Ozotypie auch mit einem richtig kopierten Bilde das schließliche Resultat noch keineswegs gesichert.

## II. Praxis der Ozotypie.

### a) Wahl und Vorbereitung des Papierses.

Für das Verfahren sind sowohl Papiere mit glatter, als auch solche mit rauher oder körniger Oberfläche verwendbar, vorausgesetzt, daß sie nicht gewisse Farb- oder Füllstoffe enthalten, welche mit den chromsauren Salzen chemisch reagieren. In dieser Beziehung läßt sich das Papier leicht prüfen, indem man ein Stück desselben mit Kaliumdichromatlösung überstreicht, im Dunkeln trocknen läßt und dann mit Wasser auszuwaschen trachtet. Die Probe muß nach etwa einstündigem Wässern die vollkommen unveränderte, ursprüngliche Färbung zeigen.

Damit ein lediglich auf der Oberfläche liegendes Chrombild zustande kommt, dann um das Eindringen von Pigmentteilchen in die Papierporen zu verhindern und um endlich ein rasches Auswaschen zu ermöglichen, empfiehlt es sich, auch gut geleimte Papiere vor der Sensibilisierung mit einer Schichte von Stärke, Gelatine etc. zu überziehen. Sehr brauchbar und für jede Papiersorte verwendbar ist die gegenwärtig im Handel befindliche „lösliche“ Stärke, welche gegenüber dem sonst gebräuchlichen Arrowroot den Vorteil besitzt, daß ihre Lösung dünnflüssig ist und sich daher leichter in

gleichmäßiger Schichte auftragen läßt als der dickliche Stärkekleister.

10 g lösliche Stärke werden mit 20 ccm Wasser in einer Reibschale verrieben und in 80 ccm siedendes Wasser unter fortwährendem Rühren eingetragen. Nach dem Aufkochen wird die Flüssigkeit durch dichte Leinwand filtriert und mit 50 Tropfen Formalin (käufliche Formaldehydlösung) und  $\frac{1}{2}$  g Alaun versetzt. In dieser Weise erhält man eine fast klare, dünne Flüssigkeit, die gut haltbar ist und auf dem Papier zu einer in Wasser unlöslichen Schichte eintrocknet.

Das zu präparierende Papier wird auf ein Brett mit Heftnägeln befestigt und die Stärkelösung mittels eines Schwammes oder Pinsels so satt aufgetragen, daß die ganze Fläche gleichmäßig feucht erscheint. Dann läßt man das Papier freihängend trocknen. Das präparierte Papier soll mit der Zunge befeuchtet, einige Sekunden unverändert naß bleiben; sinkt die Feuchtigkeit rascher ein, so überzieht man es nochmals mit der Stärkelösung.

Papiere mit sehr glatter Oberfläche lassen sich auch mit der dünnflüssigen Stärkelösung nicht leicht ganz gleichmäßig präparieren. Das gelingt aber anstandslos, wenn man die Lösung mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und das Papier entweder einige Minuten auf der Oberfläche dieser Flüssigkeit schwimmen läßt oder wohl auch ganz in dieselbe eintaucht.<sup>1)</sup>

Für das Grundieren von Zeichen- und Aquarellpapieren empfiehlt die Ozotype-Company einen dünnen Mehlkleister, den man durch Kochen von 20 g weißen Mehls mit 300 ccm Wasser — in ähnlicher Weise wie

---

1) Von Max Lusche in Hof i. B. wird neuester Zeit eine für die Sensibilisierung vorbereitete gut verwendbare Papiersorte mit sehr glatter Oberfläche unter dem Namen „Ozopapier“ in den Handel gebracht.

oben angegeben — herstellt. Die Flüssigkeit ist in noch warmem Zustande ein- oder zweimal aufzutragen.

**b) Das Sensibilisieren des Papieres.**

Die Sensibilisierungsflüssigkeit besteht aus einer Lösung von 5 bis 6 g Kaliumdichromat und etwa ebensoviel schwefelsaurem Mangan in 100 ccm Wasser. Die mit dieser Flüssigkeit überzogenen Papiere müssen aber — vorausgesetzt, daß das Mangansalz keine freie Schwefelsäure enthält — gleich verwendet werden, weil sie schon nach einigen Stunden eine bräunliche Färbung annehmen und sich dann nicht mehr rein weiß auswaschen lassen. Durch Zusatz von sauren Salzen und Säuren erhält man Lösungen, welche besser haltbare Papiere liefern.

Eine brauchbare Sensibilisierung<sup>1)</sup> erhält man nach folgender Vorschrift:

6 g Kaliumdichromat,	} gelöst im 100 ccm Wasser
3 g schwefelsaures Mangan (kryst.),	
2 g Alaun,	
3 g Borsäure.	

Es muß jedoch bemerkt werden, daß die einfache Kaliumdichromat-Manganlösung fast die gleichen Resultate gibt, wenn man nur frisch sensibilisiertes Papier benutzt, was bei Selbsterstellung desselben keinem Anstande unterliegt. Es ist empfehlenswert der Sensibilisierung vor dem Gebrauche pro ccm 1 bis 2 Tropfen Gummi- oder Fischleimlösung (1:3) zuzusetzen.

