

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXIV. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber die chemischen Vorgänge beim Erzeugen von Photographien auf Papier und Glas;

von

Dr. J. Schnauss in Jena.

Die höchst interessantesten Erscheinungen bei dem Entstehen der negativen Lichtbilder auf einer Schicht von Silberverbindungen im chemischen Focus des Objectives der *Camera obscura*, und besonders das sogenannte Hervorrufen dieser Bilder sind bisher noch nicht der Gegenstand einer gründlichen chemischen Untersuchung geworden, obschon sich selbst Chemiker von Fach sehr oft dieser anziehenden Beschäftigung widmeten. Der Grund mag wohl in der engen Grenze liegen, welche jede praktische Untersuchung der höchst subtilen Lichteffecte beschränkt. Ich selbst habe mich während der letzten Hälfte des verflossenen Jahres mit Photographiren beschäftigt, anfanglich nur, weil dies mir eine angenehme Erholung von abstracteren Untersuchungen darbot, späterhin aber aus rein wissenschaftlichem Interesse, indem diese sämmtlichen Vorgänge sich mir als eine reiche Fundgrube für manche neue chemische Thatsache zeigten. Die sehr befriedigenden praktischen Erfolge einer neuen Methode für die Erzeugung der Lichtbilder, welche meine aufmerksame Beobachtung aller noch so geringfügig scheinenden Vorgänge belohnten, können hier ihre Erörterung nicht finden; ich beschränke die nachfolgenden Mitthei-

lungen auf die rein chemischen Thatsachen, ohne mir indessen irgend anzumaassen, dieselben vollständig und befriedigend erklärt zu haben. Mein Hauptzweck ist, andere Chemiker zu weiteren Forschungen in diesem Gebiete zu veranlassen, obschon mir wohlbekannt ist, dass mancher tüchtige Photograph Deutschlands, der wacker für die Vervollkommnung dieser Kunst gearbeitet hat, wie Lächerer in München, Martin in Wien u. A. m., auch in der Chemie wohl bewandert ist. Es würde jedoch von allen diesen bis jetzt noch keine chemische Untersuchung dieses nicht leicht zu erschöpfenden Gegenstandes veröffentlicht. Möchte hierdurch das Nachfolgende gerechtfertigt erscheinen.

Für diejenigen Leser des Archivs, denen die gebräuchliche Verfahrungsart beim Photographiren auf Papier noch nicht bekannt sein sollte, beginne ich mit einer kurzen Darstellung derselben beim Photographiren auf Glas, welches zwar feinere Resultate giebt, aber eine längere Expositionsdauer erheischt. Es wird die Stelle des porösen, die Silberpräparate aufnehmenden Körpers durch eine sehr dünne, aber fest das Glas überziehende Eiweiss-, Stärkemehlekleister-, Collodium- oder Leimschicht vertreten, stimmt aber sonst mit dem Verfahren auf Papier wesentlich überein.

Es muss zunächst eine dünne Jodsilberschicht erzeugt werden. Dies geschieht entweder durch Imprägniren des Papiers mit einer sehr verdünnten Lösung von $\text{AgO} + \text{NO}^2$, alsbaldiges Trocknen (im Dunklen) und Eintauchen in eine entsprechend verdünnte Jodkaliumlösung während einiger Secunden, bei welchem Verfahren, nach zuletzt tüchtigem Auswaschen in destillirtem Wasser, das Papier bloss Jodsilber enthalten kann; oder auf kürzere Weise, indem man vor der alsbaldigen Anwendung das Papier in oder auf eine verdünnte Jodkaliumlösung legt, es mehr oder weniger vollständig trocknet und auf der einen (glatten) Seite mit einer verdünnten Lösung von $\text{AgO} + \text{NO}^2$,

