

DIE PLATINOTYPIE

ein

Verfahren zur raschen Herstellung haltbarer Copien

mit

Platinsalzen auf photographischem Wege.

Theoretisch und praktisch dargestellt

von

JOSEF PIZZIGHELLI, und **ARTHUR BARON HÜBL,**
k.k. Hauptmann der Geniewaffe k.k. Hauptmann der Atilleriewaffe

Mit der Voigländer-Medaille in Gold prämiirt und herausgegeben

von der

Photographischen Gesellschaft in Wien.

zweite Auflage

Wien und Leipzig
Verlag der Photographischen Correspondenz
(Dr. E. Hornig)

1883

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Der grosse Beifall sowie der rasche Absatz, dessen sich die im Juli 1882 erschienene Abhandlung und Preisschrift über Platinotypie zu erfreuen hatte, veranlagst uns, dieselbe in einer neuen Auflage erscheinen zu lassen. Dieselbe ist mit Ausnahme einiger unbedeutender Abänderungen und Zusätze als ein zweiter Abdruck zu betrachten. Um der Abhandlung in weiteren Kreisen Eingang zu verschaffen, sehen wir uns veranlagst, von der Beigabe eines Musterblattes abzusehen, damit der Preis der Brochüre erheblich billiger gestellt werden kann. Wir konnten dies um so leichter thun, als denjenigen, welche Musterblätter besitzen wollen, die vierte Lieferung der in unserem Verlage unter dem Titel »Photographica« erschienenen Sammlung von Musterblättern, die Möglichkeit bietet, die Resultate des Verfahrens in den Hauptzweigen der photographischen Praxis, als: Porträt, Landschaft, Industrieobject und Reproduction zu beurtheilen.

Wir bemerken zum Schlusse, dass der Vorstand der Photographischen Gesellschaft in Wien im Interesse der Verbreitung des Verfahrens, sich veranlasst sah, die Veröffentlichung einer französischen Uebersetzung durch Herrn Gauthier - Villars in Paris und einer englischen Uebersetzung durch Herrn Capt. W. de W. Abney zu gestatten.

Wien, den 15. Mai 1883.

Die Verlagshandlung.

EINLEITUNG.

Im Jahre 1832 theilte HERSCHEL ¹⁾ der British Association zu Oxford das merkwürdige Factum mit, dass wenn eine Lösung von Platin in Königswasser mit Kalk neutralisirt und der gut filtrirten Lösung im Finstern Kalkwasser zugesetzt wird, anfänglich gar kein und nur nach längerer Zeit ein leichter flockiger Niederschlag sich bildet, nach dessen Entstehung jede weitere Reaction in der Lösung aufhört. Wird aber eine derartige frisch bereitete oder vom Niederschlag befreite Lösung dem Sonnenlichte exponirt, so entsteht augenblicklich eine milchige Trübung und es wird gleichzeitig ein weisser (bei Ueberschuss an Platinlösung gelblicher) Niederschlag abgesetzt. Dasselbe findet, wenn auch langsamer, bei einer Insolation im zerstreuten Lichte statt.

Dieser Niederschlag wurde von HERSCHEL für Platinoxidkalk gehalten; nach DÖBEREINER ²⁾ sollte er. aus Platinchlorid, Platinoxid und Kalk bestehen. Nach den Untersuchungen von JOHANNSEN ³⁾ scheint jedoch HERSCHEL'S Ansicht die richtigere zu sein; Johannsen fand auch, dass Natronlauge oder Barytwasser sich ganz ähnlich dem Kalke verhalten.

Die Platinkalklösung wird nach Herschel nur von dem violetten Ende des Spectrums afficirt; eine derartige Lösung, tagelang hinter Schichten von gelb ⁴⁾ oder roth ⁵⁾ gefärbten Flüssigkeiten dem Lichte exponirt, zeigte gar keine Veränderung.

Nach (1844) erleidet ein mit Kaliumplatincyanür ⁶⁾ getränktes Papier im Sonnenlichte selbst nach langer Insolation eine nur kaum wahrnehmbare Veränderung; wird aber das Papier, selbst nach kurzer Belichtung, mit einer Lösung von Mercuronitrat behandelt, so entsteht ein schwaches positives Bild, welches sich durch eine verdünnte warme Lösung von Natriumcarbonat fixiren lässt. Statt der Quecksilberlösung lässt sich zum Entwickeln auch eine Silbernitrat-Lösung verwenden.

Wird das Kaliumplatincyanür-Papier vor der Belichtung mit einer Mercuronitrat-Lösung behandelt, so nimmt es eine gelbbraune Farbe an, welche im Lichte oft schön scharlachroth, bei längerer Insolation aber wieder verblassend, schliesslich schwach röthlichbraun wird, so dass je nach der Dauer der Belichtung entweder ein positives oder ein negatives Bild resultirt.

Nach HUNT verblassen nahezu alle nach den obenerwähnten Methoden dargestellten Bilder, und es kann sogar der Fall eintreten, dass im Verlaufe vieler Jahre derlei Bilder sich vollkommen umkehren, so dass das ursprüngliche Negativ sich in ein Positiv verwandelte ⁷⁾. Die Wirkung der einzelnen Theile des Spectrums auf Kaliumplatincyanür-Papier scheint

gleichzeitig im äussersten Gelb und im Blau stattzufinden. Im brechbareren Theile erstreckt sich die Wirkung vom Blau beginnend bis in das Violett, scheint aber die Grenzen des sichtbaren Spectrums nicht zu überschreiten. Im gelben Theile äussert sich die Wirkung Anfangs durch ein Dunkelwerden des Papiers, später jedoch tritt ein allmähiges Verblasen ein.

Papier, welches mit Kaliumplatincyanürs- und Silbernitrat-Lösung präparirt wurde, färbt sich im Lichte tief violett; wird zur Präparation auch noch etwas Mercurichlorid genommen, so lässt sich der Lichteindruck durch Ammoniak in tiefschwarzer Farbe hervorrufen. Durch Eintauchen der entwickelten Bilder in Mercurichlorid-Lösung wandelt sich das positive Bild in ein negatives um.

Alle diese Erscheinungen sprechen nach unserer Ansicht dafür, dass bei der Belichtung des Kaliumplatincyanürs ein Reductionsprocess vor sich geht, und dass die hiebei entstehende Verbindung die Eigenschaft besitzt, Silber- oder Quecksilbersalze zu reduciren. Es erklärt sich hieraus die Möglichkeit derartige Bilder durch die genannten Salze hervorzurufen, indem an allen vom Lichte getroffenen Stellen metallisches Silber, resp. Quecksilber niedergeschlagen wird.

Andererseits ist auch daraus ersichtlich, warum Papiere, welche nebst dem Platinsalze auch Mercurichlorid enthalten, nach der Belichtung mit Ammoniak sich schwärzen. Das Mercurichlorid ist nämlich zu Mercurchlorid reducirt worden. Auf ähnliche Weise liesse sich die von HUNT beobachtete merkwürdige Erscheinung erklären, dass bei Platinbildern, welche in einer Mappe im Contacte mit gesilbertem Papier aufbewahrt wurden, eine förmliche Uebertragung der Bilder stattfand, indem die belichteten Stellen, während sie auf dem Platinpapier verschwanden, sich auf dem Silberpapier reproducirten ⁸⁾. Dieses Factum veranlasste HUNT zur Meinung, dass sich möglicherweise die verschwindenden Platinbilder zur Herstellung von Bildern auf anderen photographischen Papieren verwenden lassen würden.

Die von HUNT hervorgehobene geringe Haltbarkeit derartiger Bilder dürfte zum Theil darin ihren Grund haben, dass dieselben eigentlich keine Platinbilder, sondern Quecksilber- respektive unvollkommen fixirte Silberbilder sind.

Eine ätherische Lösung von Platinchlorid wird nach GEHLEN ⁹⁾ im Lichte zuerst strohgelb, dann scheidet sich reducirtes Platin in Gestalt eines dünnen Häutchens an den Glaswänden ab. Denselben Reductionsprocess bemerkte DÖBEREINER ¹⁰⁾ bei Gemischen von Platinchlorid mit Lösungen von Natriumtartrat, Weinsäure, Ameisensäure oder Oxalsäure, oder auch von Kaliumplatinchlorid mit Kalihydrat und Alkohol. Ähnliche

Beobachtungen machte HUNT ¹¹⁾ als er obige Gemische auf Papier auftrug und dieses nach dem Trocknen dem Lichte exponirte. Er bemerkte hiebei bald ein Ausbleichen, bald ein Schwärzen der belichteten Stellen, und konnte zuweilen bei kurzer Insolation den Lichteindruck durch Behandlung der Bilder mit Lösungen von Mercuronitrat sichtbar machen. Das dem Platinchlorid so verwandte Platinjodid und das Platinbromid verhalten sich nach HERSCHEL ¹²⁾ und HUNT ¹³⁾ ganz analog dem ersteren. Vom Jodid bemerkt HERSCHEL, dass die mit demselben erzeugten Bilder im Dunkeln ausgleichen und das Papier seine frühere Copirfähigkeit wiedererlangt; dasselbe gilt nach den Beobachtungen Hunt's für das Platinbromid. Dieser bemerkt überdies, dass die Veränderung im Lichte eine sehr verschiedenartige und schwer erklärliche sei, indem bald ein Hellerwerden, bald ein Dunklerwerden der belichteten Partien eintritt. Auch Mischungen von Platinchlorid und Ferridcyankalium sind nach HUNT lichtempfindlich und geben auf Papier aufgetragen durch Zersetzung des letzteren blaue Bilder.

Von den mitgetheilten historischen Daten ausgehend, waren wir bestrebt, die Herstellung von Bildern mit Platinsalzen auf photographischem Wege eingehend zu studiren und dem Amateur, sowie dem praktischen Photographen ein nach unserem Ermessen hinsichtlich der Haltbarkeit der Abdrücke wichtiges und bezüglich des künstlerischen Effectes bedeutungsvolles Copirverfahren leicht zugänglich zu machen.

Anmerkungen:

- 1) R. Hunt, »Researches on light« 11. Aufl. 1854, p. 152.
- 2) Landgrebe, »Ueber das Licht«. 1834, p. 95.
- 3) Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. 55, p. 204.
- 4) Kaliumdichromatlösung.
- 5) Rosenblättertinctur mit Schwefelsäure.
- 6) Platinocyankalium, erhalten durch Mischen einer Lösung von Platinchlorid und Cyankalium
- 7) Hunt beobachtete diese Erscheinung an Bildern, welche er über 10 Jahre in einer Mappe aufgehoben hatte
- 8) Ueber ähnliche Beobachtungen von Uebertragungen der Lichtbilder durch Berührung siehe Dr. Eder: »Handbuch der Photographie«, 1. Heft, p. 33.
- 9) Landgrebe »Ueber das Lichte« 1834, p. 92.
- 10) Schweigger 's Jahrb. Bd. 17, p. 122.
- 11) Hunt, »Researches on light«, 11. Aufl., 1854, p. 154.
- 12) 13) Hunt, »Researches on light«, 11. Aufl., 1854, p. 154

I. THEORETISCHER THEIL.

GRUNDLAGEN DER PLATINOTYPIE.

Nach unseren Untersuchungen findet bei Gegenwart von organischen Substanzen stets eine Reduction des Platinsalzes im Lichte statt; das Oxydsalz (Chlorid, Bromid) geht hiebei zuerst in das Oxydulsalz (Chlorür, Bromür) über, welches bei fortgesetzter Belichtung schliesslich metallisches Platin abscheidet.

Wird daher eine Lösung, z. B. von Platinchlorid, auf Papier aufgetragen, so macht sich im Lichte zunächst ein Ausbleichen bemerkbar, indem das intensiv gelb gefärbte Chlorid in das hellere, morgenrothe Chlorür übergeht; wird die Insolation fortgesetzt, so schwärzen sich die belichteten Stellen unter Abscheidung von metallischem Platin. Dieser Reductionsprocess geht um so rascher vor sich, je leichter oxydirbar die angewendete organische Substanz ist. So wird bei Gegenwart von Oxalsäure oder Ameisensäure die Schwärzung weitaus früher eintreten, als wenn nur Cellulose, nämlich die Papierfaser allein, als oxydirbare Substanz vorhanden ist. Daraus erklärt sich die oben erwähnte Verschiedenheit der Resultate, die Hunt bei seinen Experimenten erhielt. Werden statt der Platinoxysalze direct die Oxydulsalze auf Papier aufgetragen, so tritt selbstverständlich kein Ausbleichen, sondern durch Reduction zu metallischem Platin gleich ein Schwärzen der belichteten Stellen ein.

Doch scheint es uns unzweifelhaft, dass bevor noch die sichtbare Schwärzung eingetreten ist, also bei kurzer Belichtung (z. B. 10-15 Minuten im Schatten), schon eine Veränderung mit dem Platinsalz stattgefunden hat, da das Salz an den belichteten Stellen die Fähigkeit erlangt hat, durch organische Eisenoxydulsalze leichter reducirt zu werden, als im nicht belichteten Zustande.

Dies erhellt aus einem von uns in folgender Weise durchgeführten Versuche: Es wurde ein mit einer Lösung von Kaliumplatinchlorür und Oxalsäure präparirtes Papier unter einer Papierscala durch 15 Minuten im Schatten belichtet; das Papier, auf welchem nicht der geringste Lichteindruck sichtbar war, zeigte nach der darauffolgenden Behandlung mit einer kalten, wässerigen Lösung von Ferroxyalat in Kaliumoxyalat, welche so verdünnt war, dass sie unbelichtetes Kaliumplatinchlorür nicht reducirt, ein schwaches, aber doch gut definirtes Bild der Papierscala. Worin diese Veränderung besteht, konnten wir nicht constatiren; doch erinnert diese Erscheinung an analoge Vorgänge bei schwach belichtetem Chlor Silber, bei welchem der noch nicht sichtbare Lichteindruck durch entsprechende Reductionsmittel wahrnehmbar gemacht werden kann.

Bemerkenswerth in dieser Beziehung ist auch die Beobachtung Geh-

len's ¹⁾, dass eine ätherische Lösung von Platinchlorid nach stattgehabter Belichtung die Eigenschaft erlangt von Eisenvitriol unter Ausscheidung von metallischem Platin zersetzt zu werden. Gehlen nimmt als Ursache dieser Veränderung an, dass entweder das Platinchlorid durch die Lichteinwirkung eine Veränderung erleidet, und nun durch den Eisenvitriol leichter gänzlich desoxydirt wird, oder aber, dass der noch in der Auflösung befindliche Aether mit wirksam gewesen sei. Bekanntlich wird weder Platinchlorid noch Platinchlorür von Eisenvitriol niedergeschlagen; wohl aber bei Gegenwart gewisser leicht oxydirbarer organischer Verbindungen, wie z. B. organischer Säuren. Da nun bei der Belichtung der ätherischen Platinlösung eine Reduction des Platinchlorids zu Chlorür und daher auch die Bildung von organischen Säuren zweifellos vor sich gehen, so durften beide von GEHLEN angegebene Varianten des Verlaufes der Reaction gleichzeitig statthaben.

Wie aus den vorerwähnten Untersuchungen Über die Lichtempfindlichkeit der Platinsalze erhellt, ist es bisher nicht möglich gewesen Platinsalze herzustellen, welche sich genügend rasch im Lichte zu metallischem Platin reduciren, so dass sie zur directen Bilderzeugung in analoger Weise wie Silbersalze hätten verwendet werden können.

¹⁾ Landgrebe »Über das Licht« 1834 p 93.

Wohl aber lässt sich diese Aufgabe auf indirectem Wege dadurch lösen, dass man mittelst einer entsprechenden lichtempfindlichen Substanz ein sozusagen provisorisches Bild erzeugt und dieses in geeigneter Weise in ein Platinbild umwandelt.

Die zur Verwendung kommende lichtempfindliche Substanz muss in erster Linie der Bedingung entsprechen, einerseits durch das Licht in einer Weise verändert zu werden, dass sie die Befähigung erlangt, bei weiterer geeigneter Behandlung Platinsalze zu metallischem Platin zu reduciren, andererseits aber darf dieser Substanz in noch unbelichtetem Zustande diese Eigenschaft nicht schon innewohnen. Fernere Bedingungen, die an diesem Körper gestellt werden müssen, sind ein entsprechender Grad von Lichtempfindlichkeit und eine sichtbar wahrnehmbare Veränderung durch die Lichteinwirkung, oder mit anderen Worten das provisorische Bild soll rasch und genügend deutlich erscheinen.

Betrachtet man die bekannteren lichtempfindlichen Substanzen, so sind es insbesondere die Salze der schweren Metalle, wie beispielsweise die Salze des Silbers, des Urans und des Eisens, welche sich hiezu am besten zu eignen scheinen, indem sie im Lichte bei Gegenwart organischer Substanzen eine vollständige oder partielle Reduction erleiden und in diesem Zustande die Befähigung besitzen, Salze der edlen Metalle zu reduciren.

INDIRECTE ERZEUGUNG VON PLATINBILDERN MITTELST SILBER- UND URANSALZEN.

1. MITTELST SILBERSALZEN.

Dieser Process, der hin und wieder praktisch ausgeübt wird, besteht darin, dass auf gewöhnliche Weise hergestellte Silbercopien mittelst Platinlösungen behandelt werden, wobei (analog dem Tönen mit Goldsalzen) ein theilweiser oder bei längerer Einwirkung vollständiger Ersatz des Silbers durch das Platin stattfindet. So viel uns bekannt ist, war CARANZA ²⁾ einer der Ersten, welcher eine bestimmte Vorschrift für das Tönen von Silberbildern mit Platin publicirte: er verwendete hiezu eine mit Salzsäure angesäuerte, sehr verdünnte Lösung von Platinchlorid in dest. Wasser (1:2000).