Da die Chromatlösung, daher auch das mit derselben überzogene Papier, in noch nassem Zustande kaum licht-

---

1) Die Sensibilisierung der Ozotype-Company besteht aus Kaliumdichromat, Mangansulfat, Borsäure und schwefelsaurer Magnesia. Dem letztgenannten Salz dürfte kaum irgend eine Bedeutung zuzuschreiben sein. Die von Max Lusche als „Ozo-Sensitierung“ in den Handel gebrachte Lösung besteht aus Kaliumdichromat und Fischleim.

empfindlich ist, so kann das Sensibilisieren des Papiers anstandslos bei Tageslicht vorgenommen werden. Das Trocknen muß aber unbedingt in einem dunklen Raum erfolgen.

Man befestigt das Papier mit Heftnägeln auf einer mit Saugpapier belegten Tischplatte, gießt das erforderliche Quantum der Flüssigkeit auf die Mitte des Bogens, verstreicht es rasch mit einem weichen Borstenpinsel oder einem mit Baumwolle gefüllten Flanellballen durch Kreuz- und Querstriche über die Papierfläche und egalisiert die noch gleichmäßig feuchte Oberfläche mit einem langhaarigen Pinsel, den sogenannten Vertreiber. Das Papier wird dann aufgehängt und freiwillig trocknen gelassen, was keinerlei Vorsichtsmaßregeln erfordert und nach längstens  $\frac{1}{2}$  Stunde beendet ist.

Die Sensibilisierung ist zwar satt, aber nicht übermäßig reich aufzutragen, so daß das Papier nach dem Trocknen eine durchaus gleichmäßige, gelbe, nicht aber tiefe orange Färbung zeigt.

Soll das Papier nicht gleich verwendet werden, so wird es scharf getrocknet und in Wachspapier eingerollt, oder besser in Chlorkalziumbüchsen — gegen Feuchtigkeit geschützt — aufbewahrt. Es bleibt dann einige Tage brauchbar.

### c) Das Kopieren.

Da Chromatpapiere ziemlich lichtempfindlich sind, so muß bei allen Manipulationen mit dem trockenen Papier helles weißes Licht sorgfältig vermieden werden. Das Zerschneiden des Papiers und das Einlegen in den Kopierrahmen erfolgt am besten in einem mit gelbem Licht erhellten Raum oder bei Kerzenbeleuchtung.

Für den Ozotypeprozeß eignen sich ziemlich kräftige Negative — etwa solche, wie sie der Platindruck fordert — am besten.

Es ist zweckmäßig, die Bildfläche durch an den Rändern des Negatives aufgeklebte Stanniol- oder schwarze Papierstreifen abzugrenzen, also jenen „Schutzrand“ herzustellen, der beim gewöhnlichen Pigmentverfahren unbedingt erforderlich ist.

Die Lichtempfindlichkeit des Papiers ist ungefähr dieselbe, wie jene des Platinpapiers; das Bild ist infolge des Manganzusatzes ziemlich dunkel und gut sichtbar. Man belichtet so lange, bis alle Details in den Lichtern sichtbar sind, und wählt wenn möglich eine dem Charakter des Negativs entsprechende Beleuchtung. Harte, stark gedeckte Negative wird man bei grellem Licht in der Sonne, weiche, wenig gedeckte Negative im Schatten kopieren und eventuell noch den Kopierrahmen mit weißem Papier bedecken um die Intensität des Lichtes weiter abzuschwächen.

Das richtige Kopieren ist keineswegs ganz leicht, denn der Kopiergrad muß der gewählten Zusammensetzung des Säurebades sorgfältig angepaßt sein, was bei dem doch nicht allzu deutlichem Bild schwer zu beurteilen ist und ziemliche Erfahrung fordert. Will man mit Hydrochinon pigmentieren, so muß besonders, wenn das Bad Kupfer enthält, viel kürzer kopiert werden als wenn die Kopien für das Eisenbad bestimmt sind. Wünscht man die Brillanz zu heben, so wird man eine entsprechende Zusammensetzung der Bäder wählen und muß dann aber auch länger kopieren. Unrichtig belichtete Kopien lassen sich zwar durch passende Abänderung des Säurebades „retten“, doch ist dieser Vorgang nicht zu empfehlen. Es ist viel zweckmäßiger, ein nicht passend belichtetes Blatt Chromatpapier zu verwerfen und die Kopie zu wiederholen, statt sich mit Künsteleien zu befassen, die doch nur selten zu einem brauchbaren Resultat führen.



d) Das Auswässern der Kopie.

Die dieser Operation anhaftende Unsicherheit ist früher schon eingehend geschildert worden und man weicht ihren Schwierigkeiten am besten dadurch aus, daß man stets nur ganz frisch sensibilisiertes Papier verwendet.

Das Auswässern wird bei Tageslicht in einer mit kaltem Wasser gefüllten Tasse vorgenommen. Man taucht die Kopien mit der Schicht nach abwärts in das Wasser und befördert die Lösung des Chromsalzes durch zeitweiliges Bewegen der Bilder, Schwenken der Tasse etc. Das gegenseitige Aneinanderkleben der Bilder muß sorgsam vermieden werden, denn ein gleichmäßiges Auslaugen der löslichen Salze ist eine Grundbedingung für das Gelingen des Prozesses. Man wechselt wiederholt das Wasser und wässert so lange, bis der Schutzrand der Bilder und die vorhandenen hellsten Lichte rein weiß erscheinen, wovon man sich durch Vergleich mit der Rückseite des Papiers überzeugt.