welcher vorher gewöhnlich 1—2 Theile *Acid. acet glaciale* beigemischt worden, durch sogenanntes Schwimmenlassen oder durch Bestreichen überzieht. Das mit Essigsäure versetzte salpetersaure Silberoxyd, in destillirtem Wasser gelöst, muss auch auf das bloss Jodsilber enthaltende Papier wenige Augenblicke vor der Exposition in der *Camera*, aufgetragen werden. Das Papier ist nun im noch feuchten Zustande am empfindlichsten gegen die Lichteinwirkung und wird daher meist sogleich benutzt. Wenn bloss Jodkalium angewandt wird, so bildet sich offenbar bei der Berührung des davon durchdrungenen Papiers mit $\text{AgO}, \text{NO}^3 + \bar{\text{A}}$ neben AgJ (es bleibt stets ein kleiner Ueberschuss von dem Silbersalze) auch noch KO, NO^3 , welches letztere also, der Meinung der meisten Photographen entgegen, keine nachtheilige Wirkung haben kann, da man auf diese genannte und von Blanquart-Everard in Lille, Martin etc. empfohlene Weise sehr schöne Bilder erhält.

Nach diesem sogenannten Exponiren des Papiers von verschiedener Zeitdauer, doch bei zweckmässiger Bereitung des Papiers nicht zu schwachem, indirectem Sonnenlicht und einem guten Voigtländer'schen Apparat nie länger als höchstens eine Minute, wird das Papier aus der *Camera* genommen. Man gewahrt jetzt noch nicht die geringste Spur einer Lichteinwirkung, d. h. Schwärzung. Diese letztere beginnt erst, wenn man das Papier sogleich mit einer concentrirten Lösung von Gallussäure auf längere Zeit — von 15—30 Minuten und mehr — in Berührung bringt. Das Bild kommt nun nach und nach zum Vorschein, anfangs mit braunrother, zuletzt mit schwarzer Farbe an denjenigen Stellen, welche am stärksten vom Licht getroffen wurden, während die Schattenstellen des abgebildeten Gegenstandes weiss oder vielmehr gelb von dem nicht zersetzten Jodsilber bleiben. Letzteres würde sich bald auch am Lichte schwärzen und das Bild verderben, sobald man es aus dem dunklen Raum, in welchem alle oben beschriebenen Operationen vor sich gehen müssen, an das Tageslicht bringt. Unum-

gänglich nothwendig ist daher die Anwendung einer Substanz, welche das Jodsilber löst, ohne die geschwärzten Stellen anzugreifen, gewöhnlich $\text{NaO}, \text{S}^2 \text{O}^2$ oder das schneller wirkende KCy in verdünnter wässriger Lösung. Dann ist das Bild, wie man sagt, fixirt, und es wird wegen des Gegensatzes seiner Licht- und Schattenpartien zu dem abgebildeten Gegenstand ein negatives Bild genannt. Es giebt erst dadurch ein wirkliches naturgetreues Bild, dass man das Papier nach vollständigem Auswaschen und Trocknen mit Wachs tränkt, also durchsichtig macht, und es auf ein mit AgCl imprägnirtes Papier dicht auflegt und den Sonnenstrahlen aussetzt. Das Chlorsilber-Papier zeigt nach wenigen Minuten die richtige Copie, muss aber ebenfalls durch eine Lösung von $\text{NaO}, \text{S}^2 \text{O}^2$ fixirt werden.

Nach dieser zum Verständniss des Folgenden nothwendigen Vorerinnerung gehe ich direct auf die Erklärung der chemischen Vorgänge beim Photographiren über.

Es ist wohlbekannt, dass alle Silberverbindungen leicht reducirbar sind und daher durch organische Substanzen (wegen ihres C und H-Gehaltes) und durch das Licht der Sonne leicht verändert werden. Es besteht jedoch ein sehr grosser Unterschied in Bezug auf die Zeit, in welcher eine Veränderung, d. h. Schwärzung der Silberverbindungen durch das Licht bemerkbar ist, und ein und dieselbe Verbindung wird bei höherer Temperatur und gleichzeitiger Gegenwart eines leicht Sauerstoff aufnehmenden Körpers schneller vor sich geben, als ohne dies. Jodsilber für sich allein muss man stundenlang dem Tageslicht aussetzen, um eine merkliche Schwärzung zu bewirken; es wäre daher im reinen Zustand nicht tauglich zur Benutzung für die *Camera obscura*, wo es sich darum handelt, in wenigen Secunden ein sehr kräftiges Bild zu erhalten, selbst durch indirectes Sonnenlicht. Durch eine grosse Anzahl der mannigfaltigsten Versuche fand man endlich die obengenannte Vereinigung verschiedener Silberpräparate als die zweckmässigste und für das Licht

