
Der Platindruck

von

Arthur Freiherrn von Hübl,
k. u. k. Major und Vorstand der technischen Gruppe im
k. u. k. militär-geographischen Institute in Wien.

Mit 6 Holzschnitten

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp
1895

INHALT

Der Platindruck

Einleitung	3
<i>Das Prinzip des Platindruckes</i>	3
I. Abschnitt	6
<i>Das Platinpapier und seine Herstellung</i>	6
1. Die Eisensalze	6
A. Das oxalsaure Eisenoxid (Eisen-III-oxalat)	7
B. Das Eisen-II-oxalat	10
C. Die Doppelsalze des Eisen-III-oxalats	10
2. Die Verb. des Platins und ihr Verh. gegen Reduktionsmittel	11
A. Das Platinchlorid (Platinichlorwasserstoffsäure)	13
B. Das Palladium,	14
3. Die Chemie des Platindruckes	14
1. Vorgang bei der Belichtung:	15
2. Vorgang bei der Entwicklung:	15
4. Das Rohpapier und seine Vorbereitung	17
5. Die Sensibilisierung	21
A. Zusammensetzung der Sensibilisierungslösung	21
1. Die Menge des Platinsalzes	21
2. Die Menge des Eisensalzes	22
3. Zusätze zur Sensibilisierung	24
4. Oxidierende Substanzen	25
B. Das Überziehen des Papiers mit der Sensibilisierung	28
6. Die Haltbarkeit der sensibilisierten Papiere	31
II. Abschnitt	33
<i>Die Ausführung den Platindruckes</i>	33
1. Methode. Platin-Eisenpapiere mit Entwicklung	33
Der Entwicklungsprozeß	33
Das Kopieren auf Platinpapieren	36
A. Der Kaltentwicklungsprozeß	40
Das Entwickeln	42
B. Der Heißentwicklungsprozeß	45
Das Entwickeln	46
Sepia-Platinbilder	47
Sepiadrucke mit kalter Entwicklung	49
2. Methode. Eisenpapier mit Platin im Entwickler	51
Praktische Ausführung	51
3. Methode. Der Platindruck mit Selbstentwicklung	55

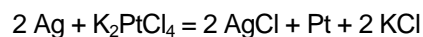
Auskopierverfahren von J. Pizzighelli	55
A. Schwarze Bilder	55
Das Kopieren	57
B. Sepiabilder	60
A) Mit Palladiumsalzen	60
B) Mit Quecksilbersalzen	60
<i>Vergleich der Methoden</i>	62
A) Der Charakter der Bilder	62
B) Die Herstellung des Papiers	62
C) Die Haltbarkeit des Papiers	62
E) Das Entwickeln	63
F) Der Platinverbrauch	63
III. Abschnitt	63
<i>Die Vollendung der Platinkopien</i>	64
1. Das Verstärken und Färben	64
A) Silberverstärkung	65
B) Platinverstärkung	66
C) Die Goldverstärkung	67
D) Färben der Platinbilder mit Uran- und Eisensalzen	68
2. Die Retusche und die Ausstattung der Bilder	70
3. Haltbarkeit der Platindrucke	72
<i>Sachregister</i>	76

Einleitung.

Das Prinzip des Platindruckes.

Während viele Silbersalze, besonders das bekannte Silberchlorid, sich bei Belichtung zersetzen und unter Ausscheidung des Metalles schwärzen, ist kein Platinsalz bekannt, dem diese Eigenschaft zukommen würde. Um PLATINBILDER herzustellen, muß daher stets ein Umweg eingeschlagen werden. Man überzieht das Papier mit einer entsprechenden, lichtempfindlichen Substanz, kopiert unter einem Negativ und wandelt dann die so erhaltene, provisorische Kopie in ein Platinbild um. Dieser Umwandlungsprozeß beruht immer auf Reduktion eines Platinsalzes; die belichteten Stellen der Kopie müssen reduzierende Eigenschaften besitzen, sie müssen in der Lage sein, Platin aus seinen Verbindungen in metallischer Form, als amorphes, dunkles Pulver abzuscheiden.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß die lichtempfindliche Schicht durch Einwirkung des Lichtes reduzierende Eigenschaften annehmen muß. Eine solche lichtempfindliche Substanz ist z. B. das Silberchlorid; im Licht entsteht metallisches Silber oder Subchlorid und diese Substanz sind imstande, Platinsalze zu zersetzen. Taucht man also ein auf Silberchloridpapier hergestelltes Bild in die Lösung eines Platinsalzes, so tritt an Stelle der vorhandenen Silberteilchen metallisches Platin - das Silberbild wird in ein Platinbild umgesetzt. Man bezeichnet diesen Prozeß auch als »PLATINTONUNG«. Benutzt man als Tonbad eine Lösung von KALIUMTETRACHLOROPLATINAT (K_2PtCl_4), so läßt sich die Umsetzung der Silberkopie in ein Platinbild durch folgende Formel ausdrücken:



Es gelingt aber auf diesem Wege nicht, lediglich aus Platin bestehende Bilder herzustellen. Die Umsetzung ist immer nur eine teilweise und auch nach langer

Das Verfahren der Platintonung kommt heute nicht mehr zum Einsatz. Einerseits ist Platin zu teuer, andererseits gibt es alternative, moderne Multitonungsverfahren oder die altbekannte Selen- oder Goldtonung, die der Platintonung weit überlegen sind, was die Bandbreite der erzielbaren Töne angeht.

Prozeßdauer enthält das Bild zum großen Teil noch unverändertes Silber, wie dies ja auch beim Tönen mit Goldsalzen der Fall ist. Platingetonte Silberdrucke bleichen daher bei der Behandlung mit Kupferchlorid, Quecksilbersublimat etc. aus, weil das noch unveränderte Silber durch diese Reagenzien in weißes Silberchlorid umgewandelt wird. Das Betupfen eines Bildes mit Kupferchloridlösung ist daher ein sicheres Mittel um platingetönte Silberkopien von wirklichen Platinbildern zu unterscheiden.

Bei dem oben angeführten Tonungsprozeß entsteht Silberchlorid und um das Bild lichtecht zu machen, muß dieses durch Behandlung mit Fixiermitteln entfernt werden. Auch behält das Bild immer den Charakter der Silberkopie, auch wenn seine Farbe den Platindruck vortäuscht.

Ein anderer, viel rationellerer Weg zur Herstellung von Platinbildern basiert auf der

Anwendung lichtempfindlicher EISENSALZE. Gewisse Oxidsalze¹ des Eisens werden nämlich im Licht leicht zu Oxidulsalzen² reduziert, und diese besitzen ein mehr oder minder kräftiges Reduktionsvermögen. Überzieht man also Papier mit der Lösung eines Eisensalzes, das in der Oxidform genügend lichtempfindlich ist und in der Oxidulform so kräftig reduzierend wirkt, daß es aus Platinverbindungen das Metall abzuscheiden imstande ist, so kann das bei der Belichtung entstehende Eisenbild durch Behandlung mit Platinlösungen prinzipiell in ein Platinbild umgesetzt werden.

Diese Bedingung erfüllt in bestens das oxalsaure Eisenoxid (EISEN-III-OXALAT). Bei der Belichtung eines mit diesem Salz überzogenen Papiers entsteht ein nur schwach sichtbares, aus oxalsaurem Eisenoxidul (EISEN-II-OXALAT) bestehendes Bild. Dieses besitzt zwar für sich alleine nicht die Fähigkeit Platinsalze zu reduzieren, es erlangt aber diese Eigenschaft durch Befeuchten mit einem gelösten Oxalat. Um daher das schwach sichtbare Eisenbild in ein Platinbild umzusetzen, taucht man die Kopie in eine PLATINSALZ und KALIUMOXALAT enthaltende Flüssigkeit. Auf allen vom Licht getroffenen Stellen wird sich dann quantitativ das vorhandene Oxidulsalz in metallisches Platin in Form eines schwarzen Pulvers abscheiden. Man bezeichnet diese Umwandlung des provisorischen Eisenbildes in das definitive Platinbild als »ENTWICKLUNG«.

Dem Eisen-Platin-Verfahren liegt stets dieses Prinzip zu Grunde, das sich aber in verschiedener Weise praktisch durchführen läßt.

Man kann:

1. wie oben angenommen, Eisen-III-oxalat-Papier belichten und mit einer Lösung von Platinsalz und Kaliumoxalat entwickeln (»**PLATINDRUCK MIT PLATIN IM ENTWICKLER**«),
2. das Platinsalz der Eisen-III-oxalatlösung zufügen, mit dieser Mischung das Papier sensibilisieren und nach dem Belichten das Bild mit einer Lösung von Kaliumoxalat entwickeln (»**HEIßENTWICKLUNGSVERFAHREN**«),
3. die Sensibilisierungslösung mit der entwickelnden Substanz versetzen, das Papier also mit einer Mischung von Eisen-III-oxalat, Platinsalz und Kaliumoxalat sensibilisieren. In diesem Fall ist nach der Belichtung lediglich das Befeuchten mit Wasser erforderlich, um die Entstehung des Platinbildes zu erreichen (»**PLATINDRUCK MIT SELBST-ENTWICKLUNG**«).

Alle drei Verfahren finden in der Praxis Verwendung: Das erste, der »PLATINDRUCK MIT PLATIN IM ENTWICKLER«, wird verhältnismäßig wenig angewendet, verdient aber die vollste Beachtung, denn es übertrifft an Schönheit der Resultate, Sicherheit und Klarheit der Ausführung die beiden anderen Methoden.

Bei dem zweiten Prozeß kann der Entwickler entweder im heißen Zustand benutzt werden »HEIßENTWICKLUNGSVERFAHREN«, wobei die Umwandlung des Eisenbildes sehr rasch vor sich geht oder man wendet kalte Lösungen von Kaliumoxalat an »KALTENTWICKLUNGSVERFAHREN«, was einen etwas trägeren Verlauf der Entwicklung zur Folge hat. Der Heißentwicklungsprozeß ist das älteste Verfahren, es erfordert eine kurze Belichtung und liefert sehr weiche, zarte Bilder; die Kaltentwicklung macht zwar eine etwas längere Belichtung notwendig, die Bilder neigen leicht zu übermäßiger Brillanz, sie ist aber so einfach durchzuführen, daß sie fast ausschließlich zur Anwendung gelangt.

¹ 3-wertige Eisensalze

² 2-wertige Eisensalze

Das dritte Verfahren, oder »PLATINDRUCK MIT SELBSTENTWICKLUNG«, wurde von J. PIZZIGHELLI 1887 beschrieben und hat sich, wegen der Einfachheit seiner Ausführung und der Sicherheit beim Kopieren, zahlreiche Freunde erworben. Belichtet man dieses Papier trocken, so wird auch nur ein schwaches Eisenbild sichtbar werden, das aber sogleich in das schwarze Platinbild übergeht, wenn man dem Papier Feuchtigkeit, etwa durch Anhauchen, zuführt. Legt man daher das Papier in feuchtem Zustand in den Kopierrahmen ein, so findet schon während der Belichtung die Platinreduktion statt, das Bild wird schon während des Kopierens sichtbar.

Das erste Verfahren, der PLATINDRUCK MIT PLATIN IM ENTWICKLER kann heute aus Kostengründen nicht mehr durchgeführt werden, die Menge der Platinsalze, die man bei der Entwicklung großer Formate einsetzen müßte, wäre gewaltig und stünden in keinem Verhältnis zum erreichten Ergebnis.

Das HEIBENTWICKLUNGSVERFAHREN ist prinzipiell machbar. Allerdings unter dem Vorbehalt, daß das Handling mit der z.T. sehr heißen Kaliumoxalatlösung nicht ganz ungefährlich ist, zumal Kaliumoxalat eine rel. Giftige Substanz ist. Weicht man allerdings auf Ammoniumcitrat als Entwicklersubstanz aus und verwendet diesen Citratentwickler bei Zimmertemperatur, so ist diese Methode nicht nur brauchbar, sie bietet auch die besten Möglichkeiten zur Kontraststeuerung.

Die SELBSTENTWICKLUNGSMETHODE – man könnte auch AUSKOPIERVERFAHREN sagen – ist für meine Begriffe das eleganteste Verfahren. Es erfordert zwar sehr harte Negative, hat aber den Vorteil, daß eine gewisse Bandbreite (von Broviraschwarz bis Vollbraun) an Farbtönen realisiert werden kann. Außerdem sind hierbei Kopien mit reinem Platin möglich. Üblicherweise mischt man beim Entwicklungsverfahren Platin etwa 1:1 mit Palladium, da Platin alleine chemisch zu träge auf den Entwickler reagiert und somit kein Druck hergestellt werden kann.

Die Farbe der Platindrucke variiert zwischen Blauschwarz und Braunschwarz und hängt von der eingeschlagenen Methode und der Gegenwart gewisser Substanzen ab. - Durch Zusatz von Palladium- oder Quecksilbersalzen können auch Platinbilder von reiner, brauner Farbe hergestellt werden.

Nach dem Entwickeln, gleichgültig in welcher Weise dieses vorgenommen wurde, hat man, um das Bild zu vollenden, nur noch das dem Papier anhaftende Eisen und Platinsalz durch Auswaschen zu entfernen. Man benutzt hierzu stets eine verdünnte Säure, meist Salzsäure, und wäscht die Kopien schließlich behutsam in fließendem oder mehrmals gewechseltem Wasser.

Wie ersichtlich übertrifft die Technik des Platindruckes an Einfachheit jedes andere Verfahren. Die notwendigen Präparate sind gegenwärtig käuflich zu beziehen und vollkommen haltbar. Das Auftragen der lichtempfindlichen Lösungen erfordert weder eine besondere Geschicklichkeit, noch eigene Apparate und Einrichtungen, das Papier ist längere Zeit haltbar und übertrifft in Bezug auf Lichtempfindlichkeit jedes Silberchlorid- und Pigmentpapier. Die bei Silberbildern notwendigen Fixiermittel, deren letzte Reste aus dem Papier nur schwer zu entfernen sind und häufig die Ursache des frühzeitigen Verderbens der Kopie bilden, entfallen bei diesem Prozeß ebenso wie die Notwendigkeit der teuren Goldbäder.

I. Abschnitt.

Das Platinpapier und seine Herstellung.

So ist beispielsweise Eisenchlorid vollkommen unveränderlich, in Berührung mit Stärke, Papier, Oxalsäure etc. wird es aber bei der Einwirkung des Lichtes in das Chlorür umgewandelt. Von dieser Tatsache kann man sich leicht überzeugen:

Die Eisenoxidsalze reagieren nicht mit rotem Blutlaugensalz, die Oxidulsalze dagegen geben mit dieser Substanz einen intensiv blauen Niederschlag. Trägt man die Lösung von Eisenchlorid auf Papier auf und trocknet im Dunkeln, so wird es durch eine Lösung von rotem Blutlaugensalz nicht verändert, belichtet man aber das Papier, so färbt es sich mit diesem Reagens intensiv blau. Das Eisenchlorid hat die Tendenz, einen Teil der Chloratome abzuspalten, mit reduzierenden Stoffen, d. h. mit solchen Substanzen, welche die Tendenz zur Oxidation besitzen, z. B. mit schwefliger Säure, in Berührung gebracht, geht die Reduktion zu Eisenchlorür sehr rasch vor sich. Stärke, Papier und Oxalsäure oxidieren sich aber nicht so leicht wie schweflige Säure, sie reduzieren Eisenchlorid erst dann, wenn durch Einwirkung des Lichtes eine Lockerung der Chloratome eintritt oder die Tendenz der organischen Substanz, sich zu oxidieren, erhöht wird.

Die Eisenoxidsalze werden daher bei der Belichtung um so leichter reduziert, je leichter oxidierbar, je unbeständiger die vorhandene organische Substanz ist. So verändern sich Mischungen von Eisenchlorid mit Oxalsäure viel leichter und rascher als solche mit Stärke oder Gummi. Die Eisensalze der organischen Säuren enthalten den oxidierbaren, organischen Körper in chemischer Verbindung, sie sind daher häufig an und für sich schon lichtempfindlich.

DR. J. M. EDER³ hat zahlreiche Eisensalze in Bezug auf ihre Lichtempfindlichkeit untersucht und ist zu dem Resultate gelangt, daß eine Mischung von Eisenchlorid mit Oxalsäure bei der Belichtung am raschesten verändert wird, dann folgt das oxalsaure Eisenoxid und seine Doppelsalze, die Mischungen von Eisenchlorid mit Weinsäure und Zitronensäure und das Eisentartrat und Citrat. DR. J. M. EDER hat weiter konstatiert, daß die wässerigen Lösungen und die festen oder auf Papier eingetrockneten Salz sich in Bezug auf Lichtempfindlichkeit häufig verschieden Verhalten, daß daher die Raschheit der Zersetzung im Licht durch die etwa vorhandene Feuchtigkeit des mit den Salzen präparierten Papiers beeinflusst werden kann. Unter allen Verhältnissen übertrifft aber die Mischung von Eisenchlorid mit Oxalsäure alle anderen Verbindungen und ihr zunächst steht das oxalsaure Eisenoxid.

Dem bei der Belichtung entstehenden Oxidulsalz kommen entsprechend der Natur des verwendeten Oxidsalzes verschiedene Eigenschaften zu.

1. Die Eisensalze.

Die Verbindungen des Eisenoxids mit den Mineralsäuren sind vollkommen lichtbeständige Körper; mischt man sie aber mit organischen Substanzen, so werden sie im Licht zu Oxidulsalzen reduziert.

³ Handbuch der Photographie, 4. Theil, 2. Heft.

Die Farbe des Oxidulsalzes kann heller oder dunkler als jene des Oxidsalzes sein. So bleicht ein mit Eisenchloridlösung präpariertes Papier bei der Einwirkung des Lichtes aus, während ein mit oxal-, wein- oder zitronensaurem Eisen überzogenes Papier dunkler wird. Die Feuchtigkeit spielt hierbei eine bedeutende Rolle und im allgemeinen ist bei vollkommen trockenen Papieren eine intensivere Farbenveränderung zu bemerken als bei solchen, die im feuchten Zustand belichtet werden. Immer ist diese Farbenveränderung eine nur geringe und dieser Umstand erschwert in hohem Grade die Anwendung von Eisenpapieren für photographische Kopierzwecke.

Alle Oxidulsalze des Eisens zeigen gegenüber den Oxidsalzen ein charakteristisches, chemisches Verhalten und dieser Unterschied macht es möglich, das beim Kopieren entstehende Bild deutlich sichtbar zu machen, indem das photochemische Zersetzungsprodukt der lichtempfindlichen Eisenoxidschicht in einen anderen, intensiv gefärbten Körper umgewandelt wird.

Charakteristisch für alle Eisensalze ist das oben erwähnte Verhalten gegen rotes Blutlaugensalz und dieses liegt der bekannten CYANOTYPIE zu Grunde. Eisenoxidulsalze werden weiter durch Gallussäure, Tannin, Paraamidophenol etc. nicht verändert, während Oxidulsalze schwarz gefärbt werden. Diese Eigentümlichkeit ermöglicht die Durchführung eines Lichtpausprozesses, den man als Tintenprozeß bezeichnet.

Charakteristisch endlich für die Eisenoxidulsalze ist ihre Fähigkeit, aus den Salzen der edlen Metalle letztere abzuscheiden und diese Eigenschaft ermöglicht die Herstellung von Silber-, Gold- und Platinbildern mit Hilfe von Eisensalzen.

Die Reduktionsfähigkeit der verschiedenen Eisenoxidulsalze ist sehr verschieden; so wirkt beispielsweise das Chlorür zwar auf Goldsalze zersetzend, ist aber ohne jede Wirkung auf die Salz des Platins, während die Oxidulsalze der organischen Säuren, besonders aber das Oxalat, Platinverbindungen mit Leichtigkeit zerlegen. Aus diesem Grunde benutzt man bei der Herstellung von Platinbildern ausschließlich dieses Eisensalz.

A. Das oxalsaure Eisenoxid (Eisen-III-oxalat)

gewinnt man durch Digerieren von Eisenoxidhydrat mit einer Lösung von Oxalsäure. Man erhält eine grünlichgelbe Flüssigkeit; welche, sich selbst überlassen, zu einer amorphen, spröden, durchsichtigen Masse eintrocknet. Wird das Eisenoxidhydrat im Überschuß verwendet, und wird die Digestion lange Zeit fortgesetzt, so ist die Farbe des gelösten Eisensalzes braun und trübt sich beim Kochen, während sich das überschüssige Oxid in ein schweres, gelbes, Kristallpulver verwandelt hat, das bei weiterem Zusatz von Oxalsäure nur schwer in Lösung zu bringen ist. Es sind in diesem Fall basische Oxalat entstanden und in geringer Menge in Lösung gegangen, wodurch die braune Farbe der Flüssigkeit und ihr Verhalten beim Erhitzen bedingt ist.

Für die Zwecke des Platindruckes benutzt man eine 20 %ige Eisen-III-oxalatlösung, welche aus später zu erörternden Gründen auf je 100 ml mit 1-2 g kristall. Oxalsäure versetzt wird. Das spezifische Gewicht dieser Lösung beträgt 1,152, ihre Farbe ist grün mit schwach gelblichem Stich, während die nicht angesäuerte Flüssigkeit eine grünlichgelbe Farbe zeigt. Aus dem Aussehen einer bei Tageslicht betrachteten Probe kann man daher auf die richtige Zusammensetzung des Präparates schließen.

Zur Darstellung der Eisen-III-oxalatlösung verwendet man Eisenchlorid, fällt mit Ätznatron oder Soda und digeriert das entstehende Eisenhydroxid mit Oxalsäure. Durch eine Analyse der Flüssigkeit lernt man den Gehalt an Eisenoxalat kennen, worauf man entsprechend mit Wasser verdünnt und mit Oxalsäure ansäuert. Wie ersichtlich ist die Darstellung dieses Präparates wegen der notwendigen Analyse nur im Laboratorium ausführbar. W. WEIßENBERGER⁴ schlägt daher vor, die Eisen-III-oxalatlösung aus einer genau gewogenen Menge eines unveränderlich haltbaren Eisensalzes, des Ammoniak-Eisenauna, herzustellen, wodurch die Analyse der Flüssigkeit überflüssig wird.

Der Ammoniak-eisenaun, $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, ist ein im Handel sehr rein vorkommendes Salz von stets gleicher Zusammensetzung. Es enthält 11,62 % metallisches Eisen. Man bewahrt das Präparat in geschlossenen Gefäßen auf, da es sonst verwittert und dann einen größeren Gehalt an Eisen aufweist.

Das EISEN-III-OXALAT enthält 29,78 Prozent metallisches Eisen, daher sind in 100 ml der 20 proz. Lösung 5,96 oder annähernd 6 g Eisen vorhanden. Man hat also zur Darstellung von 100 ml der Eisen-III-oxalatlösung eine 6 g Eisen entsprechende Menge Ammoniak-Eisenaun, also 51,63 g zu benutzen.

Weißenberger löst dieses Quantum Eisenaun in heißem Wasser, fällt mit Sodalösung Eisenhydroxid aus, bringt den Niederschlag auf ein Filter und löst ihn nach dem Auswaschen in Oxalsäure derart, daß man 100 ml Flüssigkeit erhält. Da heiß gefälltes Eisenhydroxid sich unter Umständen nur sehr schwer in Oxalsäure löst, und da das Herabnehmen des Niederschlages vom Filter ohne Verluste kaum möglich ist, hat der Verfasser die Methode WEIßENBERGER'S in folgender Weise modifiziert:

Alle Operationen, das Fällen des Hydroxids, sowie das Waschen und Lösen desselben werden in einem Glaszylinder von ca. 7 cm Durchmesser und 26 cm Höhe vorgenommen. Auf der Außenwand desselben wird die Höhe von 85 ml Wasser durch einen aufgeklebten Papierstreifen markiert. Um ein leicht lösliches und nicht voluminöses Hydroxid zu erhalten, fällt man in konzentrierter Lösung und in kaltem Zustand mit Ammoniak. Von dem in Kristallform vorrätig gehaltenen Ammoniak-Eisenaun wird eine entsprechende Menge in der Reibschale zerrieben und 52 g (der gegen 51,63 g, gewählte Überschuß ist als Ersatz für unvermeidliche Verluste beim Waschen des Hydroxids bestimmt) abgewogen. Man bringt das Pulver in den Zylinder und übergießt es mit 20 ml Ammoniak und 20 ml Wasser, wobei sich das Eisenhydroxid als dunkelbrauner Niederschlag abscheidet. Mittels eines Glasstabes verrührt man das Alaunpulver und läßt dann einige Minuten unter öfterem Umschwenken stehen. Dann füllt man den Zylinder mit Wasser an, rührt den Niederschlag tüchtig auf, entfernt den Glasstab und läßt solange stehen bis die über dem Eisenhydroxid stehende Flüssigkeit fast klar erscheint. Diese wird nun vorsichtig abgegossen, worauf man erneuert Wasser auffüllt und diese Operation so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht und rotes Lackmuspapier nicht mehr blau färbt. Zum Schluß muß die Flüssigkeit soweit abgegossen werden, daß sie nur mehr bis zur Marke reicht. Man zerreibt jetzt chemisch reine, kristallisierte, nicht verwitterte Oxalsäure und setzt 21,5 g derselben zu dem im Zylinder befindlichen Niederschlag. Diese, sowie die folgenden Operationen müssen bei gelbem oder bei Lampenlicht vorgenommen werden. Die Vereinigung des Eisenhydroxids mit der Oxalsäure geht fast momentan vor

⁴ Photogr. Corresp. 1889, S 420 und 609

sich und sobald die Flüssigkeit klar geworden ist, übergießt man sie in einen 100 ml fassenden Meßzylinder. Ihr Volumen wird ca. 95 ml betragen. Mit etwas Wasser, welches man zum Ausspülen des Zylinders benutzt, ergänzt man auf 100 ml und filtriert schließlich in die Vorratsflasche. Sollte die Farbe der Lösung nicht entsprechen, d.h. würde eine bei Tageslicht besehene Probe zu gelb erscheinen, was der Fall sein kann, wenn das Auswaschen mit genügender Sorgfalt geschah, so fügt man der Flüssigkeit etwas feste Oxalsäure zu.

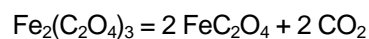
Die eben beschriebene Darstellungsweise der Eisen-III-oxalatlösung ist bei einiger Übung in 3 bis 4 Stunden durchführbar; sie ist daher empfehlenswerte, wenn man sich rasch eine geringe Menge der Flüssigkeit beschaffen will.

Seit einiger Zeit bringt TH. SCHUCHARDT in Görlitz das Eisen-III-oxalat als trockenes Präparat in Form grünlichgelber, glänzender Lamellen in den Handel. Es enthält bereits den früher angegebenen Zusatz von Oxalsäure und ist zum Gebrauch lediglich in 4 ½ Gewichtsteilen Wasser zu lösen und zu filtrieren. Dem Licht ausgesetzt, verliert das Präparat rasch den Glanz, gewinnt ein mattes Aussehen, ist in Wasser nur mehr teilweise löslich und kann in diesem Zustand für photographische Zweck nicht mehr verwendet werden. Man hat es daher sorgfältig gegen Licht geschützt aufzubewahren.

Mit rotem Blutlaugensalz darf sich die Lösung des Eisen-III-oxalates höchstens grünlich färben, keinesfalls darf hierbei ein blauer Niederschlag entstehen, der das Vorhandensein von Oxidulsalz anzeigen würde.

Die Lösung des oxalsauren Eisenoxids vermag zahlreiche wasserunlösliche Salze, z. B. oxalsaures Blei, Kaliumplatinchlorid etc., in relativ großen Quantitäten zu lösen.

Erhitzt man die Lösung des Eisen-III-oxalates, so wird sie rötlichgelb, zeigt aber nach dem Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbnuancen. Dabei findet eine teilweise Reduktion statt, daher eine zum Kochen erhitzte Lösung mit rotem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag gibt. Auf Papier aufgetragen trocknet das Eisen-III-oxalat mit gelber Farbe ein, die beim Erwärmen in Orange übergeht. Die Lösung ist lichtempfindlich, muß daher im Dunkeln aufbewahrt werden. Der bei der Belichtung sich abspielende Prozeß findet in nachstehender Gleichung seinen Ausdruck:



Nach DR. J. M. EDER geht diese Zersetzung in wässrigen Lösungen glatt vor sich, es entsteht Eisen-II-oxalat und Kohlensäure. - Andere Zersetzungsprodukte, wie Ameisensäure, Kohlenoxid u. s. w., konnten nicht aufgefunden werden.

Als besonders wirksam fand DR. J. M. EDER den indigoblauen Teil des Spektrums, und nach ABNEY liegt das Maximum der Wirkung zwischen den Linien F und G.

Ein mit Eisen-III-oxalat überzogenes Papier färbt sich im Licht zuerst grünlichbraun, wird dann wieder heller und nimmt schließlich eine orangerote Farbe an.

Bei teilweiser Reduktion des Eisen-III-oxalates entsteht nämlich ein grünlichbrauner Körper, den man auch erhält, wenn man in eine heiße Lösung des Oxidsalzes das Eisen-II-salz einträgt. Erst, wenn das gesamte Eisensalz reduziert ist, tritt die rötliche Farbe des Eisen-II-oxalates auf.

Setzt man ein mit Eisen-III-oxalat überzogener, Papier einer mit Wasserdämpfen gesättigten Atmosphäre aus, so nimmt es schon nach einigen Stunden eine hellbraune Farbe an und hat seine Lichtempfindlichkeit gänzlich verloren.

Das Eisensalz ist unlöslich im Wasser geworden und wird durch rotes Blutlaugensalz weder vor noch nach der Belichtung verändert. Diese eigentümliche Zersetzungerscheinung dürfte höchst wahrscheinlich auf die Bildung basischer Salz zurückzuführen sein, deren Entstehung unter dem oxidierenden Einfluß der Atmosphäre und der reduzierender Wirkung des Papiers als organische Substanz zustande kommt.

B. Das Eisen-II-oxalat

ist eine licht- und luftbeständige, im Wasser unlösbarer Substanz, die selbst im feuchten Zustand ohne Wirkung auf Platinsalze ist.

Von den Lösungen der Alkalioxalate wird es zu Doppelsalzen gelöst, welchen reduzierende Eigenschaften zukommen. Sie zersetzen leicht die Salz der edlen Metalle und ziehen mit großer Begierde Sauerstoff aus der Atmosphäre an sich. Ähnlich, jedoch weniger energisch, wirkt das Befeuchten mit Citraten, Tartraten, Acetaten oder Phosphaten.

C. Die Doppelsalze des Eisen-III-oxalats.

Das Eisen-III-oxalat vereint sich mit vielen Salzen zu kristallisierbaren Doppelverbindungen, von welchen jene mit den Oxalaten der Alkalien am besten bekannt sind. Diese Salz verhalten sich nicht wie einfache Mischungen, es sind vielmehr chemische Verbindungen, gut kristallisierbare, smaragdgrüne Körper, die sich vom Eisen-III-oxalat wesentlich unterscheiden. Ihre Beständigkeit ist eine so große, daß die Lösungen stundenlang, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen, gekocht werden können, dafür ist auch ihre Lichtempfindlichkeit eine geringere als jene des Eisen-III-oxalats. Auch mit den zitronensauren und weinsauren Alkalien entstehen ähnliche Verbindungen und es scheint, daß auch zahlreiche anorganische Salz zur Bildung derartiger Verbindungen beteiligt sind. So löst sich z. B. phosphorsaures Natrium reichlich in der Eisen-III-oxalatlösung unter Bildung einer hellgrünen Flüssigkeit.

Die Doppelsalze der Alkalioxalate werden dargestellt, indem man eine Eisenchloridlösung mit soviel oxalsaurem Alkali versetzt, daß die gelbe Farbe in Grün übergeht und dann kristallisierten läßt.

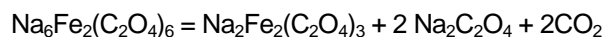
Das **KALIUMEISEN-III-OXALAT**, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6\text{K}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (EDER UND VALENTA), ist ziemlich schwer löslich (1 Teil erfordert 5—6 Teil Wasser) und wird aus diesem Grunde, dann weil es an der Luft leicht verwittert, bei den photographischen Kopierprozessen nicht benutzt.

Das **AMMONIUMEISEN-III-OXALAT**, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{NH}_4)_6 + 8 \text{H}_2\text{O}$, (EDER UND VALENTA), ist leicht löslich, es ist das am leichtesten zersetzliche Salz dieser Gruppe und übertrifft in Bezug auf Lichtempfindlichkeit das Kalium und Natriumsalz.

Das **NATRIUMEISEN-III-OXALAT**, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6\text{Na}_6 + 11 \text{H}_2\text{O}$, (EDER UND VALENTA), ist auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur leicht löslich, es ist ebenso stabil wie das Kaliumsalz und wird im Platinruck fast ausschließlich verwendet. Man erhält es in großen Kristallen, es ist daher leicht zu reinigen und im Dunkeln unverändert haltbar.

Dem Licht ausgesetzt werden die Kristalle oberflächlich gelb, indem sich etwas oxalsaures Eisenoxidul bildet. Da letzteres jedoch weder in Wasser noch in der Lösung von Natriumeisen-III-oxalat löslich ist, so ist die durch Filtrieren gereinigte Flüssigkeit für alle Zweck brauchbar.

Für die Zweck des Platindruckes benutzt man eine Lösung von 50 g des Salzes in 100 ml Wasser, die als Natrium-EISENLÖSUNG bezeichnet werden soll. Bei der Belichtung des festen Salzes oder seiner Lösung entsteht Natriumeisen-II-oxalat nebst Natriumoxalat und Kohlensäure:



Auf Papier eingetrocknet bildet die o.g. Lösung eine gelblichgrüne Schicht, die auf ca. 100 °C erwärmt, in ein sattes, reines Gelb übergeht, indem das Salz einen Teil des Kristallwassers verliert.