Verfügt man über eine Wasserleitung, so ist es zweckmäßig, die Kopien in fließendem Wasser zu waschen.

Die zulässige Wässerungszeit hängt wesentlich von der Temperatur des Wassers ab; bei Verwendung von sehr kaltem Wasser kann man etwa  $\frac{3}{4}$  Stunde wässern, benutzt man aber Wasser von etwa  $20^{\circ}$  so muß der Prozeß in  $\frac{1}{4}$  Stunde beendet sein. Diese Zeiträume dürfen nicht überschritten werden, wenn die Pigmentierung im Eisenbad erfolgen soll; erscheint der Schutzrand nach dieser Zeit nicht rein weiß, so soll man nach den Vorschriften der Ozotype-Company dem Waschwasser pro Liter 10 bis 20 Tropfen Schwefelsäure 1:10 zufügen, doch muß man mit diesem Zusatz sehr vorsichtig sein, wenn das Bild nicht geschädigt werden soll. In

gleicher Weise lassen sich auch etwas zu lang kopierte Bilder aufhellen.

Arbeitet man dagegen mit Hydrochinon, so ist, die Alaun-Sensibilisierung vorausgesetzt, auch die doppelte bis dreifache Wässerungszeit zulässig. Die Höhe des Reliefs, die Kraft des Pigmentbildes nimmt zwar etwas ab, doch bleiben alle Details vollkommen erhalten.

Die gewässerten Kopien werden zwischen Saugpapier abgetrocknet und können entweder sogleich oder nach dem Trocknen zu beliebiger Zeit pigmentiert werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch die Beschaffenheit des Waschwassers, besonders sein Härtegrad, einen Einfluß auf das Chrombild, daher auch auf das Aussehen des Pigmentbildes ausübt.

Doch sind bisher noch keine diesbezüglichen Erfahrungen bekannt geworden.

**e) Die Umwandlung der Chromkopie in ein Pigmentbild.**

1. Die Zusammensetzung des sauren Reduktionsbades. Für den Pigmentierungsprozeß mit Hydrochinon stellt man, entsprechend der Beschaffenheit des Negatives und dem angestrebten Charakter des Pigmentbildes eine der nachstehenden Badeflüssigkeiten her:

	brillant	Wenn das Bild	
		normal	weich
		werden soll	
Wasser . . . . .	1000 ccm	1000 ccm	1000 ccm
Alkoholische Hydro-			
chinonlösung 1:10	10 „	10 „	10 „
Essigsäure 1:10 . .	60 „	50 „	40 „
Kupfervitriollösung			
1:10 . . . . .	—	5 „	10 „

Die alkoholische Hydrochinonlösung ist aus weißem — nicht gelbem — Hydrochinon herzustellen und bleibt

brauchbar, auch wenn sie mit der Zeit eine bräunliche Färbung angenommen hat. Die Essigsäure erhält man durch Verdünnen von Eisessig mit der zehnfachen Menge Wasser. Zum Ansetzen des Bades genügt Brunnenwasser.<sup>1)</sup>

Soll im Eisenbad pigmentiert werden, so gebraucht man folgende Bäder:

	Wenn das Bild		
	brillant	normal werden soll	weich
Wasser . . .	1000 ccm	1000 ccm	1000 ccm
Eisenvitriollösung			
1:10 . . . . .	30 „	40 „	50 „
Schwefelsäure			
1:100 . . . . .	50 „	40 „	30 „

Zur Bereitung der Eisenvitriollösung muß das reine oxydfreie Salz — am besten der mit Alkohol gefällte Eisenvitriol des Handels — zur Verwendung kommen. Man fügt der Lösung, um sie haltbarer zu machen, auf je 100 ccm etwa 3 ccm Schwefelsäure 1:100 zu. Die Flüssigkeit muß wasserklar und schwach grünlich sein, sobald sie bräunlich wird, was nach einigen Tagen der Fall ist, darf sie nicht mehr verwendet werden.<sup>2)</sup>

Sowohl das Hydrochinon- als auch das Eisenbad ist für eine größere Zahl Bilder brauchbar, doch empfiehlt

1) Die von M. Lusche in den Handel gebrachten Ozolösungen zur Bereitung des Bades bestehen aus einer Lösung org. Entwickler-Substanzen und einer mit Essigsäure versetzten Kupfervitriollösung. Durch Mischen beider Flüssigkeiten und Verdünnen mit Wasser lassen sich Bäder von verschiedener Wirkung herstellen.

2) Die von der Ozotype-Company vorgeschriebenen Bäder enthalten überdies noch 2 bis 5 ccm Alkohol. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß diesem geringen Zusatz auf 1 Liter Wasser keinerlei Wirkung zugeschrieben werden kann. Ebenso ist der gleichfalls empfohlene Zusatz von 2 g schwefelsaurem Magnesia gewiß ohne jeden Einfluß auf die Wirksamkeit des Bades.

es sich, letzteres nicht länger als einige Stunden zu verwenden.