²⁾ »Lumiere.«, Februar 1856 und Phot. News, Bd. 1, 1859, p. 251

Dieser Vorschrift ganz ähnlich sind jene, welche in der Folge von HAAKMANN ³⁾, WATT ⁴⁾, GWENTHLIAN ⁵⁾, SELTON ⁶⁾, MAUGHAM ⁷⁾, KAY ⁸⁾ u. A. veröffentlicht wurden.

HAACKMANN constatirte, dass Bilder auf stumpfem Papier sich viel leichter tonen lassen, als solche auf Albuminpapier, und dass im Allgemeinen Platinbäder nicht so energisch wie Goldbäder wirken; WATT bemerkte, dass auf diese Weise hergestellte Platinbilder, fortwährend dem Lichte ausgesetzt, selbst nach Jahren keine Veränderung zeigten; und GWENTHLIAN zeigte, dass saure Platinlösungen schwarze, alkalische jedoch braune Töne geben. Die Platin-Tonbäder für Papierbilder konnten sich bisher in der Praxis neben den Goldbädern nicht einbürgern, indem einerseits dieselben zu träge wirken, andererseits die mit Platinsalzen erzielten Farbentöne gegenüber jenen, welche Goldtonbäder geben, an Mannigfaltigkeit etwas zurückstehen.

Der Grund, warum Platinbäder träger wirken, als Goldbäder, ist unzweifelhaft in der schwereren Reducirbarkeit der Platinsalze gegenüber den Goldsalzen zu suchen.

Eine andere Verwendung fanden die aus Silberbilder hergestellten Platinbilder bei den auf Glas oder Porzellan eingebrannten Photographien. GRÜNE ⁹⁾ verfuhr hiebei derart, dass er ein Collodion-Silberbild in ein Platinbild verwandelte, dasselbe auf Glas oder Porzellan übertrug und mittelst eines bleihaltigen Flussmittels einbrannte. Ein dem Tönen der Papierbilder ganz analoger Process liegt auch der Verstärkung von Negativen mittelst Platinsalzen zu Grunde. Auch hier ist die Wirkung des letzteren auf das Silberbild rein chemischer Natur, indem Chlorsilber gebildet und Platin ausgeschieden wird; es lässt sich deshalb die Platinverstärkung nicht wie die Pyrogallol- oder Eisenverstärkung beim nassen oder die Gallusverstärkung beim Gelatine-Emulsionsverfahren beliebig lange fortsetzen, sondern findet bald ihre Grenzen.

³⁾ Phot. News, Bd. I, 1859, p. 251.

⁴⁾ Ibid. Bd. II, 1859, p. 204.

⁵⁾ Ibid. Bd. II, 1859, p. 263.

⁶⁾ Ibid. Bd. VIII, 1864, p. 182.

⁷⁾ Ibid. Bd. VIII, 1864, p. 184.

⁸⁾ Ibid. Bd. XIV, 1870, p. 26.

⁹⁾ Phot. Archiv Bd. XI, 1870, p. 230.

EDER und TÓTH ¹⁰⁾ stellten eingehende Untersuchungen über die Einwirkung von Platinchlorid auf mit Eisen entwickelte Negative (nasses Verfahren) an und verglichen die Wirkungen von Platinlösungen, welche mit verschiedenen Säuren angesäuert und verschieden concentrirt waren.

Als beste Concentration, auf die übrigens nach ihren Erfahrungen nicht viel ankommt, fanden sie eine Lösung von 1 Th. Platinchlorid auf 800 bis 1000 Th. Wasser. Concentrirtere Lösungen arbeiten rascher, verdünntere langsamer, bei entsprechend langer Einwirkung ist das schliessliche Resultat jedoch immer dasselbe.

Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure, dem Platinbade zugesetzt ¹¹⁾, zeigten so ziemlich dieselben Wirkungen; die Silberbilder werden rasch schwarz ¹²⁾, jedoch nur in der Aufsicht; bei durchfallendem Lichte unterscheiden sie sich kaum von unverstärkten Negativen. Neutrale Bäder sind nach EDER und TÓTH ganz ohne Vortheil; sie arbeiten nur langsamer als saure.

Zur Vermehrung der Dichte der Negative verwandelten EDER und TOTH das bei Einwirkung des Platinchlorids auf das Bild sich bildende Chlor-silber durch Uebergiessen des verstärkten Negativs, ohne zu waschen, mit einer Eisenvitriollösung (Eisenentwickler) in metallisches Silber und wiederholten die Operation des Verplatinirens und Entwickelns nach Bedarf mehrere Male. Sie fanden jedoch, dass dieser Process sich nur innerhalb gewisser Grenzen wiederholen lässt, weil das Platinschwarz sich bei der dritten oder vierten Wiederholung nicht mehr fest anlegt, sondern abgeschwemmt wird. EDER und Toth versuchten auch, der Platinlösung (500 ccm mit Essigsäure angesäuert) Eisenvitriol (20 gr.) zuzusetzen, damit der oben geschilderte Reductions- und Niederschlagungsprocess sich im Bade selbst vollziehe; das Resultat war so ziemlich dasselbe, wie bei getrennter Anwendung reiner Platin- und Eisenlösung. Diese Modification des Verstärkungsprocesses wurde aber von den Experimentatoren nicht anempfohlen, da eine Eisenvitriol enthaltende Platinlösung sich nach mehreren Wochen unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt. Im Allgemeinen ist beim nassen Verfahren mit der Platinverstärkung allein, ohne Zuhilfenahme einer anderen Methode, nicht genügende Dichte zu erzielen; das Platinchlorid hat daher als Verstärkungsmittel in die Praxis nicht Eingang gefunden.

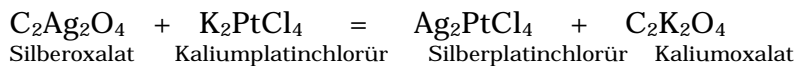
¹⁰⁾ Phot. Corresp. Bd. XII, 1875, p. 237.

¹¹⁾ Auf 500 ccm Platinchloridlösung 1:800 nahmen sie entweder 20 Tropfen Salpetersäure oder 30 Tropfen Eisessig oder 30 Tropfen Salzsäure.

¹²⁾ Am raschesten wirkt die mit Salpetersäure, am wenigsten rasch die mit Essigsäure versetzte Platinlösung

In neuester Zeit hat WILLIS ¹³⁾ versucht, die Platinverstärkung für Gelatine-Emulsionsplatten zu verwerthen.

Zu diesem Behufe führt er das dunkle Silberbild durch Behandlung mit Ferridoxalat in ein weisses Bild von Silberoxalat über, wäscht es dann mit destillirtem oder Regenwasser und behandelt es mit einer verdünnten Lösung von Kaliumplatinchlorür; letzteres Salz zerlegt das Silberoxalat unter Bildung von Silberplatinchlorür:



Wird nun das Silberplatinchlorür-Bild mit Ferrooxalat-Entwickler übergossen, so wird das ganze Silber und mit demselben auch ein Theil des Platins metallisch reducirt. Der praktischen Verwerthung dieser Verstärkungsmethode dürfte aber die Eigenschaft der Platinsalze, die Gelatine vollständig unlöslich und undurchlässig zu machen und somit Unregelmässigkeiten bei Ausübung des Processes zu Veranlassen, entgegenwirken.

Ein Umstand, der überhaupt die Anwendung von Platinverstärkungen für Gelatineplatten nicht recht brauchbar erscheinen lässt.

WILLIS fand weiters, dass sich die Dichte von Gelatinenegativen auch ohne Anwendung von Platinsalzen, blos mittelst des Ferridoxalates allein vermehren lässt.

Das Negativ wird nämlich so lange der Wirkung des Ferridoxalates unterworfen, bis es durch und durch weiss geworden ist, dann durch 2 bis 3 Minuten in Wasser gewaschen und schliesslich mit dem gewöhnlichen Ferrooxalat-Entwickler behandelt, welches das Silberoxalat wieder zu metallischem Silber reducirt. Man erhält auf diese Weise eine grössere Dichte der dunklen Stellen (welche mitunter braun werden) und erreicht noch den Vortheil, dass eine gelbliche Färbung des Negatives, wie solche z. B. von der Pyrogallol-Entwicklung herrührt, vollständig verschwindet. Wie WILLIS durch diesen Kreisprocess eine grössere Dichte der Negative erlangt, ist uns nicht klar; es müsste denn sein, dass durch die Ablagerung basischer Eisensalze an den belichteten Stellen eine Verdichtung derselben stattfindet.

¹³⁾ Phot. News Bd. XXVI, 1882, p. 183.

2. MITTELST URANSALZEN.

Ueber die indirecte Erzeugung von Platinbildern mittelst Uransalzen fanden wir in der photographischen Literatur sehr spärliche Angaben. Nach MONCKHOVEN ¹⁴⁾ soll NIÉPCE DE ST. VICTOR die ersten Versuche in dieser Richtung gemacht haben; er exponirte mit Urannitrat getränktes Papier dem Lichte und entwickelte das schwach sichtbare, aus Uranoxydulsalz bestehende Bild durch Behandlung desselben mit Gold- oder Platinlösung.

BOLLMANN ¹⁵⁾ verwendete auch Platinsalze bei Herstellung von Uranbildern, indem er entweder das Uransalz mit einem Platinsalz gemischt auf Papier auftrug und das copirte Bild mit anderen Metallösungen, wie z. B. mit Goldlösung kräftigte, oder aber nach KRONE ¹⁶⁾ ein Uranbild zuerst in ein Silberbild und dann in ein Platinbild umwandelte.

Diese Prozesse fanden keine weitere Anwendung. Im Allgemeinen besitzt jeder Uran-Platinprocess den Nachtheil, dass die copirten Bilder gar nicht oder fast gar nicht sichtbar sind, da durch die Lichteinwirkung nur eine schwache Farbenveränderung von Lichtgelb in Lichtgrün stattfindet; eine Beurtheilung der Copirzeit wäre nur bei Anwendung eines passenden Photometers möglich. Nach unseren Versuchen dürfte sich der Process analog durchführen lassen wie das später zu beschreibende Platineisenverfahren. Die oben erwähnte Schwierigkeit beim Copiren auf Uranpapier jedoch, sowie der ziemlich hohe Preis der Uransalze machen, wie wir glauben, dessen Einführung in die Praxis nicht recht thunlich.

¹⁴⁾ Bull. De l'Assoc. Belge de Phot. VI. Bd., p. 335

¹⁵⁾ Bollmann's Phot. Monatshefte 1862, p. 37.

¹⁶⁾ Bulletin de la Soc. franc. de Phot. Bd. XXVIII, April 1882.

INDIRECTE ERZEUGUNG VON PLATINBILDERN MITTELST EISENSALZEN.

Die leichte Reducirbarkeit der organischen Eisensalze durch die Wirkungen des Lichtes ist überhaupt einer vielfachen Anwendung in der Photographie fähig; sie wurde schon von HERSCHEL ¹⁷⁾ und HUNT ¹⁸⁾ erkannt und zur Erzeugung von Lichtbildern benützt.

Diese beiden Experimentatoren verwendeten auf Papier aufgetragene Lösungen von Ferridcitrat oder -oxalat oder der Ammonium-Doppelsalze und wandelten nach der Belichtung die entstandenen Oxydulbilder durch Eintauchen in Lösungen von Gold-, respektive Silber- oder Quecksilbersalzen, oder Ferridcyankalium in Gold-, respektive Silber-, Quecksilber- oder Berlinerblau-Bilder um. Denselben Process hat MONCKHOVEN ¹⁹⁾ 1863 wiederholt und praktische Vorschriften zu dessen Ausübung gegeben.

Platinsalze scheinen vorgenannte Experimentatoren nicht in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen zu haben; wenigstens fanden wir in ihren Publicationen nichts davon erwähnt.

Die Leichtigkeit aber, mit der Platinsalze von organischen Eisenoxydulsalzen reducirt werden, liess erwarten, dass letztere auch zur Erzeugung von Platinotypien besonders geeignet wären.

HUNT ²⁰⁾ glaubte diese Thatsache in der Weise ausnutzen zu können, dass er Mischungen der Lösungen von Platinchlorid und Ferridoxalat auf Papier auftrug und diese nach dem Trocknen der Lichtwirkung aussetzte.

Nach einer Belichtung von wenigen Minuten fand er, dass jene Theile des Papiere, welche der Lichtwirkung ausgesetzt gewesen, bei weitem dunkler geworden waren als jene, welche durch einen darauf gelegten Körper vor der Lichtwirkung geschützt blieben, dass aber bei längerer Insolation ein Ausbleichen der gedunkelten Partien eintrat.

Die Hoffnungen HUNT'S, auf diese Weise kräftigere Bilder zu bekommen, als bei Anwendung von Platinsalzen ohne Zusätze, fanden daher keine Verwirklichung.

Es ist dies auch vollkommen erklärlich, wenn man berücksichtigt, dass Platinsalze nur von Lösungen des bei der Belichtung gebildeten Ferroxalates reducirt werden, und dass die Farbenveränderung, welche HUNT beobachtete, lediglich dem Eisensalze zugeschrieben werden muss.

¹⁷⁾ ¹⁸⁾ R. Hunt, »Researches on light«, II. Aufl. 1854, p. 163

¹⁹⁾ Bull. Belge de la Phot. Bd. II, 1863, p. 290

Das Platinsalz erleidet zwar bei längerer Belichtung, wie Eingangs schon erwähnt wurde, auch eine Farbenveränderung, die jedoch im Vergleiche mit jener des Ferridoxalates nur so unbedeutend ist, dass sie sich der Beobachtung entzieht.

Auch MERGET ²¹⁾ versuchte (1873) Platinbilder auf indirectem Wege mittelst Eisensalzen herzustellen.

Er benützte zu seinen Versuchen Lösungen von Platinchlorid mit Eisenchlorid und Weinsäure; damit präparirtes Papier gab, unter einem Negativ der Lichtwirkung ausgesetzt, weisse Ferrochloridbilder auf gelbem Grunde. Das zerfliessliche Ferrochlorid zog Feuchtigkeit aus der Luft an und sollte in diesem Zustande bei gleichzeitiger Einwirkung von Quecksilberdämpfen die Reduktion des Platins vollführen.

Die auf diese Weise erhaltenen Bilder wusch er zur Entfernung der Eisensalze mit schwach angesäuertem Wasser.

Ausser den Quecksilberdämpfen wendete MERGET bei seinen Versuchen auch Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff - und Joddämpfe als Entwickler an.

Die Bedingungen des Erfolges liegen übrigens nach Merget nicht nur in der mehr oder minder glücklichen Wahl der empfindlichen Substanzen, sondern auch in der gehörigen Präparirung und in der physikalischen Eigenschaft der empfindlichen Schichten.

Sollen Abdrücke durch directe oder indirecte Reduktion der Salze von Edelmetallen hergestellt werden, so bangt, nach MERGET, die Kraft des Farbtones auch wesentlich von dem Korn der empfindlichen Schichte ab. Dieses lässt sich entweder durch entsprechende Wahl des Papiers, oder durch Zusatz gewisser Substanzen erreichen, die fein krystallinisch oder pulverig, dabei unlöslich sind, und deren Partikelchen zwischen den Theilchen der lichtempfindlichen Substanz eingelagert sind.

Dieses von MERGET angegebene Verfahren der indirecten Erzeugung von Platinbildern scheint über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen zu sein, wir fanden wenigstens in der photographischen Literatur keine weiteren Angaben hierüber.

Jedenfalls erfordern Platinsalze, um sie auf analoge Art wie Gold- und Silbersalze zur Bilderzeugung zu verwenden, kräftigere Reductionsmittel als diese. So z. B wird aus Lösungen von Platinchlorid das Platin von Ferrooxalat allein nicht ausgefällt, wohl aber tritt dieser Process ein, wenn man die reducirende Wirkung des Oxalates durch gleichzeitige Anwesenheit von Kaliumoxalat steigert.

²⁰⁾ R. Hunt, »Researches on light«, II. Aufl. 1854, p. 157

²¹⁾ Phot. Corresp. 1873, Bd. X, p. 105.

Um daher ein auf Ferridoxalat-Papier durch Lichtwirkung entstandenes Bild in eine Platinotypie umzuwandeln, sind nebst einem Platinsalze noch Körper erforderlich, welche, wie beispielsweise die löslichen Oxalate, Tartrate, Citrate etc., im Stande sind, die Wirkung des Eisenoxydulsalzen zu erhöhen.

Dies scheint auch WILLIS erkannt zu haben, indem er darauf das nach ihm benannte Platin-Druckverfahren gründete ²²⁾. Dieses Verfahren, welches er 1873 in England patentiren liess, bestand im Wesentlichen darin, dass Papier (oder Holz) mit einer

Auflösung von Platin-, Iridium- oder Goldsalz oder einer Mischung derselben getränkt, nach dem Trocknen mit oxalsaurem oder weinsaurem Eisen überzogen, wieder getrocknet und unter einem Negativ belichtet wurde, bis ein schwaches, braunes Bild erschien.

Durch Aufstreichen einer Lösung von oxalsaurem Kali wurde das schwache Braun in ein kräftiges intensives Schwarz verwandelt.

FÜR DIE PRAKTISCHE AUSFÜHRUNG GAB WILLIS FOLGENDE RECEPTE:

1. Papier wird mit einer Auflösung von 1 Th. Chlorplatinkalium in 48 Th. Wasser überzogen. Nach dem Trocknen wird es mit einer Lösung von 1 Th. Bleinitrat in 12 Th. Wasser getränkt; nach nochmaligem Trocknen wird es mit einer Lösung von 1 Th. Ferridoxalat in 8 Th. Wasser bestrichen, wozu etwas Oxalsäure kommt, um das Oxalat löslicher zu machen. Nach dem Trocknen kann das Papier unter einem Negativ belichtet werden. Das Bild lässt man auf einer heissen Lösung von oxalsaurem Kali schwimmen; schliesslich wäscht man es in einer schwachen Lösung von Oxalsäure in Wasser, dann in unterschwefligsaurem Natron und endlich wieder in Wasser.