empfindlichste. Um die Gründe dieser Wirkung zu entdecken, stellte ich folgende Versuche an, bei denen eine gleich starke Beleuchtung (indirectes Sonnenlicht) desselben Objectes (einer weissen Statue) in gleicher Entfernung von dem Objectivglase der *Camera* und als äusserste Expositionszeit 100 Secunden angewandt wurden. Auf gut zubereitetem Papiere entstand schon in der Hälfte dieser Zeit ein (durch Gallussäure sichtbar gemachtes) kräftiges Bild.

1) Auf obengenannte Weise mit blossem Jodsilber imprägnirtes Papier, welches 20 Stunden lang in einer grossen Menge destillirten Wassers gelegen hatte, also von allen löslichen Salzen befreit war, wurde in der *Camera* 100 Secunden exponirt. Weder beim Herausnehmen, noch nach einer mehrstündigen Einwirkung von concentrirter erwärmter Gallussäure war irgend eine Lichteinwirkung oder Schwärzung sichtbar. Hieraus folgt die schon erwähnte Untauglichkeit des Jodsilber-Papiers für die *Camera* und natürlicher Weise auch die Unveränderlichkeit durch Gallussäure, letzteres selbst in Bezug auf die vom Lichte getroffenen Stellen. Wenn auf eine andere Art das Jodsilberpapier durch das Licht geschwärzt worden, so wird eine nachfolgende Einwirkung von Gallussäure im Dunkeln diese Schwärzung nicht verstärken.

2) Ein mit AgO, NO^5 getränktes Papier im noch feuchten Zustande in der *Camera* exponirt, zeigt nach 100 Secunden keinen Lichteindruck, und mit Gallussäurelösung in Berührung gebracht, tritt fast sogleich eine allgemeine Zersetzung des Silbersalzes ein, indem sich das ganze Papier bräunt.

3) Ein bloss mit AgO, NO^5 und etwa zwei Gewichtstheilen $\bar{\text{A}}$ getränktes Papier verhält sich ähnlich dem mit AgJ getränktem, es zeigt weder ohne, noch mit Gallussäure ein Bild; doch kann letztere stundenlang damit im Dunkeln in Berührung bleiben, ohne dass sie zu reduciren vermag.

4) Ein eben so wie sub 3. bereitetes Papier, auf das aber zugleich mit der Silbersalzlösung ein wenig Gallus-

säure aufgetragen wurde, gab in der genannten Zeit eben so wenig, wie die vorigen, ein Bild.

5) Ein mit reinem AgJ getränktes und getrocknetes Papier mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bestrichen, zeigte nach der bestimmten Zeit aus der *Camera* genommen, zwar noch kein Bild, doch in Gallussäurelösung, zu der einige Tropfen Eisessiggethan worden, gelegt, erschien bald ein deutliches Bild. Gallussäure ohne Essigsäure würde das ganze Papier geschwärzt haben, die letztere beschränkt den Reductionsprocess auf die durch das Licht getroffenen Stellen.

Aus diesen fünf Versuchen geht hervor, dass weder Jodsilber, noch AgO, NO^5 für sich oder mit A und Gallussäure gemengt, die eigentlich empfindliche Schicht abgeben, sondern bloss die Vereinigung der beiden ersteren. Eine wirkliche chemische Verbindung kann es nicht sein, da das Jodsilber sich nicht merklich in AgO, NO^5 löst. Wollte man annehmen, dass bei dem Vorpräpariren des Papiers (nämlich erst mit AgO, NO^5 und dann mit KJlösung) sich eine Verbindung, resp. Lösung von AgJ in KJ gebildet habe, so wird dies doch dadurch widerlegt, dass letztere, welche allerdings existirt und sogar in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann, durch Wasser schnell zersetzt wird, und folglich auch innerhalb des Papiers durch zwanzigstündiges Liegen in vielem Wasser vollständig wieder in AgJ, welches grösstentheils im Papiere bleibt, und in KJ, welches sich löst, zersetzt worden wäre.