Das charakteristische Dunklerwerden des Eisen-III-oxalatpapiers im Licht ist bei den Doppelsalzen nicht zu beobachten, das Papier nimmt lediglich eine rötliche Farbnuance an, die jedoch erst bei lang andauernder Belichtung deutlich sichtbar wird. Da das Natriumeisen-II-oxalat bei Gegenwart von Natriumoxalat und Feuchtigkeit begierig Sauerstoff aus der Atmosphäre anzieht und sich dabei wieder zu einem Eisen-III-salz oxidiert, so kann das auf Natriumeisen-III-oxalat-Papier kopierte Bild bei Gegenwart von Feuchtigkeit nur von geringem Bestand sein.

Belichtet man daher trockenes Natriumeisen-III-oxalat-Papier unter einem Negativ und taucht es dann in eine Lösung von rotem Blutlaugensalz, so wird ein kräftiges, blaues Bild entstehen; wird aber das Papier nach der Belichtung durch Wasserdämpfe gefeuchtet, so läßt sich nach einigen Minuten kein Bild mehr entwickeln, weil aus dem bei der Belichtung gebildeten Oxidulsalz wieder ein Oxidsalz rückgebildet wurde.

Eine auf reinem Eisen-III-oxalat-Papier hergestellte Kopie ist dagegen auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit längere Zeit haltbar, da das Eisen-II-oxalat auch im feuchten Zustand nur wenig zur Oxidation neigt.

In einem mit Wasserdämpfen gesättigten Raum sind auch die mit den Doppelsalzen präparierten Papiere nur kurze Zeit haltbar; sie nehmen eine braune Farbe an und verlieren die Eigenschaft, im Licht verändert zu werden.

2. Die Verbindungen des Platins und ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Die Verbindungen des Platins gehören durchaus nicht zu den leicht reduzierbaren Substanzen und werden in dieser Beziehung von den Gold- oder Silbersalzen weit übertroffen. Insbesondere existieren zahlreiche kompliziert gebaute Platinsalze, wie die Verbindungen mit Cyan, salpetriger Säure, schwefliger Säure, mit Ammoniak etc., aus deren Lösungen keines der bekannten Reduktionsmittel eine Abscheidung des Metalls zu bewirken vermag. Diese Platinverbindungen sind von so stabiler Form, daß sie auch durch die üblichen chemischen Reagenzien nicht als solche erkannt werden können.

Ähnliche Verbindungen bildet auch das Eisen. So ist das bekannte Blutlaugensalz eine Eisen-Cyan-Kalium-Verbindung, welcher die charakteristischen Eigenschaften der einfacher gebauten Eisensalze, z. B. die Fällbarkeit durch Schwefelammonium, vollständig abgeht. Derartige Platinverbindungen können für die Zweck des Platindruckes nicht in Betracht kommen.

Die Zahl der einfach zusammengesetzten Platinsalze ist dagegen eine sehr beschränkte; die Verbindungen mit den Sauerstoffsäuren, wie etwa das schwefelsaure Salz, sind schwierig darzustellen und unbeständig, die Jodverbindungen sind unlösliche, schwarze Körper, daher nur die Chlor- und Bromsalze als für den vorliegenden Zweck brauchbare Präparate bezeichnet werden können.

Das Platin bildet zwei Reihen von Salzen: die Oxidul- oder Platino- und die Oxide oder Platini-Verbindungen und dementsprechend existiert auch ein Chlorür und ein Chlorid, dann ein Bromür und Bromid. Diese Körper sind wasserunlösliche Substanzen, sie vereinigen sich aber mit Salzsäure und den Chloriden zu kristallinen, wasserlöslichen Körpern. Es wird auch hier die Tendenz zur Bildung höherer Verbindungen, die für das Platin charakteristisch ist, angetroffen. Das Ausgangsmaterial für die Herstellung aller anderen Platinsalze ist die Verbindung des PLATINCHLORIDS mit Salzsäure, die **PLATINCHLORWASSERSTOFFSÄURE**, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$, die man, obzwar fälschlich, kurz als Platinchlorid bezeichnet. Es bildet eine braungelbe, zerfließliche, stark sauer reagierende, in Wasser leicht lösliche Masse. Mit Kalium- und Ammoniumchlorid vereint sich das Platinchlorid zu einem unlöslichen, gelben Doppelsalze, während mit Natriumchlorid eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, das **NATRIUMPLATINCHLORID**, gebildet wird.

Das NATRIUMPLATINCHLORID, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in gelben Prismen, verliert, auf 100 Grad °C erwärmt, das Kristallwasser und zerfällt zu einem gelben Pulver. Wie später gezeigt werden soll, ist es für sich allein im Platindruck nicht verwendbar, bildet aber in gewissen Fällen einen sehr zweckmäßigen Zusatz zur Papierpräparation. - Man löst zu diesem Zweck als Vorratslösung einen Teil des wasserfreien Salzes in 10 Teilen Wasser auf.

Erhitzt man das Platinchlorid auf 300 °C., so entsteht PLATINCHLORÜR, das sich in analoger Weise mit Salzsäure und den Chlormetallen zu Doppelverbindungen vereinigt. Die **PLATINOCHLORWASSERSTOFFSÄURE**, H_2PtCl_4 , erhält man auch bei der Reduktion einer Platinchloridlösung mit schwefliger Säure.

Das Kaliumdoppelsalz des Chlorürs- KALIUMTETRACHLOROPLATINAT, K_2PtCl_4 - bildet eine gut kristallisierbare, rot gefärbte, in Wasser ziemlich leicht lösliche Substanz und ist das bei der Herstellung von Platinbildern fast ausschließlich angewendete Salz. Die Herstellung desselben ist in der von G. PIZZIGHELLI und dem Verfasser 1882 veröffentlichten Broschüre ausführlich beschrieben und da dieses Präparat gegenwärtig käuflich bezogen werden kann, so soll auf diesen Gegenstand hier nicht weiter eingegangen werden. Das Ammoniumsalz ist dem Kaliumsalz ganz ähnlich, und für Ausführung des Platinverfahrens gleichfalls brauchbar, während das Natriumsalz zerfließlich, schwer kristallisierbar und daher nicht leicht in reinem Zustand herzustellen ist. Die sonstigen Doppelsalze mit Metallchloriden eignen sich nicht für die Zweck des Platindruckes, da sie bei der Mischung mit Oxalaten unlösliche Niederschläge bilden. Die beiden Bromide des Platins verhalten sich den Chloriden ganz ähnlich, ihre Doppelsalze sind dunkler, meist rotbraun gefärbt. Alle Chlor entwickelnden Flüssigkeiten, wie z.B. Königswasser, führen die Platinchlorür- und Bromürdoppelsalze in die Chloride resp. Bromide über. Erwärmt man daher eine Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat mit Königswasser, so scheidet sich das Chlorid in Form eines gelben, kristallinen Niederschlages aus der Lösungen ab. Auch Eisenchlorid setzt sich mit Kaliumtetrachloroplatinat - konzentrierte Lösungen vorausgesetzt - in Eisenchlorür und Kaliumplatinchlorid um. In ähnlicher Weise, aber viel träger, wirkt Eisen-III-oxalat, besonders bei Gegenwart von viel Chlorkalium.

Von größter Wichtigkeit für den Platinprozeß ist das Verhalten der erwähnten Platinsalze gegen Reduktionsmittel und insbesondere gegen die Verbindungen des Eisen-II-oxalates. Aus Platinchlorid und seinen Doppelsalzen wird durch EISENVITRIOL nur sehr langsam und bei anhaltendem Erhitzen metallisches Platin abgeschieden, etwas leichter reduzierbar ist das Bromid, während die Chlorür- und Bromürdoppelsalze beim Erwärmen leicht zersetzt werden. Der Lösung des

KALIUMEISEN-II-OXALATS kommt eine bedeutend energischere Reduktionskraft zu, sie zerlegt Platinchlorid schon in der Kälte, obwohl eine vollständige Reduktion nur unter günstigen Umständen, d. i. bei genügendem Überschuß des Reduktionsmittels, bei genügender Konzentration der Lösung und bei Abwesenheit störender Substanzen stattfindet. Die Doppelsalze des Chlorürs werden dagegen leicht, jene des Bromürs äußerst rasch reduziert.

Ein noch besseres Reduktionsmittel für Platinsalze ist die AMEISENSÄURE, welche, nicht zu verdünnte Lösungen vorausgesetzt, eine augenblickliche Ausscheidung des Metalls bewirkt.

Viele scheinbar indifferente Körper verzögern die Reduktion der Platinsalze oder verhindern sie auch gänzlich. Überzieht man ein Blatt Papier mit den verschiedenen Salzen des Platins und bringt mittels eines Glasstabes einen Tropfen KALIUMEISEN-II-OXALATLÖSUNG (Eisenentwickler) darauf, so wird das PLATINCHLORIDPAPIER nur langsam grau, das KALIUMTETRACHLOROPLATINAT-PAPIER schwärzt sich langsam, rascher als ein mit dem Ammonsalz überzogenes Papier, während das mit KALIUMPLATINBROMÜR präparierte Papier momentan intensiv schwarz gefärbt wird. Setzt man der EISENOXALATLÖSUNG ein Chlorid, z. B. Natriumchlorid, zu, so verhindert schon ein geringer Zusatz die Reduktion des Platinchlorids, eine größere Menge aber auch jene des Chlorürs und Bromürs. Auch die reduzierende Wirkung der Ameisensäure wird bei Gegenwart einer genügenden Chloridmenge gänzlich aufgehoben.

Ähnlich, aber viel schwächer, wirken lösliche Bromide, z. B. Kaliumbromid.

Schwefligsaure oder salpetrigsaure Salze im Eisenentwickler verhindern die Reduktion der Platinsalze, weil diese in eine nicht reduzierbare Form überführt werden. Ein mäßiger Zusatz von Oxalsäure oder Schwefelsäure zum Eisenentwickler stört die Reduktion nicht, sondern befördert sie, Salzsäure dagegen verzögert sie viel energischer als die Chloride. Ein großer Überschuß von Kaliumoxalat oder ein Zusatz von Eisen-III-oxalat verringert gleichfalls die Reduktionsfähigkeit des Eisenentwicklers. Quecksilberchlorid, dann Kupfer-, Wismuth, Blei- und Palladiumsalze beschleunigen dagegen die Reduktion, was besonders deutlich bei den Platinchloridverbindungen zu beobachten ist.

Aus diesen Versuchsergebnissen lassen sich folgende, für die Ausführung des Platindruckes bemerkenswerte Schlüsse ziehen:

A. Das Platinchlorid (Platinichlorwasserstoffsäure)

ist für Herstellung von Platinkopien völlig unbrauchbar, etwas besser ist hierfür das NATRIUMPLATINCHLORID geeignet, wird jedoch vom KALIUMTETRACHLOROPLATINAT, und dem Bromür weit übertroffen. Letzteres gehört zu den am leichtesten zersetzlichen Platinverbindungen; selbst Lösungen desselben sind nicht vollkommen haltbar und setzen langsam metallisches Platin ab. Der technischen Verwendung des Kaliumplatinbromürs steht dessen kostspielige Darstellung; dann die voraussichtlich geringe Haltbarkeit der mit diesem Salz präparierten Papiere entgegen. Von den Chlorüren ist das Kaliumsalz, weil leichter reduzierbar, dem Ammoniumsalz vorzuziehen.

2. Ein mäßiger Zusatz von **OXALSÄURE** erscheint zweckmäßig, denn er unterstützt die Reduktion.

3. Das in den kopierten Bildern unzersetzt bleibende Eisen-III-oxalat, besonders aber dessen Doppelsalze, wirken verzögernd, daher ein großer Überschuß derselben in der Papierpräparation zu vermeiden ist.

4. Die Gegenwart von Chloriden, besonders aber von Salzsäure stört den Reduktionsprozeß, salpetrige, salpetrige, schweflige Salz etc. können die Abscheidung des metallischen Platins gänzlich verhindern.

5. Zusätze von **QUECKSILBER-**, **WISMUTH-**, **KUPFER-** oder **BLEISALZE** zur Papierpräparation erscheinen zweckmäßig, denn sie beschleunigen die Bildentwicklung.

B. Das Palladium,

ein häufiger Begleiter des Platins, ist ein, zwar diesem ähnliches, aber viel weniger beständiges Metall. Es läuft schon beim Erhitzen an der Luft bläulich an, verbrennt im Knallgasgebläse, löst sich in Salpetersäure und in feinverteiltem Zustand auch in Salzsäure und Schwefelsäure.

Ähnlich dem Platin bildet auch das Palladium zwei Reihen von Salzen und zusammengesetzte, höhere Verbindungen mit Cyan, Ammoniak etc., doch ist die Neigung zur Bildung der letzteren weniger ausgesprochen.

Die Palladiumsalze sind viel leichter reduzierbar als jene des Platins und erinnern in dieser Beziehung an die Silbersalze.

EISENVITRIOL oder EISEN-II-OXALAT, wirken kräftig reduzierend und Chloride sowie Säuren sind fast ohne Einfluß auf den Verlauf dieses Prozesses.

Für photographische Zweck ist das **KALIUMPALLADIUMCHLORÜR**, K_2PdCl_4 ein bräunliches, bei durchfallendem Licht grünes, mit dem Platinsalze isomorphes Salz am besten geeignet. Es lassen sich zwar auch die Palladiumsalze der Sauerstoffsäuren leicht herstellen, doch ist gar nicht das Bedürfnis nach einer leichter reduzierbaren Verbindung vorhanden. Eigentümlicher Weise ist das oxalsaure Palladium schwerer reduzierbar als das Chlorür.

Die sonstigen Platinmetalle, das Iridium, Osmium, Rhodium und Ruthenium sind schwerer reduzierbar als Platin, stehen enorm hoch im Preise und dürften daher für den Platindruck keine Bedeutung haben.

3. Die Chemie des Platindruckes.

Wie schon oben erörtert, spielen sich bei der Herstellung von Platinbildern zwei Prozesse ab:

1. Entsteht bei der Belichtung des Papiers ein provisorisches Eisenbild, indem das vorhandene Eisen-III-oxalat zum Oxidulsalz reduziert wird und

2. reagiert bei der Entwicklung das gebildete Eisen-II-oxalat unter Vermittlung eines Alkalioxalates auf das vorhandene Platinsalz, wobei an Stelle des am Papier befindlichen Eisensalzes metallisches Platin tritt.

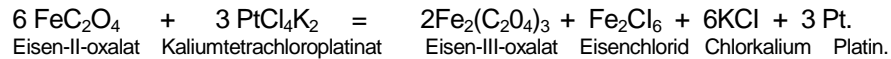
Die beiden Prozesse können nach BERKELEY⁵ durch nachstehende Formeln dargestellt werden:

⁵ Phot. News 1882, Seite 157.

1. Vorgang bei der Belichtung:



2. Vorgang bei der Entwicklung:



Diese Zersetzungsschemas sind im Allgemeinen gewiß richtig, denn sie stehen mit allen Erfahrungen, welche uns über die chemischen Eigenschaften der Eisen und Platinsalze bekannt sind, in voller Übereinstimmung. Aus einer Reihe von eigentümlichen Beobachtungen müssen wir jedoch schließen, daß sich nebenbei noch andere Prozeß abspielen, welchen vielleicht eine hervorragende Bedeutung zuerkannt werden muß.

Den oben aufgestellten Gleichungen liegt die Annahme zu Grunde, daß das Eisen-III-oxalat bei der Belichtung in Eisen-II-oxalat und Kohlensäure gespalten wird, daß hierbei keinerlei weitere Zersetzungsprodukte entstehen und daß das gleichzeitig vorhandene Platinsalz dabei keine Rolle spielt. Die Annahme einer glatten Spaltung des Eisensalzes dürfte nur bei Zersetzung wässriger Lösungen vollkommen zutreffen, bei der Belichtung trockener Schichten, namentlich aber bei Gegenwart eines Platinsalzes, dürften sich bei dem Zerfall des Eisen-III-oxalates höchstwahrscheinlich auch noch andere Zersetzungsprodukte bilden.

Wird ein mit Eisen-III-oxalatlösung überzogenes Papier unter einem Negativ belichtet und dann mit einer Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat und Kaliumoxalat behandelt, so wird es nur an jenen Stellen geschwärzt, welche eine sehr ausgiebige Belichtung erfahren haben. Aber auch hier geht die Reduktion so langsam vor sich, daß nur wenig metallisches Platin auf der Papierfaser, sondern erst nach Lösung des Eisen-II-oxalates in der Flüssigkeit abgeschieden wird.

Setzt man jedoch der Eisen-III-oxalatlösung etwas Platinsalz zu, so entwickelt die angegebene Flüssigkeit augenblicklich ein vollkommenes Bild mit tiefen Schwärzen. - Ähnlich dem Platinsalz wirkt auch ein Zusatz von Quecksilberchlorid, und von geringerer aber immerhin sehr deutlicher Wirkung sind Blei-, Uran-, Kupfer- und Wismuthsalz.

Wird anderseits reines Eisen-II-oxalat (aus Eisenvitriol und Kaliumoxalat hergestellt) mit einer Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat gemischt und auf Papier aufgetragen, so tritt auch nach langer Zeit keine Veränderung auf; wird aber das Papier mit reinem (alkalifreiem) Eisen-III-oxalat und Platinsalz überzogen und belichtet, so schwärzt es sich nach dem Befeuchten.

Hält man diese Tatsachen einander entgegen, so erscheint es wahrscheinlich, daß bei der Belichtung des Eisen-III-oxalates - besonders bei Gegenwart von Platin oder Quecksilbersalzen nebst dem Oxidulsalz noch eine andere Substanz gebildet wird, welcher äußerst kräftig reduzierende Wirkungen zukommen.

Es ist dabei naheliegend, an die Bildung von Ameisensäure zu denken; sie zersetzt Platinsalze sehr energisch und es wird ihr Auftreten bei vielen Zersetzungs Vorgängen der Oxalsäure beobachtet. So entsteht Ameisensäure bei dem Erhitzen der Oxalsäure und die Bildung von Ameisensäure wurde bei der Belichtung einer wässrigen Lösung von Uranoxalat nachgewiesen.

Die Bildung von Ameisensäure bei der Belichtung von Eisen-III-oxalat-Platinpapier ist daher keineswegs ausgeschlossen und es scheint ihr eine hervorragende

Rolle bei der Entwicklung zuzukommen; ihr wäre mindestens die energische Einleitung des Reduktionsprozesses zuzuschreiben und nur ihrer Gegenwart im belichteten Papier wäre die Ausführbarkeit der Platinprozesse mit Entwicklung zu danken.

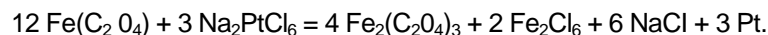
Das Kaliumtetrachloroplatinat erleidet aber bei Gegenwart organischer Substanzen auch an und für sich eine Veränderung im Licht, wie nachstehender Versuch zeigt: Überzieht man Papier mit einer Lösung dieses Salzes der etwas Oxalsäure zugesetzt wurde, und belichtet dann unter einem Negativ, so kann mit verdünntem Eisenentwickler ein wenn auch schwaches, so doch deutliches Bild hervorgehoben werden. Es hat also auch das Platinsalz bei der Belichtung eine Veränderung erlitten, es ist leichter reduzierbar geworden.

Auch der zweite Teil des Prozesses dürfte nicht so glatt verlaufen, wie es die Formel annimmt. So beobachtet man bei sehr heißen Entwicklungslösungen stets das Auftreten von Gasblasen. Sie rühren offenbar von einer Kohlensäureentwicklung bei der Platinreduktion her und konnten einer vollkommenen Zersetzung des Eisen-II-oxalates zugeschrieben werden. Letzteres müßte sich in diesem Fall zu Eisenchlorür und Kohlensäure umsetzen.

Diese Annahme scheint jedoch nicht gerechtfertigt zu sein, weil eine heiße Lösung von Eisen-II-oxalat auf Kaliumtetrachloroplatinat nicht unter Gasentwicklung einwirkt. Zwanglos läßt sich aber die Erscheinung erklären, wenn man die Entstehung von Ameisensäure bei der Belichtung annimmt. Ameisensäure spaltet bei jedem Reduktionsprozeß Kohlensäure ab:



Gelangt an Stelle des Kaliumplatinchlorürs ein Chloridsalz des Platins, z. B. Natriumplatinchlorid zur Anwendung, so ist zur Reduktion des Platins die doppelte Menge Eisen-II-oxalat nötig:



Man wird also die Belichtung viel längere Zeit fortsetzen müssen, das Papier wird unempfindlich sein und es werden harte Kopien mit fehlenden Halbschatten und breiten, kreidigen Lichtern resultieren.

Setzt man der Mischung von Eisen-III-oxalat und Kaliumtetrachloroplatinat etwas Natriumplatinchlorid zu, was mit Rücksicht auf die Löslichkeit des sich bildenden Kaliumplatinchlorids in der Eisenlösung möglich ist, so machen sich die oben angegebenen Eigentümlichkeiten nur teilweise geltend, es entstehen brillante Bilder mit reinen Weißen.

Aus diesem Grunde ist der Zusatz von Natriumplatinchlorid zur Sensibilisierung des Papiers in gewissen Fällen, d. h. wenn wenig gedeckte Negative kopiert werden sollen, vorteilhaft.

Wird ein mit Platineisenlösung überzogenes Papier dem Licht ausgesetzt, so wird die bei der Entwicklung auftretende Schwärze um so intensiver sein, je länger die Belichtung gedauert hat. Sobald aber das gesamte auf der belichteten Stelle vorhandene Eisen-III-oxalat reduziert ist, wird durch weitere Belichtung die Reduktionsfähigkeit des Eisen-II-oxalates geschädigt, daher sich eine übermäßig lang belichtete Stelle im Entwickler nicht mehr schwarz, sondern nur gelblich oder rötlichbraun färbt. Man nennt diese Erscheinung SOLARISATION und beobachtet sie bei alten photochemischen Entwicklungsprozessen; so z. B. bei den Halogenverbindungen des Silbers, welche nach übermäßig langer Belichtung gleichfalls die

Eigenschaft verlieren, sich im Entwickler zu schwärzen.

Die Solarisation wird sich um so früher bemerkbar machen, je dünner die auf dem Papier befindliche Eisensalz Schicht ist, je sparsamer also die Lösung aufgetragen wird und je weniger Eisen sie enthält.

4. Das Rohpapier und seine Vorbereitung.

Bei keinem Kopierverfahren spielt die Beschaffenheit des Rohpapiers eine so hervorragende Rolle wie im Platindruck. Es ist dies auch erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß bei diesen Verfahren das Bild auf der Papieroberfläche selbst und nicht in einer aus colloidalen Substanzen (Albumin, Gelatine) gebildeten Schicht liegt, daß daher die Beschaffenheit der Papieroberfläche das Aussehen des Bildes wesentlich beeinflusst, und daß auch die stoffliche Zusammensetzung der Papiermasse auf den Verlauf des Entwicklungsprozesses einen Einfluß ausüben vermag.

Die Farbe des Papiers ist selten rein weiß, es ist meist von bläulicher oder gelblicher Nuance. - Bläuliche Papiere geben Kopien mit reinen, grellen Lichtern, gelbliche erteilen dem Bild ein weiches Aussehen. Für kleine Bilder auf glattem Papier wird man, um die Brillanz zu fordern; solches mit bläulichem Stich wählen, für große Bilder empfiehlt sich meist ein gelbstichiges Papier. Sehr vorteilhaft wirken in manchen Fällen hell chamoisgefärbte Papiersorten, ihre Farbe verbindet die photographischen Töne und erteilt dem Bilde ein geschlossenes Aussehen. Aus diesem Grunde unterlegt man auch lithographischen Kreidezeichnungen einen gelblichen Ton und druckt Radierungen und Photogravuren auf gelblichem Chinapapier.

Papiere mit rauher Oberfläche geben leichter Bilder mit gesättigten Tiefen als glatte, satinierte Sorten. In den Vertiefungen reflektiert die farbige Fläche gegen sich selbst und macht dadurch ihre eigene Farbe noch gesättigter. Betrachtet man ein Bild auf rauhem Papier bei schräg auffallendem Licht, so beschatten die Unebenheiten die tieferen Stellen, daher der Gesamteindruck der rauhen dunklen Fläche tiefer als jene einer glatten Fläche von derselben Farbennuance sein wird.

Den Kopien auf rauhem Papier fehlt weiter die für ein photographisches Bild zwar charakteristische, oft aber unangenehm wirkende präzise Schärfe; die weichen Konturen erhöhen die Plastik und detaillose eintönige Flächen werden durch das Papierkorn in wohlthuender Weise unterbrochen.

Aus diesen Gründen kommt der Kopie auf rauhem Papier ein höherer künstlerischer Wert zu, sie besitzt ein vornehmeres Aussehen und imitiert in glücklicher Weise ein Original des Künstlers. - Ob Papiere mit regelmäßig eingepresstem Pyramidenkorn, oder solche mit mehr oder weniger derbem Naturkorn zu benutzen sind, hängt von dem Charakter und dem Formate des Bildes ab, ist aber auch zum großen Teil Geschmacks- und Modesache. Keinesfalls dürfen aber durch das Korn charakteristische Details verloren gehen, es darf in keiner Weise stören, daher man auch kleine Bilder, die hauptsächlich durch ihre Einzelheiten wirken sollen, nur auf ganz glattem Papier kopieren kann.

Die Beschaffenheit der Papiermasse ist sowohl bezüglich der zur Fabrikation verwendeten Faser, als auch in Bezug auf die Leimung für den Platindruck von großer Bedeutung.

Sollen die Platinbilder im Laufe der Zeit keine Veränderung erleiden, so darf nur ein dem Vergilben nicht unterworfenen Papier, also reines HADERNPAPIER, benutzt

worden. Derartige Papiere sind gegenwärtig selten und nur die teuren Sorten entsprechen dieser Bedingung. Die Verwendung billiger, unbekannter Papiersorten ist entschieden zu vermeiden. Die Papiere werden bei ihrer Herstellung mit colloidalem Bindemittel behandelt, sie werden geleimt, da sie sonst für die meisten technischen Verwendungen unbrauchbar wären. Die Leimung kann in verschiedener Weise erfolgen und bildet stets eine Zwischenmanipulation bei der Papierfabrikation. Als Rohmaterial für die Herstellung von Papier benutzt man bekanntlich Hadern, Spinnereiabfälle, Cellulose, d. i. aus Holz auf chemischem Wege abgeschiedene Fasern, dann mechanisch zersetzten Holz, sog. Holzschliff etc. Diese Materialien werden in eigenen Maschinen, die den Namen Holländer führen, derart zerrissen und zersert, daß eine dünne breiige Masse (Ganzzeug) entsteht, aus welcher das Papier gebildet wird. Es erfolgt dies entweder durch Handarbeit (Hand-, Bütten- oder Schöpfpapier), indem man das Ganzzeug in ein rechteckiges, von einem Rahmen umgebenes Sieb schöpft, nach dem Abtropfen des Wassers die noch ganz lose zusammenhängenden Bogen auf eine Filzplatte bringt und durch Pressen entwässert und trocknet, oder es werden diese Manipulationen von einer Maschine besorgt. Das Ganzzeug fließt kontinuierlich auf ein endloses über Rollen laufendes Drahtsieb, das Wasser wird durch Luftdruck angesaugt, das gebildete Papier zwischen heißen Walzen getrocknet und eventuell satiniert. Die Handarbeit liefert daher nur einzelne Bogen, die Maschine aber ein beliebig langes Papierband, das in Form einer Rolle - Rollenpapier -, häufig aber auch in Bögen zerschnitten in den Handel kommt.

Die LEIMUNG des Papiers erfolgt nach zwei verschiedenen Methoden: Entweder wird das Ganzzeug im Holländer mit einem an die Fasern sich hängenden und später die Poren des Papiers verklebenden Stoff versetzt - LEIMEN IM STOFF - oder aus dem Ganzzeug werden zuerst die Papierbogen gebildet, und diese dann mit Leim getränkt - BOGENLEIMUNG.

Das Leimen im Stoff geschieht ausschließlich mit harzsaurer Tonerde. Man versetzt das Ganzzeug mit Harzseife (aus Harz und Natronlauge hergestellt) und Alaun, wodurch unlösliche Tonerdesoife an die Fasern anfällt.

MASCHINENPAPIERE - daher alle Rollenpapiere - sind stets mit Harz geleimt und werden nur in seltenen Fällen überdies mit tierischem Leim oberflächlich überzogen (animalisch geleimtes Rollenpapier); Handpapiere enthalten gewöhnlich, die für Aquarellmalerei bestimmten Kornpapiere aber immer tierischen Leim als Bindemittel.

Im Stoff geleimte Papiere setzen dem Einsinken von Flüssigkeiten ungleich mehr Widerstand entgegen, als solche, die im Bogen geleimt wurden - und die besonders gegen saure Lösungen ein bedeutendes Saugvermögen zeigen.

Bei diesen Papieren ist eben nur die obere Schicht reichlich mit Leim imprägniert, daher sie auch nach dem Radieren »fließen«, was bei im Stoff geleimten Sorten nicht der Fall ist.

Die Fähigkeit wässrige Lösungen aufzusaugen hängt aber nicht nur von der Leimung ab, sondern es wird auch durch das Satinieren und Pressen diese Eigenschaft wesentlich verringert. Aus diesem Grunde saugen glattsatinierte, sowie gepreßte Kornpapiere, z. B. Pyramidenkornpapier, bei derselben Leimung viel weniger als unsatinierte oder Naturkornpapiere.

Die Leimung des Papiers macht sich im Platindruck nach drei Richtungen fühlbar:

1. beeinflusst sie das Saugvermögen, und damit auch das Überziehen mit der Sensibilisierung,
2. wirkt sie auf die Farbe des Bildes mehr oder weniger bestimmend und
3. verringert sie häufig in hohem Grade die Lichtempfindlichkeit des präparierten Papiers.

ad 1. Bei der Präparation des Platinpapiers muß das zu tiefe Einsaugen der Sensibilisierungslösung verhindert werden, weil sonst das Bild statt auf der Oberfläche des Papiers im Innern desselben entsteht. Man würde dann große Mengen der Lösung verbrauchen doch nur graue, flauere Kopien erhalten. Stark saugende Papiere müssen daher vor dem Auftragen der Sensibilisierung mit Lösungen colloidalen Substanzen nachgeleimt werden.

Im Stoff gut geleimte Papiere erfordern zwar eine solche Nachleimung nicht, doch ist eine Vorpräparation mit einer dünnen Lösung zweckmäßig, weil die colloidale Substanz ein Bindemittel zwischen Papierfaser und Sensibilisierungsschicht bildet. Man kann in solchen Fällen von einer Vorpräparation des Papiers auch ganz absehen und das Bindemittel (Gelatine, Stärke u.s.w.) zur Sensibilisierungslösung setzen - doch ist dies aus anderen Gründen weniger zweckmäßig. Ein mit einer Bindemittellösung vorpräpariertes Papier nimmt nämlich die Sensibilisierungsflüssigkeit sehr gut an, es ist leicht möglich, diese in vollkommen egalere Schicht aufzutragen, während die rohe Papieroberfläche oft abstoßend wirkt, häufig auch fettige Stellen, Fingergriffe etc. zeigt.

Eine zu große Menge des Bindemittels kann schädlich wirken; es bildet dann im Verein mit der Sensibilisierung eine auf der Papieroberfläche liegende Schicht, die bei dem Entwickeln des Bildes aufgeweicht und abgeschwemmt werden kann.

Das Nachleimen oder Vorpräparieren des Papiers hängt wesentlich von den Eigenschaften der gewählten Sorte ab, und darf keinesfalls immer in gleicher Weise durchgeführt werden.

Für die Vorpräparation resp. Nachleimung geeignete Substanzen sind: **GELATINE, ARROWROOT, CARRAGHEEN, TRAGANT, AGAR-AGAR** u. a. m.

Das im kalten Wasser leicht lösliche GUMMI ARABICUM ist ebenso wie Dextrin für den gedachten Zweck nicht geeignet. Diese Substanzen lösen sich beim Auftragen der Sensibilisierung, verhindern dann das Eindringen derselben in das Papier und verursachen meist das Abschwimmen des Bildes.

GELATINE ist ein sehr gutes Bindemittel; die Sensibilisierung von gelatinirten Papieren erfordert jedoch wegen der zahlreich auftretenden Luftblasen - infolge Schäumens der Flüssigkeit - etwas Sorgfalt. Die Gelatine hält überdies sehr hartnäckig Platinsalze zurück, daher die Bilder auf gelatinirtem Papier zur Vergilbung neigen. Etwas stärkere Gelatineschichten besitzen auch einen schwachen Glanz, der bei Platinbildern störend wirkt.

ARROWROOT, CARRAGHEEN und TRAGANT sind vorzügliche Substanzen für die Nachleimung und bilden eine in jeder Beziehung entsprechende Vorpräparation. Sie liefern stets matte Schichten.

AGAR-AGAR ist ein der Gelatine ähnlicher, jedoch aus dem Pflanzenreiche (einer Alge) stammender Körper. Es ist für die Nachleimung sehr gut verwendbar und besitzt dabei nicht die unangenehmen Eigenschaften der Gelatine.

Zur Bereitung der Vorpräparationslösungen benutzt man 10 g Gelatine, Carragheen, Tragant oder Agar-Agar in 500—1000 ml Wasser gelöst. Man läßt ca. 1 Stunde aufquellen

und erwärmt dann, bis die Lösung eingetreten ist. Gelatine löst sich bekanntlich leicht und gibt eine klare Flüssigkeit, der man, um die Unlöslichkeit der Schicht zu vermehren, 5 g Alaun zusetzt. - Bei Verwendung der andern Substanzen, die im Wasser nicht vollkommen löslich sind, muß bis zum Kochen erhitzt werden, worauf man die Flüssigkeit durch ein Sieb seiht.

Gelatine und Agar-Agarlösung müssen in warmem Zustand benutzt werden.

ARROWROOT wird mit etwas kaltem Wasser angerührt und langsam unter fortwährendem Rühren in soviel siedendes Wasser gegossen, daß eine 1-2 %ige Lösung resultiert. Gut geleimte Maschinenpapiere, wie Rives- und Steinbach-Papier, dann fast alle Rollen - Zeichenpapiere erfordern keine Nachleimung und werden zum Zweck der Vorpräparation mit einer 1 %igen Lsg. der erwähnten Substanzen überzogen.