2. Man verfährt ganz wie vorhin, nur nimmt man statt der Bleilösung eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat in 60 Theilen Wasser. Wenn die Bilder aus der schwachen Oxalsäurelösung kommen, taucht man sie entweder nur in eine starke Chlorammoniumlösung, oder in eine schwache, Chlorammoniumlösung und hierauf in eine schwache Ammoniaklösung. Schliesslich wäscht man im Wasser aus.

3. Papier wird mit einer Lösung von 1 Theil Bromplatin in 40 Theilen Wasser, und nach dem Trocknen mit einer starken Lösung von weinsaurem Eisenoxyd getränkt und wieder getrocknet.

²²⁾ Specification of W. WILLIS jun. A. D. 1873 5th June, Nr. 2011.. Im Auszuge enthalten in: Phot.

Archiv 1874, p. 26, und Phot. Correspondenz 1874, p 51. Siehe Anhang

Nun wird das Papier unter dem Negativ belichtet und das erhaltene Bild durch Schwimmenlassen auf einer heissen Lösung von oxalsaurem Kali entwickelt. Sodann wird das Bild in schwache Oxalsäurelösung getaucht und schliesslich in Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Das eben beschriebene Platinverfahren, welches nach Angabe WILLIS, in seinen Händen gute Resultate gab, wurde von ihm 1878 durch eine Modification ersetzt, welche es gestattete in einfacherer und sicherer Weise Bilder von grösserer Gleichmässigkeit und Unveränderlichkeit zu erreichen.

Diese Verbesserung bildete den Gegenstand eines zweiten Patentest ²³⁾, und bestand der Hauptsache nach darin, dass das Silbersalz ganz eliminiert wurde und die Entwicklungsflüssigkeit einen Zusatz von Chlorplatinkalium erhielt.

Wir lassen hier einen kurzen Auszug aus der Patentbeschreibung folgen: *Papier oder eine andere passende Unterlage wird mit einer Lösung folgender Zusammensetzung präparirt, u. zwar*

<i>Wasser</i>	<i>30 Th.</i>
<i>Chlorplatinkalium</i>	<i>1 Th.</i>
<i>Ferridoxalat</i>	<i>4,5 Th.</i>
<i>Bleichlorid</i>	<i>0,13 Th.</i>

Nach dem Trocknen wird das Papier unter einem Negativ belichtet und das Bild durch Schwimmenlassen oder Eintauchen in einer heissen Lösung von

<i>Wasser</i>	<i>30 Th.</i>
<i>Chlorplatinkalium</i>	<i>0,5 Th.</i>
<i>Kaliumoxalat</i>	<i>8 Th.</i>

entwickelt.

Die folgenden Operationen waren identisch mit jenen, welche bei dem früheren Verfahren ausgeübt wurden.

In der Patentspecification erwähnt WILLIS ferner, dass er statt den oben erwähnten Platinsalzen auch andere Platinsalze oder Salze anderer Metalle, wie Gold, Iridium oder Palladium anzuwenden pflege; dass er das Bleichlorid manchesmal ganz weglasse oder durch Quecksilberchlorid ersetze; endlich, dass er dem Entwickler statt des Chlorplatinkaliums ebensogut auch andere Salze des Platins oder anderer Metalle zusetzen könne, im Allgemeinen aber das Chlorplatinkalium allen anderen vorziehe.

²³⁾ Specification of W. WILLIS jun. A. D. 1878 12th July, Nr. 2800. Im Auszuge enthalten in: Phot. Mitth. J. XV, p. 316, und im Phot. Archiv 1879, p. 7 Siehe Anhang.

Im Jahre 1880 nahm WILLIS ein drittes Patent ²⁴⁾ auf eine weitere Verbesserung des Platinverfahrens, welche darauf basirte, dass er die Menge des Platinsalzes in der Präparationslösung bedeutend vermehrte, hiefür jedoch in derselben die Zusätze von Silber- oder Bleisalz und in der Entwicklungslösung das Platinsalz ausliess; hiedurch wurde nicht nur das Verfahren bedeutend vereinfacht und wohlfeiler, sondern auch alle Gefahren einer Färbung der weissen Partien der Bilder, wie selbe bei Anwendung von Blei- oder Silbersalzen möglich war, vermieden. In dieser Patentspecification gibt WILLIS die Zusammensetzung der Präparationslösung folgendermassen an ²⁵⁾:

Wasser	30 Th.
Kaliumplatinchlorür	4,2 Th.
Ferridoxalat	4,2 Th.

und sagt weiter, dass er bei diesem verbesserten Verfahren per 1000 qcm. Oberfläche im Minimum 0,12 gr, gewöhnlich aber 0,27 gr und mehr Kaliumplatinchlorür zu verwenden pflegt.

WILLIS spricht auch von verbesserten Entwicklungslösungen, welche Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcitrat oder Tartrat oder Mischungen dieser Salze, oder endlich Natrium-, Kalium- oder Ammoniumacetat, Mono- oder Diammonium oder Mononatriumphosphat enthalten können. Ueber die Eigenschaften und Wirksamkeit von derlei Entwicklungslösungen ist in der Patentspecification nichts enthalten; sie sind eben nur angeführt.

Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Platinotypien wurde im Laufe der Zeit mehrmals, aber nicht mit glücklichem Erfolge nachzuahmen und zu modificiren versucht.

So hat beispielsweise DR. KONINCK ²⁶⁾ ein dem Verfahren WILLIS ähnliches angegeben, in welchem an Stelle des Platinchlorürs, Platinchlorid verwendet erscheint.

DR. KONINCK konnte nach seinen Aussagen jedoch nur graue Bilder erhalten, welche Erscheinung darin ihren Grund hat, dass das Platinchlorid stets stark sauer ist, eine Eigenschaft, welche einen vollständigen Reductionsprocess verhindert ²⁷⁾.

²⁴⁾ Specification of W. WILLIS jun, A. D. 1880, 15th March, Nr. 1117. Siehe Anhang.

²⁵⁾ In dieser Patent-Specification betont WILLIS ausdrücklich, dass er Platinoxidulsalze (platinous salts) anwende, während er in den früheren Specificationen nur allgemein von Chlorplatinkalium (potassic chloroplatinite) spricht. Letztere Bezeichnung wurde seinerzeit in mehreren photographischen Journalen mit »Kaliumplatinchlorid« übersetzt

²⁶⁾ Phot. Mittheil. 16. Jahrg., p. 73

²⁷⁾ Siehe hierüber p. 24.

Diese Behauptung wird auch durch die weitere Bemerkung KONINCK'S bestätigt, dass bei Anwendung einer mit Aetznatron alkalisch gemachten Seignettesalzlösung bessere Resultate erzielt werden.

In analoger Weise wurde 1880 auch von ROPPE ²⁸⁾ versucht, in WILLIS' Platinverfahren das wenig bekannte Kaliumplatinchlorür durch das leichter zu beschaffende Platinchlorid oder dessen Natriumdoppelsalzes zu ersetzen, um hiedurch dieses Verfahren auch weiteren Kreisen leichter zugänglich zu machen.

Roppe fügte ebenso wie WILLIS in seinem zweiten Verfahren der Entwicklungslösung eines der früher erwähnten Platinsalze hinzu. Dieser Operationsmodus hat aber den bedeutenden Nachtheil, dass besonders bei platinarmen Entwicklungsbädern das gebildete Eisenoxydulsalz früher weggelöst wird, ehe es noch die vollständige Redoxionsarbeit geleistet hat, dass es daher schwierig ist, den Bildern genügende Kraft zu geben.

Andererseits ist zu berücksichtigen, dass die Operationen mit einem derartigen, Platin enthaltenden Entwickler, wo doch stets durch Verspritzen, Adhäsion der Lösung an den Bildern etc. Verluste unvermeidlich sind, als zu kostspielig sich zu einer praktischen Verwendung nicht eignen dürften.

Diese beiden Nachtheile hat eben WILLIS durch die letzten Verbesserungen seines Verfahrens erfolgreich bekämpft, indem er das Platinsalz aus dem Entwickler eliminirte, hiefür aber in der Präparationslösung eine grössere Menge Platin verwendet.

Bei der Exposition im Lichte entsteht ein provisorisches Eisenoxydulbild, welches beim Eintauchen in die Entwicklungsflüssigkeit in einem gleichsam in der Bildschicht entstehenden concentrirten Platinbade in ein Platinbild umgewandelt wird.

Die grossen Vortheile, welche das Platinverfahren auszeichnen, wie z. B. bedeutende Empfindlichkeit, Einfachheit der Manipulationen, Unveränderlichkeit der Copien, sowie seine Eignung zur Erzielung von Effecten, wie sie schöner mit anderen photographischen Verfahren kaum zu erreichen sind, haben uns veranlasst, diesem Verfahren unsere besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Nachdem aber in WILLIS' Patentbeschreibungen aus leicht begreiflichen Gründen nur ziemlich allgemeine Daten gegeben sind, darin auch vermieden wurde, die Wahl dieses oder jenes Präparates zu begründen, endlich auch Angaben über die mit den verschiedenen, angeführten Substanzen erzielten Resultate vollständig fehlen, sahen wir uns genöthigt,

²⁸⁾ Phot. Correspondenz 1880, p. 38, aus dem Bull. de l'Assoc. Belge de Phot. Bd. 6, p. 302.

ganz unabhängig von den vorerwähnten Publicationen eine Reihe der nach unserer Ansicht möglicher Weise brauchbaren Platin- und Eisensalze, sowie die eventuelle Veraendbarkeit verschiedener Entwicklungslösungen näher zu studieren.

DIE EISENSALZE.

Alle Eisenoxydsalze sind bei Gegenwart organischer Substanzen mehr oder weniger lichtempfindlich, indem sie durch die Lichtwirkung zu Oxydulsalzen reducirt werden. Es muss sich daher im Principe jedes Oxydulsalz zur Erzeugung von Platinbildern verwenden lassen, sobald als Bildträger eine organische Substanz, wie Papier, Gelatine, Stärke etc. benützt wird. Den Vorzug werden aber jene Eisensalze verdienen, bei denen die Reduction möglichst rasch vor sich geht, bei denen daher die Exposition im Lichte auf ein Minimum beschränkt werden kann.

Bei der Wahl des Eisensalzes hat man ferner darauf zu achten, dass bei dem Reductionsprocess nicht stärkere Säuren, besonders Mineralsäuren, frei werden, da diese der Reduction des Platinsalzes entgegenwirken, die Entwicklung des Bildes somit verhindern. Aus diesem Grunde ist z. B. das so lichtempfindliche Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure nicht anwendbar, da bei der Belichtung freie Salzsäure entsteht. Fasst man diese beiden Bedingungen zusammen, so muss man den Verbindungen des Eisenoxyds mit organischen Säuren, also den organischen Ferridsalzen vor allen anderen Combinationen den Vorzug geben. Von diesen Salzen nimmt nach den Untersuchungen von DR. EDER ²⁹⁾ das Oxalat und seine Doppelsalze bezüglich der Lichtempfindlichkeit den ersten Rang ein; an diese reihen sich dann das Tartrat und das Citrat an.

DR. EDER bestimmte zunächst die Lichtempfindlichkeit dieser Salze in wässrigen Lösungen aus den nach einer gewissen, für alle gleichen Dauer der Belichtung gebildeten Mengen von Eisenoxydul. Die Grösse der von DR. EDER bestimmten photochemischen Zersetzung bei 17° - 20° ist aus nachstehenden Zahlen zu entnehmen.

FERRIDCHLORID + OXALSÄURE	100
FERRIDOXALAT	89
AMMONIUM-FERRIDOXALAT	80
KALIUM- FERRIDOXALAT	78

²⁹⁾ Dr. Eder, »Neue Untersuchungen über lichtempfindliche Eisensalze etc.« Phot. Corresp. 1880, Bd. XVII, p. 219.

FERRIDTARTRAT	80
AMMONIUM-FERRIDTARTRAT	80
AMMONIUM-FERRIDCITRAT	25
FERRIDCHLORID + CITRONENSÄURE	19
FERRIDCHLORID + WEINSÄURE	25

Die vorangeführten Zahlen haben aber ihre volle Giltigkeit nur bei Lösungen von 1-5% Ferridchlorid oder bei der äquivalenten Oxydsalzmenge. Mit steigender Concentration steigt die Lichtempfindlichkeit im Allgemeinen und zugleich vermindern sich die Differenzen zwischen den in den verschiedenen Lösungen entstehenden Quantitäten von Oxydulsalzen.

Sehr auffallend verschieden von den wässerigen Lösungen verhalten sich aus diesem Grunde die auf Papier eingetrockneten Gemenge der erwähnten Eisensalze gegen das Licht.

Um die Differenzen in der Lichtempfindlichkeit unter diesen Umständen zu constatiren, wurden von DR. EDER Papierstreifen mit den betreffenden Salzlösungen getränkt und nach dem Trocknen gleichzeitig unter einem Vogel'schen Papierphotometer belichtet. Durch die darauffolgende Behandlung der belichteten Papierstreifen mit einer Ferridcyankaliumlösung erhielt er die »Lichtgrader« in blauer Farbe. Auch bei dieser Versuchreihe erwies sich das Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure am lichtempfindlichsten von allen; weniger lichtempfindlich war das Ferridoxalat, dann folgte das Ammonium- und Natrium-Ferridoxalat, und noch weniger war das Kalium-Ferridoxalat zersetzt worden.

Die Differenzen der Lichtempfindlichkeit der einzelnen Doppelsalze waren nicht so gross, wie bei den wässerigen Lösungen, namentlich das Natrium- und Ammoniumsalz war fast gleich lichtempfindlich.

Der Reductionsprocess, den diese Salze im Lichte erleiden, verläuft wohl der Hauptsache nach in der Art, dass unter Bildung des entsprechenden Oxydulsalzes Kohlenstoff als Kohlensäure abgespalten wird. Dieser Zersetzungs Vorgang wurde wenigstens bei der Exposition wässriger Lösungen im Lichte u. zw. zuerst von DÖBEREINER ³⁰⁾ im Jahre 1831, später von SUCKOW ³¹⁾, DRAPER ³²⁾, REYNOLDS ³³⁾ und EDER ³⁴⁾ beobachtet.

³⁰⁾ Schweigger's Journal, Bd. 62, p. 90.

³¹⁾ »Ueber die chem. Wirkungen des Lichtes«. 1882, p. 37.

³²⁾ Dingler, Polytechn. Journal, Bd. 146, p. 29.

³³⁾ Brit. Journ. of Phot. 1861, p. 9.

³⁴⁾ Phot. Corresp. 1880, Bd. XVII, p. 219

Am regelmässigsten verläuft er wohl beim Oxalat, da hiebei die freiwerdende Kohlensäure fast genau der theoretischen Menge entspricht; viel unregelmässiger beim Citrat und Tartrat, wo nebst Kohlensäure auch Essigsäure, Oxalsäure etc. entstehen.

Von den obigen, von Eder untersuchten Eisensalzen ist leider das empfindlichste, nämlich Eisenchlorid-Oxalsäure, wie schon oben erwähnt, zur Erzeugung von Platinbildern nicht geeignet.

Hingegen liess sich voraussehen, dass im Allgemeinen die Oxalate, Citrate und Tartrate sich besser würden verwenden lassen; um uns hievon zu überzeugen, machten wir folgenden Versuch:

Lösungen der genannten Salze ³⁵⁾ wurden mit der gleichen Menge Kaliumplatinchlorür ³⁶⁾ versetzt, auf Papier aufgetragen und Streifen hievon nach dem Trocknen gleich lange unter einer Papierscala insolirt. Bei der darauf folgenden Entwicklung mit einer heissen Kaliumoxalatlösung zeigte sich, dass

1. die Schwärzung des mit Ferridoxalat präparirten Streifens bei weitem intensiver und
2. auch die Empfindlichkeit desselben bedeutend grösser war als jene der mit den Tartraten und Citraten präparirten Streifen.

Versuche mit dem Acetat und dem Formiat ergaben, dass ersteres nur sehr wenig empfindlich ist, und dass letzteres schon nach kurzer Zeit und im Dunkeln die Reduction des Platinsalzes veranlasst.

Die Doppelsalze des Ferridoxalates besitzen den grossen Vorzug, dass sie sich leicht in schön krystallisirter Form darstellen lassen, eine Eigenschaft, die dem Ferridoxalat gänzlich abgeht.

Es war daher von Wichtigkeit, diese Salze bezüglich ihrer Brauchbarkeit für den Platineisenprocess einer Prüfung zu unterziehen. Die Anwendung des Kaliumsalzes ist wegen seiner ungenügenden Löslichkeit ausgeschlossen. Doch auch das Natrium- und Ammoniumsalz, über deren Zusammensetzung, namentlich bezüglich ihres Krystallwassergehaltes, die von Dr. Eder durchgeführten Arbeiten völlige Klarheit verschafft haben, entsprechen nicht den an sie gestellten Anforderungen, da die mit diesen Salzen präparirten Papiere eine geringere Empfindlichkeit besitzen und die damit hergestellten Bilder sich durch ungenügende Intensität und Tiefe der Schatten unvortheilhaft von jenen Bildern unterscheiden, die mittelst Ferridoxalat dargestellt waren.

³⁵⁾ Die Concentration der Lösungen wurde derartig gewählt, dass nach der Belichtung auf je ein Molekül Platinchlorür zwei Moleküle Eisenoxydulsalz kamen.