Will man ein sehr weiches Bildrelief erzielen, was wünschenswert erscheint, wenn das Bild während der Entwicklung mit dem Pinsel retouchiert werden soll, so fügt man den erwähnten Bädern noch 15 ccm Glycerin zu. Dadurch wird das Trocknen der Schichte verhindert und die Gelatine zwar tief, aber unvollständig gegerbt.<sup>1)</sup>

2. Die Vereinigung der Kopie mit dem Pigmentpapier. Man bringt das Pigmentpapier, das man etwas kleiner als die Kopie zugeschnitten hat, mit der Schichte nach abwärts in eine geräumige Tasse, die das Säurebad enthält und läßt es darin ganz eingetaucht erweichen. Um eine gleichmäßige Aufnahme der Flüssigkeit zu erzielen, ist das Papier, wenn es Neigung zum Rollen besitzt, am Tassenboden ausgestreckt festzuhalten, bis es freiwillig flach liegen bleibt und weich und geschmeidig geworden ist.

Die hierzu erforderliche Zeit hängt von der Temperatur des Bades und von der Beschaffenheit des Pigmentpapiers — namentlich von der Dicke der Gelatineschichte — ab. Für die Papiere der Ozotype-Company genügen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schon etwa  $\frac{1}{2}$  Minute, während andere Pigmentpapiere 1 bis 2 Minuten weichen müssen, bis sie geschmeidig geworden sind.

Wenn das Papier flach liegt, und bevor es sich noch nach aufwärts zu krümmen beginnt, soll es mit der Kopie vereint werden.

---

1) Nach T. Manly soll ein Zusatz von 6 g schwefelsaurer Magnesia eine ähnliche Wirkung hervorbringen. Es ist nicht ganz verständlich, wie dieser geringen Menge — 0,6 Proz. — eines neutralen, indifferenten Salzes diese Eigentümlichkeit zugeschrieben werden kann.

Etwas früher als das Pigmentpapier legt man die ausgewässerte Chromkopie in eine zweite mit kaltem Wasser gefüllte Tasse, und wenn das Pigmentpapier den gewünschten Zustand erreicht hat, überträgt man die Kopie in das Säurebad, bringt sie unter das Pigmentpapier und hebt beide gemeinsam aus der Flüssigkeit.

Es ist dabei nachstehender Vorgang empfehlenswert: Das Pigmentpapier wird nach genügender Quellung zur Seite geschoben, dann legt man die Kopie mit der Bildseite aufwärts neben dem Pigmentpapier in die Flüssigkeit, zieht letzteres über das Bild und faßt schließlich beide Papiere an zwei Ecken gemeinsam an, und hebt sie langsam aus dem Bade. Dabei ist sorgsam darauf zu achten, daß beim Eintauchen der Kopie nicht etwa Luftblasen an ihrer Oberfläche hängen bleiben, und daß die Vereinigung beider Papiere in der Flüssigkeit und nicht erst nach dem Herausheben erfolgt. Man hüte sich auch, die Kopie mit den vom Säurebad benetzten Fingern anzufassen, weil das Flecken zur Folge hätte, und vermeide sorgfältig ein Übertragen der Säure in das Weichwasser der Kopie.

Die Kopie darf nur kurze Zeit der Einwirkung des sauren Bades ausgesetzt werden und es ist daher notwendig rasch zu handeln, um beide Papiere baldigst in Kontakt zu bringen. Insbesondere gilt das bei Verwendung des Schwefelsäurebades und nach T. Manly sollen vom Eintauchen der Kopie bis zum Herausheben der Papiere 10 Sekunden verstreichen. Weniger schädlich auf die Kopie wirkt das Essigsäurebad, bei dessen Verwendung der erwähnte Zeitraum auf  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute verlängert werden kann.

Die Ausführung des ganzen Prozesses wird mit der Uhr kontrolliert, denn gleichmäßige Resultate können nur erzielt werden, wenn man sowohl die Quelldauer

des Pigmentpapiers, als auch die zum Vereinigen der beiden Papiere nötige Zeit stets gleich lang wählt.

Bei etwas größeren Formaten muß man für das vollständige Verdrängen des Wassers durch das Säurebad Sorge tragen. Man läßt daher die Kopie nach dem Herausheben aus dem Wasser erst abtropfen, bringt sie in das Säurebad, bewegt sie darin einige Male hin und her und vereint sie erst dann mit dem Pigmentpapier. Läßt man diesen Vorgang außer acht, so entstehen leicht ungleich pigmentierte Bilder mit zerissenen, rauhen Halbtönen, die Details in den Lichtern fehlen stellenweise etc.

Nachdem die Papiere aus dem Bade gehoben sind, legt man sie auf eine Glasplatte oder ein glattes Brett, deckt ein Stück Wachstaffet darüber und überfährt sie mehrmals, ohne einen besonders starken Druck auszuüben, mit dem „Quetscher“. Dieser ist eine beim Pigmentdruck allgemein gebräuchliche Vorrichtung und besteht aus zwei Holzleisten, zwischen welche ein Streifen dickes Kautschuktuch eingeklemmt ist.

Die zusammengequetschten Papiere werden dann zwischen Saugpapier von der noch anhängenden Flüssigkeit befreit und an zwei Ecken mit Heftnägeln an einer Holzleiste aufgehängt oder man läßt sie zwischen trockenem Saugpapier bis zur Entwicklung liegen.

