

Vorträge und Mittheilungen.

12. W. Grüne: Ueber die Umwandlung photographisch erzeugter metallischer*) Silberbilder in andere Metalle und Verbindungen und die daraus entstehenden technischen Anwendungen.

Die Arbeiten, welche ich nachstehend mittheile, habe ich unternommen, um der Photographie für die Industrie eine gröfsere Anwendung zu geben; die in dieser Beziehung erreichten günstigen Resultate regen vielleicht zu weiteren Versuchen auch andererseits in diesem interessanten und noch vielfältig zu bearbeitenden Felde an.

Mit meinen Arbeiten beginne ich da, wo der Photograph seine Operationen im sogenannten Negativ-Procefs beendet hat, mit der weiteren chemischen Behandlung des dabei erhaltenen metallischen Silberbildes.

Wie bekannt, erhält man ein solches, indem man eine Glasplatte mit einem Jod- und Bromsalze enthaltenden Collodium begießt, dieselbe noch feucht in ein Bad von salpetersaurem Silber bringt, dann die erhaltene Jod- und Bromsilberschicht belichtet und mit einer schwefelsauren Eisenoxydullösung behandelt, wobei sich an allen vom Licht getroffenen Stellen ein Niederschlag von Silber bildet, während das unbelichtete Jod- und Bromsilber unzersetzt bleibt und sich durch die bekannten Mittel, unterschwefligsaures Natron, Cyankalium u. A. entfernen läßt. Das Resultat ist ein Bild von feinertheiltem metallischen Silber auf einer indifferenten durchsichtigen Collodiumhaut.

Dieses Silberbild liegt eigenthümlicherweise nicht in der Collodiumschicht, sondern auf derselben, es läßt sich mittelst des Fingers und Oel fortreiben, ohne dafs die Collodiumschicht im Geringsten verletzt wird. Von dieser Eigenschaft mache ich Gebrauch, ich übertrage das Bild umgekehrt auf beliebige Stoffe, wie Holz, Elfenbein, Perlmutter u. a., und entferne die Collodiumhaut durch Behandeln mit Aether; das aus feinem Pulver bestehende Bild bleibt zurück. Es ist dies Verfahren wichtig bei der Herstellung von Holzschnitten; das schwierige und oft die Originalzeichnung entstellende Aufzeichnen auf den Holzstock wird dadurch erspart, ohne dafs die Oberfläche desselben besonders behandelt werden muß und ohne beim Schneiden selbst irgend welche Hindernisse zu veranlassen.

In derselben Weise erreiche ich vollkommen unvergängliche Photographien, indem ich, wie später beschrieben, in Platinschwarz umgewandelte Bilder auf Papier übertrage. Photographien dieser Art

*) Den Ausdruck „metallisch“ wende ich deshalb an, weil die Bilder aus reinem Metall bestehen und auf photographischem Wege auch vielerlei Silberbilder, ohne metallische Eigenschaften hergestellt werden können.

machen vollständig den Eindruck der Kupferstiche und sind getreue Reproduktionen letzterer auf diesem Wege möglich.

Unter „Uebertragen“ verstehe ich das Herunternehmen der Colloidumhaut mit dem Bilde von der zur Herstellung benutzten Glasplatte und Aufbringen derselben auf andere Unterlagen wie Porcellan, Papier u. A. Es geschieht dies einfach, indem die Glasplatte mit der noch feuchten Collodiumschicht in Wasser gelegt wird, welches ein wenig angesäuert ist: nach ganz kurzer Zeit löst sich die Haut vom Glase ab und läßt sich nun mit ein wenig Vorsicht mittelst Pinsel in beliebige Flüssigkeiten bringen und auf andere Unterlagen ausbreiten. Diese Bildhäute wende ich bei allen noch zu beschreibenden Operationen in diesem abgelösten Zustande an; in Wasser kann man dieselben monatelang unverändert erhalten.

Zu den beabsichtigten chemischen Umwandlungen des Bildes benutze ich zunächst die starke Verwandtschaft des Silbers zum Chlor: das feinzertheilte Silber der Bilder zersetzt die meisten Chlormetalle und führt dadurch zur Erreichung des Zwecks; nutzbar sind solche Chlormetalle, welche löslich sind und die sich durch Entziehung von Chlor, sei es als Metall, sei es als niedere Chlorstufe, unlöslich niederschlagen. Es sind von mir benutzt die Chlorverbindungen des Platins, des Goldes, des Iridiums, des Palladiums, des Quecksilbers und Kupfers.

Unter Bildung von Chlorsilber schlagen sich die Metalle, resp. die Chlorüre, genau die Zeichnung in allen Schattirungen innehaltend, fest nieder und bleiben, wenn man das gebildete Chlorsilber durch die bekannten Lösungsmittel entfernt, an Stelle des ursprünglichen Silberbildes zurück — das Bild ist dadurch in seiner Substanz umgewandelt.