³⁶⁾ Hierüber siehe unter dem Capitel »Die Platinsalze«.

Wir suchten die Ursache dieses Misserfolges durch die Annahme zu erklären, dass die vollständige Reduction der Doppelsalze sich bei der Belichtung nicht mit jener Leichtigkeit und Regelmässigkeit vollzieht, wie dies beim Eisenoxalat der Fall ist, und trachteten diesem Umstande dadurch zuvorzukommen, dass wir die Menge des Doppelsalzes in der Präparationslösung auf die Hälfte reducirten und den Rest des nöthigen Eisens als säurefreies Eisenchlorid zufügten. Doch auch mit dieser Combination konnten wir keine vollständig brauchbaren Resultate erzielen; die Intensität der Schwärzen besserte sich zwar, dafür wurde die Empfindlichkeit noch mehr herabgedrückt und die Bilder hatten überdies einen unschönen, gelblichbraunen Ton.

Durch die oben angeführten Versuche gelangten wir zum Schlusse, dass für den Platinprocess nur das Ferridoxalat mit Erfolg zu verwenden ist; wir haben in Folge dessen bei unseren weiteren Experimenten nur dieses allein als lichtempfindliche Substanz in Betracht gezogen.

Das Ferridoxalat entsteht beim Lösen von Eisenhydroxyd in Oxalsäure³⁷⁾; es bildet sich hiebei eine grünlichbraune Lösung, welche beim Verdunsten einen braunen Syrup hinterlässt, der nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Bei vollständigem Lichtabschluss und bei Temperaturen von 15 bis 30° C. hält sich diese Lösung monatelang unverändert³⁸⁾. Bei höherer Temperatur jedoch, so z. B. bei mehrstündigem Erwärmen bei 50° C. findet eine allmälige Reduction zu Ferrooxalat statt; dieser Reductionsprocess verläuft ungemein rascher, wenn die Lösung oder damit präparirtes Papier der Lichtwirkung ausgesetzt wird.

Das hiebei sich bildende Ferrooxalat stellt ein hellgelbes krystallinisches, im Wasser äusserst schwierig lösliches Pulver dar³⁹⁾, das selbst im feuchten Zustande licht- und luftbeständig ist. Mit Lösungen von Alkalioxalaten befeuchtet, besitzt es äusserst kräftige reducirende Wirkungen⁴⁰⁾.

Aehnlich wie die Alkalioxalate wirken nach unseren Versuchen auch Lösungen von essigsäuren, zitronensäuren, weinsäuren, benzoensäuren, bernsteinsäuren, borsäuren und phosphorsäuren Alkalien, ferner Lösungen von Alkalien oder Alkalicarbonaten.

Es werden hiebei entweder lösliche Doppelsalze oder unlösliche Eisenoxydulsalze von kräftig reducirender Wirkung gebildet; mit kaustischen Alkalien oder Alkalicarbonaten speziell entsteht thatsächlich Eisenoxydul, ein wie bekannt sehr kräftiges Reductionsmittel.

³⁷⁾ Ueber die Darstellung des Ferridoxalates s. »Praktischer Theil«.

³⁸⁾ Dr. Eder und E. Valenta: »Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze«. Sitzungsber. Der k. Akad. der Wissensch. II. Abth. October 1880.

³⁹⁾ 1Th. Des Salzes löst sich in 5000 Th. Wasser von 15°C. Ebenda.

⁴⁰⁾ Ebenda.

DIE PLATINSALZE.

Eine noch wichtigere Rolle als die Eisensalze spielen bei dem in Rede stehenden Verfahren die Platinsalze, da sie das Material, nämlich das metallische Platin, liefern, aus welchem die Bilder schliesslich bestehen werden. Da bei der Bilderzeugung, wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde, ein Reductionsprocess vor sich geht, werden nur jene Platinsalze für das Verfahren geeignet sein, welche durch die oben aufgeführten Reduktionsmittel leicht reducirt werden, und hiezu nur verhältnissmässig geringe Mengen Eisenoxydulsalze bedürfen.

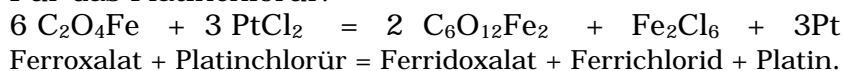
Da ferner bei der Papierpräparation die Platinsalze gleichzeitig mit der Eisenlösung aufgetragen werden ⁴¹⁾, so müssen alle jene Platinverbindungen ausgeschlossen bleiben, welche beim Mischen mit dem Eisensalze störende Nebenreactionen veranlassen könnten.

Von allen Platinsalzen scheinen die Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen der ersteren Bedingung am Besten zu entsprechen, während die Sulfit- und Cyandoppelverbindungen und die Salze der Ammoniumplatinbasen schwierig oder gar nicht reducirt werden.

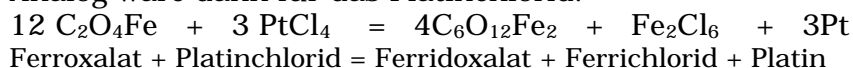
Abgesehen hievon empfiehlt sich die Verwendung der erstgenannten Salze schon aus dem Grunde, weil sie leichter, daher auch wohlfeiler hergestellt werden können.

Der Verlauf des chemischen Processes bei der Bildhervorrufung wird nach BERKELEY ^{41a)} am einfachsten durch nachstehende Formel versinnlicht.

Für das Platinchlorür:



Analog wäre dann für das Platinchlorid:



Gegen die volle Giltigkeit dieser Darstellung des Processes spricht die von uns bei der Bildhervorrufung in heisser Kaliumoxalatlösung beobachtete Gasentwicklung.

⁴¹⁾ Siehe »Praktischer Theil«.

^{41a)} Phot. News 1882, p. 157.

Dieselbe kann offenbar nur daher rühren, dass die an das Eisen gebun-

denen Oxalsäurereste durch Chlor ersetzt werden und als Kohlensäure gasförmig entweichen. Es lässt sich daher mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass der Verlauf des Processes kein so glatter ist, wie er oben angegeben erscheint, sondern wahrscheinlich ein viel complicirter sein wird; wir wollen hier auch daran erinnern, dass das Platinsalz, wie wir schon erwähnten, bei der Belichtung ebenfalls eine geringe Veränderung erleidet.

Wie auch der Reductionsprocess verlaufen mag, stets wird das Platinchlorid zu seiner vollständigen Reduction doppelt so viel Ferroxalat erfordern, als das Platinchlorür; es ist daher erklärlich, dass es nicht gleichgiltig sein kann, ob man wie WILLIS ein Platinoxydulsalz oder wie KONINCK und ROPPE ein Platinoxysalz zur Bilderzeugung wählt.

Die nothwendige Menge des Eisenoxyduls wird im ersteren Falle geringer sein können, als im letzteren, und da das Eisenoxydul erst bei der Belichtung gebildet wird, die Dauer der letzteren bei Anwendung eines Platinoxydulsalzes bedeutend geringer sein können, als bei Anwendung eines Platinoxysalzes.

Wie bei jedem photographischen Vervielfältigungsverfahren gibt aber auch hier das empfindlichere Präparat bei Anwendung harter Negative weiche, bei weichen Negativen flauere Bilder, während ein langsamer arbeitendes Präparat harte respektive brillante Bilder liefern wird. Im Ganzen genommen wird es daher jedenfalls zweckmässig sein, ein Platinoxydulsalz als Normalsalz zu wählen und diesem bei Anwendung weicher Negative geringe Mengen, bei flauen Negativen grössere Quantitäten Oxydsalz zuzumischen.

Von allen Oxydulsalzen des Platins sind es, nach unseren Untersuchungen, die Platinchlorür- und die Platinbromür-Doppelsalze, die allen Anforderungen am besten entsprechen, und von diesen wieder verdienen die Kaliumsalze den Vorzug; die Doppelsalze des Platinjodürs sind nicht anwendbar, da sie beim Mischen mit der Ferridlösung diese unter Abscheidung von Jod reduciren.

Die entsprechenden einfachen Salze des Platins, nämlich das Platinchlorür und Platinbromür, sind im Wasser unlösliche Körper und müssten daher bei ihrer Anwendung in den entsprechenden Haloidsäuren gelöst werden, ein Vorgang, der, wie an anderer Stelle erläutert wurde, wegen der vorhandenen freien Säure nicht thunlich ist ⁴²⁾.

Das Kaliumplatinchlorür und das analoge Bromür besitzen den Vortheil, dass sie sich verhältnissmässig leicht darstellen und reinigen lassen, hinwieder aber den Nachtheil, dass sie sich mit dem Platinchlorid und dessen Doppelsalze nicht mischen lassen, ohne einen unlöslichen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid zu geben.

Diesen Nachtheil besitzen die Natrium-, Lithium- und Magnesiumsalze nicht; erstere zwei sind aber schwer krystallisirbare Verbindungen, daher ihre Reindarstellung eine umständliche und kostspielige ist. Ausserdem sind sie sehr hygroskopisch und zerfliesslich und lassen bei ihrem variablen Wassergehalt, ohne besondere Vorsichtsmassregeln, genaue Abwägungen nicht zu.

Das Magnesiumsalz ist wohl nicht zerfliesslich, aber schwer krystallisirbar, daher auch schwer rein zu erhalten.

Die Calcium-, Barium- und Strontiumsalze sind von der Anwendung ausgeschlossen, da sie mit Ferridoxalat unlösliche Niederschläge bilden. Eine Erwägung der Vor- und Nachtheile, welche, den vorangeführten Platinverbindungen innewohnen, führte uns zur Wahl der Kaliumsalze, und da die Darstellung des Bromürs ungleich umständlicher ist, als jene des Chlorürs, speciell zur Wahl des Kaliumplatinchlorürs. Im Uebrigen muss bemerkt werden, dass nach unseren Versuchen sowohl die Kalium- als Natrium-, Lithium- und Magnesiumdoppelsalze bei der Bilderzeugung fast identische Resultate geben, und zwar sowohl mit Bezug auf deren Reductionsfähigkeit als auch mit Bezug auf das Aussehen der fertigen Bilder.

Um die mit Kaliumplatinchlorür darzustellende Präparationslösung dem Charakter der zu copirenden Negative anpassen zu können, mussten wir bei dem Umstande, als einerseits eine Mischung mit Platinchlorid-Doppelsalz ausgeschlossen war, andererseits wir passendere Platinoxysalze ihrer schwierigen Darstellbarkeit und ihres hohen Preises wegen

⁴²⁾Dem eigentlichen Platinchlorür kommt die Formel $Pt Cl_2$ zu; es ist sowie das Platinchlorid $PtCl_4$ in Wasser unlöslich und bildet beim Lösen in Salzsäure Platinchlorwasserstoffsäure $Pt Cl_2 2HCl$, einen Körper, welcher der Platinchlorwasserstoffsäure, nämlich $PtCl_4 2HCl$ entspricht. Letztere Verbindung wird gewöhnlich u. zw. Fälschlich als Platinchlorid bezeichnet; das im Handel vorkommende Platinchlorid enthält überdies noch 6 Moleküle Krystallwasser. Wir haben uns der kürze halber dem allgemeinen Gebrauch angeschlossen und bezeichnen daher als Platinchlorid die oben erwähnte Verbindung von der Formel $PtCl_4 2HCl + 6 H_2O$.

nicht in Betracht ziehen wollten, von einem directen Zusatze eines Pla-

tinoxysalzes ganz absehen. Wohl aber versuchten wir, ob sich dieser Vortheil nicht durch einen Zusatz von solchen oxydirenden Substanzen zur Präparationslösung erreichen liesse, welche dieselbe nicht unmittelbar verändern, sondern erst beim Eintrocknen der auf der Bildunterlage aufgetragenen Lösung einen grösseren oder geringeren Theil des Platinchlorürsalzes in das Oxydsalz verwandelt. Näheres hierüber werden wir weiter unten angeben.

DIE ZUR ENTWICKLUNG VON PLATINBILDERN GEEIGNETEN SUBSTANZEN.

Bei der Belichtung des mit einem Gemisch von Kaliumplatinchlorür und Ferridoxalat präparirten Papiere entsteht ein schwach, aber deutlich sichtbares Bild, welches der Hauptsache nach aus Ferroxalat besteht ⁴³⁾. Da das Ferroxalat schwach reducirende Eigenschaften besitzt, so tritt schon beim Behandeln des Bildes mit heissem Wasser eine theilweise Reduction des Platinsalzes ein.

Diese Reduction wird aber vollständiger, d.h., das Bild wird kräftiger zum Vorschein kommen, wenn man zur Entwicklung Lösungen von Substanzen wählt, welche die

Wirkung des Ferroxalates zu erhöhen im Stande sind. Derartige Substanzen haben wir schon bei Besprechung der Eisensalze angeführt und deren Wirkungsweise vorübergehend berührt.

Die Lösungen derselben wollen wir der Kürze halber »Entwickler« nennen. Einige derselben wirken selbst in kalten und verdünnten Lösungen, andere hingegen müssen in heissen, concentrirten Lösungen angewendet werden, damit der Reductionsprocess möglichst rasch und vollständig vor sich gehe. Wäre der Reductionsprocess ein langsamer, so würde das Platin- und Eisensalz eher gelöst werden, bevor sie noch hätten aufeinander wirken können. Die Reaction würde dann entweder gar nicht eintreten, da die verdünnten Lösungen nicht auf einander wirken, oder aber sie würde erst in der Entwicklungsflüssigkeit und nicht auf der Bildunterlage vor sich gehen.

⁴³⁾ Die Veränderung, welche hiebei das Platinsalz erleidet, ist bei der kurzen Belichtung, die zur Erzeugung der Bilder genügt, für das Auge nicht wahrnehmbar.

In Folgendem sind die von uns untersuchten Entwickler in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit angeführt, und es sei gleich hier erwähnt, dass mit Ausnahme des Aetzkalis, des Natriumcarbonats und des Ammoniaks alle in warmem (80°C.) und concentrirten Zustande angewendet wurden⁴⁴).

1. NATRIUMACETAT wirkt sehr energisch, gibt weiche Bilder, welche jedoch durch Bildung von basischem Ferridacetat gelblich gefärbt sind. Obwohl diese Gelbfärbung beim nachträglichen Behandeln mit Salzsäure fast ganz verschwindet, so trachteten wir doch, die Abscheidung des unlöslichen Ferridacetates dadurch zu verhindern, dass wir das Entwicklungsbad mit Oxalsäure oder Citronensäure ziemlich stark ansäuerten.

2. NATRIUMACETAT + OXALSÄURE wirkt ganz so wie Natriumacetat allein, gibt jedoch
reine Weissen.

3. KALIUMCITRAT verhält sich fast identisch wie 2.

4. NATRIUMCARBONAT IN HEISSER LÖSUNG

5. AMMONIUMCITRAT, NEUTRAL

6. AMMONIUMCITRAT, SAUER

(wie es zur Entwicklung von Chlorsilberbildern verwendet wird)

7. KALIUMOXALAT

8. SEIGNETTESALZ

9. BENZOESAURES AMMON

10. BERNSTEINSAURES NATRON

Die Entwickler Nr. 4 - 10 wirken alle ziemlich gleich; jedoch geben die unter 4, 9 und 10 angeführten Salzlösungen durch Bildung basischer Ferridsalze gelb gefärbte Bilder; überdies entsteht auch im Entwicklungsbad aus demselben Grunde ein unlöslicher Niederschlag.

11. AETZKALI (in verdünnter Lösung 1:25)

12. NATRIUMCARBONAT

13. NATRIUMPHOSPHAT

⁴⁴) Dieser Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass wir ein unter einer Papierscala belichtetes Stück Platinpapier in Streifen schnitten und selbe dann in den verschiedenen Lösungen entwickelten.

Die Entwickler 11 - 13 zeigen fast identische Wirkungen, die jedoch bedeutend hinter denen der vorangeführten Entwickler zurückstehen.

- 14. WASSER (warm)
- 15. AMMONIAK
- 16. OXALSÄURE

14 - 16 besitzen nur ein sehr schwaches Entwicklungsvermögen. Bei der praktischen Ausübung des Platinverfahrens muss man von den Citraten ganz absehen, indem selbe zu kostspielig sind; das Natriumcarbonat, das benzoesaure Ammon und das bernsteinsaure Natron sind aus den oben angeführten Gründen zur Verwendung nicht geeignet.

Ebenso unbrauchbar sind das Aetzkali, das Natriumphosphat und die unter 14 - 16 angeführten Lösungen, indem sie zu wenig energisch wirken.

Als die besten Entwickler können wir das Natriumacetat + Oxalsäure, das Kaliumoxalat und das Seignettesalz empfehlen;

von diesen dreien geben wir dem Kaliumoxalat trotz seines etwas höheren Preises den Vorzug, weil dasselbe gegenwärtig auch im Negativverfahren eine weit verbreitete Anwendung findet und sich daher ohnehin in Händen der meisten Photographen und Amateure befinden dürfte.

EINFLUSS FREMDER STOFFE IN DER PRÄPARATIONS- UND ENTWICKLUNGSLÖSUNG.

Viele Körper üben durch ihre Gegenwart in der Entwicklungs- und noch mehr in der Präparationslösung einen ganz besonderen Einfluss auf die Beschaffenheit und den Charakter der Bilder aus. Um sich vor Misserfolgen zu sichern, wird man daher mit besonderer Sorgfalt sowohl auf die Reinheit und richtige Beschaffenheit der Präparate, als auch auf eine gewissenhafte Wartung der angesetzten Lösungen achten müssen.

EINFLUSS VON SÄUREN.