Bei dicken Kornpapieren kann es vorkommen, daß die Papiere nicht genügend fest aneinander haften. Die Ozotype-Company empfiehlt in diesem Falle, die Kopie mit sehr dünnem Mehlkleister oder schwacher Gelatine-lösung zu überziehen, und die zusammengequetschten Papiere, in Saugpapier eingeschlagen, mit einer Plattenschachtel etc. zu beschweren oder sie in einen Kopierrahmen einzupressen.

Bezüglich der Wahl zwischen Eisen und Hydrochinon wäre folgendes zu beachten: Das Eisenbad hat

nur den Vorteil, daß man schon nach  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunde die Entwicklung des Bildes vornehmen kann, während bei Verwendung von Hydrochinon die Papiere vor der Entwicklung fast trocken werden müssen, wozu mehrere Stunden erforderlich sind. Dagegen macht letzteres das Einhalten einer bestimmten Wässerungszeit weniger notwendig und bietet den Vorteil, daß es die Kopien auch bei etwas längerer Einwirkung nur wenig angreift. Man kann daher das Auswässern und die Manipulation im Säurebad sicherer und bequemer vornehmen, und hat nicht zu fürchten, daß ein unrechter Griff das schließliche Resultat in Frage stellt.

Die mit Hydrochinon pigmentierten Bilder zeichnen sich auch durch glattere, besser geschlossene Töne aus und ihre Farbe wird nicht durch basische Eisensalze beeinflußt. Endlich lassen sich mit Hydrochinon leichter als mit Eisen brillante, kräftige Bilder erzielen, was bei Verwendung von gewöhnlichen Pigmentpapieren äußerst wichtig ist. Die Ozotype-Company empfiehlt nur das Eisenbad und bringt hierfür geeignete pigmentreiche Papiere in den Handel.

Die Zusammensetzung des Säurebades hängt vom Charakter des Negatives und der Beschaffenheit des Pigmentpapiers ab. Je geringer der Pigmentgehalt und je schwächer das Negativ, desto säurereicher muß das Reduktionsbad sein, um eine noch genügend brillante Pigmentierung zu erzielen. Doch müssen die Bilder dann auch reichlicher kopiert werden, da man sonst leere Lichter und ungenügende Deckung erhält. In dieser Beziehung lassen sich keine bestimmten Vorschriften aufstellen, und man kann nur auf dem Wege des Versuches den für gegebene Verhältnisse am besten entsprechenden Arbeitsmodus ermitteln.

f) Das Entwickeln des Pigmentbildes.

Die im Eisenbad vereinten Papiere werden beim Gebrauche von Pigmentpapieren mit dicker Schichte und wenig Farbstoff nach etwa einer Stunde entwickelt, während die mit den pigmentreichen Schichten der Ozotypepapiere vereinten Kopien schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde zur Entwicklung bereit sind. Die Gelatineschichte ist in beiden Fällen noch so feucht, daß man die Papiere direkt in das warme Entwicklungswasser bringen kann.

Länger als eine Stunde dürfen die Papiere nicht im Kontakt sein, weil sonst die Gelatine zu schwerlöslich wird.

Wurde das Hydrochinonbad benutzt, so läßt man die Papiere am besten vollständig trocken werden und kann nächsten Tag — oder auch später — entwickeln. Läßt man sie nur 2 bis 3 Stunden ruhen, so erhält man zwar auch vollständige Bilder, das Gelatinerelief ist aber weich und muß bei tunlichst niedriger Temperatur ausgelöst werden. Vor dem Entwickeln werden die Papiere  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde in kaltem Wasser geweicht, damit der Gelatine der zum Schmelzen notwendige Wassergehalt wieder zugeführt wird.

Die Entwicklung nimmt man am besten in einer Tasse aus Weiß- oder Zinkblech vor, in der man das Wasser durch eine untergestellte Spirituslampe oder einen Gasbrenner auf etwa  $45^{\circ}$  C. erwärmt. Dann bringt man die Papiere in das warme Wasser und läßt sie darin untergetaucht etwa 1 Minute liegen. Die Gelatine beginnt sich bald zu lösen, sickert zwischen beiden Papieren hervor, und nun prüft man an einer Ecke durch schiebende Bewegungen zwischen Daumen und Zeigefinger, ob die Schichte schon so weit gelöst ist, daß sich die Papiere trennen lassen. Man hält dann die Kopie an einer Ecke am Tassenboden fest, hebt das Gelatinepapier an derselben Ecke auf und zieht es



langsam herab. Dieses Abziehen muß unter Wasser und gleichmäßig in einem Zuge erfolgen. Es geht sehr leicht und anstandslos von statten, vorausgesetzt, daß man die Papiere nach ihrer Vereinigung im Eisenbad höchstens 1 Stunde liegen ließ und daß mit Hydrochinon behandelte Bilder nach dem Trocknen genügend lange geweicht wurden. Das Bild ist jetzt noch mit gefärbter Gelatine überdeckt, die aber bei weiterer Behandlung mit Wasser langsam in Lösung geht, wodurch die Zeichnung immer klarer hervortritt. Man kann das Bild sich selbst überlassen, und es mit der Schichtseite nach abwärts ruhig schwimmen lassen, oder den Entwicklungsprozeß beschleunigen, indem man das Bild auf eine Glas- oder Metallplatte legt und es mit einem Becher angießt.