Man befestigt den zu präparierenden Bogen durch Hefnägeln auf einen, mit reinem Papier belegten Tisch, trägt die Lösung mit einem weichen Schwamm so reichlich auf, daß der ganze Bogen gleichmäßig feucht erscheint und läßt ihn freihängend trocknen.

Bei Papieren mit scharfem Korn, z. B. Pyramidenkorn, würde sich bei dieser Behandlung die leimende Substanz in den Vertiefungen sammeln und dort verdicken, was Ursache eines grieslichen Aussehens der Bilder sein konnte. Solche Papiere werden in noch feuchtem Zustand mit einem Vertreibpinsel so lange behandelt, bis sie keinen von Feuchtigkeit herrührenden Glanz mehr zeigen. Man führt zu diesem Zweck den Vertreibpinsel (ein langhaariger, breiter, weicher Pinsel) in raschen kreisförmigen Bewegungen und mit leichtem Drucke über die Oberfläche des Papiers, bis diese das gewünschte matte Aussehen zeigt.

Bei saugenden Papieren - schlecht geleimten Maschinen-, den meisten Schöpf- und allen Aquarellpapieren - muß an Stelle der Vorpräparation eine ausgiebige Nachleimung treten. Man bringt die angegebenen warmen 1- 2 %igen Lösungen in eine Tasse, taucht die zu präparierenden Bogen ganz in die Flüssigkeit und läßt sie vollkommen durchweichen, wozu 5 - 30 Minuten erforderlich sind. Dann werden die Papiere einzeln langsam aus der Flüssigkeit gehoben und zum Trocknen aufgehängt. Damit sich die Lösung möglichst gleichmäßig verteilt, hängt man den Bogen nach dem Abtropfen mit jener Seite nach oben auf, die beim Herausziehen nach unten zu stehen kam.

Benutzt man jedoch in der Sensibilisierung ein Verdickungsmittel, so brauchen auch diese Papiere nicht so reichlich nachgeleimt zu werden. Es genügt dann das ein- bis zweimalige Auftragen einer 2 %igen Arrowrootlösung vollkommen.

Aus den früher angeführten Gründen erscheint es geboten, die Gelatine-Präparation tunlichst zu vermeiden. Sowohl für die Vorpräparation als auch für die Nachleimung findet man mit Arrowroot oder Carrageen die bessere Substanz und nur wenn es sich um das Zustandekommen blauschwarzer Töne handelt, und die sonstigen Verhältnisse für Erreichung dieser Nuancen ungünstig sind, ist man zur Vorpräparation mit Gelatine gezwungen.

ad 2. Das Vorhandensein von tierischem Leim (Gelatine, Fischleim, Tischlerleim) in einem Papier ruft stets die Tendenz für blauschwarze Bilder hervor und setzt dem Entstehen brauner Töne einen nur schwer zu bewältigenden Widerstand entgegen. Die aus dem Pflanzenreiche stammenden Bindemittel, besonders die Stärke, vermitteln zwar das Zustandekommen brauner Nuancen, ihre Gegenwart allein ist aber für das Entstehen derselben nicht ausreichend.

Auf animalisch geleimten Papieren wird daher ein Überzug von Arrowroot keine braun nuancierten Bilder zur Folge haben, auch Quecksilbersalze oder die heiße

Entwicklung genügen allein nicht, um dieses Ziel zu erreichen, erst durch gleichzeitige Anwendung dieser Mittel gelingt es, die erwähnte Eigentümlichkeit der Gelatine zu besiegen.

Im Stoff geleimte Papiere verhalten sich dagegen neutral, mit Arrowroot vorpräpariert geben sie leicht braune Töne, sind aber auch für die Herstellung blauschwarzer Bilder vollkommen brauchbar. Wird der Platinprozeß derart ausgeführt, daß die Tendenz für bräunliche Töne vorherrscht, wie dies z. B. bei dem Heißentwicklungsverfahren der Fall ist, so genügt die Gegenwart von Gelatine, um diese Neigung zu bekämpfen.

ad 3. Eigentümlicher Weise zeigen fast alle animalisch geleimten, mit Eisen-Platinsalzlösungen präparierten Papiere eine geringere Lichtempfindlichkeit als im Stoff geleimte Sorten. Diese Schädigung der Empfindlichkeit ist der Verwendung eines weithin durch Zersetzungsprodukte verunreinigten Leimes zuzuschreiben und bereitet der Ausführung des Platindruckes große Schwierigkeiten. Die nachstehenden Papiersorten sind für den Platindruck uneingeschränkt zu empfehlen: Das glatte sowie das nicht satinierte RIVES- und STEINBACH-PAPIER; es sind dies sehr reine surrogatfreie Papiersorten für photographische Zweck. - Sie sind im Stoff geleimt und für alle Methoden des Platindruckes vorzüglich verwendbar.

Das Schöpfungspapier Nr. 27 der Neusiedler Aktiengesellschaft für Papierfabrikation in Wien ist gleichfalls ein sehr reines, lediglich mit Harzseife geleimtes Handpapier mit flachem Korn und für größere Bilder sehr gut brauchbar.

Die Rollen-Zeichenpapiere von SCHLEICHER & SCHÜLL in Düren sind verhältnismäßig billige, schöne Kornpapiere, im Stoff geleimt und für große Formate sehr zu empfehlen.

Die englischen Aquarellpapiere von WHATMAN und von ZANDER, dann das HARDING-PAPIER zeichnen sich durch ein besonders schönes Korn aus, und sind aus diesem Grunde für Platinbilder sehr beliebt. Leider sind diese Papiersorten, wie schon bemerkt, animalisch geleimt, eignen sich daher nur schlecht für den Platindruck in gewissen Fällen ist man gezwungen, sie zu entleimen und dann neuerdings mit einem geeigneten Bindemittel zu versehen.

Zum Zweck des Entleimens bringt man das Papier in eine Tasse mit heißem Wasser, dem Schwefelsäure zugesetzt wurde. Nach ca. einstündigem Weichen gießt man ab und wäscht mehrmals mit warmem Wasser, dem man zum Schluß etwas Ammoniak zufügt. Das derart vom Leim vollständig befreite Papier wird zwischen Saugpapier abgepreßt und getrocknet. Zum Nachleimen benutzt man eine heiße 1 %ige Agar-Agarlösung, da es durch Behandeln mit Arrowroot nicht gelingt, die Saugfähigkeit des Papiers zu beseitigen. Man überstreicht das Papier mit einem weichen breiten Pinsel reichlich mit der heißen Lösung, läßt trocknen, überzieht nochmals mit Agar-Agar und dann mit 2 %iger Arrowrootlösung.

5. Die Sensibilisierung.

A. Zusammensetzung der Sensibilisierungslösung.

1. Die Menge des Platinsalzes.

Das in entsprechender Weise vorbereitete Papier wird mit einer wässrigen, der gewählten Methode entsprechend zusammengesetzten, lichtempfindlichen Sensibilisierungslösung überzogen. Der wesentlichste Bestandteil derselben ist Eisen-III-oxalat oder ein Doppelsalz desselben, überdies kann sie einen Teil oder das gesamte, für die Bilderzeugung notwendige Platinsalz enthalten und wird häufig mit Substanzen versetzt, die als Bindemittel dienen oder die Reduktion erleichtern sollen, oder den Zweck haben, die Farbe und den Charakter des Bildes zu modifizieren. Enthält die Sensibilisierung das gesamte Kaliumtetrachloroplatinat, so muß ihr Volumen derart bemessen worden, daß die Papieroberfläche einerseits eine genügende, für die intensive Schwarzfärbung ausreichende Menge dieses Salzes enthält, während man andererseits wegen der hohen Preise der Platinsalze einen zwecklosen Überschuß vermeiden muß. Die Erfahrung lehrt, daß je nach der eingeschlagenen Methode des Platindruckes pro Quadratdezimeter Papierfläche 0,015-0,025 g Kaliumtetrachloroplatinat notwendig sind. Auf einen Bogen 50x65 cm sind somit 0,5-0,8 g Kaliumtetrachloroplatinat, d. i. 3-5 ml der Lösung 1 : 6 aufzutragen.

Dieses Quantum Platinlösung wird mit der entsprechenden Menge Eisenlösung gemischt und dann mit soviel Wasser verdünnt, daß das Überziehen des Bogens bequem ausführbar ist.

Das Überziehen des Papiers mit der Lösung erfolgt stets durch Aufstreichen, weil das Sensibilisieren durch Schwimmenlassen mit Rücksicht auf den hohen Preis der platinreichen Flüssigkeit nicht günstig ist. Die Praxis lehrt, daß das zum Überstreichen eines Papierbogens notwendige Flüssigkeitsvolumen hauptsächlich von der Beschaffenheit des Papiers, dann aber auch von der Temperatur im Raum und von der Geschicklichkeit des Operateure abhängt.

Glatte, gut satinierte und geleimte Papiere im Formate 50x65 cm erfordern 10-12, rauhe Sorten (nicht satiniertes Rives-, Pyramidenkorn- und Rollenzeichenpapier) 12-15 und stärker saugende, grobe Kornpapiere Engl. Aquarellpapiere) brauchen selbst bis 20 ml Flüssigkeit.

Bei hoher Temperatur des Arbeitsraumes trocknet jeder Pinselstrich rasch ein, man wird daher, um den ganzen Bogen gleichmäßig zu überziehen, mehr Flüssigkeit verbrauchen als in einem Raum mit niedrigerer Temperatur. Bei der Präparation des ersten Bogens geht überdies für die Sättigung des Pinsels ein gewisses Quantum Lösung verloren, was bei den folgenden Bogen nicht mehr der Fall ist. Bestimmte Regeln für das Flüssigkeitsvolumen, welches zum Präparieren eines Bogens erforderlich ist, lassen sich daher nicht aufstellen, man muß die Eigentümlichkeiten des Papiers durch Versuche kennen lernen und die Sensibilisierung, entsprechend den gegebenen Grundsätzen, zusammenstellen.

2. Die Menge des Eisensalzes.

Bei der Belichtung eines mit Eisen-Platinlösung sensibilisierten Papiers wird Eisen-II-oxalat gebildet, welches bei der Entwicklung, gleichgültig ob diese schon während der Exposition im Kopierrahmen oder nachträglich erfolgt, das vorhandene Platinsalz unter Abscheidung des Metalle zerlegt.

Damit tatsächlich das ganze auf dem Papier vorhandene Platinsalz reduziert, also für die Bilderzeugung ausgenutzt werden kann, muß bei der Belichtung an jenen Stellen der Kopie, welche tiefe Schwärze aufweisen sollen, eine genügende Menge Eisen-II-oxalat gebildet werden. Die Zusammensetzung der Sensibilisierung muß also derart sein, daß das entstehende Eisenoxidulsalz mindestens ausreichend ist, um das gesamte Kaliumtetrachloroplatinat zu reduzieren.

Wäre dies nicht der Fall, so würde auch an jenen Stellen das Bildes, welche ge-

sättigt schwarz werden sollen, ein Teil des Platinsalzes unverändert in Lösung gehen und wäre für die Bilderzeugung verloren.

Nach dem auf Seite 13 aufgestellten Zersetzungsschema benötigt man für die Reduktion von einem Molekül Kaliumtetrachloroplatinat zwei Moleküle Eisen-II-oxalat und da diese aus einem Molekül Eisen-III-oxalat entstehen, so muß die Sensibilisierungslösung auf jedes Molekül Platinsalz mindestens ein Molekül dieses Eisensalzes enthalten.

Mit Berücksichtigung der Molekulargewichte $K_2PtCl_4 = 415$ und $Fe_2(C_2O_4)_3 = 376$ erscheint es also unbedingt nötig, auf je 1 g Kaliumtetrachloroplatinat mindestens 0,906 g Eisen-III-oxalat zu benutzen. - Verwendet man an Stelle dieses Eisensalzes das Natriumdoppelsalz, $Fe_2Na_6(C_2O_4)_6 + 11 H_2O$, welchem das Molekulargewicht 976 zukommt, so entfallen mindestens 2,33 g desselben auf 1 g Kaliumtetrachloroplatinat.

Diese auf theoretischem Wege ermittelte Eisensalzmenge wird in der Praxis jedenfalls zu erhöhen sein, da man eine tunlichst rasche und möglichst vollständige Reduktion des Platinsalzes anstreben muß.

Eine Erhöhung des Eisengehaltes in der Sensibilisierung erscheint aber auch aus anderen Gründen zweckmäßig. Je geringer die Quantität des Eisen-III-oxalates auf der Papieroberfläche ist, desto rascher wird es bei der Exposition im Licht zersetzt und sobald dieser Moment eingetreten ist, machen sich **SOLARISATIONSERSCHEINUNGEN** bemerkbar: Die tiefsten Schatten werden bei der Entwicklung heller als die nächstliegenden dunklen Halbtöne. Bei größerem Eisengehalt sind auch die Kopien vor der Entwicklung viel kräftiger und besser sichtbar, daher das richtige Kopieren wesentlich erleichtert wird.

Ein zu bedeutender Überschuß an Eisensalz würde jedoch schädlich wirken. Bei langer Belichtung wird das ganze Eisen-III-oxalat in das Oxidulsalz verwandelt, bei der Entwicklung findet dieses dann nicht die notwendige Menge Platinsalz vor, geht daher in Lösung und reduziert Platinsalz an den nächstliegenden Stellen, wodurch die reinen Weißen geschädigt und der Entwickler durch reduziertes Platin geschwärzt wird.

Ein zu großer Eisenüberschuß veranlaßt auch das Entstehen eines grieslichen Kornes, die Töne sind rau und schädigen das Aussehen der Bilder. Wie weit man den Eisengehalt in der Sensibilisierung über das theoretische Maß steigern soll, kann lediglich das Experiment lehren.

Derartige Versuche sind jedoch vorsichtig durchzuführen, denn man ist dabei leicht groben Täuschungen ausgesetzt. Man überzieht beispielsweise Papierstücke mit Lösungen von verschiedener Zusammensetzung, indem man das Verhältnis beider Salz mit **1:1 1:1,2, 1:1,5** wählt, wobei man den Platingehalt der Flüssigkeit konstant hält, belichtet dann gemeinschaftlich unter einer Papierskala und entwickelt. - Jener Streifen, der das günstigste Aussehen, die intensivste Schwärze zeigt, war, so schließt man, mit der praktisch besten Sensibilisierung hergestellt. Da aber das Auftragen der Flüssigkeit bei der Präparation kleiner Papierstücke niemals gleichmäßig ausfällt, so kann es leicht vorkommen, daß ein minderes Resultat lediglich durch nicht genügend reichlich aufgetragene Sensibilisierungslösung hervorgerufen wurde.

Einen derartigen Fehler dürften auch J. PIZZIGHELLI und der Verfasser bei der Bestimmung des günstigsten Platineisen-Verhältnisses seinerzeit begangen haben. In der 1882 veröffentlichten Broschüre »DIE PLATINOTYPHE« wurde auf 1 g Kaliumtetrachloroplatinat 1,1 g Eisen-III-oxalat als bestes Verhältnis empfohlen.

Die neueren, vom Verfasser in dieser Beziehung durchgeführten Versuche haben jedoch gezeigt, daß es zweckmäßig ist, den Eisengehalt in der Sensibilisierung weiter zu erhöhen und das dieser innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann, ohne daß die Eigenschaften des Papiers sich wesentlich ändern würden.

Es ist für das Resultat fast gleichgültig, ob man auf 1 g Kaliumtetrachloroplatinat 1,5 oder 2,5 g Eisen-III-oxalat benutzt.

Bei allen Platin-Eisenpapieren mit Entwicklung dürfte daher das Verhältnis 1:1,8 zu empfehlen sein. Bei Verwendung von Natriumeisen-II-oxalat hat sich eine relativ geringere Eisenmenge als passender herausgestellt und es dürfte das Verhältnis 1:3,8 bis 1:4,0 am besten entsprechen. Für die Zusammensetzung der Sensibilisierung benutzt man eine Kaliumtetrachloroplatinatlösung 1:6 und eine Eisen-III-oxalatlösung 1:5 oder eine Natriumeisen-III-oxalatlösung 1:2. Man erzielt daher die oben angegebenen Verhältnisse durch Mischen von 6 ml Platinlösung mit 9 ml Eisen-III-oxalat- oder ebensoviel Natriumeisen-III-oxalatlösung.

Man nimmt gegenwärtig allgemein an, daß die Platin-Eisensalzlösung nur sehr kurze Zeit haltbar sei, daß daher die Mischung jeweilig frisch hergestellt und sogleich verbraucht werden muß. Das ist jedoch keineswegs der Fall. Die gemischte Flüssigkeit hält sich lange Zeit vollkommen unverändert, sie kann daher ohne Anstand in Vorrat gehalten werden. Der Verfasser hat derartige 3 - 4 Wochen alte Lösungen wiederholt benutzt und tadellos gefunden. Nur bei Gegenwart organischer Substanzen, z. B. bei Zusatz von Gelatine, wird die Mischung in einigen Stunden unbrauchbar.

3. Zusätze zur Sensibilisierung.

Wenn das zur Verwendung gelangende Papier reichlich im Stoffe geleimt ist, so kann die Vorpräparation durch ein Bindemittel in der Sensibilisierung ersetzt werden. Da dickliche Flüssigkeiten nur langsam eingesaugt werden, wird das Eindringen der Sensibilisierung in die Papiermasse verhindert, die Platin- und Eisensalzteile werden an die Faser geleimt und können bei der Entwicklung nur langsam in Lösung gehen.

J. PIZZIGHELLI⁶ benutzt zu diesem Zweck eine 2%ige Arrowroot- oder eine 50 %ige Lösung von Gummi arabicum und mischt 1 Teil der Sensibilisierungslösung mit 2-4 Teilen dieser Flüssigkeiten.

Gelatine wird durch die Eisen-Platinlösung in unlöslicher Form abgeschieden, daher sich dieses Bindemittel mit der Sensibilisierung nicht mischen läßt.

Wird jedoch Gelatinelösung mit etwas Oxalsäure (auf 1 g Gelatine 0,25 g Säure) erwärmt, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr erstarrende Flüssigkeit, die anstandslos der Sensibilisierungslösung zugesetzt werden kann.

Allen Eisenoxidsalzen, besonders jenen der organischen Säuren, kommt die Tendenz zu, braungefärbte, basische Salz zu bilden, die sich selbst in starken Säuren, wie z.B. in verdünnter Salzsäure, nur schwer lösen. Um im Platindruck reine Weißen zu erhalten, muß man die Löslichkeit des aufgetragenen Eisen-III-oxalates unter allen Umständen steigern und der Bildung basischer Salz durch ansäuern der Sensibilisierungslösung entgegenwirken.

Bei der heißen Entwicklung ist dieser Zusatz unbedingt geboten, aber auch bei kalt zu entwickelnden Papieren erscheint er zweckmäßig. Denn die Gegenwart von etwas Säure unterstützt den Reduktionsprozeß bei der Entwicklung. Eine zu stark saure Sensibilisierung verzögert dagegen die Abscheidung des Platins und

⁶ Eder, Jahrbuch, 1888, S. 334.

dringt bei dem Aufstreichen in das Innere des Papiers, daher man nur graue, kraftlose Bilder erhält. Die Sensibilisierungslösung für Entwicklungspapiere ist daher stets, jedoch nur mäßig, anzusäuern. Man benutzt zu diesem Zweck Oxalsäure und versetzt - wie schon oben erwähnt - die Eisen-III-oxalatlösung auf jeweils 100 ml mit 1-2 g derselben.

ALKALISCH reagierende Körper veranlassen die Bildung basischer Salz und da diesen die Lichtempfindlichkeit abgeht, erhält man bei solchen Zusätzen höchst unempfindliche Papiere, die auch nach der Behandlung mit Salzsäure oft gelblich gefärbt bleiben.

4. Oxidierende Substanzen

wirken der Reduktion des Eisensalzes bei der Belichtung und der Reduktion des Platinsalzes bei der Entwicklung entgegen. Papiere, welche Oxidationsmittel in der Sensibilisierung enthalten, sind daher unempfindlich und brauchen eine verhältnismäßig lange Belichtung, damit bei dem Entwickeln die ersten Bildspuren sichtbar werden.

Oxidierende Substanzen verzögern die Anfangswirkung, bewirken eine Verkürzung der Tonskala, die sich aber lediglich auf die lichtesten Töne beschränkt, während die Schwärzen und dunklen Mitteltöne keine Veränderung erleiden.

Ein relativ großer Zusatz macht die Bilder hart, es entstehen tiefschwarze Schatten und kreidig weiße Lichter; ein mäßiger Zusatz vermittelt das Entstehen brillanter Bilder. Papiere mit solchen Zusätzen wird man unter einem Negativ länger belichten müssen, um Details in den Lichtern zu erhalten, und da während der ganzen Zeit die Schatten fortkopieren, so entsteht bei der Entwicklung tiefe Schwärze.

Die Anwendung von Oxidationsmitteln in der Sensibilisierung erscheint daher bei Negativen mit wenig Deckung vorteilhaft, sie ist aber nur anzuraten, wenn die Matrize reichlich ausgezeichnete Schattendetails aufweist. Fehlen diese in Folge kurzer Exposition, so resultieren wegen der breiten, schweren Schatten ganz unbrauchbare Bilder.

Als oxidierende Substanz verwendet man gegenwärtig meist **KALIUMCHLORAT** (chlorsaures Kalium), das bei allen mit Eisen-III-oxalat präparierten Papieren die gewünschte Wirkung zeigt. Bei Papieren, welche mit den Eisenoxalatdoppelsalzen sensibilisiert sind, erweist sich jedoch dieser Zusatz vollkommen wirkungslos, obwohl man denselben in fast allen Rezepten angegeben findet. Versuche haben gezeigt, daß selbst große Mengen dieses Salzes bei Natriumeisen-Platinpapier ohne jeden Einfluß sind, und daß es auch nicht zur Wirkung gelangt, wenn man das Papier auf 100 °C. erhitzt, wenn man der Sensibilisierung Schwefelsäure zufügt etc.

Ein in allen Fällen wirksames Oxidationsmittel bildet dagegen das **KALIUMDICHROMAT** (chromsaures Kalium).

1 ml der Lösung dieses Salzes 1:100 auf 100 ml Sensibilisierung zeigt in der Kopie eine sehr wahrnehmbare Wirkung und 10 ml machen das Papier für Halbtonnegative unbrauchbar.

In ähnlicher Weise wirkt auch **NATRIUMPLATINCHLORID**. Das bei der anfänglichen Belichtung gebildete Eisen-II-oxalat wird zur Reduktion des Chlorids zum Chlorür aufgewendet und nur jene Stellen der Kopie, die mehr als dieses Quantum Eisenoxidulsalz enthalten, werden sich im Entwickler schwärzen.

Man benutzt das Natriumplatinchlorid als wässrige Lösung 1: 10 und fügt auf 100 ml Sensibilisierung 1 bis 10 ml derselben zu.

Alle Chloridverbindungen des Platins geben mit Kaliumtetrachloroplatinat einen gelben, unlöslichen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid. Da jedoch dieses Salz in Eisen-III-oxalatlösung etwas löslich ist, so unterliegt der Zusatz von Natriumplatinchlorid zur Sensibilisierung keinem Anstande.

Die Anwendung dieses Salzes erscheint ungleich rationeller als der Gebrauch der leicht zersetzlichen Oxidationsmittel, der Chromate und Chlorate, welche bei Gegenwart der leicht oxidierbaren Oxalsäure desoxidiert werden können, daher nicht ganz sicher in ihrer Wirkung sind.

Sehr geringe Mengen von Natriumplatinchlorid halten die Lichter rein weiß und beeinflussen die Haltbarkeit des Papiers in günstiger Weise.

Aus diesem Grunde benutzt der Verfasser bei allen Sensibilisierungslösungen für Entwicklungspapiere stets einen kleinen Zusatz (einen Tropfen der Lösung 1:10 auf 10 ml Flüssigkeit) dieses Salzes.

REDUZIERENDE SUBSTANZEN

in der Sensibilisierung haben eine allgemeine Verschleierung des Bildes zur Folge. In dieser Weise wirken Ameisensäure und Eisenoxidulsalze, z. B. Eisenvitriol. - Bei animalisch geleimten Papieren, die ein höchst unempfindliches Platinpapier geben, das beim Entwickeln zu keiner Kraft kommt, gelingt es durch Zusatz von Eisenvitriol zur Sensibilisierung brauchbare Bilder herzustellen. Doch bleibt dieser Vorgang immer gefährlich und unsicher.

Alle Substanzen, welche die Reduktion des Platinsalzes erschweren, verringern etwas die Empfindlichkeit des Papiers, wirken aber hauptsächlich der Entstehung einer tiefen Schwärze entgegen. Solche Wirkungen kommen besonders den Chlorsalzen zu, während Bromsalze diese Eigentümlichkeit weniger zeigen. Da das Kaliumtetrachloroplatinat fast 1/3 seines Gewichtes Chlorkalium enthält, so ist in jeder Sensibilisierung diese verzögernde Substanz enthalten.

Auch dem EISEN-III-OXALAT kommt eine ähnliche Wirkung zu. Seiner Gegenwart, sowie jener des Chlorkaliums ist es zuzuschreiben, daß eine geringe Menge von Eisen-II-oxalat im Platinpapier noch keine Verschleierung zur Folge hat, daß Papiere, welche durch rotes Blutlaugensalz blau gefärbt werden doch Platinbilder mit reinen Weißen liefern.

Auch die ALKALIOXALATE verzögern und erschweren, wenn sie in der Sensibilisierung enthalten sind, die Reduktion des Platins, man wird daher einen zu bedeutenden Überschuß von Natriumeisen-III-oxalat zu vermeiden haben und bei Verwendung dieses Salzes der Platineisenlösung kein lösliches Oxalat mehr zusetzen.

Eine verzögernde, die Reduktion des Platinsalzes verhindernde Wirkung kommt in hohem Masse gewissen Zersetzungsprodukten der Gelatine zu. Eine alte Gelatinelösung, der Sensibilisierung zugefügt, verringert die Empfindlichkeit des Papiers sehr bedeutend, ja sie verhindert eventuell ganz das Entstehen eines Bildes. Aus diesem Grunde sind die animalisch geleimten Schöpfungspapiere, die mit tierischem Leim überzogenen Rollenpapiere, so schlecht für den Platindruck geeignet. Man benutzt für das Leimen der Papiere unreine, in Zersetzung begriffene Leimsorten, und es kann vorkommen, daß einzelne Sorten solcher Papiere vollkommen ungeeignet für die Herstellung von Platinbildern sind. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß einzelne Bogen unbrauchbar, andere, aus einer andern Erzeugungsperiode stammend, dagegen recht gut verwendbar sind.

Wie schon gelegentlich der Besprechung des Entwicklungsprozesses erwähnt

wurde, beeinflussen gewisse Metallsalze den Verlauf desselben in sehr günstiger Weise. Ein Zusatz von **BLEI-**, **KUPFER-**, **WISMUTHSALZEN** in der Sensibilisierung liefert ein Papier, das sich im Entwickler sehr rasch schwärzt und das auch bei relativ geringem Gehalt an Platinsalz doch intensive Schwärzen aufweist.

Die Wirkungsweise dieser Salze ist noch nicht klargestellt. Da ein Zusatz von Bleisalzen zu einem Eisenentwickler die reduzierende Wirkung desselben, Platinsalzen gegenüber, etwas vermehrt, so hat es den Anschein, als ob dieser Zusatz schon durch seine bloße Gegenwart bei der Entwicklung wirken würde; in der Sensibilisierung ist aber ihr Einfluß viel mächtiger und Bleisalze im Entwickler der Platinbilder erhöhen kaum dessen Energie.

Es ist daher wahrscheinlich, daß schon bei der Belichtung eines bleihaltigen Eisenpapiers Zersetzungsvorgänge stattfinden, welche die Entwicklung begünstigen.

Belichtet man ein mit und ohne Bleisalz präpariertes Platinpapier unter einer Papierskala und entwickelt kalt mit Kaliumoxalat, so schwärzt sich das bleihaltige Papier viel rapider und nimmt eine intensivere Färbung an.

Bei Papieren, die mit **NATRIUMEISEN-III-OXALAT** sensibilisiert sind, erweist sich dagegen ein Zusatz dieser Metallsalze als ganz wirkungslos. Die Gegenwart von **QUECKSILBER-** oder **PALLADIUMSALZEN** in der Sensibilisierung veranlaßt das Entstehen braunefärbter Bilder, daher derartige Zusätze in der Praxis vielfach angewendet werden.

Die Braunfärbung tritt jedoch keineswegs immer auf und nur, wenn man ganz bestimmte Bedingungen einhält, ist es möglich, Bilder zu erhalten, die in allen Schattierungen von gleicher, brauner Nuance sind.

Überzieht man beispielsweise ein Papier mit Eisen-III-oxalat und Quecksilberchlorid und entwickelt mit platinsalzhaltiger Kaliumoxalatlösung, so resultieren reine schwarze, meist bläulich nuancierte Bilder. Enthält aber die Sensibilisierung auch das Platinsalz, so werden braune Bilder entwickelt. - Dabei spielt die Temperatur und Zusammensetzung des Entwicklers eine wesentliche Rolle. Heiße, saure Lösungen von Phosphaten oder zitronensauren Salzen geben leicht braune Töne, während sich mit kalter, neutraler Kaliumoxalatlösung nicht das gewünschte Resultat erzielen läßt.

Unter solchen günstigen Verhältnissen veranlassen schon sehr geringe Mengen von Quecksilberchlorid braune Töne. Ein Zusatz von **QUECKSILBERSALZ**, der nur 1/100 der Menge des Kaliumplatinchlorürs beträgt, färbt schon die lichten Schatten deutlich braun, während allerdings die Tiefen noch schwarz gefärbt bleiben. Mit zunehmenden Quecksilbergehalt hellen sich dann die Schatten auf und eine Vermehrung über 1/5 des Platinsalzes ist auf die Farbe des Bildes nicht mehr von Einfluß.

Ähnlich dem Quecksilberzusatz wirkt auch ein solcher von **PALLADIUMSALZEN**, doch sind die Bedingungen, unter welchen Braunfärbung der Bilder eintritt, sehr beschränkt. Nur bei Anwendung der Eisen-III-oxalatlösung lassen sich durch Palladium braune Töne erzielen, bei Gegenwart von Eisen-III-oxalat, selbst wenn dieses nur in geringen Mengen dem Doppelsalz zugesetzt wird, erhält man unter allen Verhältnissen nur schwarze Bilder.

PALLADIUM-PLATINPAPIER muß überdies, wenn es braune Töne liefern soll, vollkommen trocken kopiert werden, jede Spur von Feuchtigkeit während des Kopierens macht das Bild schwarz.

Das für den vorliegenden Zweck am besten geeignete Palladiumsalz ist das **KALIUMTETRACHLOROPALLADAT**, das man in wässriger Lösung 1:10 vorrätig hält.

Die Nuance der braunen Farbe hängt von dem Verhältnis des Palladiums zum Platin in der Sensibilisierung ab. Ein Zusatz von 1/10 - 1/5 Palladiumsalz reicht

vollkommen aus, um helle braune Töne zu erzielen.

Die Wirkungsweise dieser beiden braunfärbenden Metalle ist nicht bekannt. Stellt man nach dem Prinzip das Platindruckes mit reinem Quecksilber oder Palladium Kopien her, so verschwinden diese bei der Behandlung mit Salzsäure vollkommen. Auch die braunen Platinbilder gehen in der Säure zurück, daher man annehmen muß, daß diese Zusätze nur das Entstehen eines braunen Platinniederschlags vermitteln, daß zwar bei der Entwicklung Quecksilber resp. Palladium ausgeschieden, bei der Behandlung mit Salzsäure aber wieder gelöst wird, daher die fertigen Kopien lediglich Platin enthalten. Dieser Annahme scheint das Verhalten brauner Platinbilder gegenüber chemischen Reagenzien zu widersprechen, die gegen Chlor und Brom viel weniger widerstandsfähig als Schwarzkopien sind. - Diese Eigentümlichkeit läßt sich aber durch die Annahme einer von chemischen Agentien leichter angreifbaren Modifikation des Platinniederschlags erklären, umso mehr als die Braunkopie bei Einwirkung von feuchtem Brom zwar ausbleibt, ihre Farbennuance aber nicht verändert.

B. Das Überziehen des Papiers mit der Sensibilisierung.

Die Sensibilisierungsflüssigkeit stellt man durch Mischen der im Vorrat gehaltenen Platin- und Eisenlösung her, worauf man das zu einer eventuellen Verdünnung notwendige Wasser und die sonst noch entsprechenden Zusätze zufügt. Zum Abmessen dieser Flüssigkeiten bedient man sich der bekannten kleinen Meßzylinder mit 5 oder 25 ml Inhalt, welche, wenn es sich um Mengen über 1 ml handelt, vollkommen ausreichend sind.

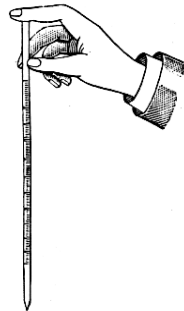


Fig. 1.

Das Abmessen kleinerer Flüssigkeitsquantitäten, was zuweilen bei den Zusatzlösungen erforderlich ist, geschieht am besten mit graduierten Meßpipetten (Fig. 1). Es sind dies zylindrische Glasröhren von 1 oder 2 ml Inhalt, welche mit einer 1/10 ml Teilung versehen sind und deren unteres Ende in eine Spitze ausgezogen ist.

Bei dem Gebrauch der Pipette taucht man deren unteres Ende in die Flüssigkeit und saugt diese vorsichtig in die Höhe,

bis sie über die Nullmarke zu stehen kommt, worauf man rasch mit der Spitze des Zeigefingers die obere Öffnung verschließt. Man hält dann die Pipette vertikal vor sich und läßt die Flüssigkeit durch leises Lüften des Fingers bis zur Nullmarke herabsinken. Aus der so gefüllten Pipette läßt man jetzt das entsprechende Quantum Flüssigkeit in das hierfür bestimmte Gefäß tropfenweise ausfließen.

Bei dem Füllen der Pipette muß man bei giftigen Flüssigkeiten vorsichtig sein, und es ist notwendig, den Gebrauch derselben erst mit Wasser zu versuchen.