Die Hauptbedingung einer gegen das Licht möglichst empfindlichen Schicht auf Papier oder Glas besteht also darin, dass das Licht erst durch eine Schicht salpetersauren Silberoxyds in Wasser dringen muss, bevor es auf das AgJ gelangt. Diese Schicht Silberlösung muss auch auf dem Papier bleiben während der Berührung mit der reducirenden Substanz, indem sich das aus der Silberlösung reducirte Silber auf die von dem Lichte getroffenen Stellen des AgJ niederschlägt. Unwillkürlich möchte man hierbei an eine elektrische Strömung denken,

welche, durch das Licht eingeleitet, sich fortsetzt und elektrolytisch wirkt vermöge des elektrochemischen Gegensatzes des reducirenden Körpers.

Wäscht man nach der Exposition von dem Papier die Silberlösung ab, so erzeugt Gallussäure kein Bild mehr, was sich aus Versuch 4. erklärt.

Die Essigsäure ist während der Exposition selbst nicht nothwendig für die Erzeugung des Bildes; sie dient nur dazu, die Einwirkung der Gallussäure oder der reducirenden Substanz im Allgemeinen auf die vom Licht getroffenen Stellen des Papiers zu beschränken. Welche chemische Veränderung das Licht bewirkt, wenn das Bild nicht durch die Exposition selbst, sondern erst durch die Berührung mit stark reducirenden Substanzen erscheint, ist kaum nachzuweisen. Die Annahme, es habe eine Reduction an den belichteten Stellen statt gefunden, wodurch der weiteren Reduction durch die Gallussäure gleichsam vorgearbeitet worden, möchte um deswillen unstatthaft sein, weil dadurch, dass nach dem Vorigen bloss innerhalb der Silberlösung die Reduction vor sich geht und sich nicht auf das AgJ erstreckt, sich entweder ein Silberoxyd oder metallisches Silber ausgeschieden haben könnte, welches beides nicht anzunehmen ist, denn sowohl AgO als Ag^2O oder feinzerteiltes Silber ist viel dunkler von Farbe als Jodsilber und müsste daher ihre Gegenwart sogleich ins Auge fallend sein, während thatsächlich durchaus kein Bild auf dem Papier beim Herausnehmen aus der *Camera* sichtbar ist, noch auch für sich selbst hervortritt. Hier befindet sich denn die früher angedeutete Grenze für jede chemische Untersuchung, welche sobald nicht zu entfernen sein dürfte. Man kann für jetzt bloss die Thatsache angeben, dass durch das Licht der Anstoss zu weiterer Zersetzung durch die reducirende Substanz gegeben wird, der so stark ist, dass er nicht durch die zugesetzte Essigsäure verhindert werden kann. Die conservirende Wirkung der letzteren auf die nicht vom Licht getroffenen Stellen der Silbersalzschrift möchte hauptsächlich in der Fernhaltung jedes basischen

Einflusses zu suchen sein, wie in dem Folgenden näher erörtert werden soll.

Von den reducirenden Substanzen.

Hierher zählen zunächst alle die Körper, welche sich leicht höher oxydiren, also verschiedene Oxydulsalze, besonders Eisenvitriol, alle organischen Substanzen, vornehmlich in Wasser lösliche, leicht O aufnehmende Säuren; sie sind sämmtlich dem Chemiker in dieser Eigenschaft schon bekannt. Praktische Anwendung haben von letzteren bis jetzt bloss die Gallussäure und die Pyro- (Brenz-) gallussäure gefunden. Die Brenzgallussäure zeichnet sich besonders durch ihre ausnehmend rasche Sauerstoffabsorption aus, vorzüglich in alkalischer Lösung. Bekanntlich wurde sie neuerdings wiederholt von Liebig zur Eudiometrie und Photographie empfohlen. Schon von Döbereiner wurde zu ersterem Zweck eine ammoniakalische Lösung derselben angewandt.