Überexponierte oder ungenügend gewaschene Kopien geben Pigmentbilder, die sich nur träge entwickeln und deren Lichter nicht weiß zu bekommen sind. Aus dem Schutzrand des Bildes läßt sich leicht auf die Ursache schließen. Erscheint er bereits rein weiß und fehlen dem Bilde noch die Lichter, so wurde zu lange exponiert, bleibt er aber trotz längerer Entwicklung belegt, so war die Auswässerung der Kopie ungenügend oder das Chrompapier war verdorben. In solchen Fällen wird man das Wasser wärmer machen, und man kann ihm wohl auch einige Tropfen Schwefelsäure zusetzen, um die verschleiernde, schwach gegerbte Gelatine zu lösen. Bei richtig kopierten und passend behandelten Bildern ist die Entwicklung in etwa 10 Minuten beendet.

Sollen einzelne Teile des Bildes, z. B. die tiefen Schatten, aufgehellt werden, so werden diese Stellen intensiver mit Wasser abgeschwemmt, oder mit einer Spritzflasche angespritzt, oder auch durch leichtes Überfahren mit einem weichen Haarpinsel abgeschwächt und geklärt. Das Ozotypebild ist im Gegensatz zur ge-

wöhnlichen Pigmentkopie ziemlich widerstandsfähig und haftet so fest auf der Unterlage, daß solche Retouchen anstandslos möglich sind. Man kann sogar bei Negativen nach dunklen Originalen, mit breiten Schatten, schon im vorhinein eine solche Pinselretouche in Aussicht nehmen und wird in diesem Falle für die Entstehung eines weichen Reliefs sorgen und dem Reduktionsbad etwas Glyzerin zufügen.

Ist das Bild vollständig entwickelt, was man daran erkennt, daß das Waschwasser nicht mehr gefärbt abtropft, so wird es mit reinem warmen Wasser abgespült und in eine Tasse mit kaltem Wasser gebracht. Das Bild soll etwas heller erscheinen, als es schließlich gewünscht wird, weil beim Trocknen die Intensität aller Töne zunimmt.

Um das trockene Bild widerstandsfähiger gegen äußere Einflüsse zu machen, ist es zweckmäßig, die Gelatine mit Alaun zu härten. Man verwendet zu diesem Zwecke eine Lösung von 50 g Alaun in 1 l Wasser und legt das Bild auf 5 bis 10 Minuten in diese Flüssigkeit. Dann spült man es gut mit Wasser ab und läßt es freihängend trocknen.

Fügt man dem Alaunbad etwa 50 Tropfen Salzsäure zu, so wirkt es auf das Bild etwas klärend und entfernt — allerdings erst nach längerer Einwirkung — die noch vorhandenen Reste der Eisen-, Chrom- und Manganverbindungen, wodurch die Farbe des Pigmentes reiner hervortritt.

\* \* \*

Wie ersichtlich, ist die Ausführung der Ozotypie wesentlich einfacher als jene des Pigmentdruckes, sie fordert keine besondere Geschicklichkeit und bei Verwendung des Eisenbades läßt sich der ganze Prozeß in etwa einer Stunde durchführen.

Sie wäre daher ein sehr empfehlenswertes Verfahren, wenn das richtige Kopieren leichter möglich wäre und die unkontrollierbare Wirkung des Waschwassers und des Säurebades nicht die Sicherheit des Verfahrens etwas beeinträchtigen würden.

Das Ozotypebild zeigt stets eine gewisse Unschärfe — weiche Konturen — und unterscheidet sich dadurch vom gewöhnlichen Pigmentbild. Diese Eigentümlichkeit liegt im Wesen des Verfahrens und ist nicht zu beseitigen.

Aus diesem Grunde ist die Ozotypie nur für Bilder größeren Formates, besonders für die moderne „Kunstphotographie“ geeignet, nicht aber für kleine, reich detaillierte Negative, bei welchen auf volle Schärfe nicht verzichtet werden kann.

---

### III. Die Gummiozotypie.

Für die Pigmentierung der Chromatkopie kann statt Pigmentpapier auch eine mit Farbstoff versetzte Gummilösung benutzt werden, die man mit Hilfe eines Pinsels aufträgt. Gummi ist in kaltem Wasser leicht löslich, verliert aber durch Chromoxydsalze seine Löslichkeit, und diese Tatsache liegt auch dem bekannten Gummidruck zu Grunde.

Überzieht man daher eine in oben angegebener Weise hergestellte und gewaschene Kopie mit einer Gummilösung, die neben dem Pigment noch eine Säure und eine reduzierende Substanz enthält, und läßt trocknen, so werden die Chromate gelöst, zu Chromoxydsalz reduziert und in der Gummischicht wird ein wasserunlösliches Bild entstehen, das sich analog einem gewöhnlichen Gummidruck entwickeln läßt. Die Gummi-

ozotypie scheint daher auf den ersten Blick ein zur Wiedergabe von Halbtönen vollkommen befähigtes Verfahren zu sein.

Tatsächlich ist das aber nicht der Fall, wenigstens ist es dem Verfasser nicht gelungen, auf diesem Wege brauchbare Halbtonbilder zu erhalten. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die Gerbung der Gummischichte durch Chrom- und Eisensalze eine nur unvollständige ist und die unlöslich gewordenen Stellen auch der Einwirkung von kaltem Wasser nur schlecht widerstehen, daß man beim Aufstreichen der sauren Gummilösung das gegen Säuren sehr empfindliche Chromatbild stets beschädigt und daß endlich die dünne Gummischichte trocken wird, ehe noch die Chromate gelöst und zur Wirkung gelangt sind.