Sehr häufig werden kleine Flüssigkeitsquantitäten in Tropfen angegeben. Die Größe derselben hängt aber wesentlich von der Ausflußöffnung ab, daher Tropfen aus einer gewöhnlichen Flasche viel größer sind als solche, die man aus einem ausgezogenen Glasrohr ausfließen läßt. Das Maß eines Tropfens ist also kein konstantes, es gehen 15 - 30 derselben auf einen Kubikzentimeter. Das Abzählen von Tropfen ist aber ein so bequemes Messen, daß man in der Praxis nur schwer darauf verzichten kann. Die in den späteren Vorschriften angeführte Tropfenzahl bezieht sich stets auf Tropfen, von welchen 20 auf einen Kubikzenti-

meter gehen; benutzt man daher eine Vorrichtung, welche Tropfen von anderer Größe gibt, so müssen die angegebenen Zahlen korrigiert werden. Die üblichen Tropfgläschen sind für Lösungen fester Körper nicht empfehlenswert, da die an der Abtropffläche zurückbleibende Lösung eintrocknet, wodurch bei dem späteren Gebrauch der Gehalt der ersten Tropfen wesentlich verstärkt werden kann.

Eine sehr bequeme, von diesem Fehler freie Tropfvorrichtung ist in Fig. 2 dargestellt. In die Flüssigkeit der Vorratsflasche ragt durch den Kork K ein ausgezogenes Glasrohr, dessen oberes Ende ein ca. 5 cm langes einseitig geschlossenes Kautschukrohr trägt. Drückt man dieses mit den Fingern bei *m n* zusammen, so tritt die Luft bei der Spitze des Glasrohres aus und hört dann der Druck auf, so steigt die Flüssigkeit in das Innere des Röhrchens. Man hebt dann den Kork samt dem Rohr aus der Flasche und kann durch allmähliches Drücken bei *m n* einzelne Tropfen ausfließen lassen.



Fig. 2.

Das Zusammensetzen der Sensibilisierung, sowie das Auftragen derselben, müssen bei nicht wirksamem, am besten gelbem oder nicht zu grellem Lampenlicht vorgenommen werden. Man ist in dieser Beziehung häufig nicht genügend vorsichtig.

Die Eisenplatinpapiere sind ungleich empfindlicher als Silberpapiere und leiden auch im feuchten Zustand bei der

Belichtung Schaden, was bei den mit Chromsalzen sensibilisierten Papieren bekanntlich nicht der Fall ist.

Das Präparieren und Trocknen der Papiere in einem von selbst schwachem Tageslicht erhellten Raum ist entschieden zu vermeiden; die Nähe eines hellen Gasbrenners, oder durch gelbe Glasscheiben fallendes Sonnenlicht verursacht schon nach kurzer Zeit einen allgemeinen Schleier.

Das Überziehen des Papiers mit der Lösung geschieht am besten mit einem mäßig weichen Borstenpinsel oder bei ganzen Bogen mit einer weichen Bürste. Ein zu weiches Haar saugt viel Flüssigkeit auf und ballt sich zusammen, zu steife Bürsten verursachen bei dem Präparieren des Papiers leicht Streifen.

Die überall käuflichen ohne Metall gefaßten Leimpinsel (Fig. 3), wie sie in den



Fig. 3.

Tischlerwerkstätten benutzt werden, sind für den gedachten Zweck vollkommen geeignet. Für große Formate, besonders wenn man mehrere Bogen hinter einander zu präparieren hat, empfiehlt sich die Verwendung schmalere aus weichen Haaren hergestellter Bürsten von ca. 10 cm Länge und 3 cm Breite (Fig. 4).

Die Verwendung eines Flanell- oder eines Baumwollbausches oder eines Schwammes empfiehlt sich nicht zum Auftragen der Sensibilisierungslösung. Diese Stoffe saugen die Lösung auf und die Bildung einer genügend fetten Schicht auf der Papieroberfläche ist nicht zu erreichen; man wischt mit jedem Strich die Präparation oberflächlich weg, daher häufig grieselige, rauhe Kopien entstehen.

Das zu überziehende Papier befestigt man durch Hefnägel an den beiden oberen Ecken auf einer mit Papier belegten Tischplatte und trägt die Sensibilisierungslösung mittels des vorerwähnten Pinsels auf.

Bei Präparation ganzer

Bogen gießt man das erforderliche Quantum der Lösung in der Mitte des Bogens auf und verstreicht dieselbe mit der Bürste rasch über die ganze Papierfläche. Hierauf entfernt man die Hefnägel (der feuchte Bogen bleibt auch ohne Befestigung liegen) und verteilt die Flüssigkeit, indem man den Bogen abwechselnd nach der Breite und Länge wiederholt überfährt. Dieses Verteilen setzt man so lange fort, bis der ganze Bogen gleichmäßig naß und frei von Strichen erscheint. Noch ehe sich trockene Stellen zu bilden beginnen, muß mit dem Streichen aufgehört werden, da sich jeder Strich über eine schon trockene Stelle markieren würde. Der noch gleichmäßig nasse Bogen wird dann vertikal zum Trocknen aufgehängt.

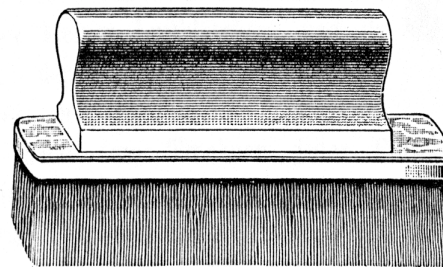


Fig. 4.

Enthält die Sensibilisierung Eisenoxalatdoppelsalze, welche eine große Neigung zur Kristallbildung zukommt, so muß besonders bei Papieren mit nicht saugender, harter Oberfläche die Kristallisation verhindert werden. Würde man nämlich ein solches Papier in noch nassem Zustand zum Trocknen aufhängen, so würde es sich mit einer Unzahl kleiner glitzernder Kriställchen bedecken, die das Zustandekommen glatter Tone verhindern.

Man behandelt in diesem Fall die noch gleichmäßig nasse Oberfläche des Papiers mit einem breiten langhaarigen Pinsel, dem sogen. Vertreiber. Dieser wird in raschen kreisförmigen Bewegungen, unter leichtem Druck, so lange über das Papier geführt, bis jeder Feuchtigkeitsglanz verschwunden ist und die Oberfläche ein gleichmäßig mattes Aussehen zeigt. Dann erst wird der Bogen getrocknet.

Auch bei Gegenwart von Arrowroot, Gummi oder Gelatine in der Sensibilisierung ist das Behandeln mit dem Vertreibpinsel notwendig. Diese Substanzen veranlassen nämlich das Entstehen zahlloser kleiner Luftbläschen, und da überdies der dicklichen Flüssigkeit die Neigung sich auszubreiten fehlt, so würde nach dem Trocknen jeder Pinselstrich sichtbar sein.

Das Sensibilisierungsgemisch hält sich zwar in flüssigem Zustand ziemlich lange Zeit - mindestens einige Stunden - vollkommen unverändert, es verdorbt jedoch auf Papier aufgestrichen in feuchtem Zustand ziemlich rasch. Das präparierte Papier muß daher trocken werden, ehe die Sensibilisierung Schaden gelitten hat.

Der hierfür gestattete Zeitraum hängt wesentlich von der Zusammensetzung der Sensibilisierung ab, denn wie später gezeigt werden soll, neigen Papiere, welche mit den Doppelsalzen des Eisenoxalates präpariert sind, bei Gegenwart von Feuchtigkeit mehr zum Verderben als solche, die nur Eisen-III-oxalat enthalten. Im Allgemeinen braucht man jedoch in dieser Beziehung nicht zu ängstlich zu sein und es genügt, wenn das Papier in $\frac{1}{2}$ - - 1 Stunde die volle Trockenheit erreicht hat. Es ist dies bei gut geleimten Papieren in einem warmen trockenen Lokale anstandslos durch freiwilliges Trocknen zu erreichen, und nur weiche, saugende, dicke Kornpapiere erfordern hierzu unbedingt künstliche Wärme.

Jedenfalls muß aber das Papier schließlich einen solchen Zustand von Trockenheit erreichen, daß es sich nicht mehr weich anfühlt.

Ist der Präparationsraum kalt und feucht, so muß man das Trocknen bei allen Papieren durch künstliche Wärme unterstützen. Man bewegt das Papier entweder über einer Flamme hin und her, oder hängt es in die Nähe eines Ofens, oder man benutzt bei größerem Betriebe eigene Trockenkästen, wie sie auch zum Trocknen der Lichtdruckplatten gebraucht werden. Bezüglich der beim Trocknen zulässigen Temperatur haben Versuche gezeigt, daß die mit Eisenoxalat-Doppelsalzen überzogenen Papiere längere Zeit auf 100 Grad °C erwärmt werden können, ohne Schaden zu leiden, während Eisen-III-oxalatpapiere diese Temperatur nur kurze Zeit vertragen und bald Schleierbildung aufweisen. Eine Temperatur von 50-60 Grad °C dürfte sich für das Trocknen aller Papiere empfehlen.

Das Trocknen bei künstlicher Wärme darf erst stattfinden, wenn die Sensibilisierungslösung an der obersten Faserschicht des Papiers aufgesaugt wurde, wenn also jeder Flüssigkeitsglanz von der Oberfläche des Papiers verschwunden ist. Wird diese Vorsichtsmaßregel nicht eingehalten, so zeigt das trockene Papier glänzende Stellen, die Platin-Eisensalze liegen frei auf der Oberfläche und bei der Entwicklung schwimmt das metallische Platin vom Bild ab.

6. Die Haltbarkeit der sensibilisierten Papiere.

Die rasche Veränderung, welche Eisenpapiere in einem feuchten Raum, wahrscheinlich in Folge der Bildung basischer Salz erleiden, wurde schon bei Besprechung der Eisensalze angeführt.

Man kann diese Zersetzungserscheinungen sehr gut studieren, wenn man auf den Boden einer Pappschachtel nasses Filterpapier bringt und das Eisenpapier mit Heftnägeln an dem Deckel befestigt. Nach 12-24 Stunden ist das Papier braun geworden und hat seine Lichtempfindlichkeit verloren. Es ist gleichgültig, ob das Papier mit reinem Eisen-III-oxalat oder einem Doppelsalz überzogen war und ob in der Sensibilisierung Platinsalz gegenwärtig war oder nicht.

Bewahrt man das Papier vollkommen trocken auf, so erleidet es, wenn auch erst nach langer Zeit, ebenfalls eine Veränderung, indem ein Teil des Eisen-III-oxalates in das Eisen-II-salz übergeht.

Das trockene Salz, sowie seine Lösung, ist zwar vollkommen haltbar, als Sensibilisierung aufgetragen ist es aber nicht nur mit organischer Substanz - Papier; Stärke, Gelatine etc. - in Berührung, es ist auch in enorm dünner Schicht allen Einflüssen der Atmosphäre und ihrer Verunreinigungen ausgesetzt. Es kann daher nicht überraschen, wenn das Eisen-III-oxalat-Papier im Laufe der Zeit eine Veränderung erfährt, wenn also Platindrucke auf altem Papier bei der Entwicklung einen allgemeinen grauen Ton, einen Schleier zeigen. Die Eisen-III-oxalatsalze sind in dieser Beziehung haltbarer und tatsächlich zeigen auch Natriumeisen-III-oxalat-Platinpapiere bei trockener Aufbewahrung ein günstigeres Verhalten.

Eine weitere Ursache für die Zersetzung des sensibilisierten Platinpapiers dürfte in der Wechselwirkung zwischen dem Platin- und Eisensalz zu suchen sein. Dem Eisen-III-oxalat kommen als Oxidsalz oxidierende Wirkungen zu, das Kaliumtetrachloroplatinat kann zum Chlorid oxidiert werden. Es kann also bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit in der Sensibilisierungsschicht aus Eisen-III-oxalat und Kaliumtetrachloroplatinat, Eisen-II-oxalat und Kaliumplatinchlorid entstehen, eine Umsetzung, die sich beim Kochen konzentrierter Lösungen auch in der Eprou-

vette durchführen läßt.

Ist in der Papierpräparation gleichzeitig Natriumoxalat vorhanden, so absorbiert das Eisen-II-oxalat begierig den Sauerstoff der Luft, und es entstehen Eisenoxidsalze von geringer Lichtempfindlichkeit.

Wie ersichtlich, kann also ein Natrium-Eisen-III-oxalat-Platinpapier bei längerer Einwirkung von Feuchtigkeit seine Lichtempfindlichkeit verlieren.

Enthält das Papier statt des Doppelsalzes nur Eisen-III-oxalat, so kommt es nur zur Bildung von Eisen-II-oxalat und Kaliumplatinchlorid. Durch die Gegenwart des Oxidulsalzes muß noch kein Schleier bedingt sein, denn das vorhandene Platinchlorid wirkt diesem entgegen.

Die Zersetzungsvorgänge im Platinpapier bei langer oder feuchter Aufbewahrung sind daher zurückzuführen:

1. auf Veränderungen, die das Eisen-III-oxalat und seine Doppelsalze erleiden, indem: a) bei Gegenwart von Feuchtigkeit braune, unlösliche, lichtbeständige Verbindungen (wahrscheinlich basische Salz) entstehen, b) bei trockener Aufbewahrung eine teilweise Reduktion zu Eisen-II-oxalat stattfindet.

2. auf einem Umsetzungsprozeß zwischen dem Platin und Eisensalz.

In der Praxis werden diese Vorgänge stets kombiniert sein und Mangel an Kraft, Schleier, Unempfindlichkeit etc. zur Folge haben. Je nachdem ein oder der andere Zersetzungsprozeß vorwaltet, werden diese Fehler einzeln oder gleichzeitig zu beobachten sein.

Aus den obigen Erörterungen folgt, daß Doppelsalz-Platinpapiere gegen Feuchtigkeit weniger widerstandsfähig sind, sich aber bei trockener Aufbewahrung länger schleierlos halten werden, als solche, die mit Eisen-III-oxalat und Platinsalz sensibilisiert sind, und daß bei reinen Eisenpapieren oder solchen, die nur sehr wenig Platin enthalten, ein Zersetzungsprozeß weniger zu befürchten ist.

Um der Schleierbildung bei langer Aufbewahrung entgegen zu wirken, empfiehlt sich ein kleiner Zusatz von Platinchlorid zur Sensibilisierung. Dieses Mittel muß jedoch mit Vorsicht gebraucht werden, da es in größerer Menge die photographischen Eigenschaften schädigt.

Um das empfindliche Papier tunlichst lange brauchbar zu erhalten, wird man es daher trocken aufbewahren, also möglichst luft- und lichtdicht abschließen müssen.

Wie bekannt, benutzt man zu diesem Zweck Blechbüchsen, deren Deckel mit einem Behälter für Chlorcalcium versehen ist. Auch gut schließende Holzkästen, auf deren Boden man eine Tasse mit Chlorcalcium stellt, sind brauchbar und bei großen Formaten sehr bequem.

Das CHLORCALCIUM ist eine sehr hygroskopische Substanz und zieht begierig alle zum Papier dringende Feuchtigkeit an sich. Sobald es in Folge der Feuchtigkeitsaufnahme Neigung zum Zerfließen zeigt, muß es durch frisches ersetzt werden. Wenn auch das Platinpapier im Laufe der Zeit Veränderungen erleidet, so muß es vom Standpunkte des Praktikers doch als haltbar bezeichnet werden. Bei halbwegs sorgfältiger Aufbewahrung bleibt es mindestens 1-2 Wochen vollkommen unverändert und dieser Zeitraum genügt dem Photographen, der sich das Papier selbst sensibilisiert. Für den Fabrikanten, der das Papier für den Handel liefern will, ist die Haltbarkeit freilich nicht genügend und er muß zu umständlichen, kostspieligen Prozeduren seine Zuflucht nehmen, das Papier in verlöteten Blechbüchsen einschließen, um seine Haltbarkeit wenigstens für einige Monate zu sichern.

II. Abschnitt.

Die Ausführung den Platindruckes.

1. Methode. Platin-Eisenpapiere mit Entwicklung.

Wie schon Eingangs erwähnt, wird bei diesem Verfahren das Papier mit Eisen-III-oxalat und der ganzen Menge des für die Bilderzeugung notwendigen Kaliumplatinchlorürs überzogen, und nach dem Belichten unter einem Negativ, die entstandene Eisenkopie mit einer, die reduzierende Kraft des Eisen-II-oxalates weckenden Lösung behandelt, wobei die Umwandlung in das definitive Platinbild vor sich geht.

Je nachdem die Entwicklungslösung in kaltem oder heißem Zustand benutzt wird, unterscheidet man zwei Varianten dieses Verfahrens: den Prozeß mit kalter und jenen mit heißer Entwicklung.

Abgesehen von der Temperatur des Entwicklers und dem dadurch bedingten, verschiedenen Arbeitsmodus bei der Behandlung des kopierten Bildes, unterscheiden sich beide Verfahren nur noch durch kleine Unterschiede in der Papierpräparation. Die charakteristische Wirkungsweise des Entwicklers, sowie der, in der Praxis einzuschlagende Vorgang beim Kopieren hat für beide Prozeß Geltung, soll daher gemeinsam abgehandelt werden.

Der Entwicklungsprozeß.

Der Verlauf des Prozesses bei der Entwicklung eines Platinbildes wurde schon auf Seite 13 ausführlich erörtert. Wenn auch dabei vielleicht andere Zersetzungsprodukte des Eisen-III-oxalates eine Rolle spielen, den Prozeß vielleicht einleiten und beschleunigen, so ist doch das bei der Belichtung gebildete Eisen-II-oxalat das wesentliche Produktionsmittel für das Platinsalz.

Aufgabe des Entwicklers ist es, das Reduktionsvermögen dieses Körpers auszulösen. Man benutzt zu diesem Zweck meist Salzlösungen, welchen die Fähigkeit zukommt Eisen-II-oxalat zu lösen und ihre Wirksamkeit hängt wesentlich von diesem Lösungsvermögen ab. Je leichter und rascher die Lösung von Statten geht, desto weniger Platinsalz, welches ja gleichfalls vom Entwickler gelöst wird, kann sich der Reduktion entziehen.

Am leichtesten wird das Eisen-II-oxalat von den Oxalaten der Alkalien - besonders vom Kaliumoxalat - gelöst und tatsächlich kommt auch diesem die hervorragendste Wirkung als Entwickler zu. Die zitronensauren Salz kommen den Oxalaten am nächsten, ohne sie aber zu erreichen, während die essigsäuren, weinsäuren und salpetersäuren Alkalien nur eine schwach entwickelnde Kraft zeigen.

Derartige, schwachwirkende Entwickler färben nur jene Stellen der Kopie, welche eine intensive Belichtung erfahren haben, vollkommen schwarz, während die Halbschatten gar nicht entwickelt werden. Ehe hier die geringe Menge des vorhandenen Eisen-II-oxalates zur Wirkung gelangt, ist das Platinsalz bereits im

Entwickler gelöst und dem Reduktionsprozeß nicht mehr zugänglich. Man erhält daher harte Bilder mit fehlenden Halbtönen.

Durch Kombination von Kaliumoxalat mit einer schwachen Entwicklungssubstanz läßt sich der Charakter der Bilder günstig beeinflussen. Ersteres entwickelt ein weiches Bild, bringt die Details in den Lichtern, letzteres dagegen verstärkt die Schatten in den Tiefen. Aus diesem Grunde hat WILLIS⁷ einen gemischten Oxalat-Phosphat-Entwickler vorgeschlagen, der den Bildern mehr Klarheit, Kraft und Transparenz erteilt als es bei dem einfachen Oxalatentwickler der Fall ist.

Da die Lösung des Eisen-II-oxalates durch Wärme wesentlich unterstützt wird und da jeder chemische Prozeß - also auch die Reduktion des Platinsalzes - bei höherer Temperatur energischer verläuft, so entwickeln warme Lösungen stets rascher und kräftiger als kalte. Die Heißentwicklung liefert daher weichere Bilder und erfordert kürzere Expositionen als die Kaltentwicklung.

Abweichend von der Wirkungsweise dieser Salze verhalten sich Lösungen von ätzenden oder KOHLENSAUREN ALKALIEN. Sie lösen nicht das Eisen-II-oxalat, sondern zersetzen es unter Bildung des Oxidulhydrates resp. des Carbonates. Diese Körper sind zwar unlöslich, wirken aber äußerst kräftig reduzierend, scheiden daher aus dem in Lösung gehenden Platinsalz sehr rasch das Metall ab.

SODA und POTTASCHE sind bezüglich der entwickelnden Kraft dem Kaliumoxalat gleichwertig und wurden wiederholt als Entwickler für Platinbilder vorgeschlagen⁸. Bei Verwendung dieser Lösungen färbt sich das ganze Papier gelblichbraun, da auch das nicht belichtete Oxidsalz des Eisens unter Bildung des Oxides und basischer Salze zersetzt wird. Wurde der Entwickler kalt verwendet, so verschwindet diese Färbung im salzsauren Wasserbad gewöhnlich vollkommen, bei heißer Entwicklung aber erhält man oft keine reinen Weißen. Überdies verursachen diese Entwickler leicht eine körnige, rauhe Beschaffenheit des Bildes und konnten hauptsächlich diesem Grunde keine allgemeine Anwendung finden.

Einer warmen Lösung von Kaliumoxalat kommt die höchste entwickelnde Kraft zu und es war eine weitere Steigerung derselben bisher nicht möglich. Dagegen kennt man viele Körper, welche auf die Reduktion des Platinsalzes hemmend wirken, die Bildentwicklung teilweise oder auch ganz verhindern. Diese Eigenschaft besitzen alle oxidierenden Substanzen, sie wirken im Entwickler analog wie in der Sensibilisierung, und ihr Einsatz empfiehlt sich daher bei zu lang exponierten Kopien und bei Verwendung dünner Negative. Ihre Anwendung erfordert auch hier Vorsicht, denn sie verhindern leicht das Entstehen der zarten Halbschatten und verursachen breite Lichter.

Auch bei Papieren, die in Folge allgemeiner Belichtung oder aus sonst einem Grunde Schleierbildung zeigen, kann ein solcher Entwicklerzusatz von Wert sein, man erhält dann reine Weißen, muß aber die Exposition entsprechend verlängern.

In dieser Weise wirkt der von BURTON⁹ empfohlene Zusatz von unterchlorigsau-

⁷ LIESEGANG, Phot. Archiv, 1890, S. 129

⁸ LIESEGANG, Phot. Archiv, 1890, S. 301

⁹ LIESEGANG, Phot. Archiv, 1891, S. 291

rem Kalium oder von Bromwasser im Soda-Entwickler. Man verwendet eine gesättigte Lösung von Brom in Wasser und versetzt 1000 Teil 5 %iger Sodalösung mit ca. 5 Teilen derselben. Platinpapier, welches vor dem Kopieren so lange dem Licht ausgesetzt wurde, bis es eine schwache Färbung zeigte, läßt sich mit dieser Lösung vollkommen schleierfrei entwickeln.

Die ganz gleichen Dienste leistet im Oxalat-Entwickler ein Zusatz von Kaliumdichromat. Man versetzt 100 ml Oxalatlösung mit 2-5 ml einer Lösung von 1 g Kaliumdichromat in 100 ml Wasser.

WILLIS¹⁰ benutzt zu diesem Zweck einen Zusatz von Kaliumnitrit (salpetrigsaurem Kalium) und entwickelt zu stark kopierte oder zu weiche Bilder mit einer kalten Oxalatlösung, die auf 1000 Teil 1 - 3 Teil dieses Salzes enthielt. Seine Wirkung schwächt sich aber rasch ab, so daß nach dem Entwickeln einiger Drucke ein neuer Zusatz gemacht werden muß.

Ein Zusatz von löslichen Chlor- oder Bromsalzen hemmt gleichfalls die Reduktion der Platinsalze, sie wirken ähnlich, aber viel schwächer als oxidierende Körper und verhindern gleichzeitig das Zustandekommen intensiver Schwärze.

Ähnliche Eigenschaften kommen auch jenen Körpern zu, welche das Chlorplatin in eine durch Eisen-II-oxalat nicht reduzierbare Form umwandeln. So verhindert eine geringe Menge schwefligsaures Natrium im Entwickler gänzlich das Zustandekommen eines Bildes, da aus dem Kaliumtetrachloroplatinat nicht reduzierbares Sulfit entsteht.

Diese Wirkung der schwefligsauren Salze ist überraschend, da der Zusatz eines Reduktionsmittels eigentlich eine allgemeine Verschleierung zur Folge haben sollte. In dieser Weise äußert sich auch die Wirkung der Ameisensäure oder jene des Eisenvitriols. Eine eigentümliche Rolle spielt das Quecksilber als Entwicklerzusatz. Abgesehen von der braunen Nuance, welche die Bilder in einem heißen, quecksilberhaltigen Entwickler annehmen, erhalten sie auch, und zwar besonders bei der Kaltentwicklung, einen harten Charakter.

Bei der Entwicklung scheiden sich bräunlichgelbe Quecksilberverbindungen aus, die bei der nachträglichen Behandlung mit Salzsäure in Lösung gehen.

Der für das Platin bestimmte Platz scheint teilweise durch Quecksilber besetzt zu werden, weshalb scheinbar kurz exponierte, harte Kopien resultieren. Schon geringe Mengen von Quecksilbersalzen üben eine deutliche Wirkung aus, daher es nicht zulässig ist, Sepia- und Schwarz-Papier in derselben Lösung zu entwickeln.

Viele organische Substanzen wie z. B. Gummi arabicum, Stärke, Tragant, besonders aber Zucker nuancieren das Bild braun, wenn sie im Entwickler gegenwärtig sind,¹¹ Glycerin wirkt dagegen nur als Verzögerer, ohne den Charakter oder die Farbe des Bildes zu verändern.

Die Entwicklungslösung nimmt bei dem Gebrauch alle in der Präparationsschicht des Papiers enthaltenen löslichen Bestandteile auf, wird also nach einiger Zeit ziemliche Mengen von Eisen-III-oxalat und Platinsalz enthalten. Setzt man die Flüssigkeit dem Licht aus, so wird das Eisensalz zu Eisen-II-oxalat reduziert, ohne daß aber dieses auf das Platinsalz einwirken würde. Die Lösung ist zu verdünnt und enthält einen relativ enormen Überschuß an Kaliumoxalat. Wird aber ein solcher Entwickler erneuert angewendet, so können schleirige Bilder resultieren. Ein schon gebrauchter Entwickler ist daher gegen Licht geschützt aufzubewahren.

¹⁰ Phot. Correspondenz, 1893, S. 29

¹¹ Phot. Correspondenz, 1893, S. 29.

Das Kopieren auf Platinpapieren.

Alle Platin-Eisenpapiere gehen, sobald sie feucht werden, rasch zu Grunde, sie verlieren ihre Empfindlichkeit, Schleiern, und den tiefen Schatten fehlt die intensive Schwärze. Diesen schädlichen Einfluß der Feuchtigkeit muß man sich stets vor Augen halten und bei jeder Manipulation, besonders aber beim Kopieren, ein Feuchtwerden des Papiers verhindern. Die Kopierrahmen selbst - besonders aber die üblichen Papiereinlagen - sind häufig feucht, das trocken eingelegte Papier zieht begierig die Feuchtigkeit an sich und bleibt während der Zeit des Kopierens in diesem Zustand. Exponiert man bei gutem Licht ein leicht kopierendes Negativ und entwickelt gleich, so wird die Feuchtigkeit noch keinen Schaden verursacht haben - ist man aber zu einer langen Kopierzeit gezwungen, so verdirbt das Papier im Rahmen, man erhält flauere, graue Bilder. Je länger also die Belichtung voraussichtlich währen wird, desto mehr muß man auf einen trockenen Zustand des Kopierrahmens bedacht sein.

Das Außerachtlassen dieser Vorsichtsmaßregel ist eine der gewöhnlichsten Ursachen der Mißerfolge. Die einmal - aus irgend einem Grunde - feucht gewordenen Papiereinlagen des Rahmens müssen, am besten bei künstlicher Wärme, getrocknet werden, ehe man Platinpapier einlegt. Am raschesten gelangt man zum Ziele, wenn man die Einlagen auf einer warmen Herd- oder Ofenplatte auslegt und erst dann in Gebrauch nimmt, wenn sie sich in noch warmem Zustand trocken anfühlen.

Um das Platinpapier tunlichst gegen die Rahmenfeuchtigkeit zu schützen, erscheint es überdies geboten, das auf dem Negativ liegende Blatt mit einem Stück vulkanisierten, dünnen Kautschuktuch zu bedecken und dann erst den Papierbausch einzulegen.

Selbst die Gelatineschicht eines unlackierten, in einem feuchten Raum deponiert gewesenen Negativs kann während des Kopierens soviel Feuchtigkeit an das Papier abgeben, daß der Charakter des Bildes davon beeinflusst wird. WILLIS¹² verlangt daher, daß die Negative vor dem Kopieren getrocknet werden. Auch vor und nach dem Kopieren ist das Papier gegen Feuchtwerden zu schützen. Das für den Gebrauch bestimmte Blatt wird aus der Chlorcalciumbüchse direkt in den Kopierrahmen gebracht und kann nach beendeter Belichtung nicht gleich entwickelt werden, so wird die Kopie wieder in der Büchse verwahrt.

Der erfahrene Operateur wird freilich diese Vorsichtsmaßregeln nicht peinlich einzuhalten brauchen, er kennt seinen Arbeitsraum, berücksichtigt die Witterungsverhältnisse, er erkennt beim Anfassen des Papiers seinen Feuchtigkeitsgehalt und wird sich in passender Weise Erleichterungen verschaffen, ohne das Resultat zu schädigen.

Die größte Schwierigkeit bei der Ausführung des Platindruckes ist das richtige Kopieren. Das bei der Belichtung entstehende Eisenbild ist von blaßbrauner Farbe und hebt sich von dem gelben Grund des Papiers nur wenig ab. Die Schatten sowie die Mitteltöne sind zwar ziemlich gut sichtbar, der zarte Verlauf in die Lichter fehlt aber bei gewissen Papieren gänzlich.

Der trockene Zustand des Papiers, ein relativ hoher Eisengehalt, der Zusatz von Quecksilber- oder Bleisalzen befördert das Entstehen gut sichtbarer Bilder. Bei einiger Übung ist es auch ganz gut möglich Platinpapiere nach dem Aussehen des Eisenbildes richtig zu kopieren; man darf hierbei weniger auf das Sichtbarwerden gewisser Details als auf das Gesamtaussehen des Bildes, dessen Charakter man

¹² Phot. Archiv, 1891, S. 170.

sich eingepreßt hat, achten. Wer diese Übung nicht besitzt, wird besonders beim Kopieren größerer Formate, ein Photometer zu Hilfe nehmen. Zu diesem Zweck sind Papierskalenphotometer, die man mit Aristo- oder Celloidinpapier beschickt, vollkommen ausreichend.

Da das Platinpapier 2-4 mal so empfindlich als das Vergleichspapier ist, so muß eine aus ziemlich durchsichtigem Papier hergestellte Skala benutzt werden, weil sonst das Silberpapier kaum ankopiert, während das Platinpapier unter dem Negativ schon auskopiert ist.

Man stellt sich daher durch Übereinanderlegen von 10-15 Blatt dünnem Velinpapier, deren jedes das vorhergehende um ca. 1 cm überragt, eine Skala her. Das Format derselben kann ca. 10:15 cm betragen, sie wird in einen kleinen Kopierrahmen eingelegt und leistet auch sehr gute Dienste, wenn man verschiedene Papiere bezüglich ihrer Empfindlichkeit und der sonstigen photographischen Eigenschaften vergleichen will.

Die richtige Kopierzeit wird durch eine Probekopie ermittelt. Man legt zu diesem Zweck einen Streifen des zur Verwendung kommenden Papiers unter das Negativ, wobei man einen charakteristischen Teil desselben auswählt, legt unter die Papierskala einen Streifen Silberpapier und kopiert so lange, bis das Aussehen des Eisenbildes auf die beendete Kopierung schließen läßt. Nun wird das Platinpapier entwickelt, und zeigt es das entsprechende Aussehen, so kann das definitive Bild kopiert werden.

Zur Kontrolle des Kopiervorgangs beschickt man die Skala mit einem neuen Streifen Silberpapier, während man den früheren durch schwarzes Papier gegen eine weitere Belichtung schützt. Man überzeugt sich zeitweise von dem Aussehen des neu eingelegten Streifens, wobei man den Kopierrahmen zur Hälfte öffnet und unterbricht die Belichtung, sobald beide Streifen gleich erscheinen. Da die Streifen nebeneinander liegen und man nicht nur die letzte eben noch ankopierte Stufe, sondern auch das Gesamtaussehen der ganzen Skala berücksichtigt, läßt sich der Kopierprozeß mit großer Schärfe kontrollieren.

Das Kopieren von Platinpapier unter Kontrolle von Chlorsilberpapier ist prinzipiell nicht ganz richtig. Das weiße Tageslicht zeigt zu verschiedenen Jahres- und Tageszeiten merkbare Schwankungen in seiner Zusammensetzung, enthält also relativ verschiedene Mengen violetter und blauer Strahlen. Diese Strahlengattungen kommen zwar bei allen Kopierprozessen fast ausschließlich in Betracht, während aber das Chlorsilberpapier hauptsächlich für den violetten des Spektrums empfindlich ist, sind für das Platinpapier besonders die blauen Strahlen wirksam. Auch die Bewölkung des Himmels, der Gehalt der Atmosphäre an Wasserdämpfen und Staub sind von Einfluß auf die Zusammensetzung des Weißen Tageslichtes.

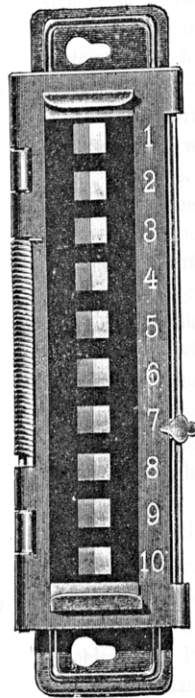


Fig. 6.