Die chemische Wirkung obengenannter Substanzen auf neutrale Silbersalze ist leicht erklärlich und jedem Chemiker bekannt; ich erinnere hier nur daran, dass zufolge der Reduction eines Silbersalzes mit starker mineralischer Säure, vorzüglich Salpetersäure, durch eine organische Substanz letztere von der freigewordenen Säure mehr oder weniger zersetzt wird.

Fügt man zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd etwas Gallussäure, so findet selbst bei Ausschluss des Lichtes ziemlich bald eine Bräunung der Flüssigkeit und zuletzt Ausscheidung von metallischem Silber in Gestalt eines schwarzen schwammigen Niederschlages statt, während zugleich die Gallussäure eine theilweise Verwandlung durch Aufnahme von O in eine Huminsubstanz erleidet, die gewöhnlich dem ausgeschiedenen Silber beigemengt ist. Eine durch vielen Gebrauch in der Photographie ganz schwarzbraun gewordene Lösung von Gallussäure darf man deshalb nicht für gänzlich unbrauchbar halten und wegwerfen, sondern man filtrire sie, stelle sich das auf dem Filter gebliebene, noch mit organischen Sub-

stanzen verunreinigte Silber, am besten mit etwas Borax gemengt, durch Erhitzen bis zum Schmelzen rein dar; das Filtrat dampfe man bei gelinder Wärme ab bis nahe zur Krystallisation der unzersetzt gebliebenen Gallussäure, welche wieder gut benutzt werden kann, obwohl sie noch braun gefärbt ist. Einmal habe ich bei dieser Gelegenheit die Gallussäure nicht wie gewöhnlich in spiessigen rhombischen Prismen, sondern in kleinen, unterm Mikroskop schön ausgebildet erscheinenden, durchsichtigen rhombischen Tafeln erhalten, zwischen denen sich amorphe Massen von Huminsubstanz erkennen liessen. Setzt man zu dem Gemenge von Gallussäure und Silberlösung einen Tropfen eines Alkali, so entsteht augenblicklich völlige Schwärzung und Reduction, was durch die doppelte Wahlverwandschaft sich leicht erklärt. Im Gegenteil wird das Hinzufügen einer stärkeren, doch gegen das Gemenge indifferenten Säure die Wirkung der Gallussäure hinauschieben.

Durch Zusatz einer kleinen Menge eines löslichen neutralen Salzes zu der Gallussäure wird der Austausch der Bestandtheile obigen Gemenges ebenfalls erleichtert; das unsichtbare Bild erscheint daher in einer Gallussäurelösung, welcher einige Tropfen essigsäuren Ammoniaks oder essigsäuren Kalks beigefügt wurden viel schneller, als durch Gallussäure allein. Es möge hier die eigenthümliche Erscheinung Erwähnung finden, dass eine wässerige, nicht gerade concentrirte Lösung des neutralen essigsäuren Kalks die Eigenschaft hat, die Gallussäure in der 20fachen Menge aufzulösen, als ein gleich grosses Quantum Wasser. Laborde, Professor der Physik zu Piguelin bei Nevers, der ein sehr zweckmässiges Verfahren zur Photographie angegeben hat, machte obige Beobachtung.

Interessant ist die allen Photographen bekannte Thatsache, dass einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Essigsäure der Gallussäure beigefügt, die Erscheinung des Bildes ausserordentlich befördert. Es wird hierdurch ganz einfach die Menge des reducirten Silbers im Allgemeinen vermehrt, und demnach auch diejenige,

10 Schnauss, chem. Vorgänge b. Erzeugen v. Photographien.

welche sich auf die vom Lichte getroffenen Stellen des Papiers niederschlägt.

Die Essigsäure kann auch durch einige schwere Metallsalze, deren Basen mit Gallussäure schwer oder unlösliche Verbindungen geben, theilweise ersetzt werden, z. B. durch ZnO, NO^5 ; PbO, NO^5 . Es scheint, als ob hierdurch, wenigstens in den ersten Augenblicken, dem Angriff der Gallussäure ein anderer Gegenstand dargeboten werde, wodurch der reducirende Einfluss auf das Silbersalz nicht sogleich beginnt.