So kommt es, daß auch die mit diesem Verfahren erzielten Resultate kaum besser sind als jene die der gewöhnliche Gummidruck liefert: Kopien mit kahlen Lichtern, klecksigen Schatten und zerrissenen Halbtönen, die man nur durch wiederholtes Übereinanderkopieren und allerhand Künsteleien beim Entwickeln zu einem „Bild“ machen kann.

Eine Modifikation der T. Manly'schen Gummiozotypie hat Foxle<sup>1)</sup> angegeben. Man kopiert auf einem mit Kaliumdichromat sensibilisierten Papier und überzieht die Kopie ohne sie zu waschen mit einer farbstoffhaltigen, mit Essigsäure versetzten Gummilösung, läßt trocknen und entwickelt mit kaltem Wasser. Bei diesem Prozeß kommt nur das bei der Belichtung entstandene Chromoxyd, das von der Säure gelöst wird, zur Geltung. Es hätte also gar keinen Zweck, der Sensibilisierung ein Mangansalz zuzufügen und die Gummilösung darf kein Reduktionsmittel enthalten, weil dieses das nicht aus-

---

1) Jahrbuch für Photographie 1901 S. 238.

gewässerte Kaliumdichromat reduzieren und die ganze Schichte unlöslich machen würde. Wegen der unzureichenden Menge gerbender Substanz ist die Bilderzeugung bei diesem Verfahren noch unvollständiger als beim Manly'schen Prozeß und es sind kräftige, gut gedeckte Negative erforderlich, um überhaupt ein Resultat zu erhalten.

Dr. L. Strasser hat neuester Zeit dieses Verfahren wesentlich verbessert. An Stelle des Gummis wird in Essigsäure gelöste Gelatine verwendet und da Eissigsäuregelatine nach dem Eintrocknen in Wasser nicht mehr löslich ist, entwickelt Dr. L. Strasser mit einer warmen 1proz. Sodalösung. Dadurch entfällt wenigstens das für Bildung von Halbtönen so wenig geeignete Gummi, die andern oben erwähnten Mängel bleiben aber bestehen, und so gibt auch dieses Verfahren keine vollständigen, dem Negativ entsprechenden Kopien, sondern nur dem Gummidrucke ähnliche „Bilder“.

Für die verschiedenen Arten der Gummiozotypie sind nur rauhe Papiere, am besten grobkörnige Aquarellpapiere brauchbar, nicht nur weil die unvollkommenen Bilder auf glatten Papieren einen unschönen Eindruck machen, sondern weil das Korn — ähnlich wie beim Gummidruck — auch das Zustandekommen einer Art Halbton unterstützt.

#### a) Die Gummiozotypie nach T. Manly.

Als Vorpräparation benutzt man nachstehende Lösung, die mit Hilfe eines Schwammes aufgetragen wird:

Wasser . . . . .	300 ccm,
Gummi arabikum . . . . .	30 g,
10proz. Chromalaunlösung . . . . .	15 ccm.

Das Sensibilisieren des Papiers, sowie das Auswässern der Kopien erfolgt in der oben angegebenen Weise.

Dann läßt man die Kopie vollständig trocknen und überzieht sie mit Hilfe eines weichen Borstenpinsels mit der farbstoffhaltigen sauren Gummilösung. Zur Bereitung derselben dienen nachstehende Vorratslösungen:

a) Die Gummilösung:

300 ccm Wasser,  
100 bis 150 g Gummi arabikum.

b) Die Säurelösung:

20 ccm Wasser,  
2 ccm 10proz. Schwefelsäure,  
10 ccm Eisenvitriollösung 1:10 oder 10 ccm  
alkoholische Hydrochinonlösung 1:10.

Eine abgemessene Menge der Gummilösung wird mit  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens Säurelösung versetzt und in einer Reibschale mit der beim Gummidruck üblichen Menge eines Farbstoffes verrieben.

Das Überziehen der Kopie führt man analog wie beim Gummidruck aus, doch muß es tunlichst rasch erfolgen und soll nicht länger als etwa  $\frac{3}{4}$  Minute dauern, da sonst das Chrombild zu sehr geschwächt wird. Ein sorgfältiges Egalisieren mit dem Vertreiber ist daher nicht tunlich, aber auch nicht notwendig; dann hängt man die Kopie zum Trocknen auf, was nicht zu rasch erfolgen soll und keineswegs durch künstliche Wärme beschleunigt werden darf. Wenn das Papier trocken ist, was nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde der Fall sein wird, bringt man es mit der Schichtseite nach abwärts in eine Tasse mit kaltem Wasser und entwickelt das Bild wie einen gewöhnlichen Gummidruck. Den Entwicklungsprozeß kann man momentan unterbrechen, wenn man das Bild in eine  $\frac{1}{2}$ proz. Eisenchloridlösung eintaucht, die stark gerbend wirkt, und ein weiteres Waschen des Bildes ohne Gefahr für dasselbe gestattet.

b) Der Leimdruck von Dr. L. Strasser.<sup>1)</sup>

Dr. L. Strasser bezeichnet sein Pigmentierungsverfahren ungewaschener Chromatkopien als „Leimdruck“ und dasselbe dürfte wegen der einfachen, leichten und sicheren Ausführbarkeit allen andern Modifikationen der Gummiozotypie vorzuziehen sein.