Es ist daher zu erwarten, und wird auch durch die Erfahrung bestätigt, daß das Empfindlichkeitsverhältnis zwischen beiden Papieren kein konstantes ist, sondern durch die angegebenen Umstände beeinflusst wird. Kopiert man beispielsweise den Probestreifen mittags und das definitive Bild am Abend, so können die Platinkopien, obwohl die Silberpapierstreifen das gleiche Aussehen zeigen, in der Exposition doch eine Verschiedenheit aufweisen. Vermeidet man jedoch zu große Differenzen in der Beschaffenheit des Lichtes, so reicht das Verfahren für die Praxis vollkommen aus.

Ein sehr bequemes Photometer ist die sogenannte »Kopieruhr Fernande« von Leutner in Wien (Fig. 6).

Dieselbe ist ein Skalenphotometer und besteht aus einem Metallrähmchen, dessen Deckel 10 quadratische, durch eine gelbe Spiegelglas-Skala bedeckte Ausschnitte besitzt. Die Innenseite der Rückwand ist mit einem Filzstreifen belegt, auf welchen der Deckel mit der Skala durch eine kräftige Spiralfeder fest angepresst wird.

Die einzelnen Ausschnitte sind durch die nebenstehenden Ziffern 1-10 bezeichnet. Ein verschiebbarer Zeiger gestattet die Markierung des beabsichtigten Kopiergrades. Die Skala ist auf photochemischem Wege hergestellt und zeigt einen kontinuierlichen Übergang von Hellgelb bis Dunkelbraun. Die Ausschnitte sind in der Längsrichtung des Instrumentes zur Hälfte mit einem gefärbten Papierstreifen belegt, dessen Farbe durch das gelbe Deckglas gesehen, genau jener gleichkommt, welche die Chlorsilberpapiere bei der Belichtung annehmen.

Legt man nun unter die Skala einen Streifen eines direkt kopierenden Chlorsilberpapiere, so erscheinen alle nicht belegten Öffnungen gelb, die belegten Teil aber braun. Belichtet man, so färbt sich das Silberpapier und erreicht zunächst unter dem Ausschnitt 1 die braune Vergleichsfarbe des belegten Teiles - dieses Feld erscheint somit ganz gleichmäßig gefärbt. Bei fortgesetzter Belichtung folgt dann der Ausgleich in den weiteren Öffnungen, so daß nach einer gewissen Zeit, z. B. das Feld 4 gleichmäßig gefärbt, die Öffnungen 1-3 in der unbelegten, jene von 5-10 aber in der belegten Hälfte dunkler erscheinen.

Ist für ein Negativ durch eine Probekopie der richtige Kopiergrad ermittelt, oder hat man durch Übung gelernt, die Dichte eines Negativs nach den Graden dieses Photometers zu schätzen, so ist es ein Leichtes, eine beliebige Anzahl weiterer Kopien von genau gleicher Beschaffenheit herzustellen.

Der gefundene Kopiergrad wird auf dem Negative notiert, um für spätere Fälle die neuerliche Ermittlung desselben zu ersparen. Beim Kopieren stellt man dann den Zeiger auf den gefundenen Grad und belichtet so lange, bis das betreffende Feld homogen gefärbt erscheint. Bei der Anwendung des Instrumentes ist es notwendig, sich stets desselben Photometerpapiere zu bedienen, nachdem die Empfindlichkeit der verschiedenen käuflichen Chlorsilberpapiere beträchtlich differiert.

Albuminpapier kann für diesen Zweck nur in größeren Ateliers in Betracht kommen, welche solches für andere Zweck täglich frisch präparieren, weil der Bedarf

für das Photometer, welches nur mit ganz kleinen Streifen beschickt wird, eine spezielle Präparation nicht lohnt. Es ist daher vorteilhafter, Aristo- oder Celloidinpapier zu verwenden, welche in kleinen Formaten, käuflich zu haben, und bei geeigneter Verwahrung lange haltbar sind, doch können die ermittelten Kopiergrade, wegen der sehr verschiedenen Empfindlichkeit, nicht von einem auf das andere Übertragen werden. Am zweckmäßigsten ist die Verwendung von Colloidpapier, welches seiner hohen Empfindlichkeit wegen die Benutzung des Photometers auch bei dünnen Negativen gestattet, während Aristopapier kaum den 1. Photometergrad erreicht haben würde, wenn das Bild auskopiert ist.

Für sehr dichte Negative kann zwar eine Verlängerung der Skala durch Auflegen einer gelben Deckplatte auf das Photometer bewirkt werden, doch reicht die normale Skala bei Herstellung von Platinkopien in allen Fällen aus.

In besonderer Weise zeichnet sich die Kopieruhr »Fernande« vor anderen, diesbezüglichen Apparaten dadurch aus, daß die Ablesung des Kopiergrades von außen, bei geschlossenem Photometer erfolgen kann, wodurch einerseits eine genaue Ablesung erleichtert, andererseits aber eine Belichtung des Photometerpapiers beim Nachsehen, sowie jede Unterbrechung des Kopierens vermieden wird.

Das eben beschriebene Photometer wird vom Verfasser bei Ausführung des Platindruckes fast ausschließlich benutzt. Die Resultate sind durchaus zufriedenstellend und es scheint sogar, daß Differenzen in der Zusammensetzung des Lichtes von nur geringem Einfluß sind.

Dieser Vorzug des Instrumentes ließe sich vielleicht dadurch erklären, daß von den eingelegten Silberpapierstreifen die violetten Strahlen, wegen des gelben Mediums, abgehalten werden, daher nur der blaue und blaugrüne Anteil des Lichtes zur Wirkung gelangt - und für diesen aber das Platinpapier besonders empfindlich ist. Es wäre daher nicht unmöglich, daß das Silberpapier unter hellgelbem Glas und das Platinpapier ohne Bedeckung, auch bei wechselnd zusammengesetztem Tageslicht, ein fast konstantes Empfindlichkeitsverhältnis zeigen.

Man kann sich von der Tatsache, daß die beiden Papiere für die verschiedenen Strahlengattungen, verschieden empfindlich sind, leicht überzeugen, wenn man unter einer Papierskala je einen Streifen Silberchlorid- und Platinpapier gleichzeitig belichtet und einmal ein gelbes, das zweite Mal ein blauvioletttes Glas darüber legt. Man kopiert zuerst die von einer gelben Scheibe bedeckte Skala so lange, bis auf dem Chlorsilberpapier 4-5 Stufen sichtbar sind, dann legt man zwei neue Streifen ein, bedeckt die Skala mit der blauviolettten Scheibe und belichtet so lange, daß der Silberchlorid-Papierstreifen genau ebensoweit ankopiert ist wie früher. Nun entwickelt man die beiden Platinpapiere und wird finden, daß der unter dem gelben Glas kopierte Streifen eine vielleicht um 5-6 Stufen, längere Skala aufweist als der unter der blauen Scheibe belichtete.

Ein gelblich gefärbtes Negativ läßt nur wenig violette, auf Silberchlorid wirksame Strahlen durch, ein Negativ mit bläulichvioletttem Stich dagegen läßt relativ weniger blaue, auf Platinpapier wirksame Strahlen passieren, woraus gefolgert werden muß, daß gelbstichige Matrizen auf Silberpapier brillanter als auf Platinpapier kopieren werden und daß dagegen Negative von bläulicher Nuance (mit Silber verstärkte Collodiumplatten) brillantere Platinkopien erwarten lassen.

Fallen wirksame Strahlen auf ein Papier, so muß die Belichtung einige Zeit andauern, bis eine wahrnehmbare Veränderung eintritt. Die für diese Anfangswirkung notwendige Zeit hängt von der Intensität des Lichtes ab, ist aber dieser nicht proportional und wenn die Lichtintensität unter eine gewisse Grenze fällt, so tritt auch bei beliebig langer Belichtungsdauer keine Veränderung der lichtempfindli-

chen Substanz mehr ein.

Kopiert man daher ein Negativ bei schlechtem Licht, so erhält man bekanntlich brillantere Bilder, als wenn man intensives, vielleicht Sonnenlicht benutzt hätte. In ganz gleicher Weise wirkt das Bedecken des Negativs mit Papier oder das Überziehen mit Mattlack, denn man verringert durch solche Mittel die Intensität des Lichtes.

Auch eine farbige Glasscheibe wird diese Wirkung zeigen, vorausgesetzt, daß sie in Folge ihrer Färbung einen Teil der auf das Papier wirksamen Strahlen absorbiert und daß das Negativ von rein grauer Farbe ist. Trifft aber die letztere Bedingung nicht zu, hat man es mit gelblichen oder bläulichen Negativen zu tun, so kann ihr Absorptionsband von jenem der farbigen Scheibe derart ergänzt werden, daß eine verstärkte Deckung zu Stande kommt. So werden gelbliche Negative durch blaue Gläser, bläuliche Negative durch gelbe Scheiben verstärkt und brillanter kopieren, als wenn man lediglich die Lichtintensität durch ein halb durchsichtiges Medium geschwächt hätte. Eine grüne Glasscheibe kann je nach ihrer Nuance entweder das bläuliche oder gelbliche Negativ verstärken, oder auch nur die allgemeine Lichtintensität abschwächen. Es hängt eben alles von ihrem Absorptionsspektrum und der Farbe des Negativs ab.

Die oft gemachte Angabe, daß Platinpapier unter einem mit grünem Glas bedeckten Negativ brillanter kopiert, kann daher nur unter bestimmten Bedingungen, d. h. bei einer bestimmten Nuance des Negatives und der Glasscheibe zutreffend sein.

A. Der Kaltentwicklungsprozeß.

Die Unbequemlichkeit der Entwicklung mit heißen Lösungen, wie nicht minder die Notwendigkeit übermäßig dichter Negative für den Heißentwicklungs-Prozeß waren die wesentlichsten Gründe, daß der Platindruck anfänglich wenig ausgeübt wurde. Tatsächlich gewinnt jetzt, seit Kaltentwicklungspapiere käuflich zu haben sind, der Platindruck immer mehr Boden und auch zahlreiche Berufsphotographen benutzen diesen Prozeß bei passenden Gelegenheiten.

Werden Streifen von einem mit Kaliumtetrachloroplatinat und Eisen-III-oxalat überzogenen Papier unter einer Papierskala gemeinschaftlich belichtet, und der eine mit einer heißen, der andere mit einer kalten Lösung von Kaliumoxalat entwickelt, so zeigt der erstere zwar eine etwas längere Skala und etwas tiefere Schwärze, unterscheidet sich aber sonst nicht wesentlich von dem zweiten.

Man kann daher ein derartiges Papier sowohl für die heiße als auch kalte Entwicklung benutzen, nur muß man in letzterem Fall etwas länger kopieren.

DR. MALLMANN und SCOLIK¹³ raten daher zur Anwendung eines kalten Entwicklers und heben besonders den Ton und die Brillanz der so erhaltenen Kopien hervor.

Daß ein Entwicklungsmodus, welcher eine kürzere Skala zur Folge hat, brillantere Kopien liefert, ist selbstverständlich. Durch die kalte Entwicklung wird aber auch die Abstufung der Mitteltonen günstig beeinflusst. Bei der heißen Entwicklung fallen die den tiefsten Schwärzen zunächst liegenden Töne häufig mit diesen zusammen und man erhält breite, schwere, detaillose Schatten; bei der Kaltentwicklung dagegen sondern sich die tiefsten Stellen besser von den Mitteltonen, wodurch die Schatten an Durchsicht und Klarheit gewinnen.

¹³ Phot. Rundschau, 1887, S. 157.

Bei Verwendung eines kalten Entwicklers entsteht das Bild nur langsam und es genügt daher das Durchziehen der Kopie durch die Lösung nicht, wie dies bei dem rapid wirkenden heißen Entwickler der Fall ist. Da sich das Platinsalz sehr leicht im Wasser löst, so kann ein Teil desselben während der Entwicklung in Lösung gehen und sich der Reduktion entziehen oder aber, es findet diese nicht mehr auf der Papier, sondern in der Flüssigkeit statt: das Bild schwimmt ab.

Aus diesem Grunde müssen für die Kaltentwicklung bestimmte Papiere, besonders wenn mit dem Platinsalz gespart werden soll, derart präpariert werden, daß der Entwicklungsprozeß tunlichst rasch verläuft. Die schon oben gemachte Bemerkung, daß die Platin-Eisensalze keine eigene Schicht bilden dürfen, sondern in der obersten Faserschicht des Papiers liegen sollen, gewinnt mit Rücksicht auf die obige Darlegung, bei der Kaltentwicklung erhöhte Bedeutung.

Der Entwicklungsprozeß läßt sich durch Zusätze gewisser Metallsalze wesentlich beschleunigen und besonders Bleisalze haben in dieser Beziehung günstige Resultate ergeben. Von den verschiedenen Bleisalzen hat sich das oxalsaure Blei (Bleioxalat) am besten bewährt; es verändert die Eisenlösung in keiner Weise, unterstützt das Entstehen rein schwarzer Töne und erhebt etwas die Deutlichkeit des provisorischen Eisenbildes.

Das essigsäure oder salpetersäure Blei sind weniger zu empfehlen, sie veranlassen die Bildung von essigsäurem oder salpetersäurem Eisen in der Sensibilisierung und bewirken eine unschöne, bräunliche Färbung des Bildes.

Das BLEIOXALAT bildet ein weißes, schweres, im Wasser unlösliches Pulver, das man durch Einwirkung von Oxalsäure auf essigsäures Blei erhält. Man löst zu seiner Darstellung 10 g Bleizucker in ca. 100 ml Wasser auf, erwärmt die Lösung und fügt 4 g Oxalsäure in etwas Wasser gelöst zu. Es entsteht ein weißer Niederschlag von oxalsaurem Blei, den man auf ein Filter bringt, mit Wasser auswäscht und trocknet.

Für die Sensibilisierung des Kaltentwicklungspapiers benutzt man eine vorrätig zu haltende Eisen-III-oxalatlösung mit normalem Säuregehalt, der auf je 100 ml 1 g Bleioxalat zugesetzt wurden. Der Einfachheit halber soll diese Lösung als »BLEIEISENLÖSUNG« bezeichnet werden.

Für die Sensibilisierung eines Bogens 50 x 75 cm mischt man:

3,0 ml Platinlösung 1: 6,

4,5 ml Bleieisenlösung

und verdünnt für glattes Papier mit 3 ml, für rauhe Sorten mit 5-8 ml Wasser.

Die Mischung ist längere Zeit haltbar. Das Papier wird entsprechend den oben angegebenen Grundsätzen mit Arrowroot nachgeleimt resp. vorpräpariert.

Bei mit Harz geleimten Papieren erhält man rein schwarze Bilder, animalische Leimung veranlaßt das Entstehen blauschwarzer Töne.

Die animalisch geleimten Aquarellpapiere geben ein höchst unempfindliches Papier, das auch bei langer Belichtung keine Schwärze annimmt, sind daher in rohem Zustand nicht zu verwenden. Entfernt man jedoch die Leimung in der auf Seite 36 angegebenen Weise und ersetzt sie durch Agar-Agar, so erhält man tadellose Resultate. Das derart behandelte Papier wird mit 3 %iger Arrowrootlösung, der man auf je 100 ml 0,5 g Alaun zusetzt, vorpräpariert.

Rivespapier gibt bräunliche Töne und muß zur Erzielung blauschwarzer Bilder mit Gelatine vorpräpariert werden, doch kann bei Arrow-root-Vorpräparation auch der Sensibilisierungslösung Oxalsäure-Gelatine zugesetzt werden. Zur Herstellung

dieser Gelatinelösung läßt man 2 g Gelatine mit 20 ml Wasser quellen, fügt dann $\frac{1}{2}$ g Oxalsäure zu und erwärmt bis zur Lösung. Die Flüssigkeit bleibt nur einige Tage brauchbar, dann entstehen Zersetzungsprodukte, welche die Empfindlichkeit des Papiers in hohem Grade schädigen.

Man benutzt folgende Mischung:

**3 ml Platinlösung 1: 6,
4,5 ml Bleieisenlösung,
1 ml Oxalsäure-Gelatine 1:10
und verdünnt, wie früher angegeben, mit Wasser.**

Das Papier arbeitet weicher als das englische Kaltentwicklungspapier, ist es daher für weiche Matrizen, besonders für kleine Portraits bestimmt, so werden der oben angegebenen Sensibilisierung noch

**5—10 Tropfen Natriumplatinchlorid 1: 10
oder ebensoviel doppeltchromsaures Kalium 1:100 zugefügt.**

Für reichlich gedeckte Negative arbeitet die Sensibilisierung auch ohne Platinchlorid zu hart. Man mischt dann einen Teil des Eisen-III-oxalates durch das Natriumdoppelsalz, verringert gleichzeitig die Menge des Eisens und reduziert den Wasserzusatz:

**2,5 ml Platinlösung 1: 6,
2,5 ml Bleieisenlösung,
2 ml Natriumeisenlösung 1 : 2,
2—5 ml Wasser.**

Der Verfasser benutzt diese Präparation mit Vorliebe für alle Kornpapiere. Das Eisenbild ist wegen den niederen Gehaltes an Eisen-III-oxalat nur wenig sichtbar, daher man am besten mit Hilfe eines Photometers kopiert. Ganz ausgezeichnet eignet sich dieses Papier für große Platten nach Gemäldereproduktionen.

Sollen sich die sensibilisierten Papiere längere Zeit unverändert halten, so fügt man der Präparationsflüssigkeit einen Tropfen Natriumplatinchlorid 1:10 zu.

Nach dem Auftragen der Flüssigkeit läßt man das Papier 10-20 Minuten hängen und trocknet dann erst bei circa 50 Grad C. Jedes Kaltentwicklungspapier neigt zum Abschwimmen und dieser Fehler stellt sich unfehlbar ein, wenn die aufgetragene Präparation zu rasch, d. h. vor dem Einsinken in die Papieroberfläche, getrocknet wurde. Papiere, die man bei gewöhnlicher Temperatur trocknen läßt, arbeiten etwas härter und kopieren entsprechend langsamer als rasch getrocknete.

Bezüglich des Kopierens ist zu bemerken, daß das im Rahmen entstehende Eisenbild fast alle Details aufweisen muß; die Kaltentwicklungspapiere müssen fast auskopiert und nicht nur ankopiert werden.

Das Entwickeln.

Zum Zweck des Entwickelns benutzt man eine Lösung von Kaliumoxalat 1:3 oder den OXALAT-PHOSPHAT-ENTWICKLER.

Die Kaliumoxalatlösung soll neutral reagieren; ansäuern schädigt die Reinheit des Tones.

Der OXALAT-PHOSPHAT-ENTWICKLER besteht aus:

100 g Kaliumoxalat,

**50 gr phosphorsaurem Kalium,
1000 ml Wasser.**

Das Entwickeln selbst wird in einem mit gelbem oder Lampenlicht beleuchteten Raum vorgenommen und kann in zweifacher Weise durchgeführt werden: entweder in der Tasse mit Hilfe eines Pinsels.

Entwickelt man in der Tasse, so wird die Kopie mit der Schichtseite nach unten durch die Lösung gezogen, dann gewendet und in der Flüssigkeit bis zur Vollendung des Bildes liegen gelassen. Man kann auch die Kopie nach dem Durchziehen durch den Entwickler auf eine Glasplatte legen und daselbst die Beendigung des Prozesses abwarten.

Das Bild entsteht verhältnismäßig langsam und braucht 1-2 Minuten zur Vollendung. Sobald alle Details in genügender Kraft erschienen sind, unterbricht man den Prozeß indem man die Kopie in eine Tasse mit Salzsäure legt.

Nach der Benutzung wird die Flüssigkeit in eine eigene Flasche zurückgegossen und kann im Dunkeln aufbewahrt wiederholt gebraucht werden. Sie nimmt jedoch aus dem Papier fast alle löslichen Salz auf und wird nach längerem Gebrauche mit diesen Substanzen so überladen daß der Ton und Charakter der Bilder leidet. Hat sich die Lösung schon ziemlich stark gefärbt dann erscheint es zweckmäßig sie durch eine neue zu ersetzen um nicht das Resultat zu gefährden. Eine schwach gelbliche Färbung sowie eine Trübung der Flüssigkeit ist jedoch ganz unschädlich. Wird der Entwickler etwas angewärmt so erhält man wärmere Töne doch erscheint es geboten, etwas kürzer zu belichten.

Bei großen Formaten ist die Entwicklung durch Aufpinseln der Lösung ungleich praktischer und diese Möglichkeit bildet den Hauptvorteil des Kaltentwicklungsprozesses. Es lassen sich Bilder in ganz beliebigem Format mit kleinen Mengen des Entwicklers leicht und sicher behandeln, ohne daß man zu diesem Zweck große unbequeme Tassen notwendig hätte.

Dieser Entwicklungsmodus bietet auch den großen Vorteil daß man jede Kopie mit einer frischen noch ungebrauchten Lösung behandeln kann.

Das Entwickeln mit dem Pinsel wird in nachstehender Weise ausgeführt: Man legt die Kopie auf eine genügend große Glasplatte, gießt das voraussichtlich notwendige Quantum Entwickler in eine flache Porzellantasse, taucht einen breiten nicht zu weichen, ziemlich kurz gefaßten Haarpinsel satt in die Flüssigkeit und trägt diese, von einer Schmalseite des Bildes beginnend, in einzelnen Strichlagen auf. Nach jedem Strich, den man über das ganze Bild zieht; taucht man den Pinsel erneuert in die Lösung und berücksichtigt, daß jeder Pinselstrich den vorhergehenden übergreift, daß keine Stelle des Papiers trocken bleibt. Hat man in dieser Weise das ganze Bild überzogen - wobei man sich gar nicht zu übereilen braucht, da etwaige Streifen und Entwicklungsmarken bei fortgesetztem Entwickeln wieder verschwinden -, so überpinselt man das Bild in der Richtung seiner Länge und wenn es gleichmäßig naß erscheint, läßt man es bis zur vollendeten Entwicklung liegen.

Ein Zusatz von Glycerin zum Entwickler verlangsamt den Prozeß und das Befechten einzelner Teil des Bildes mit Glycerin macht es möglich, diese zurückzuhalten. Namentlich bei großen Formaten ist es zweckmäßig, dem Entwickler ca. 1/6 seines Volumens Glycerin zuzusetzen; die Entstehung des Bildes geht dann viel langsamer vor sich und Flecken oder Entwicklungsstreifen können auch bei unvorsichtiger Behandlung nicht entstehen. Über, die Anwendung des Glycerins

äußert sich WILLIS¹⁴ in folgender Weise: Werden einzelne Teile des Bildes kurz vor der Entwicklung mit Glycerin befeuchtet und das Bild dann entwickelt, so bleiben jene Teile etwas zurück, ohne daß am fertigen Bilde Konturen derselben zu bemerken wären.

Es gelingt bei Anwendung des Glycerins das Abtönen eines Bildes während der Entwicklung, die partielle stärkere Entwicklung einzelner Teile etc.

So wurde ein Bild zuerst ganz mit Glycerin befeuchtet, dann mit einem Pinsel auf jene Teil, welche mehr zum Ausdruck kommen sollten, verdünnter Entwickler aufgetragen, dieser später über das ganze Bild ausgebreitet und schließlich die tiefen Schatten durch Bepinselung mit einem konzentrierten Entwickler verstärkt.

Will man die Bilder brillanter entwickeln, so benutzt man einen mit der 4-6fachen Menge Wasser verdünnten Entwickler, oder man versetzt die normale Lösung mit 2-5 Prozent Kaliumdichromatlösung 1:100, muß aber in diesen Fällen etwas länger als sonst nötig kopieren.

Nach beendeter Entwicklung werden die Drucke in verdünnter Salzsäure von allen löslichen Salzen befreit. Zu diesem Zweck mischt man in einer geräumigen Tasse 1 Liter Wasser mit 20 ml Salzsäure und legt die Bilder, ohne sie vorher mit Wasser abzuspülen, mit der Schichtseite nach unten in die Flüssigkeit. Eine verdünntere Säure wäre zu wenig wirksam, bei größerer Konzentration würde das Papier zu sehr durchweicht werden.

Nach ca. 5 Minuten wird das Bild, welches jetzt den größten Teil der Eisensalze bereits abgegeben hat, in ein zweites Säurebad, das etwas schwächer sein kann, gebracht und nach ca. 15 Minuten langem Verweilen in eine dritte Tasse mit frischer Säure überlegt. Die Flüssigkeit in dieser Tasse soll durch die Bilder nicht mehr gefärbt werden. Dieses sorgfältige Auswaschen mit Säure bezweckt die totale Entfernung aller Eisen- und Platinsalzspuren aus den Bildern. Würden diese im Papier zurückbleiben, so wäre zwar eine Veränderung der Bilder im Licht nicht zu fürchten, doch könnten die Kopien mit der Zeit eine allgemeine bräunlichgelbe Färbung annehmen.

Ein längeres Verweilen in der Salzsäure schadet den Bildern nicht, doch wird das Papier weich und porös, verliert vollständig seine Leimung und nimmt ein rauhes Aussehen an.

Nachdem das Säuern beendet ist, werden die Kopien reichlich mit Wasser gewaschen, zwischen Saugpapier abgepreßt und schließlich getrocknet.

Auch dem Auswässern der Bilder, welches die vollständige Entfernung der Säure bezweckt, muß eine gewisse Sorgfalt zugewendet werden. Reste der Säure würden zwar das Bild selbst nicht schädigen, sie machen aber nach längerer Zeit das Papier mürbe und brüchig. Dieser Umstand ist bei Platindrucken, die in nicht aufgezogenem Zustand aufbewahrt werden sollen, besonders wichtig. Man wäscht daher in 3-4 mal zu wechselndem Wasser ungefähr $\frac{1}{2}$ --1 Stunde lang. Ein sehr rationelles Mittel, um die letzten Spuren der Säure unschädlich zu machen, ist der Zusatz von etwas Soda zum zweiten Waschwasser. 2-3 g Soda auf je einen Liter Wasser genügen zu diesem Zweck vollkommen.

Das Kaltentwicklungsverfahren ist eine vorzügliche, einfache und sichere Methode zur Herstellung von Platindrucken. Die Präparation des Papiers, sowie das Entwickeln, sind sehr leicht durchzuführen und in Folge der kalten Entwicklung

¹⁴ Photogr. Correspondenz, 1893, S. 29

neigen auch alte Papiere kaum zur Schleierbildung. Die Kaltentwicklung fördert wesentlich die Brillanz der Kopien, so daß Negative die für Albumindruck brauchbar sind, auch diesem Verfahren vollkommen entsprechen. Starker gedeckte Matrizen geben aber meist harte Kopien. Für weiche Portäufnahmen muß der Charakter des Bildes durch Oxidationsmittel in der Sensibilisierung oder im Entwickler modifiziert werden. Der Glanz der Albuminkopie vertieft die Schatten, der Platindruck muß daher, wenn er gleich wirksam sein soll, intensivere Schwärzen aufweisen. Da das kleine, detaillierte, in der Nähe zu betrachtende Portrait an die Intensität der Schwärzen höhere Anforderungen, als ein großes, für die Entfernung bestimmtes Bild stellt, so muß man für kleine Portraits ein Papier wählen, welches an Brillanz das Albuminpapier übertrifft. Die Farbe der Bilder kann zwischen blauschwarz oder bräunlichschwarz variiert werden.

B. Der Heißentwicklungsprozeß.

Bei diesem Prozeß geht die Entwicklung äußerst energisch vor sich; die Präparationsschicht findet nicht Zeit, unzersetzt in Lösung zu gehen, das überschüssige Eisen-III-oxalat sowie das Chlorkalium des Platinsalzes wirken nur wenig verzögernd, daher sich auch Papiere, die nur kurz belichtet wurden, bei der Entwicklung färben. Daraus erklärt sich die hohe Empfindlichkeit, das leichte Durchkopieren ziemlich dichter Negative, der zarte weiche Charakter der Bilder.

Die heiße Entwicklung setzt daher brillante, ziemlich stark gedeckte Negative voraus, und beginnende Zersetzungsprozesse in Folge langer oder unpassender Aufbewahrung des Papiers, werden sich frühzeitig bemerkbar machen.

Die Behandlung der Kopie mit heißen Lösungen ist so unbequem, daß man nur im Fall unbedingter Notwendigkeit von diesem Verfahren Gebrauch machen wird.

Unersetzlich ist gegenwärtig die heiße Entwicklung, wenn Platinbilder in brauner Farbe auf animalisch geleimten Papieren hergestellt werden sollen. Nur durch heiße Entwicklung ist man im Stande, die Tendenz der Gelatineleimung für Blauschwarz erfolgreich zu bekämpfen.

Man wird also in diesem Fall unbedingt zu dieser Entwicklung greifen müssen und wird sie auch mit Vorteil verwenden können, wenn sehr dichte Negative, besonders bei schlechtem Licht, kopiert werden sollen.

Über die Ausführung dieses Verfahrens, dessen Erfinder W. WILLIS ist, haben J. PIZZIGHELLI und der Verfasser 1882 die ersten ausführlichen Mitteilungen veröffentlicht; später wurde der Prozeß von DR. E. VOGEL und A. LAINER¹⁵ eingehend studiert.

Die heiße Entwicklung ruft die Neigung zu braunen Tönen hervor, will man daher blauschwarze Bilder erzielen, so muß das Papier, wenn es nicht animalisch geleimt ist, mit Gelatine vorpräpariert werden. Ein Zusatz von Gelatinelösung zur Sensibilisierung, der sich bei der kalten Entwicklung sehr wirksam erweist, reicht hier nicht aus. A. LAINER hat das Zustandekommen bestimmter Farbnuancen bei der heißen Entwicklung zum Gegenstand einer Reihe von Versuchen gemacht und ist zu folgenden Resultaten gekommen: Höhere Temperaturen des Entwicklers geben bräunliche, niedere aber mehr schwarze Töne; der Unterschied im Farbton einer bei 80 °C und bei 40 °C entwickelten Kopie ist auffallend; beim Entwickeln bei niedriger Temperatur erhält man auch reinere Weißen. Ein stark vermehrter Zusatz von Oxalsäure im Entwickler beeinflusst den Farbenton in keiner

¹⁵ Phot. Correspondenz, 1893, S. 286 und 1894, S. 336

merklichen Weise und hebt den bräunlichen Ton beim Entwickler von hoher Temperatur nicht auf. Eine Verdünnung des Entwicklers zur Hälfte veranlaßt bei gleicher Expositionszeit ebenfalls einen geringen Sepiaton, was in den Schatten am deutlichsten bemerkbar ist.

A. LAINER beobachtete weiter, daß auch die Gelatine-Vorpräparation nicht immer von gleicher Wirksamkeit sei, daß durch eine stark saure Reaktion des Kaliumplatinchlorürs bräunliche Töne hervorgerufen werden und daß endlich ein kleiner Zusatz von Ammoniumoxalat das Entstehen blauschwarzer Töne unterstützt.

Auch der Verfasser ist zu ganz ähnlichen Resultaten gekommen und hält die reichliche Verwendung von Gelatine und eine nicht zu hohe Temperatur des Entwicklers für die wesentlichsten Momente zur Erzielung blauschwarzer Töne auf im Stoff geleimten Papieren. Auch der Zusatz von Ammoniumeisen-III-oxalat, denn ein relativ hoher Gehalt an Eisensalz trägt etwas zur Erzielung solcher Töne bei.

Für die Zusammensetzung der Sensibilisierung können nebenstehende Vorschriften gelten:

a) Für bräunlichschwarze Bilder auf Arrow-root-Papier und rein schwarze auf Aquarellpapier, welches jedoch - analog wie bei dem Kaltentwicklungsprozeß - zunächst entleimt und dann erneuert mit Gelatine- oder Agar-Agarlösung geleimt werden muß:

4 ml Platinlösung 1: 6,

5 ml Eisenlösung.

Man verdünnt für glattes Papier mit 2-3, für rauhes mit 3-4 ml Wasser.

b) Für blauschwarze Bilder auf mit (Gelatine vorpräpariertem Maschinenpapier:

4 ml Platinlösung 1: 6,

6 ml Eisenlösung,

1 ml Oxalsäure-Gelatinelösung.

Bezüglich der Verdünnung gelten die allgemeinen Grundsätze.

Um die Haltbarkeit der Papiere zu erhöhen, kann man den Sensibilisierungslösungen 1 Tropfen Natriumplatinchloridlösung 1: 10 zufügen.

Diese Sensibilisierungen geben weiche Drucke und erfordern daher brillante Negative. Für weniger gedeckte Matrizen vermehrt man den Platinchloridzusatz auf 5-10 Tropfen oder man fügt der Mischung 5-10 Tropfen Kaliumdichromatlösung 1:100 zu.

Das Überziehen des Papiers mit der Sensibilisierung, das Trocknen etc. geschieht in der früher angegebenen Weise.

Nach dem Kopieren dürfen die zarten Halbschatten noch nicht sichtbar sein, da bei der Entwicklung mehr Details erscheinen als das Eisenbild aufweist.

Das Entwickeln.

FÜR DAS ENTWICKELN BENUTZT MAN EINE KALIUMOXALATLÖSUNG 1: 3 BIS 1: 5 ODER DEN Oxalat-Phosphat-Entwickler. Die Entwicklerlösung soll eine Temperatur von etwa 50-75 °C. besitzen. Bei Temperaturen unter 50 °C entwickelt sich das Bild weniger rapid und man kann einen solchen abgekühlten Entwickler benutzen, wenn die Kopie zu lange exponiert wurde. Für harte Negative wählt man dagegen

sehr heiße Lösungen.

Die Reaktion des Entwicklers soll sauer sein, man prüft diesbezüglich mit Lackmuspapier und säuert, wenn nötig, mit etwas Oxalsäure an.

Das Entwickeln selbst kann durch bergieen der Kopie geschehen und es empfiehlt sich dieser Vorgang bei einzelnen kleinen Bildern. Man legt die Kopie auf den Boden einer Porzellan- oder emaillierten Blechtasse, erwärmt den Entwickler in einem Glaskolben oder Becherglas und schüttet ihn, sobald er die richtige Temperatur zeigt, in einem Guß über die Kopie.

Hat man eine größere Zahl von Kopien zu entwickeln, so wird die heiße Lösung in eine emaillierte Blechtasse gebracht und die Bilder einzeln langsam durch die Flüssigkeit gezogen. Nach dem Durchziehen betrachtet man die Kopie und zeigt diese nach einigen Sekunden noch nicht das gewünschte Aussehen, so zieht man sie erneuert durch den Entwickler.