Sowohl die Sensibilisierungsflüssigkeit, als auch der Entwickler müssen grundsätzlich eine deutlich saure Reaction besitzen; im entgegengesetzten Falle würde durch Bildung von basischen Eisensalzen stets eine gelbliche Färbung des Papiers eintreten, welche selbst nach längerer Behandlung mit verdünnter Salzsäure, ja sogar mit einem Gemisch derselben mit schwefeliger Säure nicht verschwindet. Die Unkenntniss dieses Umstandes war für uns anfänglich die Ursache vieler Misserfolge; wir können daher nur dringend anrathen diesem Punkte stets eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Ebenso nachtheilig, wie ein Mangel an

Säure, wirkt, wenn auch in anderer Beziehung, ein Ueberschuss derselben; dies gilt sowohl von organischen Säuren, als auch, und zwar im erhöhten Masse, von freien Mineralsäuren.

Ueberschuss an Säuren in der Präparationslösung verhindert die vollständige Reduction des Platins, und gibt daher zu Flauheit der Bilder Veranlassung.

Die Ursache dieser Erscheinung dürfte darin liegen, dass bei der Entwicklung sich in der Copie Kaliumbioxalat bildet, welches nur wenig lösend auf das Ferroxalat wirkt; das leicht lösliche Platinsalz geht hiebei in die Entwicklungsflüssigkeit über, bevor noch dessen Reduction in der Bildschicht erfolgen konnte.

Speciell bei Ueberschuss an Oxalsäure ⁴⁵⁾ machten wir die Wahrnehmung, dass selbst nach kurzen Belichtungen sich Solarisationserscheinungen geltend machen; die tiefsten Schatten der Bilder nehmen hiebei statt eines schwarzen einen grauen Ton an, welcher heller ist, als die zunächst liegenden dunkeln Mitteltöne.

Da wie bekannt saure Lösungen leichter die Papiermasse durchdringen als neutrale, so würde eine stark saure Präparationslösung auch zu tief in das Papier dringen und selbst durchschlagen; das Bild läge dann statt auf der Oberfläche, im Innern des Papiere, und würde hiedurch jede Kraft verlieren.

Nach zahlreichen Versuchen kamen wir zu dem Schlusse, dass freie Mineralsäuren absolut zu vermeiden sind ⁴⁶⁾, und dass im Sinne der Eingangs gemachten Bemerkung die Ferridoxalat-Lösung mit soviel Oxalsäure angesäuert werden muss, dass auf je 500 gr Ferridoxalat 6—8 gr Oxalsäure kommen.

Einen merkwürdigen Einfluss übt die Gegenwart von freien Säuren auf den Farbenton der Bilder aus.

Arbeitet man mit ganz neutralen Lösungen ⁴⁷⁾, so spielt die Farbe der Bilder in das Bräunlichschwarze, während bei massigem Säurezusatz

⁴⁵⁾ Diese Erscheinung wurde schon bei Anwendung einer mit 8% Oxalsäure versetzten Sensibilisirungsflüssigkeit beobachtet.

⁴⁶⁾ Dieselben können in nachlässig dargestelltem Kaliumplatinchlorür vorkommen; dieses Präparat ist daher stets auf seine neutrale Reaction zu prüfen.

⁴⁷⁾ Das Ferridoxalat reagirt, sowie fast alle Metallsalze, auch wenn keine freie Säure da ist, deutlich sauer; der obige Ausdruck »neutral« ist daher streng genommen für das Ferridoxalat nicht richtig.

der Ton der Bilder bläulich wird. Es erinnert dies an die ganz analogen Erscheinungen beim Tönen der Silberbilder mit Platinlösungen. Freie Säuren im Entwicklungsbad sind weit weniger schädlich, wenn

dieselben nicht eine gewisse Grenze überschreiten. Wir pflegen das Entwicklungsbad von Zeit zu Zeit auf dessen Reaction zu prüfen, und setzen, wenn nöthig, so lange Oxalsäure zu, bis blaues Lackmuspapier deutlich geröthet wird.

Statt Oxalsäure kann man eben so gut Citronen- oder Weinsäure verwenden, Essigsäure jedoch nicht, da diese nicht nur flüchtig ist, sondern auch die Bildung von basischen Eisensalzen nicht verhindert.

REDUCIRENDE SUBSTANZEN,

wie Ameisensäure, Sulfite etc. in der Präparations- oder Entwicklungslösung bewirken eine Reduction des Ferridoxalates und mithin Verschleierung der Bilder.

OXYDIRENDE SUBSTANZEN

können das Kaliumplatinchlorür ganz oder zum Theile in das unlösliche Kaliumplatinchlorid umwandeln.

Da letzteres, wenn im Papiere vorhanden, als Oxydsalz den Charakter des Bildes zu ändern vermag (es macht es nämlich härter), so lassen sich die Oxydationsmittel oft mit Vortheil für diesen Zweck ausnützen. Natürlich dürfen dieselben nicht so kräftig wirken, dass schon in der Präparationslösung die Oxydation vor sich geht; der sich bildende krystallinische Niederschlag von Kaliumplatinchlorid liesse sich in keiner Weise gleichmässig auf die Bildunterlage vertheilen. Als das zweckentsprechendste Oxydationsmittel haben wir das Kaliumchlorat gefunden. Dasselbe zur Präparationslösung hinzugefügt, ändert dieselbe nicht weiter, wohl aber vermag es beim Eintrocknen der letzteren, nach dem Auftragen auf Papier, seinen oxydirenden Einfluss geltend zu machen. Die dabei verlaufende Reaction lässt sich in der Weise erklären, dass sich zunächst Ferrichlorat bildet, welches als äusserst unbeständiger Körper beim Trocknen zerfällt und die Oxydation des Kaliumplatinchlorürs bewirkt.

MIT DEM ZUSATZ VON KALIUMCHLORAT MUSS MAN ÄUSSERST VORSICHTIG ZU WERKE GEHEN, DA SCHON DIE GEGENWART EINER ÄUSSERST GERINGEN MENGE DESSELBEN (0,01 %) IN DER PRÄPARATIONSLÖSUNG EINEN MERKBAREN EINFLUSS AUF DIE BILDER AUSÜBT.

Dieser Einfluss macht sich zunächst durch grössere Brillanz der Bilder bemerkbar, welche bei Vermehrung des Zusatzes bis zur Härte gesteigert werden kann. In zweiter Linie tritt auch eine Verminderung der Empfindlichkeit ein, wie dies naturgemäss nicht anders sein kann.

Es lässt sich daher durch Regelung des Zusatzes an Kaliumchlorat zur Präparationslösung, entsprechend dem zu copirenden Negative, inner-

halb gewisser Grenzen jeder gewünschte Effect hervorbringen ⁴⁸⁾.

ZUSÄTZE VON PALLADIUM, IRIDIUM UND GOLD.

Obwohl wir uns von vornherein von der Anwendung dieser Zusätze zur Präparationslösung nicht besonderen Erfolg versprochen, und es uns auch wegen der enormen Preise dieser Metalle nicht vortheilhaft erschien, dieselben in das Verfahren aufzunehmen, so mussten wir sie doch in den Bereich unserer Untersuchungen ziehen, da sie in WILLIS' Patenten nicht nur als Zusätze mehrfach erwähnt erscheinen, sondern geradezu als für sich allein zur Bilderzeugung geeignet, angeführt werden.

Was zunächst das PALLADIUM anbelangt, so schliesst sich dasselbe bezüglich seiner Eigenschaften dem Platin und Silber sehr nahe an; es liess sich daher erwarten, dass dasselbe in diesem Prozesse die Stelle des Platin würde vertreten können. Unsere Versuche haben diese Voraussetzung auch vollkommen bestätigt. Es lassen sich mit Palladiumchlorür ebenso gut, wie mit Platinchlorür, Bilder herstellen; dieselben zeigen eine sepiabraune Farbe und charakterisiren sich dadurch, dass die tiefsten Schatten bei längerer Belichtung nach der Entwicklung heller erscheinen, als die dunklen Mitteltöne, so dass die Bilder das Aussehen erhalten, als wenn sie solarisirt wären. Eine weitere Eigenthümlichkeit der Palladiumbilder ist die, dass sie sich in einem Goldbade unter Annahme einer violetten Farbe sehr rasch tonen, wobei die früher erwähnte, einer Solarisation ähnliche Erscheinung wieder verschwindet. Gemenge von PALLADIUM- und Platinchlorür geben den Bildern je nach der genommenen Quantität des ersteren eine von Braun bis Braunschwarz variirende Farbe.

Diese braune Farbe lässt sich aber, wie wir im praktischen Theile näher erörtern werden, auf einfachere und billigere Weise erzielen, so dass wir eine Verwendung von sowohl PALLADIUM für sich, als mit PLATIN gemischt, nicht empfehlen können.

Das IRIDIUM, welches ebenfalls zur Gruppe der Platinmetalle gezählt wird, zeigt sich in seinem Verhalten, namentlich gegen reducirende Agentien, vom Platin und Palladium wesentlich verschieden.

⁴⁸⁾ Wollte man in der Präparationslösung statt des Kaliumplatinchlorürs das Natriumplatinchlorür anwenden, so könnte der Zusatz an Kaliumchlorat entfallen und an Stelle dessen ein Theil des Chlorür direct durch Natriumplatinchlorid substituirt werden.

Die Verbindungen des Iridiums erinnern in ihren Eigenschaften wohl vielfach an jene des Platins, andererseits aber ist ihnen eine gewisse Aehnlichkeit mit den Salzen der Eisengruppe nicht abzuspochen. Schon diese Erwägungen rein chemischer Natur liessen, trotz WILLI'S Behauptungen, auf die Unbrauchbarkeit der IRIDIUMSALZE für einen Eisen-

process schliessen ⁴⁹⁾.

Trotzdem haben wir, aus dem eben angeführten Grunde, das Iridiumchlorid und seine Doppelsalze zur Erzeugung von Bildern versucht. Wir erhielten dabei ganz im Sinne unserer Voraussetzungen vollständig negative Resultate, indem sich überhaupt kein Iridiumbild entwickeln liess.

Die meisten Verbindungen des Goldes werden von Oxalatlösungen schon in der Kälte zu metallischem Gold reducirt, daher die Anwendung des Goldchlorids und seiner Doppelsalze ausgeschlossen erscheint. Eine für den Process vielleicht brauchbare Goldverbindung wäre das Goldhyposulfit; wird von Ferridoxalat nicht reducirt, wohl aber tritt diese Erscheinung ein beim Behandeln mit warmen Lösungen von Kaliumferroxalat. Unsere Versuche mit diesem Zusatze zur Präparationsflüssigkeit ergaben gar keine nennenswerther Vortheile, so dass wir von einer weiteren Verwendung von Goldsalzen bei dem Platin-Eisen-Process ganz absahen.

⁴⁹⁾ Die Metalle der Platin- und Eisengruppe lassen sich nach ihren Eigenschaften folgendermassen gruppieren:

Fe	Co	Ni	Cu
Ru	Rh	Pd	Ag
Os	Ir	Pt	Au

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersieht, lässt sich in vorhinein die Brauchbarkeit des PLATINS (Pt) und PALLADIUMS (Pd) als an GOLD (Au) und SILBER (Ag) anschliessend, zur Bilderzeugung mittelst Eisensalzen voraussehen, während den OSMIUM- (Os), IRIDIUM- (Ir), RUTHENIUM- (RY) und RHODIUM- (Rh) Verbindungen, als dem EISEN (Fe) näher stehend, die hiezu nothwendige Befähigung wahrscheinlich abgeht.

Es ist ferner auch ersichtlich, warum die den Silberbildern nahestehenden Palladiumbilder sich mit Goldlösungen leicht tonen lassen, während diese Eigenschaft den Platinbildern nur in sehr geringem Masse zukommt.

UEBER DAS RELATIVE VERHÄLTNISS DES PLATIN- UND EISENSALZES IN DER PRÄPARATIONSLÖSUNG UND ÜBER DIE CONCENTRATION DER LETZTEREN.

Mit Zugrundelegung des an anderer Stelle dargestellten Verlaufes der beim Entwickeln stattfindenden Reaction würde die theoretische Menge des Ferroxalates, welche nothwendig ist, um 1 gr Kaliumplatinchlorür zu metallischem Platin zu reduciren, 0,69 gr betragen. Dieser Menge Ferroxalat, welche durch Belichtung entstehen soll, würde in der Präparationslösung auf je 1 gr Platinsalz 0,90 gr Ferridoxalat entsprechen.

Es wird sich aber immer empfehlen, schon um Verlusten an Platin vorzubeugen, einen kleinen Ueberschuss an Ferroxalat zu erzeugen; ganz abgesehen von den bei Besprechung der Platinsalze ausgesprochenen Bedenken gegen die volle Richtigkeit der von BERKELEY aufgestellten Formel. Dass factisch ein kleiner Ueberschuss von Ferridoxalat zur Erreichung guter Resultate nothwendig ist, zeigte eine Reihe von uns vorgenommener Versuche, bei welchen das Verhältniss des Platin- zum Eisensalze von 1:0.9 bis 1:1,5 variirt wurde.

Die besten Resultate erhielten wir bei Anwendung von 1,0—1,2 Th. Ferrisalz auf 1,0 Th. Platinsalz. Eine grössere oder geringere Menge Ferrisalz bewirkt nur eine unvollständige Reduction des Platinsalzes; man erhält nur flauere Bilder mit grauen statt schwarzen Schatten. Um dieses Resultat bei einem grossen Ueberschuss an Eisensalz zu erklären, lässt sich nur annehmen, dass während der zur Bilderzeugung nothwendigen Insolutionszeit auch in den am meisten belichteten Partien noch Oxydsalz zurückbleibt, welches zwischen den Ferro- und Platin-Salztheilchen eingelagert, bei der Hervorrufung verzögernd wirkt.

Die Quantität des Platinsalzes, welche auf eine bestimmte Fläche der gewählten Bildunterlage (Papier, Leinwand, Holz) aufzutragen kommt, hängt in erster Linie von dem Resultate ab, welches man schliesslich erzielen will.

Für Bilder, bei welchen man tiefe Schwärzen verlangt, kann man per 1000 cm² Oberfläche, 0,020 gr bis 0,025 gr

(Hier müsste es meiner Meinung nach nicht 0,02, sondern 0,2 gr heißen ! D.Münzberg)

Kaliumplatinchlorür rechnen; es ist hiebei zu bemerken, dass bei stärker saugenden Bildunterlagen die Platinsalzmenge mitunter selbst vermehrt werden müsste, da durch das Einsinken des Bildes ein Theil des Effectes verloren geht. Bei Bildern, welche keine Tiefe benöthigen, oder bei solchen, welche für eine nachträgliche Retouche oder Uebermalung bestimmt sind, wie beispielsweise Vergrösserungen, kann man mit der Platinsalzmenge herabgehen. Man wird daher das Platin- und Eisensalz in einer derartigen Quantität Wasser lösen, dass die Menge der Lösung

genügt, um die oben genannte Quantität Platinsalz auf die Flächeneinheit der Bildunterlage aufzutragen. Zu beachten ist hiebei, dass die Lösung möglichst concentrirt angewendet werden soll, um ein Einsinken derselben in die Bildunterlage zu verhindern. Näheres hierüber findet sich im »Praktischen Theile«.

II. PRAKTISCHER THEIL.

Aus den im theoretischen Theil dieser Abhandlung niedergelegten Ergebnissen unserer Untersuchungen haben wir ein praktisches und für Jedermann leicht ausführbares Verfahren zur Herstellung von Platinotypen ausgearbeitet. Im Folgenden werden wir dasselbe ausführlich beschreiben. Das Verfahren selbst zerfällt in folgende Operationen: Vorpräparation des Papiere (oder von anderen passenden Unterlagen), Sensibilisirung desselben, Copiren, Entwicklung und Vollendung des Bildes.

WAHL UND VORPRÄPARATION DES PAPIERES.

Zur Ausübung des Platinverfahrens ist im Allgemeinen jedes geleimte, gleichmässige und von Unreinlichkeiten, hauptsächlich Metalltheilchen, freie Papier geeignet. Den Vorzug werden aber jedenfalls die für photographische Arbeiten speziell fabricirten Papiere verdienen, indem diese den oben gestellten Bedingungen am besten entsprechen. Bei Wahl des Papiere kommen noch zwei Momente in Betracht zu ziehen, nämlich die Stärke des Papiere und die Beschaffenheit seiner Oberfläche. Die gewöhnlichen im Handel vorkommenden photographischen Rohpapiere sind mit Rücksicht auf die später zu beschreibenden Manipulationen etwas zu schwach; sie zerreißen leicht und können daher nur bei Herstellung von Bildern kleineren Formates benützt werden. Stärkere Papiersorten verdienen vor den schwächeren entschieden den Vorzug, auch aus einem anderen Grunde; es werden nämlich die Bilder, welche auf stärkerem Papier ausgeführt werden, viel kräftiger und schöner, als jene auf schwachem Papiere.

Je nach der Beschaffenheit der zu copirenden Bilder wird man Papier von glatter oder von rauher Oberfläche wählen. Bilder, bei welchen es hauptsächlich auf die Wiedergabe selbst der feinsten Details ankommt, wie kleinere Porträte, erfordern ein glattes Papier; solche hingegen, bei welchen der Gesamteindruck massgebend ist oder welche mit Kreide oder Farbe weiter ausgeführt werden sollen, wie Landschaften, Repro-

ductionen von Gemälden, Vergrößerungen etc. werden auf rauhem Papiere zu Copiren sein.