Platinchlorid verwandelt das graue Silberbild in ein tiefschwarzes Bild von Platinschwarz; überträgt man dasselbe auf Glas und Porcellan, überzieht es mit einem bleihaltigen Flufsmittel und erhitzt den Gegenstand, so brennt das Bild schwarz ein. Auf diese Weise stelle ich die Portraits und Bilder auf Porcellan und Email seit Jahren her. Mit einem reducirenden Flufsmittel eingeschmolzen erhält man die Bilder und Zeichnungen mit der eigenthümlichen Metallfarbe des Platins.

Goldchlorid giebt Bilder in brauner Färbung von Gold (in der Durchsicht grün), welche auf Glas und Porzellan übertragen mit einem reducirenden Flufsmittel eingebrannte polirbare goldglänzende Zeichnungen liefern; darauf basirt das von mir herrührende photographisch-chemische Decorationsverfahren auf Porcellan und Glas. Die damit erzielten Effecte lassen bei Erreichung der wunderbarsten Feinheit die Anwendung von Zeichnungen mit Halbönen nicht zu, da das Gold in der Aufsicht auch bei der größten Verdünnung seine

Färbung beibehält, selbst wenn es in der Durchsicht kaum noch sichtbar ist.

Durch die Leichtigkeit, mittelst der photographischen Operationen beliebig dicke und dünne Silberschichten zu schaffen, diese dann in Gold umzuwandeln, ist es möglich, Gold in einer Verdünnung und Ausdehnung als Metall niederzuschlagen, wie es auf keine andere Weise erzielt werden kann, und die verschiedenen Farben dieses Metalles beim durchfallenden Licht zu beobachten und studiren.

Mehr interessant als für die Praxis wichtig sind:

Iridiumchlorid, durch welches schwarzgraue Bilder auch beim Einbrennen erzielt werden.

Palladiumchlorid: liefert schwarzgraue Bilder, welche eigenthümlicherweise auf Porcellan eingebrannt und dann mit Polirsteinen, wie in der Regel Gold und Silber, behandelt, eine braune metallglänzende Farbe zeigen.

Quecksilberchlorid verwandelt das Silberbild in ein weißes, aus Quecksilberchlorür und Chlorsilber bestehendes. Bei photographischen Papierbildern durchgeführt, giebt es die sogenannten Zauberphotographien. Ein solches weißes Bild auf eine blanke Zink-, Kupfer- oder Stahlplatte gebracht, zersetzt sich durch die Berührung beim Trocknen und hinterläßt nach der Entfernung die ganz genaue Zeichnung fest auf diese zurück, wodurch für Kupferstecher und Graveure das Aufzeichnen bequem erspart werden kann.

Ein solches weißes Bild ist ungemein empfindlich gegen unterschwefligsaure Salze, es reagirt eine solche Haut durch Grauwerden noch bei einer 600,000fachen Verdünnung auf unterschwefligsaures Natron, es ist, da die Haut sich unzerstört lange unter Wasser aufbewahren läßt, damit ein bequemes Reagenzmittel gefunden. Das weiße Bild wandelt sich im unterschwefligsauren Natronbade unter Lösung des Chlorsilbers in

Schwefelquecksilber von schwarzer Farbe um. Dasselbe benutze ich zur Erzielung sehr hübscher Effecte auf Gläsern. Bringe ich eine solche Haut mit Schwefelquecksilberbild in Wasser, in welchem ganz feinertheilte Glasflüsse suspendirt sind, so saugen die Bildstellen diese an, während die bildlose Collodiumhaut indifferent bleibt. Bringe ich nun ein solches Bild auf Glas in hohe Temperatur, so verflüchtigt sich das Schwefelquecksilber und es bleibt ein die gewöhnliche Oberfläche des Glases änderndes fest geschmolzenes Glas zurück, die Zeichnung genau zeigend ohne Färbung, matt auf glänzendem Grund. —

Behandelt man ein weißes Quecksilberchlorürbild mit Jodsalzen, so färbt es sich unter Bildung von Jodquecksilber gelb, es ist dies für den praktischen Photographen von Werth, um schwache lichtdurchlassende Negative dem Licht widerstehender zu machen, wozu

ihm die gelbe Farbe und Dicke der entstehenden Schicht nutzt. Dergleichen gelbe Negative sind für Arbeiten im directen Sonnenlicht besser als die gewöhnlichen, da sie sich und die darunter befindlichen Schichten nicht so erhitzen, was für heliographische Zwecke von Werth ist.

Kupferchlorid giebt einen Niederschlag von Kupferchlorür, welcher bei weiterer Behandlung mit Schwefelcyanammonium und Ferridcyankalium eine rothe Färbung annimmt, die beim Einschmelzen auf Fayence und Email eine eigenthümlich fleischfarbige Nüance giebt.