Um die Temperatur der Lösung konstant zu erhalten, wird die Tasse durch einen untergestellten Spiritus- oder Gasbrenner erwärmt, oder besser, man stellt sie auf ein Blechgef, in welchem Wasser siedend erhalten wird.

Bei großen Bildern empfiehlt sich für die Entwicklung ein schmales, entsprechend langes Blechgef von der in Fig. 7 dargestellten Form. Man legt dieses aus emailliertem Eisenblech rinnenförmig gestaltete Gefäß auf einen aus Eisenblech hergestellten Trog, wobei die horizontal abgebogenen Teil als Träger dienen. Der Trog wird zur Hälfte mit Wasser gefllt und durch ein oder zwei Gasrechauds oder Spirituslampen geheizt.

Der Verfasser benutzt einen derartigen von der Firma B. Wachtl gelieferten Apparat von 50 cm Länge und 20 cm Breite, der ca. 5 Liter Entwickler fat. Das Entleeren des Gefäßes erfolgt am besten mit Hilfe eines dünnen Kautschukschlauches, den man in der bekannten Weise eines Hebers handhabt.

Gleich nach dem Entwickeln werden die Bilder in das Säurebad gebracht und in der beim Kaltentwicklungsverfahren angegebenen Weise weiter behandelt.

Sepia-Platinbilder

Der kalte, schwarze Ton des Platindruckes findet zahlreiche Gegner und besonders in Amateurkreisen wo die Photographie in künstlerischer Richtung gepflegt wird und eine hohe Stufe der Vollkommenheit erreicht hat, sind braune Platinbilder sehr beliebt.

Es läßt sich auch nicht leugnen, daß der warme braune Ton auf stumpfem Papier gewisse, besonders größere Bilder in ganz ausgezeichnete Weise zur Geltung bringt.

Die Sensibilisierungslösung des Papiers für Sepiabilder bleibt die früher angegebene, nur wird sie mit einer entsprechenden Menge Quecksilberchlorid vorsetzt. Die Quantität dieses Zusatzes schwankt zwischen 1 bis 8 Prozent des Platinsalzes und ist von großem Einfluß auf die Farbe und den Charakter des Bildes.

Je größer der Gehalt an Quecksilbersalz ist, desto heller werden die Schatten in den Kopien, desto unempfindlicher wird das Papier und desto mehr neigen die Bilder zur Härte.

Die Farbe des Bildes hängt nicht nur von der Menge des Quecksilbers ab, sie ist auch in hervorragender Weise von der Zusammensetzung und Temperatur des Entwicklers, sowie nicht minder von der Beschaffenheit des Rohpapiers abhängig. Benutzt man den gewöhnlichen Oxalat-Entwickler, so erhält man bei niederem Quecksilbergehalt nur schwarze Bilder und erst bei sehr bedeutendem Zusatz von Sublimat entstehen braune Kopien. Suert man die Lösung des Kaliumoxalates

stark an - auf 100 ml 4-5 g Oxalsäure - , so erhält man schon bei mäßigen Quecksilbermengen braune Kopien, bei geringeren Quantitäten aber braune Schatten und graue Mitteltöne.

Viel besser als Kaliumoxalatlösungen sind für das Entwickeln von Quecksilberpapieren Mischungen dieses Salzes mit Citraten oder Phosphaten geeignet; sie geben auch bei quecksilberarmen Papieren leicht reine, braune Töne.

Der Einfluß der Temperatur des Entwicklers wurde schon wiederholt betont, mit kalten Lösungen lassen sich nur ausnahmsweise brauchbare braune Bilder entwickeln.

Die Farbe der Kopien, besonders jene der dunkeln Mitteltöne wird auch durch die Gegenwart gewisser Salz im Entwickler beeinflusst. So hellen Chloride diese Teil des Bildes auf, daher ein Entwickler mit Chloridzusatz auch bei geringem Quecksilbergehalt braune Schatten liefert. Eine zu große Menge dieses Zusatzes verhindert jedoch die Ausbildung der tiefsten Schatten, die sich dann von den dunkeln Mitteltönen nicht mehr trennen.

Bei gleicher Zusammensetzung der Sensibilisierung geben gewisse Papiergattungen gelbliche, andere rötliche Nuancen. Viele Maschinenpapiere, z. B. Rivespapier, zeigen schon bei kalter Entwicklung reine braune Töne, während andere Sorten, so alle animalisch geleimten Aquarellpapiere unbedingt einen heißen Entwickler fordern. Für jede Papiergattung muß die notwendige Quecksilbermenge und der günstigste Arbeitsmodus auf dem Wege des Experimentes ermittelt werden.

Quecksilberhaltige Papiere halten sich schlechter als solche für Schwarzkopien, sie zeigen schon nach einigen Tagen eine dunklere Färbung und geben beim Entwickeln keine reinen Weißen, sondern belegen sich mit einem allgemeinen bräunlichen Ton. Man kann die Haltbarkeit auch dieser Papiere durch einen kleinen Zusatz von Natriumplatinchlorid wesentlich verbessern.

Das Papier wird mit Arrowroot vorpräpariert und mit nachstehender Mischung überzogen:

4 ml Platinlösung 1: 6,
6 ml Eisenlösung,
0,2-1 ml Quecksilberchlorid 1:20,
2 Tropfen Natriumplatinchlorid 1:10

Bei rauhen Kornpapieren setzt man überdies 2 bis 4 ml Wasser zu.

Der Zusatz von Natriumplatinchlorid ist zur Erzielung reiner Weißen unbedingt notwendig.

Das Papier eignet sich für normale Negative; es arbeitet mit niederem Quecksilbergehalt sehr weich und gibt Bilder von bräunlichschwarzer Farbe, bei höherem Quecksilbergehalt erhält man brillantere, rein braune Kopien. Für wenig gedeckte Negative kann man noch 3 - 5 Tropfen Natriumplatinchloridlösung zufügen. Das Bild erscheint bei der Exposition deutlicher als bei dem Schwarzpapier und bei längerer Belichtung werden die tiefsten Stellen wieder heller und nehmen eine rötliche Farbe an, ohne jedoch nach dem Entwickeln Solarisation zu zeigen. Mit animalisch geleimten Papieren erhält man zwar leichter gute Sepia- als Schwarzkopien, doch liefert vom Leim befreites und mit Agar-Agar behandeltes Papier ungleich bessere Resultate.

Für die Sensibilisierung von Whatman-Papier ist nachstehender Vorgang einzuschlagen:

Das Papier wird in der Seite 75 angegebenen Weise behandelt und mit folgender Sensibilisierung überzogen:

**4 ml Kaliumtetrachloroplatinat 1: 6,
6 ml Eisenlösung,
1 ml Quecksilberchloridlösung 1: 20,
2 Tropfen Natriumplatinchlorid 1:10,
4 ml Wasser.**

Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur so lange hängen, bis der Feuchtigkeitsglanz verschwunden ist und trocknet dann bei ca. 40 Grad C.

Als Entwickler benutzt man nachstehende Lösung:

**100 g Kaliumoxalat,
50 g Kaliumphosphat,
20 g Zitronensäure,
10 g Chlorkalium,
1000 ml Wasser.**

Die Temperatur des Entwicklers muß mindestens 70 °C. betragen, sonst erhält man unreine, graue Mitteltöne. Der Zusatz von Chlorkalium hellt die Tiefen auf und wirkt überdies der Färbung der Lichter entgegen.

Das Entwickeln nimmt man in der früher angegebenen Weise vor, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß die tiefsten Stellen des Bildes verhältnismäßig langsam die volle Kraft erreichen, daher man die Kopie stets zweimal und sehr langsam durch den Entwickler zieht.

Nach beendeter Entwicklung behandelt man das Bild, in der beim Kaltentwicklungsprozeß angegebenen Weise mit verdünnter Salzsäure und wäscht schließlich mit Wasser.

Wenn Quecksilberpapiere nach dem Entwickeln oder selbst noch während der Behandlung mit Salzsäure dem Tageslicht ausgesetzt werden, so nehmen sie rasch einen allgemeinen gelblichbraunen Ton an, der sich in keiner Weise mehr entfernen läßt, daher das Säuern der Drucke unbedingt in einer mit gelbem Licht erhellten Dunkelkammer oder bei Lampenlicht vorgenommen werden muß.

Sepiadrucke mit kalter Entwicklung.

Sehr reine, von Füllstoffen freie, harzgeleimte Papiere (Rivespapier) geben auch bei der Entwicklung mit kalten Lösungen braune Bilder. Der Quecksilbergehalt wird in der Sensibilisierung etwas vermehrt und zum Entwickeln benutzt man eine Lösung von Oxalat mit zitronensaurem Kalium.

Das mit Arrowroot vorpräparierte Papier wird mit nachstehender Mischung überzogen:

**4 ml Platinlösung 1 : 6,
6 ml Eisenlösung,
1,3 ml Quecksilberchloridlösung 1:20,
2-6 ml Wasser.**

Nach dem Kopieren legt man das Bild auf eine Glasplatte und überpinselt mit folgender Lösung:

**70 ml Kaliumcitrat 1: 3,
30 ml Kaliumoxalat 1:3
20 ml saure Kaliumchloridlösung**

Letztere besteht aus:

**20 g Chlorkalium,
10 g Zitronensäure,
100 ml Wasser.**

Um mit Sicherheit reine braune Töne zu erzielen, empfiehlt es sich, den Entwickler mäßig anzuwärmen.

Bei der Entwicklung belegt sich das ganze Bild mit einem grauen Ton, die Weißen sowie alle lichten Töne erscheinen grau, nur die Tiefen treten in verhältnismäßig heller, brauner Farbe hervor. Man erhält den Eindruck, als ob man viel zu lange kopiert hätte. Man läßt den Entwickler, ohne Rücksicht auf dieses Aussehen des Bildes, 5 Minuten wirken und bringt dann die Kopie in die Salzsäure. Hier ändert sich das Aussehen derselben, der Schleier verschwindet und es erscheint ein klares, rein braunes Bild.

Nach dem Trocknen nimmt die Intensität der Kopie bedeutend zu, die Schatten werden tiefer und Details in den Lichtern kommen zum Vorschein.

Das in dieser Weise entwickelte Quecksilberpapier liefert leicht zu harte Kopien, es erfordert daher weiche, detailreiche Negative mit nur geringer Deckung. Für harte Matrizen ist es noch weniger geeignet als das kalt zu entwickelnde Schwarzpapier.

Durch Zusatz von Quecksilberchlorid zum Entwickler lassen sich auch mit gewöhnlichem Platinpapier braune Kopien erzielen, vorausgesetzt, daß man heiß entwickelt. Allerdings färben sich dabei nur die Halbtöne braun, während die Tiefen schwarz bleiben, daher solchen Kopien die reine Tonskala fehlt.

Neutrales Kaliumoxalat als Entwickler erfordert einen hohen Sublimatzusatz, was zur Folge hat, daß die Bilder in der Säure stark zurückgehen; besser wirkt der Entwickler, wenn er mit etwa 4 % Zitronensäure versetzt wird.

Am besten ist jedoch für den genannten Zweck der Oxalat-Phosphat-Entwickler brauchbar, da er stark angesäuert das Zustandekommen brauner Töne sehr unterstützt. Man versetzt daher die auf Seite 77 angegebene Lösung auf 100 ml mit 20 ml Quecksilberchloridlösung 1: 20, erhitzt auf mindestens 80 Grad C. und entwickelt mit dieser Flüssigkeit die auf gewöhnlichem Heißentwicklungspapier hergestellte Kopie. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Bilder beim Säuern ziemlich viel verlieren, daß man daher viel länger (etwa doppelt so lang) kopieren muß, als bei Anwendung eines quecksilberfreien Entwicklers.

Nach A. LEINER¹⁶ wirkt der quecksilberhaltige Entwickler bei wiederholter Entwicklung Verschieden, muß daher immer frisch bereitet werden.

Schon sehr geringe Mengen von Quecksilbersalzen in die Sensibilisierung oder den Entwickler für Schwarzpapier gebracht, veranlassen das Entstehen bräunlicher Details in den Lichtern, so daß es unmöglich wird, reine schwarze Töne zu erzielen. Es ist daher unbedingt geboten, für das Präparieren von Sepiapapieren eigene Pinsel zu benutzen und erscheint rötlich, auch für die Entwicklung eigene Gefäße zu verwenden. Selbstverständlich dürfen keinesfalls Lösungen, in welchen Sepiabilde entwickelt wurden, für Schwarzkopien benutzt werden, sie haben aus dem Papier Quecksilber aufgenommen und würden eine unschöne, gelbliche Färbung der zarten Töne hervorbringen.

¹⁶ Phot. Correspondenz, 1893, Seite 325.

2. Methode. Eisenpapier mit Platin im Entwickler.

Praktische Ausführung.

Im Photographischen Journal, März 1888, beschrieb W. WILLIS eine neue Art des Platindruckes, bei welchem das Papier mit Eisen-III-oxalatlösung und etwas Quecksilberchlorid - also ohne jedes Platinsalz - präpariert und das kopierte Bild mit einer Mischung von Kaliumoxalat- und Kaliumtetrachloroplatinatlösung entwickelt wird.

Obwohl das Verfahren eine Reihe von Vorteilen in sich schließt, fand es bisher doch nur wenig Beachtung. Vielleicht, daß die Notwendigkeit eines ziemlich viel Platinsalz enthaltenden Entwicklers, den Prozeß kostspielig erscheinen läßt. Tatsächlich ist aber diese Befürchtung gar nicht begründet, denn der Platinverbrauch ist gerade bei diesem Verfahren geringer als bei jedem andern.

Als Vorteile dieser Methode führt W. Willis¹⁷ die Empfindlichkeit und Haltbarkeit des sensibilisierten Papiers und die Klarheit der Schatten in der Kopie an.

Das Papier ist auch unter ungünstigen Verhältnissen sehr gut haltbar, die kopierten Bilder können mehrere Tage liegen bleiben, ehe man sie entwickelt und die Kopien zeigen eine Klarheit der Weißen und Brillant der Tiefen, welche auf anderem Wege kaum erreichbar ist.

Für die Präparationslösung wird nachstehende Vorschrift gegeben:

450 Teil Wasser,
120. Teil Eisen-III-oxalat,
1 Teil Quecksilberchlorid.

Mit dieser Lösung ist das Papier derart zu überziehen, daß auf 15 qm Oberfläche 40 g trockenes Eisensalz kommen.

Nach dem Trocknen exponiert man unter einem Negativ und entwickelt mit:

100 ml Wasser,
5-24 g Kaliumoxalat,
1-3 g Kaliumtetrachloroplatinat.

Im Dezember 1888 teilt W. WILLIS eine Modification des Entwicklers mit, indem an Stelle des Oxalates eine Mischung dieses Salzes mit Kaliumphosphat empfohlen wird.

CUNNINGHAM in Britisch Guiana¹⁸ hebt lobend die Haltbarkeit dieses Papiers hervor. Während in den Tropen höchstens das erste, einer Büchse entnommene Blatt präpariertes Platinpapier brauchbar war, hält sich das Papier ohne Platin vortrefflich.

Eisen-III-oxalat allein ist für die Herstellung von Bildern mit Platin im Entwickler vollkommen ungeeignet und erst durch den Zusatz gewisser Metallsalze zur Sensibilisierung wird das Reduktionsvermögen des bei der Belichtung gebildeten Eisen-II-oxalates derart erhöht, daß bei der Behandlung mit Kaliumoxalat-Platinlösung genügend rasch das Metall ausgeschieden wird.

Würde diese Reduktion langsam erfolgen, so wird metallisches Platin erst abgeschieden, wenn das Eisen-II-oxalat bereits von der Papierfaser gelöst ist und das Bild schwimmt ab. Da dann die Lösung das Eisen-II-oxalates auch auf jene Stel-

¹⁷ Stolze, Phot. Wochenblatt, 1888, S. 110.

¹⁸ Stolze, Phot. Wochenblatt, 1888, S. 302.

len gelangt, die weiß bleiben sollen, und hier noch auf der Faser haftendes Platinsalz reduziert, so werden die reinen Weißen des Bildes geschädigt.

Der Verfasser konnte durch Zusatz von Quecksilbersalzen das Abschwimmen des reduzierten Platins nicht gänzlich vermeiden, also mit den oben angegebenen Vorschriften keine ganz zufriedenstellenden Resultate erzielen. Allerdings muß man berücksichtigen, daß in dieser Beziehung auch die Papiersorte, die Vorpräparation, die Menge des aufgetragenen Eisensalzes etc. von sehr bedeutendem Einfluß sind und daß es bei Benutzung der Quecksilber-Eisen-Sensibilisierung auf eine Ermittlung der passenden Verhältnisse ankommt.

Auch durch Bindemittel in der Eisenlösung und Abänderungen in der Zusammensetzung des Entwicklers konnte das erwähnte Abschwimmen nicht beseitigt werden; auch war es ziemlich gleichgültig, ob an Stelle des Quecksilberchlorids das Chlorür, Nitrat oder Oxalat benutzt wurde. Auch eine Vermehrung des Quecksilberzusatzes war ohne Erfolg. Mit zunehmendem Gehalt an Sublimat wird das Papier immer unempfindlicher, es arbeitet immer härter, die Tendenz zum Abschwimmen des Bildes bleibt aber bestehen.

Dieser Übelstand macht sich am wenigsten bemerkbar, wenn man die Eisenlösung sehr verdünnt aufträgt, dann fehlen aber wieder die tiefen Schwärzen.

Viel günstigere Resultate erzielt man, wenn der Reduktionsprozeß durch einen Zusatz von Bleioxalat zur Sensibilisierung weiter beschleunigt wird, und es gelingt dann, vorausgesetzt, daß die Vorpräparation des Papiers passend und die Eisenlösung nicht zu konzentriert ist, tadellose Resultate zu erzielen. Blei-, Kupfer- oder Wismuthsalze allein sind nicht im Stande die Bleiquecksilberkombination zu ersetzen; Silbersalze sind sehr wirksam, müssen aber vermieden werden, weil sie die Behandlung der Kopie mit einem Fixiermittel, etwa unterschwefligsaurem Natrium, nötig machen; Palladiumsalze entsprechen, ihr hoher Preis sowie der unschöne bräunliche Stich der Bilder stehen aber ihrer Verwendung im Wege.

Sehr gut in jeder Beziehung hat sich auch ein geringer Zusatz von Platinsalz zur Eisen-III-oxalatlösung bewährt. Fügt man der normal angesäuerten Eisen-III-oxalatlösung 1-2 Prozent Kaliumtetrachloroplatinat zu, so erhält man eine Sensibilisierungsflüssigkeit, welche ein Papier liefert das sich mit Kaliumoxalat-Platinlösung anstandslos entwickeln läßt.

Für die in Rede stehende Methode des Platindruckes kann daher eine Eisen-III-oxalatlösung benutzt worden, die entweder mit Blei-Quecksilbersalzen versetzt wird, oder die durch Zusatz von geringen Mengen Kaliumtetrachloroplatinat für den gedachten Zweck brauchbar gemacht wird.

In beiden Fällen erhielt man Papiere mit ganz ausgezeichneten Eigenschaften.

Die Quecksilber-Bleipräparation gibt ein Papier von derselben Empfindlichkeit, die das Heißentwicklungspapier zeigt, es liefert daher weiche Kopien auch von ziemlich stark gedeckten Negativen. Das Eisenpapier mit Platinzusatz kopiert zwar langsamer, ist aber etwas empfindlicher als das früher beschriebene Kaltentwicklungspapier mit normalem Platingehalt. Diese Eigentümlichkeit wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das Kaliumtetrachloroplatinat fast 1/3 seines Gewichtes Chlorkalium, ein die Reduktion des Platins verzögerndes Salz, enthält. Ist das ganze für die Bilderzeugung notwendige Platinsalz im Papier vorhanden, so ist das Chlorkalium bei der Entwicklung in konzentrierter Lösung gegenwärtig, beeinflußt also diese in viel höherer Masse, als wenn es sich in sehr verdünntem Zustand im Entwickler befindet.

Beide Papiere sind haltbarer als solche mit normalem Platingehalt weil eine Wechselwirkung zwischen Platin und Eisensalz aufgehoben oder doch sehr be-

schränkt ist. Tatsächlich kann man auch ein derartiges Papier, ohne seine Eigenschaften zu schädigen, feucht kopieren; es ist dies zuweilen sogar zweckmäßig und W. WILLIS macht auch, um den Charakter der Kopie zu modifizieren, von diesem Mittel Gebrauch.¹⁹

Das Papier liefert Bilder mit transparenten Schatten und unterscheidet sich dadurch vorteilhaft von Papieren mit vollem Platingehalt. Diese Eigentümlichkeit ist durch die vollkommen auf der Oberfläche des Papiers liegende Platinschicht zu erklären. Tatsächlich verlieren die Bilder auch beim Trocknen wenig von ihrer Brillanz und brauchen nur schwach vorpräpariertes Rohpapier. Die Schattenpartien werden besonders klar und durchsichtig, wenn man das Papier nach dem Kopieren einige Zeit in einem feuchten Raume liegen läßt. Bei der Entwicklung nehmen dann die tiefsten Stellen ihre unveränderte Schwärze an, die zunächst liegenden Mitteltonen verlieren an Intensität, ohne daß aber der zarte Verlauf der Details in den Lichtern verloren geht.

Das im Kopierrahmen entstehende Eisenbild ist gut sichtbar - besser als bei jedem anderen Platinpapier; Täuschungen beim Kopieren können daher seltener vorkommen. Solarisationserscheinungen zeigt das Papier erst nach sehr langer Belichtung, während das Kaltentwicklungspapier mit vollem Platingehalt, besonders bei sparsam aufgetragener Schicht, beim Kopieren dichter Negative häufig rotbraune Schatten aufweist.

Die nach dieser Methode hergestellten Bilder zeigen tiefe, matte, samtartige Schwärzen und rein weiße Lichter. In dieser Beziehung übertrifft besonders das Eisenpapier mit Platinzusatz alle anderen Verfahren. Dabei ist, wie schon erwähnt, der Platinverbrauch ein geringer.

Berücksichtigt man überdies, daß die Entwicklung mit kalten Lösungen erfolgt und daß sich der photographische Charakter des Papiers innerhalb sehr weiter Grenzen variieren läßt, der Prozeß daher für hart und weich kopierende Negative gleich gut verwendbar ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß dieses Verfahren eine dominierende Stellung einzunehmen bestimmt ist.

Leider kennt man vorläufig kein Mittel, um auf diesem Wege braune Kopien herzustellen; die Farbe der Bilder ist bräunlich- oder bläulichschwarz.

Zum Vorpräparieren des Papiers benutzt man Arrowrootlösung, trägt diese aber nicht zu stark auf, da sonst das Platin beim Entwickeln abschwimmen würde.

Animalisch geleimte Aquarellpapiere werden am besten entleimt.

Für die Sensibilisierung benutzt man:

a) Methode mit Quecksilberzusatz:

5 ml Bleieisenlösung,

0,2 ml Quecksilberchloridlösung 1:20.

b) Methode mit Platinzusatz:

5 ml Bleieisenlösung,

0,5 ml Kaliumtetrachloroplatinatlösung 1:6.

Für weiche, wenig gedeckte Negative ersetzt man einen Teil der Platinlösung durch Natriumplatinchlorid; man mischt also:

5 ml Bleieisenlösung,

0,3 ml Kaliumtetrachloroplatinatlösung 1:6,

0,4 ml Natriumplatinchloridlösung 1:10.

¹⁹ Stolze, Phot. Wochenblatt, 1889, S. 26.

Die beiden Platinlösungen müssen gesondert zugesetzt werden, da sonst unlösliches Kaliumplatinchlorid ausfallen würde.

Für kleine, weiche Gelatine - Negative, besonders für Portraits, benutzt man:

**5 ml Bleieisenlösung,
0,8 ml Natriumplatinchloridlösung 1:10.**

Alle Lösungen sind längere Zeit haltbar. Für die Sensibilisierung werden sie mit destilliertem Wasser so weit verdünnt, daß sie zum Überziehen eines Bogens 40x50 cm ausreichen. Es ist zweckmäßig, den Wasserzusatz reichlich zu bemessen, weil dies die Präparation des Papiers sehr erleichtert. Man verdünnt daher mit 3-6 ml Wasser.

Nach dem Überziehen des Papiers läßt man es bei gewöhnlicher Temperatur trocknen und nur in feuchten, kalten Lokalen unterstützt man diesen Prozeß ca. 30 Minuten durch künstliche Wärme.

Nach dem Kopieren entwickelt man mit folgender Lösung:

**1 ml Kaliumtetrachloroplatinatlösung 1: 6,
8-12 ml Oxalatphosphatlösung.**

Das Entwickeln nimmt man entweder durch Schwimmenlassen oder mit dem Pinsel vor.

Die erstere Methode benutzt man bei kleinen Bildern. Man bringt in eine Porzellantasse soviel Entwickler, daß der Boden bedeckt ist, faßt das Bild an zwei diagonalen Ecken und legt es derart auf die Flüssigkeit, daß seine Mitte mit dieser zuerst in Berührung kommt. Nach ca. 5 Sek. hebt man die Kopie an einer Ecke auf, hält sie in schräger Lage über die Tasse und beobachtet das Entstehen des Bildes. Sollten durch Bildung von Luftblasen einzelne Stellen der Kopie mit der Flüssigkeit nicht in Berührung gekommen sein, so läßt man nochmals einige Sekunden schwimmen.

Bei Verwendung platinarmer Entwickler fehlen den Bildern die tiefen Schwärzen, es werden die dunkelsten Stellen nur grau erscheinen. Da der Platingehalt des Entwicklers allmählich verbraucht wird, so muß nach dem Entwickeln einiger Bilder etwas Platinlösung zugesetzt werden.

Das Entwickeln mit dem Pinsel erfordert einige Vorsicht, weil sonst die einzelnen Pinselstriche auf dem Bilde sichtbar bleiben. Die im Pinsel befindliche Lösung ist nach dem ersten Strich bereits platinärmer geworden, weshalb die folgenden Striche nicht mehr in derselben Schwärze entwickeln; man muß daher den Pinsel nach jedem Striche erneuert eintauchen.

Die Bildung von Entwicklungsmarken läßt sich überdies sicher durch einen Zusatz von Glycerin vermeiden, wodurch die Wirkung der Lösung wesentlich verlangsamt wird. Das Glycerin verzögert aber nicht nur das Erscheinen des Bildes, wie bei Papieren mit normalem Platingehalt, es verhindert auch das Entstehen der zarten Halbschatten. Der Glycerinzusatz macht also eine längere Belichtung notwendig und hat brillante, selbst harte Bilder zur Folge, er wirkt ähnlich wie die Oxidationsmittel.

Ebenso geben alte, etwas schleiernde oder zufällig belichtete Papiere reine Weißen, wenn man dem Entwickler Glycerin zufügt.

Man mischt:

**1 ml Kaliumtetrachloroplatinatlösung
mit 8 ml Oxalatphosphatlösung
und 2-4 ml Glycerin.**

Bei Verwendung eines Glycerinzusatzes erfordert die Entwicklung eines richtig kopierten Bildes ca. 3-5 Minuten. Diese verzögernde Wirkung des Glycerins kann für eine Art Retusche ausgenutzt werden. Man überzieht zuerst die ganze Kopie gleichmäßig mit dem mit Glycerin versetzten Entwickler und beobachtet das Entstehen des Bildes; treten einzelne Stellen zu wenig hervor, so bestreicht man diese mit einem kleinen Pinsel neuerlich mit Entwickler, Teile, die man zurückzuhalten wünscht, werden durch Aufpinseln von Glycerin geschützt. Hat man auf diese Weise den Charakter der Kopie genügend korrigiert, so überzieht man das ganze Bild erneuert mit dem Entwicklungspinsel um eventuell entstandene Konturen zu beseitigen.

Für die Entwicklung eines Bildes 50x60 cm sind circa 20 ml Entwickler nötig, welchem Quantum ein Gehalt von ca. 2 ml Platinlösung 1: 6 entspricht. Der Platinverbrauch ist daher sehr gering.

Der ungebrauchte Entwickler ist einige Tage haltbar, einmal gebraucht zersetzt er sich in einigen Stunden unter Abscheidung von metallischem Platin. Man verwendet daher, sowohl in der Tasse als auch zum Eintauchen des Pinsels, nur die unbedingt nötige Menge der Lösung.

Durch Feuchten der Kopie läßt sich der Charakter der Bilder beeinflussen. Bei harten, dichten Negativen, wenn schwere Schatten zu befürchten sind, wird die Kopie vor dem Entwickeln gefeuchtet. Man legt sie 5-10 Min. zwischen feuchtes Filterpapier oder befestigt sie mittels Hefnägeln auf einem Pappendeckel und legt diesen auf eine, feuchtes Filterpapier enthaltende Tasse. Derartig gefeuchtete Kopien zeichnen sich durch besonders Klare Schatten aus. Man kann auch, was jedoch weniger zu empfehlen ist, das Papier vor dem Kopieren feuchten.

Auch durch Änderungen in der Zusammensetzung des Entwicklers läßt sich der Charakter des Bildes modifizieren: Bei schwach gedeckten Negativen verdünnt man die Oxalatphosphatlösung mit dem gleichen Volumen Wasser, vermehrt den Platingehalt und fügt überdies einige Tropfen Kaliumdichromatlösung 1: 100 zu. Soll das Bild weniger Kraft besitzen, so wird die Platinlösung auf die Hälfte oder ein Drittel reduziert.

Feuchtes Papier liefert häufig Bilder mit bräunlichem, trockenes Papier mit bläulichem Stich und verdünnte, platinreiche Entwickler geben wärmere Töne als konzentrierte, platinarme Lösungen.

3. Methode. Der Platindruck mit Selbstentwicklung.

Auskopierverfahren von J. Pizzighelli.

A. Schwarze Bilder.

Dieses Verfahren wurde von J. PIZZIGHELLI 1887²⁰ ausgearbeitet und hat sich

²⁰ Phot. Correspondenz, 1887.

wegen der Einfachheit aller Manipulationen, namentlich aber wegen der Sicherheit beim Kopieren zahlreiche Anhänger, besonders in Amateurreisen, erworben. Man benutzt für die Sensibilisierung dieses Papiers Kaliumtetrachloroplatinat und Natriumeisen-III-oxalat, welches bei der Belichtung in Natriumeisen-II-oxalat und Natriumoxalat zerfällt. Die Präparation unterscheidet sich also von jener der anderen Papiere lediglich durch das Eisensalz und man kann die Sensibilisierung auch herstellen, wenn man zur Platin-eisenmischung der Entwicklungspapiere das entsprechende Quantum Natriumoxalat zusetzt. Das Papier enthält daher in der Sensibilisierung auch den Entwickler.

Die Reduktion des Platinsalzes, also die Entwicklung des Bildes, findet nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit statt, es wird daher beim Kopieren auf trockenem Papier noch kein Platinbild entstehen; dieses kann erst zustande kommen wenn man die Kopie mit Wasser befeuchtet. Legt man aber das Papier in feuchtem Zustand in den Kopierrahmen, so wird schon während der Belichtung der Entwicklungsprozeß vor sich gehen, das Platinbild entsteht im Kopierrahmen. Aus diesem Grunde hat man auch dieses Platinpapier als direkt kopierendes oder Auskopierpapier bezeichnet.

Das Verfahren bietet eine Reihe von nicht zu unterschätzenden Vorteilen. Das zur Anwendung kommende Eisenpräparat ist ein sehr beständiges, gut kristallisierbares Salz, welches von stets gleicher Reinheit leicht zu beschaffen ist, und das Kopieren wird durch das schon während der Belichtung in voller Kraft erscheinende Bild sehr erleichtert. Auch neigt das Papier, selbst bei weniger sorgfältiger Aufbewahrung nicht zur Schleierbildung.

Alte Papiere geben zwar kraftlose Drucke, doch reine Weißen, und können daher, wenn man einen Verstärkungsprozeß zu Hilfe nimmt, noch immer tadellose Resultate liefern.

Zur Entwicklung des Bildes ist eine nur geringe Menge von Feuchtigkeit notwendig. Es genügt das Anhauchen des Papiers, die Einwirkung der Dämpfe heißen Wassers, das Einlegen in feuchtes Papier, das Auslegen in einen feuchten Raum, um dem Papier so viel Feuchtigkeit zuzuführen, daß es im Rahmen schwarz kopiert, oder daß ein trocken kopiertes Bild entwickelt wird.

Man entwickelt bei diesem Verfahren, gleichgültig ob während oder nach der Belichtung, eigentlich mit einer sehr konzentrierten Lösung, wobei überdies ein Abschwimmen des reduzierten Platins ganz unmöglich ist.

Trotz dieser rationellen Entwicklungsmethode gibt aber das Verfahren weniger leicht intensive Schwärzen als die anderen Entwicklungsverfahren.

Es scheint, daß der Zerfall des Doppelsalzes auch bei Gegenwart von Kaliumtetrachloroplatinat im Licht etwas anders - vielleicht glatten - wie bei Eisen-III-oxalat erfolgt und daß daher den gebildeten Zersetzungsprodukten nicht die gewünschte, energische Reduktionsfähigkeit zukommt. Aus diesem Grunde muß auch bei diesem Verfahren die Sensibilisierungslösung reicher an Platin sein, als bei den Entwicklungsmethoden.

Für die Sensibilisierung des Papiers benutzt man eine Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat und Natriumeisen-III-oxalat, welche die beiden Salz im Verhältnis 1:4 enthält und die so konzentriert aufzutragen ist, daß pro Bogen 50x60 cm etwa 0,8 g Platinsalz entfallen. Überdies versetzt man die Lösung zuweilen mit einem Bindemittel oder einer oxidierenden Substanz.

Ein Zusatz von Natriumoxalat hat keinen Zweck und konnte in größeren Mengen nur schädlich wirken. Wie das Zersetzungsschema Seite 15 lehrt, enthalten die belichteten Stellen des Bildes genügende Mengen dieses Salzes. Ein Überschuß

von Oxalaten erschwert die Reduktion der Platinsalze, ist daher in der Sensibilisierung zu vermeiden.