Das rauhe Papier muss eine *filzartige*, nicht etwa körnige Oberfläche wie manche Sorten Zeichenpapier haben. Derartige Papiere kommen im Handel selten vor; es sind einfach *unsatinirte* Papiere, welche in der Beschaffenheit, wie sie zum Platindruck benöthigt werden, die Fabrik gar nicht verlassen, sondern erst nachdem sie satinirt wurden. ¹⁾

Schliesslich ist noch zu berücksichtigen, dass zahlreiche im Handel vorkommende Papiere mit Ultramarin gebläut sind; derartige Papiere werden beim Behandeln mit Salzsäure gelblich. Das zu verwendende Papier ist daher auch in dieser Richtung zu prüfen. Am zweckmässigsten sind Papiere, die mit Cobaltblau (Smalte) gebläut sind.

Das käufliche Papier muss vor der Sensibilisirung einer Vorpräparation mit Gelatine-, Arrowroot- oder Algeinlösung unterzogen werden. Diese Vorpräparation wird zu dem Zwecke unternommen, um die Poren des Papiers theilweise zu füllen, so dass die Sensibilisierungslösung nicht zu sehr in die Papiermasse sinken kann. Ganz dürfen die Poren nicht geschlossen werden, da sonst die lediglich aus Platin im feinst vertheilten Zustande bestehenden Bilder zu sehr auf der Oberfläche des Papiers liegen und beim Entwickeln leicht abgeschwemmt werden würden. Aus diesem Grunde kann z. B. Albuminpapier mit coagulirter Schicht oder stark gelatinirtes Papier nicht verwendet werden.

Die Stärke der anzuwendenden Glatine-, Stärke- oder Algeinlösungen hängt lediglich von der Papiergattung ab; schwach geleimte Papiere erfordern concentrirtere, stärker geleimte schwächere Lösungen. Ein Paar Versuche werden genügen, um sich hierüber Gewissheit zu verschaffen.

¹⁾ Derartige Papiere werden gegenwärtig von der Fabrik photographischer Rohpapiere in Rives speziell für den Platindruck erzeugt; das in der ersten Auflage dieser Abhandlung angeführte »Elfenbein-Velin« aus der Marschendorfer Maschinen-Papierfabrik können wir nicht mehr empfehlen, da, wie es sich später herausgestellt hat, dasselbe Neigung zum Gelbwerden zeigt.

Bei der von uns angewendeten Papiersorte glatt oder rauh ²⁾ benützten wir Bäder von 1 % Gelatine oder 1 % Arrowroot ³⁾. Gelatinepapiere geben mehr bläulichschwarze, Arrowrootpapiere mehr braunschwarze Töne; dieser Farbenunterschied tritt bei glatten Papieren mehr hervor als bei rauhen.

Das Vorpräparieren des Papierses mit den genannten Lösungen durch Schwimmenlassen wird für Solche, welche mit der Präparation von Albumin- oder Arrowrootpapieren vertraut sind, ein leichtes sein; für den nicht Geübten bietet aber die Manipulation des Schwimmenlassens wegen der hiebei sich leicht bildenden Luftblasen, welche besonders am rauhen Papier hartnäckig haften, ziemliche Schwierigkeiten. Für diese dürfte die Methode des Eintauchens der Papiere in die Lösungen, wie wir sie auch anwenden, vortheilhafter sein. Der Vorgang, den wir hiebei einhalten, ist folgender:

1. BEREITUNG DER LÖSUNGEN.

A) DIE GELATINELÖSUNG.

Gelatine ⁴⁾, u. zw. 10 gr, wird in 800 ccm Wasser circa eine halbe Stunde aufweichen gelassen, hierauf das Wasser in eine reine Porzellanschale (oder in ein sehr gut emaillirtes eisernes Gefäss) abgegossen und darin bis circa 60° C. erwärmt; man fügt dann dem gewärmten Wasser die Gelatine bei, und wenn diese sich gelöst hat, noch 3 gr Alaun ⁵⁾ und 200 ccm Alkohol ⁶⁾.

Diese Lösung, welche in einem gut erwärmten Locale (18° C) nicht erstarrt, wird in eine Porzellan- oder Papiermaché-Tasse, welche etwas grösser ist, als das zu präparierende Papierformat, durch ein reines Tuch colirt; als Regel möge man beachten, dass die Lösung wenigstens 3 cm hoch den Boden der Tasse bedecken muss, sonst ist das Eintauchen des Papierses mit Schwierigkeiten verbunden.

²⁾ Die von uns benutzten Papiere sind mit Stärke schwach geleimt. Stärker geleimte rauhe Papiere kann man statt mit Gelatine oder Arrowroot auch mit einer 10-20%igen Dextrinlösung, welche man mit einem Schwamme aufstreicht, vorpräparieren. Dextrin bildet einen provisorischen Ueberzug, welcher das tiefe Eindringen der Sensibilisierungslösung verhindert, beim Entwickeln und Waschen jedoch wieder eliminirt wird, so dass das Papier das ursprüngliche sammtartige Aussehen wiedererlangt.

³⁾ Mit Algein vorpräparierte Papiere verhalten sich ganz identisch, wie solche, welche mit Arrowroot behandelt wurden.

⁴⁾ Jede gute Lichtdruck- oder Emulsions-Gelatine ist hiezu verwendbar.

⁵⁾ Der Zusatz von Alaun macht die Gelatine nach dem Trocknen unlöslich und daher widerstandsfähiger gegen die heisse Entwicklungslösung.

⁶⁾ Der Zusatz von Alkohol ist zur Vermeidung der sonst in grösser Anzahl sich bildenden Luftblasen unbedingt nothwendig.

B) DIE ARROWROOTLÖSUNG.

10 gr Arrowroot werden mit etwas Wasser in einer Reibschale verrieben und langsam, unter Umrühren, in 800 ccm siedendes Wasser gegossen; nach einigen Wallungen der Flüssigkeit wird das Kochgefäß vom Feuer genommen und dem nun gebildeten dünnen Kleister noch 200 gr Alkohol zugefügt. Schliesslich wird die Lösung in eine Tasse colirt.

2. EIGENTLICHE VORPRÄPARATION DES PAPIERES.

Diese ist für beide Lösungen vollkommen identisch. Die Bogen werden einzeln mit der zur Bilderzeugung bestimmten Seite nach abwärts, bei einem der schmälern Ränder beginnend, allmähig in die Lösung getaucht und sobald mit einem Pinsel etwaige Luftblasen, welche am Papiere haften, entfernt wurden, langsam wieder herausgezogen, hierauf in verkehrter Lage wieder in die Lösung gebracht. Durch sanftes Schütteln der Tasse sorgt man dafür, dass der Bogen immer untertauche. Nach circa 2 bis 3 Minuten Badens wird das Papier an zwei Ecken gefasst, mit einem raschen Zuge aus der Lösung gezogen und mittelst Klammern an Schnüre oder mittelst Heftnägeln an Holzleisten zum Trocknen aufgehängt. Etwaige Luftblasen, welche sich auf der Rückseite festgesetzt haben, brauchen nicht berücksichtigt zu werden; solche auf der Vorderseite des Papieres können mit der Fingerspitze entfernt werden.

Das Trocknen des Papieres muss in einem gut erwärmten Locale vorgenommen werden; die Temperatur muss eine derartige sein, dass die Gelatinelösung abtropfen und nicht etwa am unteren Rande der Bogen zu einem Wulst erstarren kann.

Da durch das Trocknen in vertikaler Lage die untere Seite der Bogen immer mehr Gelatine enthalten wird, als die obere, muss die eben beschriebene Manipulation wiederholt werden; die Bogen werden, wie erklärlich, nach der zweiten Gelatinirung in verkehrter Lage zum Trocknen aufgehängt.

Das Vorpräpariren der Bogen geht sehr rasch von statten; sorgt man für ein rasches Trocknen derselben (im Winter in der Nähe des Ofens, im Sommer an der Sonne), so kann man 15—20 Minuten nach der ersten Gelatinirung schon die zweite vornehmen.

Die vollkommen trockenen Papiere werden zum Gebrauche, vor Staub und Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt; sie sind unbegrenzt haltbar und können daher in Vorrath präparirt werden.

VORPRÄPARATION ANDERER UNTERLAGEN.

1. LEINWAND ODER ANDERE GEWEBE.

Diese werden ebenso wie Papier behandelt; um sie glatt zu erhalten empfiehlt es sich dieselben nach dem zweiten Gelatiniren mit Heftnägeln auf Rahmen zu spannen. Bei kleineren Stücken kann man die beim Trocknen entstehenden Falten auch durch nachträgliches Satiniren zwischen zwei Cartonbogen leicht beseitigen.

2. HOLZ.

Die vom Tischler rein gehobelten, abgeschliffenen Holzplatten werden mit Gelatinelösung oder Arrowroot-Kleister á 3 % so lange bestrichen, als sie eben noch Feuchtigkeit aufsaugen. Um das Werfen zu verhindern, kann man sie, sobald sie oberflächlich trocken geworden sind, zwischen zwei Bretter gepresst zum Gebrauche aufbewahren.

SENSIBILISIREN DES PAPIERES.

Das Sensibilisiren des Papiers mit dem im theoretischen Theil schon erwähnten Gemische von Kaliumplatinchlorür und Ferridoxalat muss der grossen Lichtempfindlichkeit des letzteren wegen bei sehr schwachem Lichte vorgenommen werden. Lampenlicht ist wegen der selben Farbe der Sensibilisirungslösung nicht recht verwendbar, beim Aufstreichen kann man nämlich die schon bestrichenen Partien von den noch unbestrichenen kaum unterscheiden daher auch trockene Stellen, Streifen und andere Unregelmässigkeiten schwer vermeiden. Am besten eignet sich hiezu gedämpftes Tageslicht, etwa im Hintergrunde eines Zimmers bei herabgelassenen Vorhängen; aber auch diesem Lichte lasse man das sensibilisirte Papier nur während der zum Aufstreichen unbedingt nothwendigen Zeit ausgesetzt, sonst tritt leicht Verschleierung ein. Die Sensibilisirungslösung bleibt hiebei im Dunkeln und es wird davon nur soviel in der Mensur abgemessen und an das Licht gebracht, als man zum Aufstreichen eines Bogens braucht.

DARSTELLUNG DES KALIUMPLATINCHLORÜR ⁷⁾.

Da bezüglich der Darstellung dieses Salzes sich nur kurze und spärliche Angaben in der Literatur vorfinden, so haben wir die verschiedenen hierzu geeigneten Methoden einer Prüfung unterzogen und diejenige gewählt, die einerseits ein möglichst einfaches und rasches Arbeiten gestattet, und andererseits auch die beste Ausbeute ergibt. Als Rohmaterial wählten wir selbstverständlich das überall im Handel vorkommende Platinchlorid.

Die meist angegebene Methode zur Darstellung des erwähnten Doppelsalzes mittelst Kaliumplatinchlorid und Kupferchlorür hat den Nachtheil, dass zunächst die Darstellung des Chloriddoppelsalzes vorangehen muss, und dass schliesslich die Trennung des Kaliumplatinchlorürs vom gebildeten Kupferchlorid vorzunehmen ist.

Zweckmässiger erscheint es daher mit der Umwandlung des Platinchlorids in Platinchlorür zu beginnen und aus diesem dann durch Zusatz von Chlorkalium das Kaliumplatinchlorür darzustellen.

Die erste Operation wird am besten durch Reduction mittelst schwefeliger Säure ausgeführt, und wir verfahren dabei in folgender Weise: 50 gr Platinchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst, und wenn nöthig, die Lösung filtrirt.

Diese wird nun durch ein Wasserbad auf circa 100 °C. erwärmt, und ein lebhafter Strom von gasförmiger, gewaschener, schwefeliger Säure durch dieselbe geleitet.

Nach einiger Zeit bemerkt man, dass die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit roth zu werden beginnt, es ist dies ein Zeichen, dass das Platinchlorid schon zum grössten Theile in das Chlorür umgewandelt ist.

Von Zeit zu Zeit wird mittelst eines Glasstabes ein Tropfen der Flüssigkeit herausgehoben und geprüft, ob derselbe mit einer Chlorammoniumlösung noch jenen gelben, für Platinchlorid charakteristischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid hervorbringt.

Diese Prüfung wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man auf ein Uhrglas zunächst einen Tropfen der Salmiaklösung bringt, und dann mit dem Tropfen der Platinlösung vereint. Aus der relativen Menge des entstehenden Niederschlages man in dieser Weise sehr leicht den Verlauf der Reduction verfolgen. Bemerkt man nur mehr eine geringe Bildung von Ammoniumplatinchlorid, so mässigt man den Gasstrom, um das Ende der Reaction nicht zu überstürzen.

⁷⁾ Die Bereitung des Kaliumplatinchlorürs sowie des Ferridoxalates sind Arbeiten, welche eigentlich nur in einem chemischen Laboratorium gemacht werden können. Der Nichtchemiker wird daher am besten thun, die Präparate aus einer Fabrik chemischer Producte zu beziehen.

Ist endlich jener Moment eingetreten, in dem kein Niederschlag mehr entsteht, und sich ein solcher auch durch Reiben des Uhrglases mit dem Glasstabe nicht hervorbringen lässt, so wird der Gasstrom augenblicklich unterbrochen, da jetzt die Umwandlung des Chlorids vollendet ist, und jedes weitere Einleiten von schwefeliger Säure schädlich wird, indem es mit einem Verlust an Platin gleichbedeutend ist. Bei zu langer Einwirkung des Gases entsteht nämlich aus dem Chlorür Platinosulfit, ein durch organische Eisenoxydulsalze nicht reducirtbares Platinsalz.

Würde man aber den Gasstrom zu früh unterbrechen, so wäre in der Flüssigkeit noch Platinchlorid enthalten, welches sich beim nachherigen Versetzen der Platinlösung mit Chlorkalium als unlösliches Kaliumplatinchlorid abscheiden würde.

Die Reduction der Platinchloridlösung mittelst schwefeliger Säure erfordert somit, besonders zum Schlusse der Operation, die vollste Aufmerksamkeit. Die in dieser Weise erhaltene Lösung besteht aus einem Gemisch von Platinchlorür, Schwefelsäure und freier Salzsäure.

Um dieselbe auf Kaliumplatinchlorür zu verarbeiten, wird sie nach dem Erkalten in eine Porzellanschale gegossen und eine heisse Lösung von 25 gr Chlorkalium ⁸⁾ in 50 ccm Wasser unter Umrühren zugefügt. Das Kaliumplatinchlorür scheidet sich hiebei in Form eines Krystallmehles ab. Man lässt erkalten, sammelt nach 24 Stunden den Krystallbrei auf einem Filter, seiht die Mutterlauge ab, wäscht zunächst mit sehr wenig Wasser und dann mit Alkohol so lange, bis derselbe nach dem Abfließen nicht mehr sauer reagirt.

Das gewaschene Krystallmehl wird auf Filtrirpapier ausgebreitet und bei Lichtabschluss dem Trocknen überlassen. Letztere Vorsichtsmassregel erscheint aus dem Grunde geboten, weil das Platinsalz in Berührung mit Alkohol im Lichte sehr leicht eine Reduction erleidet.

Das in der Weise hergestellte Salz ist vollkommen rein und zur Bereitung der Sensibilisierungsflüssigkeit geeignet; eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren ist ganz unnütz.

Befolgt man genau die hier gegebenen Verhältnisse, so erhält man aus je 100 gr Platinchlorid ($\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$) 74—75 gr des Doppelsalzes, also eine Ausbeute von ca. 93 % der theoretischen Menge.

Die Mutterlauge beuten wir nicht weiter auf Kaliumplatinchlorür aus, sondern arbeiten dieselbe gemeinschaftlich mit den andern Platinrückständen auf.

⁸⁾ Der absichtlich gewählte Ueberschuss an Chlorkalium bezweckt ein möglichst vollständiges Abscheiden des Doppelsalzes.

Bezieht man das Kaliumplatinchlorür käuflich, so ist dasselbe auf seine Reinheit in zweifacher Richtung zu prüfen:

1. muss 1 Theil des Salzes in ca. 6 Theilen kalten Wassers vollkommen löslich sein, und
2. darf die so hergestellte Lösung keine saure Reaction besitzen.

Das Kaliumplatinchlorür sowie seine wässrige Lösung ist vollkommen licht- und luftbeständig, und erfordert daher beim Aufbewahren keinerlei Vorsichtsmassregeln.

Für die Erzeugung von Platinotypien bereitet man eine Lösung von 1 Theil des Salzes in 6 Th. destillirten Wassers, welche stets in Vorrath gehalten werden kann. Wir bezeichnen diese Lösung als NORMALPLATINLÖSUNG.

DARSTELLUNG DER FERRIDOXALAT-LÖSUNG.

Die Darstellung dieser Lösung zerfällt in folgende Operationen:

1. die Herstellung des Eisenhydroxydes;
2. Lösen desselben in Oxalsäure;
3. Bestimmen des Eisen- und Oxalsäuregehaltes;
4. Verdünnen und Ansäuern der Lösung.

Die Darstellung des Eisenhydroxydes ist allgemein bekannt, doch wollen wir der Vollständigkeit halber dieselbe kurz anführen. 500 gr Eisenchlorid werden in 5 bis 6 l Wasser gelöst und die zum Sieden erhitzte Lösung so lange mit Natronlauge versetzt, bis sie auf Lackmuspapier deutlich alkalisch reagirt. Es werden hiezu circa 250 gr Aetznatron nöthig sein.

Der Niederschlag wird durch Decantiren so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis dieses keine alkalische Reaction mehr annimmt, dann auf ein Tuch gebracht und durch Abpressen von dem grössten Theil des Wassers befreit.

Das so erhaltene Eisenhydroxyd von breiartiger Consistenz wird mit circa 200 gr fester krystallisirter Oxalsäure gemischt und die Mischung einige Tage, bei Lichtabschluss und einer Temperatur von höchstens 30° C., sich selbst überlassen, wobei die Bildung des Ferridoxalates vor sich geht.