Setzt man in einem Reagensglase zu neutraler Silberlösung einen Tropfen eines dieser Metallsalze und dann Gallussäure, so wird man den Unterschied in der Langsamkeit der Reduction mit einer Flüssigkeit, die bloss Silbersalz und Gallussäure enthält, leicht bemerken, obwohl bei Abwesenheit eines gallussäuren löslichen Salzes kein Niederschlag entsteht. Zugleich fällt es auf, dass die über dem reducirten Silber stehende Flüssigkeit bei Gegenwart des Metallsalzes wenig gelblich, dagegen ohne dasselbe sehr stark rothbraun gefärbt ist.

Eisenoxydulsalze wirken ähnlich der Gallussäure; doch auch sie bedürfen der Anwendung von Essigsäure, damit bei überschüssigem Silbersalz die Reduction sich bloss auf die vom Lichte getroffenen Stellen erstreckt. Fügt man zu Silberlösung eine neutrale concentrirte Lösung von FeO, SO^3 , so entsteht bekanntlich sogleich an der Wandung des Glases ein Silberspiegel. Bei Gegenwart von Essigsäure wird die Reduction verlangsamt, das reducirte Silber fällt als Pulver zu Boden, es bildet sich also kein Metallspiegel; die überstehende Flüssigkeit wird allmähig roth von entstandenem essigsäurem Eisenoxyd. Setzt man dagegen die geringste Spur einer Basis zu, so wird bei Abwesenheit von \bar{A} augenblickliche Reduction entstehen, während durch die \bar{A} die basische Wirkung bis zu einem gewissen Punct neutralisirt wird.

Das von Talbot zur Erzeugung von augenblicklichen Bildern (auf Glas) angegebene Verfahren verdankt diese Schnelligkeit grösstentheils der Reducionsfähigkeit eines

Eisenoxydulsalzes. Anstatt des Jodkaliums wendet er nämlich eine Eisenjodurlösung an (versetzt mit \bar{A} und Alkohol), taucht das mit einer äusserst verdünnten alkoholischen Lösung von AgO, NO^3 getränkte und getrocknete Glas (oder auch, wie ich selbst für zweckmässig gefunden habe, Papier) einen Moment hinein und dann in das salpetersaure Silberoxyd, wodurch die anfangs röthliche Farbe des Papiers wieder verschwindet, indem sich AgJ und FeO, NO^3 bildet. Letzteres beginnt seine reducirenden Eigenschaften schon während der Exposition, so dass das Bild beim Herausnehmen schon einigermaassen sichtbar ist. Es tritt immer deutlicher hervor durch Anblasen, Einschlagen in feuchtes Papier, oder durch Anwendung einer verdünnten FeO, SO^3 lösung.

Wenn man bei der ursprünglichen Bereitungsart des Papiers der essigsalpetersauren Silberlösung einige Tropfen Gallussäure hinzufügt, so ist das Bild ebenfalls schon beim Herausnehmen aus der *Camera* sichtbar, aus demselben Grunde, wie bei dem Eisenoxydulsalze.

Ueber den Einfluss des Mondlichtes auf die vegetabilische Welt;

von

Dr. H. Vohl in Bonn.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Pflanzen die Kohlensäure, welche sie absorbiren, im Sonnenlichte zersetzen, in der Art, dass Sauerstoff von den Pflanzen an die Atmosphäre abgegeben wird.

Wie bekannt, ist das Licht des Mondes ein reflectirtes Sonnenlicht, und die Annahme, dass dieses reflectirte Licht ähnlich dem der Sonne auf die vegetabilische Welt wirke, lag nahe. Man machte viele Versuche in Beziehung der Wärmeentwicklung, welche das Mondlicht möglicher Weise hervorrufen könne, fand jedoch, dass eine Temperaturerhöhung durch dieses reflectirte Licht nicht statt finde. Man suchte nun irgend eine chemische Wirkung,