Für die Präparation des Papiers verwendet man eine Lösung von 50 g Natriumeisen-III-oxalat in 100 ml Wasser (NATRIUMEISENLÖSUNG), dann die Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat 1: 6. Das Auflösen des Eisensalzes kann durch Wärme unterstützt werden und da die Lösung wegen oberflächlicher Zersetzung des Salzes meist trübe ist, wird sie filtriert. Sie ist im Dunkeln aufbewahrt vollkommen haltbar.

Als Verdickungsmittel empfiehlt sich eine Lösung von (Gummi arabicum 1:2 und als Oxidationsmittel benutzt man Natriumplatinchlorid 1:10 oder Kaliumdichromat 1: 100.

Zum Gebrauch mischt man:

4 ml Platinlösung 1: 6,
6 ml Natriumeisenlösung 1:2

und verdünnt je nach der Papiergattung mit etwas, höchstens aber 2-3 ml, Wasser.

Ein mit dieser Mischung präpariertes Papier arbeitet sehr weich und fordert Negative von kräftiger Deckung.

Für weniger kräftige Matrizen setzt man 3-10 Tropfen Natriumplatinchlorid 1:10 oder ebensoviel Kaliumdichromat 1:100 zu.

Das Papier wird mit Arrowroot- oder Carrageenlösung vorpräpariert und nach dem Sensibilisieren derart getrocknet, daß in ca. ½ Stunde jede Feuchtigkeit verschwunden ist. Es scheint, daß diese Papiere in Bezug auf das rasche Trocknen etwas mehr Sorgfalt verlangen als Entwicklungspapiere, was mit Rücksicht auf das raschere Verderben derselben in feuchtem Zustand auch erklärlich wäre.

Setzt man der Sensibilisierung Gummi zu, so kann die Vorpräparation bei gut geleimten Rohpapieren entfallen. Ohne Zweifel liefert die Gummipräparation brillanter kopierende Papiere und wird aus diesem Grunde von J. PIZZIGHELLI besonders empfohlen.

Man mischt in einer Porzellanschale mit Hilfe eines Glasstabes:

4 ml Platinlösung 1: 6,
6 ml Natriumeisenlösung,
4 ml Gummilösung 1:2.

Die Mischung wird auf das Papier aufgetragen, so daß dieses gleichmäßig naß erscheint und dann ohne Rücksicht auf die vorhandenen zahlreichen Luftbläschen mit dem Vertreibpinsel so lange behandelt, bis die Oberfläche das gewünschte matte Aussehen zeigt. Für weniger starke Negative benutzt man die oben angegebenen Zusätze.

Das Kopieren.

Wie oben erwähnt, genügt schon eine Spur von Feuchtigkeit, damit sich das Papier bei der Einwirkung des Lichtes überhaupt schwärzt. Soll jedoch im Kopierrahmen ein vollkommenes Bild entstehen, will man auf dem Papier also in gleicher Weise wie auf Silberpapier kopieren, so ist ein ganz bestimmter Feuchtigkeitsgehalt notwendig.

Ist das Papier zu trocken, so findet nur eine teilweise Reduktion des Platins statt, es schwärzt sich nur nach langer Belichtung, daher beim Kopieren nur die Schatten des Bildes schwarz werden.

Ist dagegen das Papier zu feucht, so muß tunlichst rasch, am besten in direktem Sonnenlichte, kopiert werden, da das Papier in diesem Zustand enorm rasch verdirbt. Die Zersetzung, welche die Sensibilisierung erleidet, wurde auf Seite 56 ausführlich erörtert. Bei schlechtem Licht kann ein etwas kräftiges Negativ auf ziemlich feuchtem Papier gar nicht kopiert worden; die Schatten schwärzen sich zwar, aber ehe die Halbtöne erschienen sind, ist das Papier schon verdorben und hat die Fähigkeit sich im Licht zu verändern, gänzlich verloren. Man kann dann stundenlang weiter kopieren, ohne weitere Details zu erhalten, da das Papier in diesem Zustand, selbst in direktem Sonnenlicht, keine Veränderung mehr erfährt.

Die Verwendung eines zu feuchten Papiers ist auch mit Gefahr für das Negativ verbunden und führt häufig zu unscharfen Kopien, weil bei dem teilweisen Öffnen des Kopierrahmens, zum Zweck des Nachsehens fast immer ein Verziehen des Papiers eintritt.

LOWINSOHN²¹ hat diesen Kopierprozeß eingehend studiert und ist gleichfalls zu dem Resultate gekommen, daß nur bei einem ganz bestimmten Feuchtigkeitsgehalt des Papiers das Auskopieren der Bilder möglich ist.

LOWINSOHN gibt für das Feuchten des Papiers folgende Vorschrift:

1. Das Einlegen des Papiers in die Rahmen, und das Nachsehen während des Kopierens soll in einem Raum geschehen, das wenigstens 55-60 % Luftfeuchtigkeit hat. An trockenen Tagen muß; durch Verdampfen von Wasser dieser Feuchtigkeitsgehalt hergestellt werden.
2. Muß das Papier vor dem Gebrauche trocken sein und dann in dem vorgeschriebenen Grade befeuchtet werden. Zu diesem Zweck wird eine über einer Schale mit warmem Wasser (40 °C.) gestülpte Kiste von 20 cm Höhe benutzt, auf deren mit entsprechendem Ausschnitt versehenen Boden das Platinpapier, Schicht nach unten, 1½- bis 2½ Minuten lang aufgelegt wird. Frisches, ganz trockenes Papier erfordert 2½ Minuten, älteres, das schon ein wenig angezogen hat, 1½ bis 2 Minuten.
3. Das so gefeuchtete Papier wird in den Kopierrahmen gelegt und mit einem Stück wasserdichten Stoffes bedeckt, damit sein Feuchtigkeitsgehalt während des Kopierens unverändert bleibt.

Auch F. DE PAULA CEMBRANO²² hat die gleichen Erfahrungen gemacht.

So einfach und leicht durchführbar daher das Auskopierverfahren auch erscheinen mag, in der Praxis begegnet man Schwierigkeiten, die kaum zu überwinden sind.

Der Verfasser hält es daher für viel zweckmäßiger, das Bild nicht während des Kopierens, sondern erst nach dieser Operation zu entwickeln. Die richtige Kopierzeit beurteilt man dabei durch Anhauchen einer Ecke des Bildes. Das Einlegen eines ganz trockenen Blattes in den Kopierrahmen ist jedoch auch bei dieser Modification recht zweckmäßig. Das trockene Papier entwickelt nämlich nur sehr langsam wenn es angehaucht wird, man ist daher bei der Kontrolle leicht Täuschungen ausgesetzt, während auf einem etwas feuchten Papier das Bild momentan erscheint; bei dem Anhauchen ändern sich auch die Dimensionen das

²¹ Phot. Rundschau, 1894, Seite 72.

²² Stolze, Phot. Wochenblatt, 1888, Seite 397.

trockenen Papiers viel bedeutender und endlich zeigt letzteres auch starke Neigung zur Solarisation. Legt man dagegen ein etwas feuchtes Papier in den Rahmen, so kopieren die tiefsten Schatten schwarz an und eine Solarisation ist ganz ausgeschlossen.

Man geht daher beim Kopieren am besten in folgender Weise vor:

Das der Chlorcalciumbüchse entnommene Blatt wird zwischen feuchtes (nicht nasses) Filterpapier gelegt und verbleibt da so lange, bis es schmiegsam geworden ist und flach liegen bleibt. Um diesen Zustand zu erreichen, sind nicht mehr als 2-5 Minuten erforderlich. Man betrachtet dann das Negativ und wählt eine charakteristische Stelle, möglichst eine Ecke, die während des Kopierens durch Anhauchen entwickelt wird und aus deren Aussehen man auf den jeweiligen Grad der Kopierung schließt.

Dann legt man das Blatt in den Kopierrahmen, bedeckt es mit einem Kautschuktuch und belichtet. Um sich von dem Fortschritt der Kopierung zu überzeugen, bringt dann den Rahmen in die von gelbem Licht erhellte Dunkelkammer, öffnet denselben zur Hälfte und haucht die Controlstelle an. Die tiefsten Schatten des Bildes sind schon während des Kopierens dunkelgrau geworden und bei dem Anhauchen treten rasch alle Halbtöne hervor. Dabei muß man jedoch ein Feuchtwerden des Negativs sorgfältig vermeiden, daher man vor dem Anhauchen zwischen Negativ und der aufgehobenen Kopie ein Blatt Papier einschiebt. Diese Vorsichtsmaßregel ist besonders bei kaltem Wetter unbedingt geboten, da sich sonst das Negativ mit Wassertropfen beschlagen und beim Aufpressen des klebrigen Papiers Schaden leiden könnte.

Man kopiert so lange, bis die kontrollierte Stelle das gewünschte Aussehen zeigt, worauf man die Kopie aus dem Rahmen nimmt und entwickelt.

Das Entwickeln kann man mit heißen Wasserdämpfen vornehmen oder man überläßt die Kopie in einem feuchten Raum oder zwischen feuchtes Papier eingeschlagen, der Selbstentwicklung. Man kann diese Entwicklungsmethode auch durch eine Kaltentwicklung mit Kaliumoxalat- oder Sodalösung ersetzen, doch bringt dieser Vorgang keinerlei Vorteile, er veranlaßt weder das Entstehen tieferer Schwärze oder eine Änderung der Farbe, noch beseitigt er eventuell vorhandene SOLARISATIONSERSCHEINUNGEN.

Läßt man die Feuchtigkeit genügend lange wirken und ist die Temperatur nicht zu niedrig, so erhält man stets tadellose Resultate, dabei entsteht das Bild langsam und es kann daher der Prozeß im richtigen Moment unterbrochen werden.

Der Verfasser befeuchtet die dem Rahmen entnommene Kopie mittels eines Schwammes auf der Rückseite mit Wasser und legt sie dann zwischen das befeuchtete Filterpapier. Von Zeit zu Zeit wird das Fortschreiten der Entwicklung kontrolliert, und wenn das Bild das gewünschte Aussehen zeigt, bringt man es in das Säurebad und behandelt in der beim Kaltentwicklungsprozeß angegebenen Weise weiter.

Sollte jedoch nach ca. 1/4 Stunde die Entwicklung noch nicht genügend weit fortgeschritten sein, so deutet dies auf eine knappe Belichtung und es erscheint geboten, den Prozeß in der Wärme zu vollenden. Entweder setzt man zu diesem Zweck die Kopie den Dämpfen kochenden Wassers aus, indem man sie über ein Gefäß hält in welchem Wasser siedet, oder man legt sie auf ein Blatt reines Papier, befeuchtet ihre Rückseite nochmals reichlich mit Wasser, bedeckt sie mit einem Blatt Filterpapier und überfährt dasselbe mit einem warmen Plätteisen oder einer mit heißem Wasser gefüllten Satinierrolle. Dieser letztere Vorgang ist viel wirksamer als die Entwicklung mit Wasserdämpfen und er bringt oft noch Details

zum Vorschein die sonst nicht zu erhalten sind.

Die Farbe der mit Natriumeisen-III-oxalat hergestellten Platinkopien ist entweder rein schwarz oder sie zeigt einen bräunlichen Stich. Sie hängt fast ausschließlich von dem Vorgang bei dem Kopieren ab: kopiert man trocken, so erhält man bräunliche, kopiert man auf feuchtem Papier so resultieren rein schwarze Bilder.

B. Sepiabilder.

A) Mit Palladiumsalzen.

Sowohl durch Zusätze von Palladium- als auch von Quecksilbersalzen kann man braunkopierende Platinpapiere herstellen, doch eignet sich für das eben besprochene Verfahren mit Selbstentwicklung besonders der Palladiumzusatz.

Palladiumplatin-Papiere geben nur dann braune Bilder, wenn sie vollkommen trocken kopiert werden, während feuchtes Papier immer nur schwarze Drucke liefert. Benutzt man aber trockenes Papier, so kann nur mit Hilfe eines Photometers kopiert werden, da das entstehende Eisenbild bei Eisenoxalat-Doppelsalzen kaum sichtbar ist.

Das palladiumhaltige Platinpapier liefert schöne, rein braun gefärbte und trefflich modulierte Bilder und übertrifft in dieser Beziehung das Quecksilber-Heißentwicklungspapier. Leider ist es wegen der früher erwähnten Empfindlichkeit für Feuchtigkeit sehr schwer zu behandeln. Sind größere Mengen derselben im Papier vorhanden, so erhält man gleichmäßig schwarze Bilder mit schwach bräunlichem Stich; gelangen aber nur Spuren von Feuchtigkeit während des Kopierens zum Papier, ist also der Kopierrahmen oder das Negativ nicht vollkommen ausgetrocknet, so nehmen die tiefsten Schatten zwar eine braune Farbe an, die Halbschatten aber, besonders dort wo sie in die Lichter auslaufen, erscheinen grau. Nur wenn man rasch, also bei gutem Licht kopiert, erhält man durchaus braune Bilder, weil die zum Durchfeuchten des Papiers notwendige Zeit mangelt. Aus diesem Grunde geben auch dünne Negative leichter gute Kopien als stark gedeckte.

Für die Sensibilisierung des Papiers benutzt man nachstehende Mischung:

4 ml Platinlösung 1:6,
6 ml Natriumeisenlösung 1:2,
1 ml Kaliumtetrachloropalladat 1:8.

Das Papier wird mit Arrow-rootlösung vorpräpariert und dann in der früher beschriebenen Weise mit der Lösung überzogen.

Das sensibilisierte Papier wird gegen Feuchtigkeit sorgfältig geschützt aufbewahrt, hält sich aber auch in Chlorcalciumbüchsen nur kurze Zeit brauchbar.

Man kopiert, wie schon erwähnt, unter Zuhilfenahme eines Photometers. Eine Kontrolle durch Anhauchen ist nicht statthaft, da die betreffende Stelle schwarz weiter kopieren und sich von dem braunen Gesamtbilde unterscheiden würde.

Das Entwickeln wird in der früher angegebenen Weise durchgeführt, wobei zu bemerken ist, daß die Gegenwart des Palladiums diesen Prozeß wesentlich unterstützt, daß daher schon beim Zuführen geringer Mengen Feuchtigkeit das Bild sehr rasch und mit voller Kraft hervortritt.

B) Mit Quecksilbersalzen.

Auch Quecksilbersalze geben, je nachdem man feucht oder trocken kopiert, verschiedene Töne; ganz trockenes Papier liefert ein rein braunes, feuchtes ein schwarzbraunes Bild. Anwendung von Quecksilbersalzen steht aber noch, eine andere Eigentümlichkeit im Wege: die Erscheinung der Doppeltöne. Kopiert man einen Streifen quecksilberhaltiges Platinpapier unter einer Papierskala, so erhält man die zartesten Töne gelblichbraun, einen oder den andern Mittelton grau und die dunkelsten Töne bei trockenem Papier braun, bei feuchtem schwarz. Kopiert man auf solchem Papier ein Bild, so fehlt diesem die homogene Färbung und bringt einen unangenehmen Eindruck hervor.

Endliche verursacht der Quecksilberzusatz oft auch das Entstehen eines allgemeinen gelblichen Tones, der die Weißen des Bildes empfindlich schädigt. Der Verfasser konnte bei Zusatz von Quecksilbersalzen keine tadellosen Bilder erhalten, der Vollständigkeit halber mögen jedoch einige diesbezügliche Vorschriften hier Platz finden.

J. PIZZIGHELLI benutzt für die Herstellung der Sensibilisierung nachstehende Lösungen:

Erste.

**1 g Kaliumtetrachloroplatinat,
6 ml Wasser.**

Zweite.

**40 g Natriumeisen-III-oxalat,
40 g Gummi arabicum, gepulvert,
100 ml Natriumoxalatlösung 3 : 100,
3 g Glycerin,
0,5 g Kaliumchlorat.**

Die Natriumoxalatlösung wird auf 40-50 °C. erwärmt, darin dann das Eisen-III-salz, Kaliumchlorat und das Glycerin gelöst und die warme Lösung zu dem in einer Reibschale befindlichen Gummi arabicum unter Umrühren nach und nach zugefügt. Man verreibt eine Zeit lang und seigt die Lösung durch ein reines Tuch in eine weithalsige Flasche. Die dickflüssige Lösung ist trübe und von grüner Farbe.

Dritte.

**20 ml Quecksilberchloridlösung 1: 20,
40 ml Natriumoxalatlösung 3 : 100,
24 g Gummi arabicum, gepulvert,
1,8 ml Glycerin.**

Die Lösung wird analog wie B hergestellt. Für die Präparation eines Bogens 40x50 cm mischt man:

Lösung A.	5 ml
Lösung B.	4 ml
Lösung C.	4 ml

Man trägt die Mischung auf das Papier auf, egalisiert mit dem Vertreibpinsel und trocknet in der Wärme.

Prof. H. Watzek²³ empfiehlt nachstehendes einfaches Rezept:
10 ml Natriumeisen-III-oxalat

²³ Wiener Phot. Blätter, 1894, Seite 163.

6 ml Kaliumtetrachloroplatinat

4 Tropfen Kaliumchlorat

5 Tropfen Quecksilberchlorid

Für alle Lösungen gilt: bei ca. 18 Grad C. gesättigte Lösungen.

Das zu sensibilisierende Papier wird durch 1-2 maliges Überstreichen mit 2 %iger Kleisterlösung vorpräpariert.

Man kopiert so lange, bis das Bild in voller Kraft und mit allen Details erschienen ist.

Vergleich der Methoden.

A) Der Charakter der Bilder.

Das direkt kopierende, sowie das heiß zu entwickelnde Platinpapier geben sehr weiche Kopien, benötigen daher ziemlich gedeckte Negative, da sonst die notwendig Tiefe fehlt. Bei Zusatz von oxidierenden Substanzen arbeiten die Papiere zwar brillant, geben aber leicht zu schwere Schatten. Sehr gut eignen sich die auf diesen Papieren hergestellten Drucke für die Uranverstärkung.

Das Kaltentwicklungspapier mit Platin in der Sensibilisierung neigt zur Härte, gibt tiefe Schwärze und braucht zarte, duftige Negative; weil sonst die Schatten solarisieren und detaillos werden. Durch Zusatz von Eisendoppelsalzen zur Sensibilisierung lassen sich jedoch auch weiche Kopien erzielen.

Die mit Platin entwickelten Kopien zeigen den Charakter der heißentwickelten, zeichnen sich aber durch besonders klare Schatten und rein weiße Lichte aus.

Um braune Bilder zu erzielen, kann man Palladium nur bei den selbstentwickelnden Papieren benutzen; sie liefern zarte und weiche Kopien. Quecksilberpapiere geben nur bei heißer Entwicklung gute Resultate, der Kaltentwicklungsprozess ist nur bei sehr reinen Maschinenpapieren mit Erfolg durchführbar, die erzielten Bilder neigen stets zur Härte und zeigen detaillose Schatten.

B) Die Herstellung des Papiers.

Das Vorpräparieren und Sensibilisieren wird bei allen Methoden gleich ausgeführt. Dem raschen Trocknen ist beim Selbstentwicklungspapier die meiste Aufmerksamkeit zu widmen, während dem Kaltentwicklungspapier, besonders jenem mit Platin im Entwickler auch ein langsames Trocknen nicht schadet.

C) Die Haltbarkeit des Papiers.

Bei trockener Aufbewahrung ist das Papier mit Selbstentwicklung am besten, das Heißentwicklungspapier am wenigsten haltbar. In einer feuchten Atmosphäre verdirbt jedoch das erst genannte Papier am raschesten und das Eisenpapier mit Platin im Entwickler widersteht der Einwirkung von Feuchtigkeit am besten.

Mit Eisendoppelsalz präparierte Papiere neigen auch bei langer Belichtung nicht zur Schleierbildung, sie liefern zwar flauere Bilder ohne Tiefen, jedoch mit reinen Weißen. Am schlechtesten haltbar sind die Palladium- und Quecksilberpapiere.

D) Das Kopieren.

Die höchste Empfindlichkeit beim Kopieren zeigt das Heißentwicklungspapier, die geringste das mit Eisendoppelsalz sensibilisierte, feucht zu kopierende Papier. Oxidierende Substanzen verlängern die notwendige Belichtungsdauer oft auf das 2-3fache.

Alle ausserhalb des Rahmens zu entwickelnden Papiere, besonders das Palladium-Sepia-papier, müssen tunlichst trocken kopiert werden; das während der Belichtung sich entwickelnde Doppelsalzpapier wird feucht eingelegt, erfordert aber unbedingt gutes Licht.

Die richtige Kopierzeit ist bei dem sich im Rahmen entwickelnden Papier sehr leicht zu beurteilen, schwieriger ist dies bei den anderen Papieren, während Palladiumpapier unbedingt den Gebrauch eines Photometers notwendig macht.

E) Das Entwickeln.

Diese Operation ist am einfachsten und bequemsten bei dem Auskopierpapier, am umständlichsten und schwierigsten bei dem heiß zu entwickelnden Papier ausführbar. Das Kaltentwicklungspapier mit vollem Platingehalt zeigt auch bei unvorsichtiger Behandlung niemals Entwicklungstreifen, während bei der Entwicklung von Eisenpapieren mit platinhaltigen Lösungen dieser Fehler leicht auftritt.

F) Der Platinverbrauch.

Von dem Verbrauch an Platinsalz hängen wesentlich die Kosten des Prozesses ab. Den höchsten Platingehalt erfordert das Selbstentwicklungspapier, man braucht pro Bogen 50x60 cm 0,7 g Kaliumtetrachloroplatinat, die Entwicklungspapiere benötigen 0,5 g, das Eisenpapier mit Platin im Entwickler 0,3 g.

Jeder Prozeß hat seine charakteristischen Vor- und Nachteile und die Wahl desselben wird ganz von den gegebenen Umständen abhängen.

Das Papier mit Selbstentwicklung wird wegen des sicheren Kopierens und der nicht zu intensiven Schwärze, die ein Verstärken und Färben möglich macht, besonders vom Amateurphotographen bevorzugt. Die beiden Kaltentwicklungspapiere sind wegen der Brillanz der Bilder für kleine Portraits besonders geeignet, man wird sie aber wegen der bequemen Entwicklungsweise auch bei großen Formaten, bei Reproduktionen nach Gemälden, mit Vorteil zur Anwendung bringen. Die Heißentwicklung wird man jedenfalls nur dann anwenden, wenn die anderen Verfahren nicht das gewünschte Resultat ergeben, wie dies besonders bei der Herstellung von Sepiabildern der Fall ist.

Die Vollendung der Platinkopien.

1. Das Verstärken und Färben.

Der Platinprozeß liefert bei tadelloser Beschaffenheit des Papiere und bei Verwendung von Negativen mit passenden Eigenschaften Bilder mit tiefen, satten Schwärzen. Werden aber diese Bedingungen nicht erfüllt, hat man es mit altem, vielleicht nicht sorgfältig aufbewahrt gewesenem Papier zu tun, war man gezwungen bei feuchtem, schlechtem Wetter sehr lange zu Kopieren, oder besitzen die Negative zu wenig Deckung, dann fehlt den Bildern die Brillanz, man erhält gut modulierte Drucke mit reinen Lichtern, aber ohne satte Tiefen. Während eine Silberkopie auf glänzendem Papiere auch bei Mangel an tiefer Schwärze noch brauchbar sein und einen gefälligen Eindruck hervorbringen kann, werden Bilder auf mattem Papier durch diesen Mangel im höchsten Grade geschädigt.

Um in den Schatten die tiefste Schwärze zu erreichen, während die Lichter noch weiß bleiben, muß das Negativ eine dem Charakter des Papiers gerade entsprechende Deckung besitzen. Ist das Negativ zu wenig kräftig, so kann man, wenn die Reinheit der Lichter gewahrt bleiben soll, nicht bis zur tiefen Schwärze kopieren, man wird ein Bild mit grauen Schatten erhalten.

Allerdings kann man durch Anwendung von Oxidationsmitteln im Papier oder in der Entwicklung die Tonskala des Papiers beliebig verkürzen, man kann das Papier härter machen, doch bleibt dieses Mittel immer nur ein Notbehelf. Der obere Teil der Skala wird gleichsam abgerissen, die Tonstufen in den Schatten verlaufen langsam, jene in den Lichtern aber viel zu rasch, und so schädigt man die Mitteltöne um einen lediglich auf der Differenz »Schwarz und Weiß« basierenden Effekt zu erzielen.

Fehlen nur die tiefsten Schwärzen und entspricht sonst das Bild den gestellten Anforderungen, so wird man viel rationeller mit geringer Retusche den genannten Fehler beseitigen können. Fehlt aber auch den Mitteltönen die notwendige Kraft, so kann, vorausgesetzt, daß die Kopie reine Weißen zeigt, durch einen Verstärkungsprozeß ein tadelloses Bild gewonnen werden. Das Verstärken der Platinbilder ist einer der bedeutendsten Fortschritte, welcher auf dem Gebiete dieses Kopierverfahrens zu verzeichnen ist und ist ohne Zweifel berufen, in der Technik des Platindruckes eine hervorragende Rolle zu spielen.

Man kennt gegenwärtig eine Reihe von derartigen Verstärkungsmethoden, denen durchaus ein gemeinsames Prinzip zu Grunde liegt.

Das auf der Papierfaser ausgeschiedene Platinbild zeigt gegen chemische Reagenzien ein höchst indifferentes Vorhalten, es kann im Gegensatze zu den Silberbildern nicht chemisch verändert werden, daher sich auch alle für Silberdrucke verwendeten Tonbäder bei Platindrucken wirkungslos erweisen. Behandelt man aber ein Platinbild mit einer Flüssigkeit, welcher die Tendenz zukommt einen festen Körper in fein pulverigem Zustand auszuscheiden, die sich also, sich selbst überlassen langsam trüben würde, so werden sich die ausgeschiedenen Teilchen lediglich auf das metallische Platin auflagern, das vorhandene Bild daher verstärken und eventuell auch dessen Farbe verändern. Dabei findet die Ausscheidung der festen Teilchen schon aus der noch vollkommen klar bleibenden Flüssigkeit statt. Es ist dies keine besondere Eigentümlichkeit des Platinbildes, denn man beobachtet diese Erscheinung auch in vielen anderen Fällen.

So liegt der bekannten Verstärkung von Collodiumnegativen mit Silbernitrat und Pyrogallussäure ein analoger Prozeß zu Grunde. Mischt man die Lösungen der

genannten Körper, so tritt augenblicklich eine Abscheidung von metallischem Silber ein, benutzt man aber sehr verdünnte Lösungen und versetzt sie überdies mit etwas Säure, so bleibt die Flüssigkeit anfangs vollkommen klar und erst nach längerer Zeit, vielleicht nach 5-10 Minuten, beginnt sie sich unter Abscheidung von metallischem Silber zu trüben. Übergießt man mit der noch klaren Lösung ein Collodiumnegativ, so tritt die Ausscheidung von metallischem Silber sogleich ein, findet aber nur an den aus metallischem Silber bestehenden Bildteilen statt. Die Intensität des Bildes nimmt also zu, obwohl die Flüssigkeit noch vollkommen klar bleibt. Dabei wird an den dichten Stellen des Negativs, wo sich schon viele Silberpartikel befinden, viel mehr Niederschlag abgelagert, als an den silberarmen, weniger gedeckten Partien, was zur Folge hat, daß die Brillanz des Negativs bedeutend zunimmt. Die in der Collodiumschicht bereits vorhandenen Silberpartikel erleiden dabei keine chemische Veränderung, daher man den Vorgang als physikalische Verstärkung bezeichnet. In ganz gleicher Weise lassen sich auch Platin-drucke mit Lösungen verstärken, welche Metalle oder auch andere feste Körper langsam auszuscheiden imstande sind.

A) Silberverstärkung.

Alle Platinbilder, seien es entwickelte oder direkt kopierte Drucke, lassen sich nach L. CLARK²⁴ in folgender Weise mit Sicherheit verstärken: Die Kopien werden durch Behandlung mit Salzsäure von jeder Spur des Eisensalzes befreit, dann in einer Tasse mit nachstehender Verstärkungslösung behandelt:

360 ml Wasser,
50—60 Tropfen Eisessig,
0,65 g Pyrogallussäure,
20 Tropfen Silbernitrat 12: 100.

Die Silbernitratlösung wird successive zugesetzt, da die verstärkende Wirkung manchmal zu rapid verläuft. An Stelle der Pyrogallussäure kann auch Hydrochinon benutzt werden, wobei die Verstärkung langsamer und dabei leichter controlierbar wird. Sobald die nötige Intensität erreicht ist wäscht man reichlich mit Wasser aus, dem man, um eventuell vorhandene Spuren von unlöslichen Silber-salzen zu lösen, einige Tropfen Ammoniak zusetzen kann.

Der Verfasser konnte mit der Silberverstärkung keine ganz entsprechenden Resultate erzielen; selbst bei langsamer und vorsichtiger Ausführung fällt der Niederschlag meist grobkörnig an und schädigt dadurch in hohem Maße das Aussehen des Bildes.

Über die Farbe der silberverstärkten Platinkopien äußert sich R. BRIANT²⁵ in folgender Weise: Die Farbe und Form der Niederschläge variiert mit der Raschheit des Verstärkungsprozesses und mit der ursprünglichen Farbe und Tiefe des Bildes. Bei schwarzen Bildern ist die schließliche Farbe manchmal blauschwarz, oft hat sie aber einen Stich ins rötliche, so daß die Bilder wie goldgetönte Silberdrucke auf mattem Papier aussehen. Wärmt man die Bilder solange sie noch feucht sind, so verschwindet der rötliche Stich und macht einem stahlschwarzen Tone Platz. Bei Papieren, die mit Oxalat unter Zusatz von Quecksilbersublimat entwickelt wurden ist der Silber-niederschlag purpurbraun. Das Sepiapapier gibt eine Reihe von braunen Tönen mit gelblichem Stich.

²⁴ Bulletin de la Soc. franc., Februar 1894. Photographische Chronik, 1894, Nr. 16.

²⁵ The Journal of Camera - Club, 1892. Phot. Correspondenz, 1893. Seite 28.

Silberbilder lassen sich bekanntlich leicht in Gold und Platinbädern tonen, weshalb auch mit Silber verstärkte Platindrucke in solchen Bädern eine Veränderung erleiden. Bringt man daher ein durch physikalische Auflagerung mit Silber verstärktes Platinbild in ein Platintonbad (1000 ml Wasser, 1 g Kaliumtetrachloroplatinat, einige Tropfen Salpetersäure), so werden die vorhandenen Silberteile durch metallisches Platin ersetzt, man erhält wieder ein fast reines Platinbild, das aber bedeutend mehr Brillant und Kraft besitzt, als vor der Verstärkung. In analoger Weise können durch die üblichen Goldbäder brillante, bläuliche oder violette Kopien erzielt werden.

B) Platinverstärkung.

Versetzt man eine saure Platinlösung mit kräftig reduzierender Körpern, so wird bei genügender Verdünnung keine Abscheidung von metallischem Platin stattfinden, die Flüssigkeit lagert aber auf ein Platinbild fein verteiltes, metallisches Platin ab; wirkt also analog der früher erwähnten Silberlösung verstärkend.

Diese Verstärkungsmethode für Platindrucke hat zuerst DR. E. VOGEL²⁶ angegeben und benutzt als reduzierende Substanz einen verdünnten Oxalatentwickler.

Das zu verstärkende Bild wird in einer reinen Schale mit 50 ml Wasser, 3-5 Tropfen Kaliumtetrachloroplatinat und 5 ml Oxalatentwickler übergossen. Nach einiger Zeit wird das Platinsalz zu metallischem Platin reduziert und die Lösung färbt sich dadurch tief schwarz. Aber schon ehe dies eintritt, ist die Verstärkung des Bildes vor sich gegangen.

Bei der Entwicklung eines Platinbildes wird ein nur verhältnismäßig kleiner Teil des Platinsalzes zu Metall reduziert, während der weitaus größere Teil unverändert bleibt. Bei sich selbst entwickelnden Platinpapieren kann dieses unveränderte Platinsalz für die Verstärkung benutzt werden.

DR. A. MIETHE²⁷ beschreibt den Vorgang in folgender Weise:

Die durch Wasserdämpfe entwickelte Kopie wird im Fall ihr Brillanz und Kraft mangelt, vor der Behandlung mit Salzsäure in einen verdünnten, mit etwas Bromkalium versetzten Eisenentwickler gebracht, wobei das unveränderte Platinsalz sich in der Flüssigkeit löst, langsam reduziert und auf dem Platinbild, dasselbe verstärkend, ausgeschieden wird.

Für die Zusammensetzung den Entwicklers werden gemischt:

**125 ml Oxalatlösung 3 : 10,
25 ml Eisenvitriollösung 3 : 10,
20 Tropfen Bromkaliumlösung 1:10.**

Man muß beim Ansetzen dieses Entwicklers insofern vorsichtig sein, als die einzelnen Lösungen vollkommen klar sein müssen. Säurezusatz ist nicht empfehlenswert. Befolgt man diese Regeln nicht, so bekommt man gelbliche Weißen; Später färbt sich auch die ganze Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Platin schwarz. Nach dem Verstärken wird die Kopie in der üblichen Weise mit Salzsäure behandelt und in Wasser gewaschen.

Die entwickelte Kopie wird mit einer tunlichst geringen Menge der Lösung in einer Tasse übergossen und diese während des Prozesses in fortwährend schaukeln-

²⁶ Photogr. Mitteilungen. 1887-1888. Seite 233.

²⁷ Atelier des Photographen, 1894, Heft 3.

der Bewegung erhalten. Die Verstärkung geht sehr rasch vor sich und ist in einigen Minuten beendet.

Auch bei Kaltentwicklungspapieren die mit dem Pinsel entwickelt wurden, ist diese Verstärkungsmethode brauchbar, man erhält jedoch häufig einen groben, körnigen Niederschlag. Es ist daher zweckmäßiger, derartige Bilder nach dem Behandeln mit Salzsäure zu verstärken.

Die Anwendung des Oxalat- Eisenentwicklers als Reduktionsmittel hat den Nachteil, daß sich die Verstärkungslösung nach verhältnismäßig kurzer Zeit zu trüben beginnt, das gesamte Platin dann plötzlich abscheidet und die Wirksamkeit verliert. Diese unangenehme Eigenschaft des Platinverstärkers kann vermieden werden, wenn man als Reduktionsmittel Ameisensäure benutzt, wobei die Verstärkung allerdings nur langsam vor sich geht, die Flüssigkeit aber stundenlang klar bleibt und wiederholt verwendet werden kann.