Eine weitere Reihe von Niederschlägen, welche für die Anwendung der Photographie zum Einbrennen auf Porcellan und Glas von großer Wichtigkeit sind, indem sie bei Anwendung verschiedener Flussmittel die Hervorbringung sehr verschiedener Farben und Nüancen möglich machen, sind die nachstehenden; ich glaube aber annehmen zu können, daß nicht rein chemische Wirkungen dieselben erzeugen, sondern daß die physikalischen Eigenschaften feinertheilter Metalle dabei eine Rolle mitspielen.

Zuvörderst der rothbraune Niederschlag, den man nach Selle auf einem Silberbild durch Behandlung mit einer Mischung von salpetersaurer Uranlösung und Ferridcyanaliumlösung erhält.

Ein in Platinschwarz umgewandeltes Bild giebt mit denselben Chemikalien behandelt, wie ich gefunden, ein sehr angenehm braunes Bild, welches vielfach zur Anfertigung der transparenten Photographien auf Milchglas benutzt wird.

Eine Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium ist bekanntlich eine klare braune Lösung: ein Platinbild hinein gebracht bewirkt sofort ein ganz proportionelles Niederschlagen von Berlinerblau auf den Bildstellen, — ein Silberbild thut dies nicht.

Mit kaustischen Alkalien behandelt, zersetzt sich das Bild von Berlinerblau; es bleibt Platin und Eisenoxyd zurück.

Ein Silberbild in übermangansaure Natronlösung gebracht, färbt sich sofort gelblich braun, ein Platinbild braun unter Bildung von Manganoxyd auf den Bildern.

Wie schon oben angegeben, kann die letzte Reihe von Niederschlägen keine rein chemische sein, weil bei denselben eine Grenze des Niederschlagens nicht vorhanden ist, dieselben vielmehr durch Dauer der Einwirkung beliebig stark gemacht werden können; es gewährt dies für die Praxis den Vortheil, jede gewünschte Stufe der Zersetzung innehalten zu können und die Farbentöne, die man für das Einbrennen auf Porcellan wünscht, in der Gewalt zu haben.

In neuerer Zeit hat sich die grösste Aufmerksamkeit dem Chlorsilber zugewandt, weil es mittelst desselben möglich ist, photographisch die natürlichen Farben wiederzugeben. Es gilt dies namentlich vom violetten Chlorsilber, welches man als eine niedere Chlorstufe dem weissen Chlorsilber gegenüber annimmt. Die Herstellung der lichtempfindlichen farbengebenden Fläche von Chlorsilber auf Silberplatten oder Papier gestattet genaue Beobachtungen über den Vorgang der Farbenbildung schwierig, weil die wirkende Schicht immer an eine nicht indifferente Unterlage gebunden ist. Nach meinem Umwandlungsverfahren erhalte ich sehr leicht farbengebende Chlorsilberschichten, die aus weiter Nichts als Chlorsilber bestehen, auf Collodium oder auf Glas. Wie oben zuerst zur Herstellung metallischer Silberbilder angegeben, erzeuge ich durch allgemeine Belichtung eine ganz gleichmässige Fläche von feinzerteiltem Silber auf der Glasplatte; ich wandle nun entweder dieses direct in Chlorsilber um, es dabei auf der Collodiumschicht lassend, oder ich entferne durch Glühen zuvörderst das Collodium und behandle das auf dem Glase jetzt direct befindliche Silber.

Als Umwandlungsmittel des Silbers in Chlorsilber benutze ich eine Mischung von verdünnter übermangansaurer Natronlösung mit Salzsäure.

13) C. Scheibler, Vorläufige Mittheilung über die Metapectinsäure aus Zuckerrüben.

Seit längerer Zeit mit dem Studium der organischen Körper, welche neben dem Zucker im Saft der Runkelrüben enthalten sind, beschäftigt, habe ich auch die Untersuchung einiger der Klasse der sog. Pectinkörper angehörenden Stoffe unternommen, hauptsächlich um das Verhalten sowie den störenden Einfluss, den sie bei der Zuckerfabrikation ausüben, näher kennen zu lernen. Da diese Untersuchungen vornehmlich praktische Endziele verfolgen sollten, so hatte ich dieselben zunächst auf solche Pectinkörper gerichtet, welche, wenn einmal in den Zuckersäften enthalten, durch die bisherigen Hilfsmittel der Zuckerfabrikation aus denselben nicht mehr zu entfernen sind, die also namentlich durch Aetzkalk bei der sog. Scheidung nicht als Kalksalze gefällt werden. Hieher gehört nun besonders die Säure, welche zuerst von Fremy*) beschrieben und Cellulosesäure (Acide cellulique) genannt, dann aber später als Metapectinsäure erkannt wurde. Ich verfuhr, um diese Säure zu erhalten, ähnlich wie Fremy, doch so, dafs

*) Compt. rend. XLVIII, 202 und XLIX, 561; auch Chem. Centralbl. 1850, S. 4.