Das Papier benötigt keinerlei Vorpräparation und wird mit nachstehender Sensibilisierung dünn und gleichmäßig überzogen:

5 g Gelatine werden in  
50 ccm Wasser warm gelöst und  
10 g Natriumdichromat zugefügt.

Man kopiert unter einem gut gedeckten, kräftigen Negativ und überstreicht die nicht gewaschene Kopie bei gedämpftem Licht mit der Farbstoffmischung. Zur Bereitung derselben dient die folgende in Vorrat gehaltene Gelatinelösung: 10 g Gelatine werden in 75 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und dann 25 ccm Glycerin und einige Tropfen Karbolsäure zugesetzt. Die Lösung erstarrt beim Erkalten und wird in einer dünnwandigen Flasche aufbewahrt. Vor dem Gebrauche schmilzt man sie durch Einstellen in heißes Wasser und mischt 7 ccm derselben mit 3 ccm Eisessig und der entsprechenden Menge eines Farbstoffes.

Das Auftragen der Farbstoffmischung geschieht mittels eines weichen Borstenpinsels tunlichst rasch und in dünner Schichte, dann egalisiert man mit dem Vertreiber und läßt 1 bis 2 Stunden im Dunkeln trocknen.

Zum Zwecke der Entwicklung wird die Kopie in eine, mit 1proz. Sodalösung gefüllte Blechtasse gebracht und diese durch einen darunter gestellten Brenner langsam erwärmt. Sobald die Zeichnung sicht-

---

1) Phot. Rundschau 1903 S. 73.

bar zu werden beginnt, bringt man das Bild auf eine Glasplatte oder ein Brett und spült es mit einer Brause ab. Am besten eignet sich hierzu eine Brause, die mittels eines Schlauches mit der Wasserleitung verbunden ist, wodurch es möglich ist, den Druck der Wasserstrahlen durch einen Hahn passend zu regulieren. Wenn nötig, legt man das Bild nochmals in die warme Soda-lösung und spritzt erneuert ab. Nachdem das Bild entwickelt ist, wird es in kaltem Wasser ausgewässert und dann getrocknet.



X

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

41. **Das photographische Objektiv.** Eine gemeinverständliche Darstellung von H. Scheffler. Mk. 2,40.
42. **Die Ferrotypie.** Anleitung zur Ausübung der verschiedenen älteren und modernen Ferrotypverfahren auf Kollodion, Kollodionemulsion und Bromsilbergelatine mittels Tages- und Blitzlicht. Von G. Mercator. Mk. 2.
43. **Die Wasser-Spiegelbilder.** Angaben für Zeichner, Maler und Photographen. Von Prof. Dr. P. Salcher. Mk. 1,50.
44. **Anleitung zum Kolorieren photographischer Bilder jeder Art mittels Aquarell-, Lasur-, Oel-, Pastell- und anderen Farben.** Von G. Mercator. Mk. 2,40.
45. **Der Schutz der Photographieen und das Recht am eigenen Bilde.** Von H. Schneickert, Rechtsprakt. Mk. 5.
46. **Chemie für Photographen.** Unter besonderer Berücksichtigung des photograph. Fachunterrichtes. Von Prof. Dr. F. Stolze. Mk. 4.
47. **Die Ozotypie.** Ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentkopieen ohne Uebertragung. Von A. Freiherrn von Hübl. Mk. 2,—.
48. **Das Arbeiten mit Rollfilms.** Von H. Müller. Mk. 1,50.
49. **Optik für Photographen.** Unter besonderer Berücksichtigung des photograph. Fachunterrichtes. Von Prof. Dr. F. Stolze. Mk. 4.
50. **Dreifarbentypographie nach der Natur** nach den am Photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin angewandten Methoden. Von Prof. Dr. A. Mieth. 2. Aufl. Mk. 2,50.
51. **Der Gummidruck.** Von Dr. Wilhelm Kösters. Mk. 3.
52. **Ueber radioaktive Energie** vom Standpunkte einer universellen Naturanschauung. Von Prof. H. Krone. Mk. 1.
53. **Praktische Anleitung zur Ausübung der Heliogravüre.** Von Sigmund Gottlieb. Mk. 1,50.
54. **Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren.** Von Dr. E. Sedlaczek. Mk. 4.—.
55. **Der Porträt- und Gruppenphotograph beim Setzen und Beleuchten.** Von Ernst Kempke. 2. Auflage. Mk. 1,20.
56. **Das Arbeiten mit modernen Flachfilmpackungen.** Von G. Mercator. Mit 8 Abbildungen. Mk. 1,—.
57. **Das photographische Urheberrecht** nach dem Gesetze vom 9. Januar 1907. Von Fritz Hansen. Mk. 2,40.
58. **Photographische Probleme.** Von Dr. Lüppo-Cramer. Mit 25 Photogrammen. Mk. 7,50.
59. **Das Kopieren bei elektrischem Licht.** Von A. Freiherrn von Hübl. Preis Mk. 1,80.
60. **Die Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochromplatten.**
61. **Photographische** k. 4,50.
62. **Die Photogr** i. Von Alfr. Sa

SLUB DRESDEN



3 4075435