Diesen Process durch Digeriren bei höherer Temperatur zu unterstützen, möchten wir entschieden abrathen, da nach unseren Versuchen schon

bei mehrstündigem Erwärmen auf 50—60° eine theilweise Reduction zu Ferroxalat stattfindet. Die anfängliche Farbe der Lösung ist rein grün; bei fortgesetztem Digeriren wird sie gelblichgrün und zum Schlusse grünlichbraun.

Ist dieser Moment eingetreten, so filtrirt man den ungelöst gebliebenen Eisenoxydrest ab und unterwirft die Flüssigkeit einer quantitativen chemischen Analyse ⁹⁾.

Obwohl eine Bestimmung des Eisen- und Oxalsäuregehaltes zu den einfachsten analytischen Arbeiten gehört, so trachteten wir Anfangs doch, dieselbe zu umgehen. Eingehende Versuche jedoch bewiesen, dass das Einhalten bestimmter, zwischen ziemlich engen Grenzen liegender Verhältnisse zum Gelingen des Platineisenverfahrens eine unabweisbare Nothwendigkeit ist. Und da das Ferridoxalat sich nicht in fester Form von constanter Zusammensetzung darstellen lässt, ebensowenig durch ein anderes Eisensalz vollkommen ersetzt werden kann, so blieb kein anderer Ausweg, als den Gehalt der Lösung analytisch zu bestimmen und dieselbe dann auf das geforderte Verhältniss zu verdünnen.

Uebrigens ist zu berücksichtigen, dass eine beliebig, grosse Menge der Lösung auf einmal dargestellt und dann als Vorrath aufbewahrt werden kann.

Aus dem Resultate der Analyse erfährt man die in 100 ccm Lösung enthaltene Menge Ferridoxalat, sowie einen etwa noch vorhandenen geringen Ueberschuss an Oxalsäure. Die Flüssigkeit wird nun mit soviel destillirtem Wasser verdünnt, dass in je 500 ccm 20 gr Ferridoxalat [$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$] enthalten sind, worauf man noch soviel feste, krystallisirte Oxalsäure zufügt, dass dieselbe, einschliesslich der schon in Lösung befindlichen freien Säure, 6 - 8 % des Ferridoxalates beträgt. (NORMAL-EISENLÖSUNG.)

Eine käuflich bezogene Eisenlösung ist in folgender Weise auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen: Mit einer Lösung von Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) darf sich die Lösung nicht blau färben; ferner darf sich die Lösung, mit der 10fachen Menge Wasser gekocht und verdünnt, nicht trüben. Durch erstere Reaction erfährt man die Abwesenheit von Ferrosalzen, durch letztere jene basischer Ferridoxalate.

⁹⁾ Man misst zu diesem Zwecke einige Cubikcentimeter der Lösung ab, bestimmt die Oxalsäure massanalytisch mittelst Kaliumpermanganat und in derselben Flüssigkeit nach erfolgter Reduction durch Zink, in gleicher Weise das Eisen. Man kann auch - und zwar erscheint dies zweckmässiger - das Eisen in einer besonderen Partie der Flüssigkeit gewichts-analytisch bestimmen, indem man eindampft, glüht, mittelst salpetersaurem Ammon einäschert und das zurueckbleibende Eisenoxyd wägt.

Um das für gewisse Zwecke nöthige Kaliumchlorat in die Sensibilisierungslösung einzuführen, thut man am besten, eine mit Chlorat ver-

setzte. Eisenlösung für den jeweiligen Gebrauch aufzubewahren. Man stellt dieselbe dar, indem man eine abgemessene Menge der normalen Eisenlösung mit soviel Kaliumchlorat versetzt, dass auf je 100 ccm Flüssigkeit 0,4 gr des Salzes kommen. (NORMAL-CHLORATEISENLÖSUNG.) Beide Eisenlösungen müssen unter vollkommenem Abschluss des Lichtes aufbewahrt werden.

DARSTELLUNG DER SENSIBILISIRUNGSLÖSUNG.

Die Sensibilisierungsflüssigkeit stellt man durch Mischen der Platin- und Eisenlösungen, sowie durch eventuelles Verdünnen mit Wasser dar.

Wir bezeichnen als *normale* Präparationslösung folgendes Verhältniss:

24 ccm Platinlösung,
22 ccm Eisenlösung,
4 ccm Wasser ¹⁰⁾.

Dieselbe arbeitet sehr weich und mit tiefen Schwärzen. Um den Bildern etwas mehr Brillanz zu verleihen, wenden wir nachstehendes Verhältniss an:

24 ccm Platinlösung,
8 ccm Eisenlösung,
4 ccm Chlorateisenlösung,
4 ccm Wasser.

Um Resultate zu erreichen, die dem Charakter der Silberbilder entsprechen, dient die Mischung:

24 ccm Platinlösung,
14 ccm Eisenlösung,
8 ccm Chlorateisenlösung,
4 ccm Wasser.

¹⁰⁾ Zum Verdünnen der Lösungen muss stets destilirtes Wasser benützt werden, da bei Anwendung von gewöhnlichem Brunnenwasser eine Trübung von Calciumoxalat entstehen würde.

Für sehr flauere Negative, Reproduktionen, Stiche etc.:

24 ccm Platinlösung,
22 ccm Chlorateisenlösung,
4 ccm Wasser.

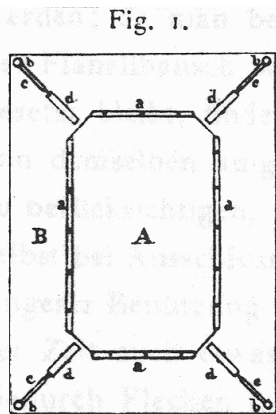
Fordert man von den Bildern nicht vollständig schwarze Schatten, wie z. B. für Reproduktionen von Bleistiftzeichnungen, so können die angegebenen Mischungen mit dem halben oder dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden. Hat man die Lösungen auf sehr wenig saugende Oberflächen (z. B. sehr stark geleimtes und satinirtes Papier) aufzutragen, so kann auch der Wasserzusatz in obigen Mischungen gänzlich entfallen.

UEBERZIEHEN DES PAPIERES MIT DER PLATIN-EISENLÖSUNG.

Unmittelbar vor dem Gebrauche wird der Grösse der zu sensibilisirenden Bogen entsprechend, eine der eben angegebenen Mischungen in einer Mensur bereitet ¹¹⁾. Das Papier wird während des Aufstreichens am zweckmässigsten auf eine starke Glasplatte, welche nur unbedeutend grösser ist als das Papierformat, mittelst Klammern festgehalten.

WIR BENUTZEN HIEZU FOLGENDE EINFACHE VORRICHTUNG:

Die Glasplatte A (Copirrahmenplatte), deren Ecken auf 1,5-2 cm schräg abgeschnitten wurden (siehe nebenstehende Fig. 1) wird mittelst schmaler Holzleistchen a, a, a, a auf ein ebenes Reissbrett oder auf einer Tischplatte B in unverrückbarer Lage festgehalten. An den Ecken der Brettes B sind kleine Häkchen b, b, b, b angeschraubt, auf welchen die mit Gummischnüren c. c. c. c verbundenen Holzklammern d, d, d, d eingehängt werden.



Der zu sensibilisirende Papierbogen wird auf die Glasplatte A gelegt und mittelst der Klammern d, welche in den freien über die Glasplatte vorstehenden Ecken eingreifen, gespannt gehalten ; durch diese Vorrichtung bleibt er auch während des Aufstreichens gespannt, da in dem Masse, als er durch die

¹¹⁾ Entsprechend der im theoretischen Theile angegebenen Quantität von Platin- und Eisensalz, welche auf die Flächeneinheit von 1000 qcm aufzutragen kommt, verwenden wir für die von uns gewählte Papiergattung (per Bogen 50/66 cm = 3300 qcm) 10 ccm eines der oben erwähnten wässerigen Gemische .

Aufnahme der Sensibilisierungsflüssigkeit sich ausdehnt, die Gummischnüre sich zusammenziehen und die Klammern diesem Zuge folgen.

Beim Aufstreichen kleinerer Bogen oder bei Vornahme von Versuchen genügt es auch, wenn man das zu sensibilisirende Papier auf ein reines, ebenes Reissbrett (welches mit einem oft zu wechselndem Papier belegt wurde) mittelst zweier Heftnägel festmacht; hiebei muss man aber vermeiden, dass letztere mit der Sensibilisierungslösung in Berührung kommen, da dieselbe sonst leicht verunreinigt werden könnte.

Die Platineisenlösung wird nun in ein flaches Schälchen gegossen und mittelst eines Flanellbäuschchens auf das Papier gleichmässig vertheilt; man fährt in sanftem Zuge ¹²⁾ mit dem Bäuschchen so lange nach allen Richtungen hin und her, bis der Bogen gleichmässig feucht und frei von Streifen erscheint. Statt des Flanells verwenden wir zum Aufstreichen der Lösung auch mit Vortheil einen weichen in HOLZ gefassten Borstpinsel; und egalisiren dann die Schicht mittelst eines runden, auch in Holz gefassten Vertreibpinsels. Auf die Operation des Trocknens richte man ein besonderes Augenmerk; Fehler, die hiebei gemacht werden, können das Gelingen des Verfahrens in Frage stellen. Wird das Papier zu früh in der Wärme getrocknet so bleibt die Sensibilisierungsflüssigkeit zu sehr auf der Oberfläche des Papiere, und das Bild geht beim Entwickeln leicht herab.

Bleibt das Papier hinwieder zu lange stehen, bevor es in der Wärme getrocknet wird, so sinkt die Sensibilisierungsflüssigkeit zu tief in die Papiermasse, und das Bild erscheint dann flau, ohne satte Schwaerzen. Als Regel kann man annehmen, dass der Trocknungsprocess, vom beendigten Aufstreichen angefangen, nicht länger als 10 Minuten dauern darf. Die Temperatur beim scharfen Trocknen soll die oben angegebenen Grenzen nicht überschreiten, da sonst eine partielle Reduction des Eisensalzes auch bei Lichtabschluss stattfindet.

¹²⁾ Durch stärkeres Reiben mit dem Flanell leidet, besonders beim rauhen Papier, die Homogenität der Schicht zu sehr und die fertigen Bilder erhalten in den Halbtönen ein grieseliges Aussehen. Der so präparirte Bogen wird mittelst Klammern oder Heftnägel im dunkeln Raume aufgehängt, und sobald die Feuchtigkeit voll der Oberfläche verschwunden ist, bei mässiger Wärme (30—40° C.) in der Nähe eines Ofens oder in einem Trockenkasten scharf getrocknet.

Der Flanellbausch muss alle 15 Minuten gewechselt werden; da man bei schwachem Tageslicht aufstreicht, und der Flanellbausch während der Arbeit der Lichtwirkung ausgesetzt bleibt, findet eine, wenn auch geringe Reduction des von demselben aufgesogenen Ferridoxalates statt. Auch ist zu berücksichtigen, dass die gemischte Sensibilisirungslösung, selbst bei Ausschluss des Lichtes, sich allmählig zersetzt. Bei längerer Benutzung eines und desselben Bausches würde mit der Zeit auch etwas Ferrinoxalat auf das Papier kommen und hiedurch Flecken und Streifen bei den entwickelten Bildern hervorbringen. Verwendet man Pinsel zum Aufstreichen, so müssen selbe von Zeit zu Zeit in reinem Wasser gewaschen werden.

Die gemischte Sensibilisirungslösung soll aus dem bereits erwähnten Grunde bald verwendet werden; es ist daher entschieden nothwendig, den Bedarf kurz vor dem Gebrauche zu mischen.

Die vollkommen trockenen Papierbögen, sowie auch die fertigen Copien, werden in Chlorcalcium-Blechbüchsen aufbewahrt.

ABSOLUTE TROCKENHEIT des Papieres sowohl vor, als während und nach dem Copiren ist eine unerlässliche Bedingung zur Erzielung schöner Copien. Feuchte Papiere geben, wahrscheinlich in Folge einer mehr oder minder vorgeschrittenen allgemeinen Reduction des Ferridsalzes, nur flauere, verschleierte Bilder. Auch ist die Empfindlichkeit eines solchen Papieres geringer. Aus diesem Grunde ist es rathlich im Copirrahmen hinter dem sensibilisiren Papier ein Stück Kautschucktuch zu legen, welches das Papier vor atmosphärischen Einflüssen während des Copirens schützt; eventuell bei feuchter Witterung den Pressbausch selbst vor dem Beschicken des Copirrahmens in der Wärme zu trocknen.

COPIREN DER BILDER.

Das Copiren der Platinbilder erfordert eine grössere Aufmerksamkeit, als jenes der Silberbilder, indem der Lichteindruck, wenn auch deutlich, doch nur verhältnissmässig schwach sichtbar ist. Man muss sich erst an die Beurtheilung des Fortschrittes beim Copiren gewöhnen; doch wird die nöthige Erfahrung in dieser Beziehung nach einigen Versuchen bald erlangt. Die gelbe Farbe des Papieres geht durch die Wirkung des Lichtes in Braun über, welches nach längerer Exposition wieder heller (orange-farbig) wird, so dass oft die tiefsten Schatten lichter erscheinen, als die dunkleren Mitteltöne.

Genaue Angaben über die Copirzeit lassen sich selbstverständlich nicht angeben, da dieselbe von der Dichte der Negative und von den gerade herrschenden Lichtverhältnissen abhängt; was sich aber bestimmt sagen

lässt, ist, dass das Platinpapier zum mindesten dreimal empfindlicher ist, als Silberpapier, und dass diese grössere Empfindlichkeit sich bei trübem Wetter noch mehr geltend macht, als bei heiterem Himmel. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in der grösseren Empfindlichkeit des Ferridoxalates für die weniger brechbaren Strahlen des Spectrums liegen. Für ein gutes Porträtnegativ mittlerer Intensität brauchten wir im April bei heiterem Wetter 20-25 Minuten; für ein dünneres Negativ 15 Minuten zum Copiren. Die fertig copirten Bilder werden, wie schon oben erwähnt wurde, falls man sie nicht gleich entwickeln will, in einer Chlorcalciumbüchse aufbewahrt.

ENTWICKLUNG DER BILDER.

Zur Entwicklung der Bilder benöthigt man eine kalt gesättigte, mit Oxalsäure ungesäuerte Lösung ¹³⁾ von Kaliumoxalat ¹⁴⁾, welche bis auf 80-85 °C. erwärmt wird. Zur Erwärmung der Lösung kann man entweder einen gläsernen Kochkolben oder ein emaillirtes Eisengefäss verwenden; dies setzt aber voraus, dass nur kleinere Bilder und in geringer Anzahl in einer Tasse durch Aufgiessen der heissen Lösung entwickelt werden sollen.

Bei Bildern von grossem Formate oder bei einer grösseren Anzahl Bilder wäre dieser Entwicklungsmodus nicht zweckmässig, da durch das Aufgiessen die Lösung sich abkühlt und daher immer von Neuem würde erwärmt werden müssen.

In letzterem Falle ist die Anwendung von flachen oder besser rinnenförmig gebogenen emaillirten Eisengefässen von der Breite der Bilder, welche in ein Wasserbad gestellt werden, vorzuziehen. Ein derartiger Entwicklungstrog ist in nebenstehender Figur im Querschnitte skizzirt. A ist das emaillirte Gefäss, welches die Oxalatlösung enthält, a dessen Deckel aus Zinkblech, B ein doppelwandiges Zinkblechgefäss, welches als Wasserbad fungirt. C eine Gas oder Spiritusflamme. Das Gefäss B wird durch eine am oberen Rande eingesetztes Röhrenstück mit heissem Wasser gefüllt, hierauf im Trog A die ebenfalls erwärmte Oxalatlösung gegossen. Durch die darunter gestellte Flamme kann die Oxalatlösung dann leicht auf die gewünschte Temperatur erhalten werden.

¹³⁾ Ueber die Nothwendigkeit einer sauren Reaction der Oxalatlösung siehe »Theoretischer Theil«.

¹⁴⁾ Ueber andere gute Entwicklungslösungen s. »Theoret. Theil«.

Behufs Entwicklung wird nach Entfernung des Deckels a jedes Bild für sich an 2 entgegengesetzten Seiten gefasst und langsam durch die Lösung gezogen.

Die Entwicklung erfolgt momentan, indem sich die braune Farbe der Bilder in ein tiefes Schwarz verwandelt.

Sollten durch Zufall Theile des Bildes nicht mit der Oxalatlösung in Contact gekommen sein, wie z. B. in Folge adhärender Luftblasen, so zieht man die Bilder noch einmal durch. Befürchtet man die Bilder zu lange copirt zu haben, so kann eine etwas abgekühlte Oxalatlösung verwendet werden, die heisse wirkt jedoch immer besser. Der oben angegebene Temperaturgrad von 80 °C. kann bei zu kurz copirten Bildern auch überschritten werden; wir haben sehr oft die Entwicklung in siedender Lösung vorgenommen.

Zum Schluss möchten wir nochmals die Aufmerksamkeit auf den schon im theoretischen Theile ausgesprochenen Grundsatz lenken, dass nämlich der Entwickler immer sauer reagiren müsse. Da bei andauerndem Erhitzen der Lösung, besonders wenn an den Rändern des Kochgefässes sich Krystalle von Kaliumoxalat anlegen und überhitzt werden, durch theilweise Zersetzung dieser Substanz Kaliumcarbonat gebildet wird, so kann unter Umständen die Entwicklungslösung eine alkalische Reaction annehmen. Es ist daher unbedingt nothwendig von Zeit zu Zeit Prüfungen mit Lackmuspapier vorzunehmen, und nach Bedarf den Entwickler mit Oxalsäure anzusäuern.

Der gebrauchte Entwickler wird in eine Flasche zurückgegossen, und kann immer wieder verwendet werden; das verdampfte Wasser wird zeitweise ersetzt und so oft es nöthig wird, frische Kaliumoxalatlösung hinzugefügt.