Aus analogen Gründen ist es auch zweckmäßiger, statt Kaliumtetrachloroplatinat Platinchlorid zu benutzen.

Für die Ausführung der Ameisensäure-Platinverstärkung stellt man sich nachstehende Lösungen im Vorrat her:

1. **10 g ameisensaures Natrium,**
100 ml Wasser.
2. **2 g Platinchlorid,**
100 ml Wasser.

Zum Gebrauch mischt man 100-200 ml Wasser mit 6 ml Lösung 1 und 5 ml Lösung 2. Die zu verstärkende Kopie wird nach der Behandlung mit Salzsäure mit Wasser abgespült und in einer Tasse mit der Verstärkungslösung übergossen.

Das Bild nimmt langsam an Intensität zu und erreicht erst nach ca. 15 Minuten die notwendige Kraft. Kopien, die bereits trocken geworden sind, kräftigen sich viel langsamer und schwieriger als solche die gleich nach dem Waschen, in noch feuchtem Zustand, der Verstärkung unterzogen werden.

C) Die Goldverstärkung.

In gleicher Weise wie Silber und Platin kann auch metallisches Gold auf dem Platinbild abgelagert werden. Gold ist, wie bekannt, das am leichtesten reduzierbare Metall, daher fast alle Goldlösungen, welche organische Körper enthalten als Verstärker brauchbar sind.

Eine sehr zweckmäßige Form der Goldverstärkung hat A. W. DOLLUD²⁸ veröffentlicht.

Das in gewöhnlicher Weise entwickelte, gewaschene und getrocknete Platinbild wird einige Minuten in Wasser gebadet, dann auf eine Spiegel- oder Milchglasplatte gelegt, oberflächlich mittels Löschpapier abgetrocknet und dann mit Glycerin bestrichen, was mit einem weichen Pinsel oder der Fingerspitze geschehen kann. Hierauf gießt man einige Tropfen einer ungefähr 3 proz. Goldchloridlösung hinzu und mischt beides schnell mit Hilfe eines weichen Kamelhaarpinsels. Das Bild nimmt rasch an Kraft zu und erhält einen blauschwarzen Ton.

Während der ganzen Dauer des Prozesses überfährt man die Oberfläche leicht und schnell mit dem Pinsel und sobald die gewünschte Kraft erreicht ist, wird das Bild unter eine Brause gebracht und von Glycerin und Chlorgold befreit.

Das Abwaschen allein aber genügt nicht. Um solche Bilder haltbar zu machen, sie würden nach wenigen Wochen eine rötliche Färbung der höchsten Lichter zeigen,

²⁸ The Journal and Transactions of the Photographio Society, 27. März 1894.

man reduziert daher nach kurzem Waschen der Kopie alles noch anhängende Chlorgold durch Bestreichen der Vor- und Rückseite mit verdünntem Metol-Pottasche-Entwickler von ungefähr der halben Stärke des gewöhnlichen Entwicklers. Ein halbstündiges Waschen beendet dann den Prozeß.

Zum Zweck der Verstärkung kann man auch sehr verdünnte Goldlösungen benutzen, welchen etwas Rhodanammonium, Oxalsäure, Ameisensäure u.s.w. zugefügt wird, wobei man dann in ähnlicher Weise, wie bei der Silber- und Platinverstärkung angegeben, verfährt.

Die Goldverstärkung ist stets mit einer Gefahr für die Weißen des Bildes verbunden, welche häufig einen rötlichen oder bläulichen, nicht mehr zu entfernenden Ton annehmen.

In ganz gleicher Weise lassen sich auch Platinbilder mit Palladium- und Iridiumsalzen verstärken, doch bieten diese hoch im Preise stehenden Präparate gegenüber dem Platin keinerlei Vorteile.

D) Färben der Platinbilder mit Uran- und Eisensalzen.

Auch den Färbungsprozessen der Platinbilder mit Uran- und Eisensalzen liegt der früher angegebene Vorgang, die physikalische Auflagerung von unlöslichen Eisen-II-cyanverbindungen zu Grunde.

Das chemisch indifferente, enorm widerstandsfähige Platinbild erleidet auch bei diesen Prozeduren keinerlei Veränderung, es wird lediglich durch die erwähnten rot oder blau gefärbten Verbindungen überdeckt.

Die Urantonbäder bestehen, wie bekannt, aus der Mischung eines gelösten Uransalzes mit rotem Blutlaugensalz. Sie wirken auf Silberbilder unter Bildung von Eisen-II-cyansilber und rotbraunem Eisen-II-cyanuran. Damit das Tonbad auf Platinbilder zu wirken vermag; muß es mit einer reduzierenden Substanz versetzt werden, der die Fähigkeit zukommt, das Eisen-III-cyankalium in Eisen-II-cyankalium umzuwandeln, z. B. mit schwefeliger Säure, Thiosinamin, Rhodanammonium, Traubenzucker etc., der Mischung also die Tendenz erteilt, unlösliches Eisen-II-cyanuran auszuscheiden.

Mischt man nämlich ein Uransalz mit rotem Blutlaugensalz, so erhält man eine klare, im Dunkeln unverändert haltbare Lösung; vorsetzt man sie aber mit einer der erwähnten Substanzen, so trübt sie sich nach einiger Zeit und setzt einen zarten, rotbraunen Niederschlag von Eisen-II-cyanuran ab. Zuweilen gelingt es zwar auch, Platindrucke in gewöhnlichen Uranbädern zu färben, der Prozeß geht aber immer nur sehr langsam vor sich und wird ohne Zweifel nur dadurch möglich, daß die im Papier vorhandenen organischen Substanzen die ebenerwähnte Rolle des Reduktionsmittels spielen.

Anders scheinen sich in dieser Beziehung die durch Quecksilbersalze bräunlich gefärbten Platinkopien zu verhalten. Es scheint, daß in solchen Bildern Spuren von Quecksilberverbindungen vorhanden sind, welche die Abscheidung des rotbraunen Eisen-II-cyanurans ermöglichen. Aus diesem Grunde hat man früher, ehe der Mechanismus der Urantonung bei Platinbildern bekannt war, Drucke welche in dieser Weise getont werden sollten, in einer Quecksilber enthaltenden Oxalatlösung entwickelt.

Daß die Urantonung tatsächlich in der früher angegebenen Weise verläuft, zeigt sich zweifellos, wenn man ein mit Uran gefärbtes Bild mit verdünntem Ammoniak behandelt. Es löst sich das Eisen-II-cyanuran und man erhält wieder das ur-

sprüngliche, vollkommen unveränderte Platinbild, was nicht möglich wäre, wenn das Tonbad in der für Silberbilder geltenden Weise gewirkt hätte.

Zum Färben von Platinkopien mit Uran benutzt man folgende Vorratslösungen:

**a) 10 g Urannitrat,
10 ml Eisessig,
100 ml Wasser.**

**b) 10 g rotes Blutlaugensalz,
100 ml Wasser.**

**c) 50 g Rhodanammonium,
100 ml Wasser.**

Zum Gebrauche versetzt man 1 Liter Wasser mit je 10 ml dieser Lösungen, ohne sie aber vorher in konzentriertem Zustand zu mischen.

An Stelle des Rhodanammoniums kann auch Natriumsulfit benutzt werden. Man verwendet dann auf 1 Liter Wasser je 5 ml der Lösungen a und b und versetzt mit 5 ml Natriumsulfitlösung 1:10.

Das reichlich gewaschene Platinbild wird in einer Tasse mit der Flüssigkeit übergossen und in schaukelnder Bewegung erhalten, bis der gewünschte Ton erreicht ist. Während dieses Prozesses, der in circa 5 Minuten vollendet ist, darf eine sichtbare Trübung den Bades nicht eintreten, damit die reinen Weißen des Bildes nicht verloren gehen.

In ganz gleicher Weise können Platinbilder auch mit Eisen-Blutlaugensalz-Bädern gefärbt werden. Man erhält blaue Töne, die allenfalls für Mondlandschaften, Nachtstücke etc. geeignet sein können.

Man verwendet nachstehende Lösung:

**10 g Ammoniak-eisenalaun,
10 ml Salzsäure,
100 ml Wasser,**

dann die Lösungen b und c, wie früher angegeben.

Zur Herstellung des Tonbades setzt man zu 1 Liter Wasser erst 5 ml a, dann 2 ml b und 5 ml c.

Die Lösung muß von rötlicher Farbe sein; ist sie farblos, so fehlt Salzsäure und es fehlt ihr dann das Tonvermögen. Beabsichtigt man, Platinbilder mit Hilfe der Uranionung rotbraun zu färben, so muß schon bei ihrer Herstellung auf die verstärkende Wirkung des Tonbades Rücksicht genommen werden. Die Kopie soll vor dem Tönen zarte, weiche Halbtöne, reine Weißen und nicht zu tiefe Schatten besitzen; keinesfalls darf sie zu brillant sein, da sich die Brillanz bei der Tonung zur Härte steigern würde. Man verwendet daher zarte, harmonische, ziemlich dünne Negative und ein weich kopierendes Platinpapier. Vorzüglich geeignet für diesen Zweck ist das Selbstentwicklungspapier, dessen Sensibilisierung man noch mit etwas Wasser verdünnen kann.

Ist die Tonung aus irgend einem Grunde mißlungen, oder entspricht die Farbensnuance nicht, so kann die Kopie durch mit etwas Ammoniak versetztes Wasser wieder entfärbt, d. h. in den ursprünglichen Zustand rückversetzt und eventuell erneuert getont werden. Die Eisen-II-cyanverbindungen des Eisens und Urans wi-

derstehen zwar der Einwirkung von Säuren, werden aber selbst durch Spuren von Alkalien entfärbt. Die Bäder müssen daher unbedingt sauer reagieren und dem Waschwasser werden einige Tropfen Essigsäure zugesetzt. Um die Haltbarkeit der Bilder zu erhöhen dürfte es sich empfehlen, nach dem Waschen die Kopie in eine ca. 1 %ige Lösung von Zitronensäure zu tauchen und nach dem Absaugen mit Filterpapier zu trocknen.

2. Die Retusche und die Ausstattung der Bilder.

Die Retusche.

Die Photographie ist ein chemisch-physikalischer Prozeß, dessen ordnungsmäßiger Verlauf naturgemäß einer ganzen Reihe schwer oder gar nicht zu vermeidenden, störenden Einflüssen unterworfen ist, welche die Vollkommenheit der schließlichen Resultate beeinträchtigen. Die Unreinheit der verwendeten Materialien, stets vorhandene Staub etc. geben Anlaß zu örtlichen Fehlern, deren nachträgliche Beseitigung durch manuelle Mittel bewirkt werden muß.

Aber abgesehen von diesen, dem Prozeß anhaftenden, zufälligen Mängeln, wird eine manuelle Vervollkommnung der Resultate meist notwendig sein, sobald es sich um die Erzielung künstlerischer Effekte handelt. Die absolute Genauigkeit der photographischen Darstellung, welche der Wissenschaft hervorragende Dienste zu leisten vermag, ist zugleich ihr Fehler in künstlerischer Beziehung. Die Photographie gibt die Natur so wieder, wie sie ein mit guten Augen, aber nicht mit künstlerischem Verständnis begabter Mensch sieht und gelangt dadurch in ein unbedingtes Abhängigkeitsverhältniss zur momentanen Beschaffenheit des Objectes, welches den manuell produzierenden Künsten fremd ist.

Nachdem einerseits der naturgemässe Verlauf der photographischen Prozeß nicht nach den Forderungen des künstlerischen Bedürfnisses gelenkt werden kann, andererseits die Beschaffenheit des Objekts und die bei der Aufnahme bestehenden Verhältnisse einer erwünschten Änderung unzugänglich sein können, so muß in vielen Fällen eine manuelle Vervollkommnung platzgreifen, die man als Retusche bezeichnet.

Auch die verschiedenen Kopierverfahren stellen bestimmte Anforderungen an die Beschaffenheit des Negatives, welchen, zur Erzielung befriedigender Erfolge, unbedingt Rechnung getragen werden muß.

Wenngleich es in vielen Fällen möglich ist, diesen Bedingungen schon bei der Aufnahme nahezukommen, so ist es doch sehr fraglich, ob dies auch jederzeit durchführbar ist und nicht vielleicht erst durch mehrmalige Wiederholung der Aufnahme zufällig erreicht wird.

Es kann deshalb häufig zweckmäßiger sein, dem Fehlenden durch eine oft sehr geringfügige, leicht auszuführende Retusche abzuhelpen.

Es wäre also falsch, die Retusche prinzipiell zu vermeiden, ebenso falsch wäre es aber auch, durch dieselbe jede mißlungene Aufnahme brauchbar machen zu wollen.

Ein genügend lang exponiertes Negativ, dem jedoch die Deckung in den Lichtern fehlte wird man durch Aufsetzen von Farbe brauchbar machen; sind größere Flächen zu durchsichtig, wie bei Landschaftsnegativen mit Vordergrund und Wolken, fehlen in einer Gemäldereproduktion größere Details in den Schatten, so kann durch Übergießen der Rückseite mit Mattlack, Ausschaben einzelner Teil und Auftragen von Graphit, dieser Fehler beseitigt werden.

Die Positivretusche hat die Negativretusche zu ergänzen und die Mängel der vorhergegangenen Prozesse zu beseitigen; sie ist freier in der Wahl ihrer Mittel und wird nach denselben Grundsätzen ausgeführt, welche für den Zeichner maßgebend sind.

Die Kopien auf Platinpapier bieten der Positivretusche Gelegenheit, ihrer Aufgabe voll zu entsprechen, und es wird nur in seltenen Fällen gelingen, sie ohne Nachteil für das Resultat entbehren zu können.

Ist das verwendete Negativ im Allgemeinen zu dünn, so wird den Kopien, bei allen sonstigen Vorzügen die tiefe Schwärze mangeln, das Bild daher einen flauen, kraftlosen Eindruck machen. In solchen Fällen kann mit sehr geringem Aufwand an Zeit und Mühe, durch geschickte Verstärkung der tiefen Schatten ein vorzüglicher Effekt erreicht werden. Ebenso kann von Negativen mit klaren, breiten Schatten ein gutes Bild erzielt werden, wenn man, der stark gedeckten Lichten wegen, mit einem weich arbeitenden Papiere kopiert und die Schatten unter verständiger Schonung der etwa noch angedeuteten, oder doch hingehörenden Details vertieft. Bei Reproduktionen können selbst bei tadellosen, orthochromatischen Aufnahmen einzelne Partien, die im Original sich durch die Verschiedenheit der Farbe deutlich unterscheiden, in der monochromen Wiedergabe völlig zusammenfallen; durch einfaches Anlegen eines der Kopie genau entsprechenden Farbtones können solche Partien ihrer subjektiven Helligkeit entsprechend getrennt werden, wodurch die auf photographischem Wege nur auf Kosten anderer Partien mögliche Trennung umgegangen werden kann.

Für Platinkopien können die verschiedenen Aquarellfarbe, je nach der Nuance des Bildes: Neutraltinte, Beinschwarz, Rebenschwarz und für die braunen Quecksilber- oder Palladiumpapiere: Sepia, Siena, Umbra etc. verwendet werden.

Auch mit Kreide und Wischer lassen sich hübsche Resultate erzielen und ist vielleicht diese Technik, weil sie schon in den Vorbereitungskursen jeder Zeichenschule üblich ist, für Viele leichter ausführbar als die Aquarelltechnik. Die zuweilen angewendete Kreideretusche in Strichlagen ist nach des Verfassers Ansicht zu vermeiden, weil dadurch in das, durch die Schönheit der Halbtöne hervorragende, photographische Bild ein minderwertiges, fremdes Element hineingetragen wird.

Die dem Platindruck zugänglichen rauhen Papiere geben, unterstützt durch die Farbe und den Charakter der Bilder, Gelegenheit, sich in Bezug auf die äußere Ausstattung lediglich von den allgemeinen Regeln des künstlerischen Schaffens leiten zu lassen. Die Ausstattung des Bildes soll an sich nebensächlich sein, so daß dieses selbst zu voller Wirkung gelangt.

So benutzt man bei den Erzeugnissen der graphischen Künste, des Kupferstiches, der Radierung und des Holzschnittes breiten, weißen Papierrand, um die ganze Aufmerksamkeit des Beschauers auf das Bild zu konzentrieren.

Dieses Vorbild ist für die Platinkopien nur selten zweckentsprechend, denn es fehlt ihnen zumeist der Gehalt des Kupferdruckes, ihre Schönheit liegt weniger in der Kraft der tiefen Schatten, als in der Modulation der Halbtöne.

Der Radierung und dem Stiche fehlt die weiche Verbindung der Töne, man stellt sie durch das Unterlegen von gelblichem Chinapapier her, wobei gleichzeitig eine Schwächung der Kontraste stattfindet.

Beim Platindruck soll der zarte Übergang der Schatten tunlichst klar bleiben und auch die vorhandene Differenz der Töne leidet keine Schwächung, man benutzt daher für den Druck weißes oder doch sehr hell gefärbtes Papier.

Legt man ein Bild auf farbiges Papier, so werden die hellen Bildstellen greller er-

scheinen und die dunklen Schatten treten dadurch kräftiger hervor; benutzt man aber eine weiße Unterlage, so verlieren die hellen Töne des Bildes ihre Wirkung, die Differenz der Töne wird verringert, die Brillanz des Bildes nimmt ab.

Ein Bild, das mit einem allgemeinen Ton belegt ist, das also keine rein Weißen Lichter zeigt, wie die Heliogravure, muß einen Weißen Papierrand erhalten, wobei das gleichzeitig bewirkte Herabstimmen der Tonskala vorteilhaft auf die Stimmung des Bildes wirkt.

Beim Platindruck muß dagegen die Tondifferenz gehoben werden, man legt daher die Kopie auf gefärbtes Papier. Wie ersichtlich, verlangt der Platindruck die gerade entgegengesetzte Ausstattung der Heliogravure, man kopiert auf weißem Papier und kaschiert dieses auf einen farbigen Karton, während die Heliogravure auf gelbem Chinapapier gedruckt und mit einem breiten, Weißen Rande versehen wird.

Seit einiger Zeit liebt man es mit Hilfe des Platindruckes Heliogravuren zu imitieren, ein Vorgang, dem der Verfasser aus obigen Gründen nicht zuzustimmen vermag. Abgesehen davon, daß der Platindruck es nicht nötig hat, ein anderes Verfahren vorzutauschen, ist auch sonst kein Grund vorhanden, einem vielleicht guten Platindrucke das Aussehen einer schlechten Heliogravure zu geben.

Der Platindruck wird auf einem einfachen, diskret gefärbten Naturkarton am Besten zur Geltung gelangen; ein eventueller schmaler weißer Rand wird als zierender Abschluß des Bildes weitaus vorteilhafter wirken, als die üblichen lithographischen Lineamente und Arabesken.

Die Farbe des Kartons kann grau oder gelblich sein und es ist dessen Nuance für die Wirkung des Bildes oft von großem Einfluß: sie steigert durch Kontrast die Farbe des Bildes. Will man diese zur Geltung bringen, so gibt man den blauschwarzen Kopien eine gelbliche, den braunen aber eine graue Kartonunterlage, soll sie aber eine Abschwächung erfahren, so wird der umgekehrte Vorgang entsprechen. Für Kopien auf glattem Papier empfiehlt es sich zuweilen, rauhe, stark gekörnte Kartons zu verwenden, wodurch die Wirkung der glatten Töne im Bilde bedeutend gehoben wird.

Bestimmte Regeln für die Wahl des einen oder anderen Vorganges lassen sich selbstverständlich nicht geben, hier entscheidet ausschließlich das künstlerische Empfinden, doch kann gerade auf diesem Gebiete durch das Studieren guter Vorbilder viel genützt werden.

3. Haltbarkeit der Platindrucke.

Das Platin ist das gegen äussere Einflüsse widerstandsfähigste Metall. Es verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur höchst indifferent gegen chemische Reagenzien, die einfachen Säuren, Alkalien und Schwefelverbindungen sind ohne Wirkung auch auf feinverteiltes metallisches Platin und selbst Chlor in gasförmigem Zustand oder in Wasser gelöst greifen es kaum an.

Diese Eigentümlichkeit des Platins erklärt das indifferente Verhalten des Platindruckes gegen alle bei photographischen Silberbildern üblichen Ton- oder Abschwächungsprozeduren und läßt eine enorme Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse erwarten.

Tatsächlich bestätigen auch die gemachten Erfahrungen und die in dieser Beziehung durchgeführten Versuche diese Voraussetzung.

DR. E. VOGEL²⁹ hat angefeuchtete Platinbilder der Einwirkung von Chlorgas aus-

²⁹ Photographische Mitteilungen, 1886/87, Seite 325.

gesetzt, ohne daß selbst nach mehreren Stunden eine Veränderung zu bemerken war, während Albumin- und Eastmanbilder fast momentan verschwanden, und LIESEGANG³⁰ konstatierte die lange Unveränderlichkeit von Platindrucken in feuchten Ammoniakdämpfen.

Nach SPILLER³¹ sind Platinbilder unveränderlich bei der Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, schwefliger Säure, Ätznatron, unterschwefligsaurem Natrium, Ammoniak und Cyankalium; nur Schwefelammonium färbte das Bild schwach gelblich.

A. PRINGLI³² zeigte, daß Albuminbilder in wässriger Schwefelwasserstofflösung in 30 Minuten zerstört wurden, und daß Platinbilder nur ein Gelbwerden zeigen.

DR. E. VOGEL hat nachgewiesen, daß das zuweilen beobachtete Vergilben der Bilder bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff durch im Papier zurückgebliebene Platinsalzreste verursacht wird.

Selbst nach sorgfältigem Waschen bleiben Spuren dieses Salzes in der Gelatineschicht des Papiers zurück und bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff tritt dann unter Bildung von Schwefelplatin Gelbfärbung des Platins ein, ohne daß jedoch das Bild selbst leiden würde.

Bei Bildern, die auf Arrow-root-Papier hergestellt wurden, trat dagegen diese Gelbfärbung gar nicht oder nur sehr schwach auf. Da die Atmosphäre fast immer Spuren von Schwefelwasserstoff enthält, so soll Gelatine im Platindruck tunlichst vermieden werden.

Ein Gelbwerden der Papiers kann aber auch eine andere Ursache haben. Es ist eine bekannte Tatsache, daß viele Papiere, besonders solche, die eine Zumischung von Holzfasern enthalten, in verhältnismäßig kurzer Zeit vergilben und in diesem Fall hat die Ausführung den Platindruckes mit dem Gelbwerden des Papiers nichts zu schaffen.

In der von G. PIZZIGHELLI und dem Verfasser publizierten Broschüre »Die Platinotypie, 1882« (erste Auflage) ist eine Beilage enthalten, die schon nach einigen Jahren einen vollkommen gelblichen Ton angenommen hatte, während das Bild nicht die geringste Veränderung aufweist. Daß in diesem Fall tatsächlich nur ein Vergilben des Papiers eintrat, lehren die der Broschüre beigehefteten Papiermuster, die den ganz gleichen, gelben Ton angenommen haben. Aus dieser Zeit stammende Drucke auf Rivespapier haben sich vollkommen unverändert erhalten.

Die Haltbarkeit der braunen, mit Palladium oder Quecksilber hergestellten Platindrucke ist noch wenig studiert, doch ist kaum zu zweifeln, daß auch diese Kopien vollkommen haltbar sein werden. Werden die Bilder genügend lange mit Salzsäure behandelt, so können nur Spuren der genannten Metalle in der Kopie zurückbleiben.

Ammoniak, Säuren und Schwefelwasserstoff sind ohne Wirkung auf das braune Platinbild, dagegen tritt durch feuchtes Chlor oder durch Bromdampf eine Bleichung ein. Es scheint daher das Platin in der braunen Modifikation gegen diese Agenzien, die allerdings zu den energischsten gehören, nicht ganz widerstandsfähig zu sein.

Wird das Auswaschen der Platinbilder nicht genügend sorgfältig vorgenommen, so bleiben Spuren der Säure im Papier zurück und dieses wird nach kurzer Zeit

³⁰ Photographisches Archiv, 1890, Seite 137.

³¹ Phot. News, 1880, Seite 1119.

³² Phot. Wochenblatt, 1887, Seite 91.

mürbe und brüchig. Das Bild wird dabei in keiner Weise geschädigt. Dieser Umstand ist besonders bei Plänen und Karten, die in Archiven hinterlegt werden sollen, von großer Wichtigkeit.

Die vorstehenden Erörterungen erlauben bezüglich der Haltbarkeit von Platindrucken folgende Schlußfolgerungen:

1. Der Platindruck muß als vollkommen haltbar bezeichnet werden und übertrifft in dieser Beziehung jede andere photographische Kopie.
2. Um eine Veränderung des Papiers zu verhindern, hat man:
 - a) nur reine surrogatfreie Papiersorten zu benutzen,
 - b) Gelatine als Vorpräparation und Zusatz zur Sensibilisierung tunlichst zu vermeiden,
 - c) die letzten Reste Salzsäure durch sorgfältiges Waschen und Anwendung von alkalischen Mitteln (Soda, Ammoniak etc.) vollständig zu entfernen.
4. Über die Anwendung des Platinprozesses.

Es ist ein entschiedener Fehler, wenn man den Platindruck unter allen Verhältnissen zur Anwendung bringen will, denn er ist nicht imstande, die anderen Kopierverfahren zu ersetzen und soll nur benutzt werden, wenn seine Eigentümlichkeiten dem Bilde zum Vorteile gereichen.

Der Reiz des Platindruckes liegt in dem modesten, durchaus homogenen Farbenton, in der Modulation der Mitteltöne und den weichen Details in den Lichtern. Diese Eigenschaften kommen jedem halbwegs guten Platindruck zu, aber erst durch die gleichzeitige, entsprechende Wiedergabe der Schattenpartien, erhält das Bild jenen Effekt, der uns voll befriedigt.

In der Wiedergabe dieser Teile liegt nun die Schwierigkeit des Platindruckes.

Die Kopie auf mattem Papier fordert unbedingte Schwärze in den Schatten, denn es fehlt ihr der vertiefende Glanz des Albuminpapiers. Diese Forderung ist nicht leicht zu erfüllen, denn sie macht eine Übereinstimmung zwischen der Beschaffenheit des Negativs und dem Charakter des Papiers notwendig.

Die Schattenteile des Bildes müssen aber auch eine genügende Modulation aufweisen, eine weitere Forderung welcher der Platindruck nur schlecht entspricht.

Dieser allbekannte, kaum zu beseitigende Fehler der Platinbilder mag zum Teil in dem photographischen Verhalten der lichtempfindlichen Eisensalze und im Prinzip der Entwicklungsmethode, zum Teil in dem Mangel einer transparenten Bildschicht liegen.

Tatsache ist es, daß nur Negative mit reichlich ausgezeichneten Schatten gute Platindrucke geben. Das Verfahren braucht also Negative, welche eine passende Deckung der Lichter und kräftige Detailzeichnung der Schatten aufweisen. Besitzt das Objekt selbst schon breite, mäßige, wenig detaillierte Schatten, so kann auch das Negativ dieser Forderung nicht entsprechen und solche Bilder sind für den Platindruck schlecht geeignet, der Albumin- oder Pigmentprozeß liefert dann bessere Resultate.

Im schmucklosen Platinbild kommt das Objekt zur vollen Geltung, denn weder die warme Farbe der Silberphotographie, noch ihr bestechender Glanz lenken die Aufmerksamkeit des Beschauers ab. Der Platindruck hat sich daher besonders in Amateurreisen eingebürgert, welche die Photographie fast ausschließlich in künstlerischem Sinne pflegen.

Man macht dem Publikum oft den Vorwurf, daß es sich mit dem Platindruck nicht befreundet, daß es auf den Glanz und die Farbe der Silberkopie nicht verzichten

will. Mag diese Erscheinung auch zum Teil bestehen und auf das gewohnte Aussehen der »Photographie« zurückzuführen sein, so zeigt andererseits die freundliche Aufnahme der Photogravure, daß es nicht nur Glanz und Farbe ist, die das Publikum fordert.

Für kleine Portraits ist der Platindruck nur selten geeignet, denn abgesehen davon, daß eine Kopie auf mattem Papier stets weniger reich an Details ist, machen sich auch alle früher erwähnten Mängel bei einem kleinen Bilde leichter bemerkbar. Wenn nun das Wesen eines Portraits lediglich in der Ähnlichkeit gesucht wird, wenn ein flauer Druck, ohne Brillanz mit monotonen breiten Schatten als Platindruck gerühmt wird, dann hat der Besteller recht, wenn er das Bild nicht akzeptiert und seine Vorzüge durchaus nicht einsehen will.

Nur ein schönes Bild, ein technisch vollendetes Negativ soll in Platin kopiert werden, es wird dann in vornehmer Eleganz zur vollen Wirkung gelangen und allgemeine Anerkennung finden.

ENDE

Sachregister

- Agar-Agar 32. 36.
 Ameisensaures Natrium 123.
 Ameisensäure 19. 25.
 Ammoniumeisen-III-oxalat 14.
 Ansäuern der Sensibilisierung 42.
 Anwendbarkeit des Platindrucks 136.
 Aufbewahren des Papiers 57.
 Auskopierverfahren s. Selbstentwicklung.
 Blei-Eisenlösung 75.
 - Oxalat 74.
 Bogenleimung 29.
 Bürste 51.
 Carrageen 31.
 Charakter der Kopien 113.
 Chlorcalciumbüchse 57.
 Chlorsalze im Entwickler 63. 90.
 - in der Sensibilisierung 45.
 Kopieren auf feuchtem Papier 101. 106.
 - Entwicklungspapier 64.
 - Selbstentwicklungspapier 105.
 - unter gefärbten Gläsern 72.
 Kopieruhr 88.
 Dextrin 31.
 Doppelsalze des Eisen-III-oxalats 14.
 - Eisen-II-oxalates 14.
 Eisenfärbung 126.
 - Lösung 9.
 - Papier 93.
 - salz, notwendige Menge 38.
 - salze 6.
 - oxid, oxalsaures s. Eisen-III-oxalat.
 - oxidul, oxalsaures s. Eisen-II-oxalat.
 Entleimen des Papiers 36.
 Entwickeln durch Feuchtigkeit 109.
 Entwickler für Sepiabilder 90. 91.
 - Eisenpapier 99.
 - Platineisenpapier 77. 85.,
 Entwicklung in der Tasse 77.
 - mit dem Pinsel 78.
 Entwicklungsprozeß 3. 23. 80.
 - trog 86. Farbe der Kartons 133.
 - Platindrucke 4. 47. 75. 82. 87. 98. 102. 110. 121. 133.
 - des Rohpapiers 27.
 Färben der Platinbilder 125.
 Eisen-III-oxalat 9.
 - Doppelsalze 14.
 Eisen-II-oxalat 13. 122.
 Feuchten der Kopien 101.
 - das Papiers vor dem Kopieren 105.
 Feuchtigkeit während des Kopierens 65. 106. 110.
 Gelatine in der Sensibilisierung 45. 76.
 - Vorpräparation 32. 34. 75. 134.
 Glycerin im Entwickler 79. 100.
 - in der Sensibilisierung 112.
 Goldverstärkung 124.
 Gummi arabicum in der Sensibilisierung 105. 112.
 Haltbarkeit der Platindrucke, 128. 133.
 - des Papiers 65. 88. 97. 114.
 - der Sensibilisierung 53.
 Heißentwicklungsprozeß 4. 82.
 Kaliumchlorat 43.
 - chromat in der Sensibilisierung 43.
 - im Entwickler 62.
 - Eisen-III-oxalat 14.
 - nitrat 63.
 - platinchlorür 18.
 Kaltentwicklungsprozeß 4. 73. 93.
 Leimung des Papiers 29.
 Lichtempfindlichkeit der Eisensalze 7.
 Meßzylinder 49.
 - pipette 49.
 Metallsalze in der Sensibilisierung 46. 74. 95.
 Nachleimen des Papiers 31.
 Natrium-Eisenlösung 15. 101.
 - Eisen-III-oxalat 15.
 - Platinchlorid 17. 44. 99. 105.
 Oberfläche des Rohpapiers 27.
 Organische Substanzen im Entwickler 64.
 Oxalat-Phosphatentwickler 77.
 Oxalsäure-Gelatine 42. 76.
 Oxidierende Substanzen im Entwickler 62.
 - in der Sensibilisierung 42. 118.
 Palladiumsalze 21. 47. 110.
 Papierfabrikation 29.
 Pinsel 51.
 Platinchlorid 17.
 Platin-Eisenverhältnis 40.
 - salze 16.
 - salz, notwendige Menge 36. 38. 115.
 - Verhalten gegen Reduktionsmittel 19.
 - im Entwickler 4. 93.
 - Tonung von Silberbildern 2.
 Platinverstärkung mit Eisenentwickler 121.
 -- Ameisensäure 123

Quecksilberblei
- Sensibilisierung 96. 98.
Quecksilber im Entwickler 63. 92.
- in der Sensibilisierung 47. 87. 94.
Retusche 118. 128.
Säuern der Kopien 80.
Säure im Entwickler 77. 85
- in der Sensibilisierung 42.
Selbstentwicklungsverfahren 4. 102.
Sensibilisierung des Papiers 49.
Sepiabilder mit heißer Entwicklung 87.
-- kalter Entwicklung 90.
-- Palladium 110.
-- Selbstentwicklung 111.
Silberverstärkung 120.
Solarisation 26.
Spektren der Eisensalze 13. 71.
Temperatur den Entwicklers 83. 85. 88.
Transparenz der Schatten 97.
Trocknen des sensibilisierten Papiers 54.
77. 99.
Tropfvorrichtung 50.
Uranverstärkung 125. .
Vergilben der Bilder 28. 134.
Verstärken 117.
Vertreiber 53.
Vorpräparation das Papiers 31. 75. 98. 105.
Waschen der Kopien 80.
Zersetzungsprodukte der Gelatine 45.
Zersetzungsschema 13. 16.. 22. 25. 55.
Zucker im Entwickler 64.