VOLLENDUNG DER BILDER.

Unmittelbar nach dem Entwickeln werden die Bilder in eine Lösung von
 Salzsäure 1 Th.
 Wasser 80 Th.

getaucht, und bis zur vollständigen Entfernung des im Papier noch vorhandenen Eisensalzes, darin belassen. Diese Salzsäurelösung, muss so oft gewechselt werden (zwei- bis dreimal) als sie sich noch gelblich färbt. Wir wechseln gewöhnlich die Lösung dreimal und belassen die Bilder jedesmal 10 Minuten darin. Zum Schlusse werden die Bilder in eine Tasse mit Wasser gelegt und durch kurze Zeit zur Entfernung der Salzsäure gewaschen; 10—15 Minuten in mehrmals gewechseltem Wasser genügen vollständig hiezu.

Ein Verbleiben der Salzsäure im Papiere würde zwar auf die Bilder selbst durchaus nicht schädlich wirken, wohl aber auf die Papiermasse, welche mit der Zeit zerfallen könnte. Zur Beruhigung kann man sich durch eine

Probe mit Lackmuspapier überzeugen, ob das letzte Waschwasser schon neutral reagiert.

Nach dem Waschen werden die Bilder auf bekannte Art getrocknet und können dann nach Wunsch auf Carton aufgezogen werden. Bilder auf glattem Papier werden schliesslich noch satinirt, wodurch sie einen schwachen Glanz erhalten, der die Tiefen erhöht.

Bilder auf Holz oder Leinwand werden ganz so wie Papierbilder behandelt. Die Holzblätter, welche beim Befeuchten mit der Sensibilisierungsflüssigkeit und nachherigem Trocknen in der Wärme sich leicht werfen würden, müssen vorher mittelst kleiner Stifte (auch Heftnägeln) auf ein stärkeres Brett befestigt werden. Die Leinwand kann man nach dem Bestreichen mit der Sensibilisierungsflüssigkeit durch Spannen auf Holzrahmen während des Trocknens glatt erhalten.

Im Allgemeinen wollen wir hier noch aufmerksam machen, dass die Platinbilder im nassen Zustande immer brillanter und heller erscheinen, als im trockenen. Ein Bild, welches daher beim Entwickeln, also nass, gerade richtig copirt erscheinen würde, wäre nach dem Trocknen zu dunkel.

DIE RETOUCHE DER PLATINBILDER.

Da die Platinbilder nicht eine hornartige glatte Oberfläche wie Albuminbilder besitzen, lassen sie sich sehr gut sowohl mit Farbe als mit Kreide retouchiren, eventuell auch ganz übermalen oder überzeichnen.

Die Unveränderlichkeit derselben und die Abwesenheit von Stoffen in der Bildschicht, welche, wie bei Silberbildern, die aufgetragene Farbe angreifen könnten, bewahrt sie hiebei vor der bei retouchirten Silberbildern nach einiger Zeit immer eintretenden Erscheinung, dass die Ueberzeichnung oder Uebermalung sich in unangenehmer Weise durch einen andern Farbenton von der Copie abhebt und bemerkbar macht.

Manche Papiergattungen gestatten aber weiters jede Art von Retouche; manche jedoch, wie z. B. solche, die schon bei der Erzeugung nur schwach geleimt waren, werden bei der Behandlung mit heisser Oxalatlösung und mit verdünnter Salzsäure etwas gelockert und fliessen dann. Derartige Papiere müssen nach dem Waschen durch einige Minuten in kalt gesättigter Alaunlösung getaucht und hierauf, nach kurzem Waschen, oder auch ohne zu waschen, getrocknet werden.

BEI AUSÜBUNG DES VERFAHRENS VORKOMMENDE FEHLER UND MITTEL ZU DEREN ABHILFE.

1. DIE BILDER SIND KRÄFTIG, JEDOCH MEHR ODER WENIGER VERSCHLEIERT.

a) **URSACHE:** Das Papier wurde entweder beim Sensibilisieren oder bei den Copiermanipulationen vom Lichte getroffen.

Das Sensibilisieren nehme man nur bei gedämpftem Lichte, das Trocknen in völliger Dunkelheit oder bei Lampenlicht vor. Beim Nachsehen im Copierproceß und beim Beschicken der Rahmen vermeide man zu helles Licht.

b) **URSACHE:** Eine beim Trocknen zu hohe Temperatur. Man trockne höchstens bei 40° C.

c) **URSACHE:** Verdorbene Eisenlösung.

Man bewahre die Eisenlösung vor Einwirkung des Tageslichtes, am besten in einer Hyalitflasche. Vertraut man der Eisenlösung nicht vollkommen, so überzeuge man sich vor ihrer Verwendung, ob dieselbe frei von Oxydul ist (mittelst rothen Blutlaugensalzes). Enthält die Lösung nur Spuren von Oxydul, so kann dieselbe durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumchlorat wieder brauchbar gemacht werden. Man setzt zu diesem Behufe auf je 100 ccm der Eisenlösung einige Cubikcentimeter der Normal-Chlorateisenlösung hinzu und überzeugt sich durch Versuche auf Papier, wie weit die Restauration gediehen ist.

d) **URSACHE:** Zu lange copirt.

Man copire kürzer und bei noch nicht entwickelten Bildern wende man einen kälteren Entwickler an.

2. DIE BILDER ERSCHEINEN BEIM ENTWICKELN FLAU.

a) **URSACHE:** Feucht gewordenes Papier.

Man bewahre dasselbe immer in Chlorcalciumbüchsen auf, also auch nach dem Copiren, wenn die Entwicklung nicht gleich vorgenommen wird.

Verdorbenes Papier lässt sich nicht mehr restauriren.

b) **URSACHE:** Zu altes Papier.

Das Papier hält sich, gut aufbewahrt, wenigstens 6—8 Wochen und auch länger. Nach dieser Zeit scheint aber auch im Dunkeln eine allmähliche Veränderung desselben vorzugehen, welche nicht nur flau, sondern

such schleierige Bilder verursacht. Da die Sensibilisierung des Papiers weder Zeit noch Mühe erfordert, würden wir rathen, sich nicht mehr Vorräthe zu erzeugen, als man etwa für 3—4 Wochen benöthigen wird.

c) **URSACHE:** Flaue Negative.

Man bereite die Sensibilisierungslösung mit mehr Kaliumchlorat.

3. DIE BILDER ERSCHEINEN BEIM ENTWICKELN KRÄFTIG, WERDEN JEDOCH NACH DEM TROCKNEN FLAU.

a) **URSACHE:** Zuwenig geleimtes Papier, wodurch die Bilder einsinken. Für wenig geleimte Papiere nehme man stärkere Gelatine oder Arrowrootlösungen.

b) **URSACHE:** Zu langsames Trocknen.

Das Trocknen soll im Maximum 10 Minuten dauern; dauert es länger, so sinkt die Sensibilisierungslösung zu sehr in die Papiermasse.

4. DIE WEISSEN DES BILDES ZEIGEN NACH DEM TROCKNEN EINEN MEHR ODER WENIGER GELBLICHEN STICH.

a) **URSACHE:** Die Sensibilisierungsflüssigkeit oder der Entwickler ist zu wenig sauer.

Man beachte das in den betreffenden Abschnitten hierüber Gesagte.

b) **URSACHE:** Ungenügendes Waschen der Copien mit Salzsäure.

Man wasche die Salzsäure so oft, bis der letzte Aufguss sich nach 10 Minuten nicht mehr gelblich färbt.

c) **URSACHE:** Ein mit Ultramarin gebläutes Papier, welches beim Behandeln mit Salzsäure gelblich wird.

Vor Verwendung eines Papiers überzeuge man sich, ob dessen Farbe nicht durch warme Oxalatlösung und Behandeln mit verdünnter Salzsäure leidet.

5. DIE BILDER ERSCHEINEN HART.

a) **URSACHE:** Zu kurze Exposition.

b) **URSACHE:** Zu viel Chlorat in der Sensibilisierungslösung.

Abhilfe selbstverständlich.

6. FLECKEN UND STREIFEN.

URSACHEN: Unreine Pinsel, Berühren des Papiere mit feuchten Fingern, unreine Glasplatten, unreine Gefässe etc.

7. SCHWARZE PUNKTE.

a) **URSACHE:** Metalltheilchen, die sich in der Papiermasse befinden und eine Reduction des Platins veranlassen.

b) **URSACHE:** Können auch von unlöslichen Verunreinigungen des Kaliumplatinchlorür herrühren; diese Punkte zeigen einen schwarzen Kern mit schweifartiger Verlängerung von hellerer Farbe.

Man filtrire in einem solchen Falle die Sensibilisirungslösung.

AUSNÜTZUNG DER PLATINHALTIGEN ABFÄLLE.

Bei dem hohen Preis des Platins wird es immer lohnend sein, alle bei diesem Verfahren sich ergebenden Abfälle und Rückstände sorgfältig zu sammeln und dieselben wieder auf metallisches Platin respektive Platinchlorid zu verarbeiten.

1. DIE AUSNÜTZUNG ALTER ENTWICKLER.

Bei zweckentsprechender Behandlung kann derselbe Entwickler lange Zeit hindurch benützt werden. Erst wenn derselbe mit Eisensalzen derart überladen ist, dass diese sich in Krystallen abscheiden oder die Farbe der Flüssigkeit dunkelgelb wird, wird es gut sein, eine frische Entwicklungslösung in Gebrauch zu nehmen.

Derartige alte Entwicklungsflüssigkeiten werden am besten in folgender Weise ausgenützt:

Die Flüssigkeit wird mit circa ein Viertel ihres Volumens einer gesättigten Eisenvitriollösung versetzt und in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich das Platin in metallischem Zustande aus und wird auf einem Filter gesammelt. Das Filtrat besteht aus einer Lösung von Ferroalat und wird in gleicher Weise, wie alte Eisenentwickler, welche vom Negativverfahren stammen, auf Kaliumoxolat verarbeitet.

2. DIE AUSNUTZUNG VON PLATINPAPIERABFÄLLEN, VERDORBENEN BILDERN ETC.

Sämmtliches Papier, Leinwand, Flanell etc., auf denen sich Platinsalze oder metallisches Platin befinden, werden gesammelt und nach Anhäufung einer grösseren Quantität eingäschert. Die Asche dieser Abfälle wird mit einem Gemisch von 3 Theilen concentrirten Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure zu einem dünnflüssigen Brei angerührt und dieser einige Stunden in der Wärme (bei 50 - 70~) digerirt. Nach dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt den ungelöst gebliebenen Rückstand ab und wäscht mit Wasser nach.

Aus dem Filtrat und dem Waschwasser wird das Platin, durch Zusatz von Ammoniak, als Ammoniumplatinchlorid gefällt und dieses durch Glühen in metallisches Platin übergeführt.

3. RÜCKSTÄNDE DER SENSIBILISIRUNGSFLÜSSIGKEIT

und sonstige platinhaltige Flüssigkeiten werden mit dem aus 2. resultirenden Platinchlorid enthaltenden Filtrate vereint und gemeinschaftlich mit diesem aufgearbeitet.

Das nach 1. und 2. erhaltene metallische Platin wird mit warmer concentrirter Salzsäure digerirt, um die letzten Spuren von Eisen zu entfernen und dann mittelst Königswasser in bekannter Weise in Platinchlorid umgewandelt.

WERTH DES VERFAHRENS.

Die Hauptvorzüge dieses Verfahrens sind:

1. Die grosse Einfachheit der Manipulationen, welche einfacher und rascher bei keinem anderen Copirverfahren ausgeführt werden können;
2. die schon früher betonte grosse Empfindlichkeit;
3. die vollständige Unveränderlichkeit der Copien;
4. der eigenthümliche Charakter der Bilder, welcher denselben in künstlerischer Beziehung einen höheren Werth gegenüber den Silberbildern verleiht.

Die hohe Empfindlichkeit des Platinverfahrens ermöglicht es, innerhalb einer gewissen Zeit drei- bis viermal so viel Copien herzustellen, als dies beim Silberverfahren möglich wäre; dieser Vortheil dürfte, wie schon Eingangs bemerkt wurde, besonders bei trübem Wetter, also hauptsächlich zur Winterszeit, wo oft das Copiren mit Silberpapier beinahe unmöglich ist, zur Geltung kommen.

Nach dem Copiren können die Bilder in einer halben Stunde vollständig fertig gestellt und zum Cartoniren bereit sein. All' das langwierige Wa-

schen, Tönen, Fixiren und abermalige Waschen, welches bei Silbercopien nöthig ist, fällt bei diesem Prozesse weg und die Sorgfalt, die bei diesen Operationen aufgewendet werden muss, um ueberhaupt brauchbare Resultate zu erhalten, ist beim Platinverfahren nicht nöthig, da nur bei sehr unachtsamer Behandlung Ein Verderben des Bildes eintreten kann. Bei Herstellung der Platincopien ist ueberhaupt nur eine einzige Operation, nämlich das Sensibilisiren, mit einer gewissen Sorgfalt durchzuführen, während bei Silbercopien ein grosser Aufwand an Zeit, Mühe und Aufmerksamkeit nöthig ist, um schliesslich doch nur Copien von ziemlich beschränkter Dauer herzustellen.

Berücksichtigt man ferner, dass, wenn das Waschen der Silbercopien nicht mit der unermüdlichsten Sorgfalt durchgeführt wird, diese in kürzester Zeit dem Verderben unterliegen, dass aber ein in dieser Richtung bei Silberbildern unheilbringendes Versäumnis bei Platinotypien gar nicht eintreten kann, so muss man zweifellos den grossen Vorzug der Platinbilder in dieser Richtung anerkennen.

Selbst sorgfältig hergestellte Silbercopien bleichen mit der Zeit aus, indem das fein vertheilte Silber und Gold den Einflüssen, denen es selbst unter günstigen Umständen ausgesetzt ist, auf die Dauer nicht widerstehen kann. Das Platinbild aber besteht aus Platin, dem gegen alle Agentien widerstandsfähigsten Metall, und es unterliegt keinem Zweifel, dass ein so hergestelltes Bild als vollkommen unveränderlich zu betrachten ist. Dass dasselbe gegen Salzsäure, gegen Gemische von Salzsäure und schwefeliger Säure, und selbst gegen Chlorkalklösung, auch nach stundenlanger Einwirkung sich indifferent verhält, haben wir bei unsern Versuchen zu wiederholten Malen constatirt; nur Königswasser war im Stande das Platinbild anzugreifen (wobei aber das Papier auch zerstört wurde), während Salpetersäure, Schwefelsäure, Ammoniak, Aetzkali, Cyankalium etc. ganz ohne Einfluss waren.

Merkwürdig erscheint uns MONCKHOVEN'S ¹⁶⁾ Behauptung, dass Platinbilder ebenso vergänglich seien, wie Goldbilder, indem nach ihm Platin durch die in der Atmosphäre enthaltenen Schwefel- und Chlorverbindungen angegriffen werden soll.

MONCKHOVEN'S Schluss von der Vergänglichkeit der Goldbilder auf jene der Platinbilder scheint uns etwas zu gewagt, da es doch ganz unzweifelhaft ist, dass das Platin eine unvergleichlich grössere Widerstandsfähigkeit gegen jede chemische Einwirkung besitzt als das Gold.

¹⁶⁾ BuII. de l'Ass. Belge de Phot. 6. J., p. 335.

Während Gold ¹⁷⁾ schon von gasförmigem Chlor, ferner von Jod und

Brom enthaltenden Flüssigkeiten ziemlich leicht verändert, ja selbst schon von einer wässrigen Lösung von Chlornatrium, Salpeter, Alaun etc. gelöst wird, wird Platin von wasserfreiem, tropfbarem Chlor nicht angegriffen und ist ein Chlorstrom sogar bei 200° C fast ohne Einwirkung auf Platinschwamm. Aus dieser eminenten Widerstandsfähigkeit des metallischen Platin, auch im fein vertheilten Zustande, lässt sich wohl folgern, dass auch eine Platinotypie der Einwirkung der in der Atmosphäre enthaltenen Spuren von Chlornatrium und Schwefelverbindungen andauernd widerstehen wird.

Der Ton der Platinbilder ist bei der Vorpräparation des Papiere mit Gelatine ein reines Schwarz, bei der Anwendung von Arrowroot sepiabraun; die Tiefen sind sammetartig, die Uebergänge zart, die höchsten Lichter rein weiss. Das rauhe Papier ist ohne Glanz und gibt den Bildern das Aussehen von Radirungen; das glatte Papier erhält durch Satiniren einen matten Glanz, welcher die Details klarer hervortreten lässt. Charakteristisch für Platinbilder ist die grosse Tiefe der Schatten, die bei Silberbildern nur durch Anwendung des glänzenden Albuminüberzuges erreicht werden kann.

Wir halten das Verfahren für sehr lebensfähig, und wenn dasselbe auch den Silberdruck nicht verdrängen wird, weil einerseits das Copiren bei letzterem leichter controlirt werden kann, andererseits das Publicum zu sehr an den Glanz und die Farbe der Silberbilder gewöhnt ist, so glauben wir doch, dass das Platinverfahren für gewisse Zwecke, als beispielsweise bei Vergrösserungen, Reproduktionen und Copien nach Landschaftsnegativen vor dem Silberdruck entschieden den Vorzug verdient. Besonders für Amateure bietet dieses Verfahren, wegen seiner Einfachheit, Raschheit und wegen der geringen Anzahl von zu dessen Ausübung erforderlichen Utensilien nicht zu unterschätzende Vortheile

¹⁷⁾ Gmelin, »Handb. der anorganischen Chemie«, 111. Bd., p. 1007 und 1068.

ENDE