Die Farbe der Silberbilder.

Von R. Ed. Liesegang.

Ein auscopirtes und fixirtes Chlorsilberbild ist gelb bis orangegelb gefärbt. Ein mit Eisenoxalat entwickeltes Bromsilbernegativ oder das Bild auf der nassen Collodionplatte dagegen blauschwarz. Aber in allen drei Fällen ist der das Bild erzeugende Körper metallisches Silber. Welche Verschiedenheit!

Aber damit sind die Färbungen noch nicht genügend charakterisirt, welche man mit Silberpräparaten erhalten kann. Man kann nicht sagen, dass das reine Roth und das reine Schwarz die Extreme seien: dass man aus ihrer Mischung die anderen Formen erklären könne. Ich glaube vielmehr, nicht zu viel zu behaupten, wenn ich sage, dass man durch richtige Wahl eines Chlor-, Brom- oder Jodsilberpräparates und eines geeigneten Entwicklers jede beliebige Farbe erhalten kann. Wohlgemerkt: ohne später durch Tonung andere Farbsubstanzen in die Schicht herein zu bringen. Also allein mit Silber.

Wie verschieden die Färbungen allein beim auscopirenden Chlorsilberpapier sein müssen, wird klar, wenn man bedenkt, dass ehemals versucht wurde, Photographien in den Farben der Natur damit herzustellen. Jeder, der sein lichtempfindliches Papier einmal selber präparirt hat, weis, wie viel die Zusammensetzung der Salze dabei mitspricht. Niépce de St. Victor hatte (1851) gefunden, dass verschiedene Chlorsalze verschiedene Farbentöne auf dem gesilberten Papier bei der Belichtung entstehen lassen. Mit Chlorstrontium war der Abdruck roth, mit Chlorcalcium orange, mit Uranylchlorid gelb, mit Nickel und Kupfersalzen grün usw. Er glaubte dies damit in Zusammenhang bringen zu können, dass diese Salze die Weingeistflamme ebenso färbten. Hauptsächlich liegt es jedoch an dem verschiedenen Chlorgehalt der Salze.

Die Färbung kann auf demselben Papier verschieden werden, wenn man es unter verschiedenartigen Negativen copirt. Es ist eine alte und oft in Erinnerung gebrachte Thatsache, dass die auscopirenden Chlorsilberpapiere nicht röthlich, sondern mehr schwarz drucken, wenn man ein

grünes Glas über den Copirrahmen legte. Auch die Intensität des Lichtes, die Temperatur, die Luftfeuchtigkeit und manches Andere ist nicht ohne Einfluss.

Die Farbe der (physikalisch) entwickelten Chlorsilbergelatinebilder richtet sich nach der Zusammensetzung des Entwicklers: die mit Gallussäure behandelten Copien sind nach dem Fixiren grün. Pyrogallol liefert ein braunoliv-Paramidophenol oliv bis violett, Hydrochinon oder Tannin braunroth. — Aehnliche Färbungen erhält man, wenn man Bromsilbergelatinebilder (nach dem Verfahren von Liesegang, Phot. Archiv 1893 p. 56) physikalisch entwickelt.

Dass die chemischen entwickelten Trockenplatten nicht immer die gleiche Färbung besitzen, ist jedem bekannt, der nicht immer mit demselben Entwickler gearbeitet hat. Mit Eisenoxalat erhält man gewöhnlich ein neutrales Schwarz. Ebenso mit Hydrochinon. Pyrogallol liefert dagegen ein etwas gelbbraun gefärbtes Präparat.

„Der Effect der verschiedenen Entwickler auf Farbe und Charakter des Bildes ist oft sehr merkwürdig. Enthält die Bromsilber-Emulsion Jodsilber, so bekommt das mit Oxalat entwickelte Bild eine olivenschwarze Farbe. Mit in weinsaurem Ammoniak gelöstem Ferrophosphat entwickelt, wird das Bild ziegelroth. Ein Gemisch von Eisenvitriol und neutralem weinsaurem Natron ohne Bromkalium entwickelt auf Jodbromsilber-Emulsion ein rothbraunes Bild, nach Zusatz von etwas Bromkalium aber ein olivenschwarzes.“ (Eder's Handbuch III. p. 134).

Die Ursache all dieser verschiedenen Färbungen scheint mir in Folgendem zu liegen:

Es kommen zwei reine Silbermodificationen in den photographischen Bildern vor:

a) die rothe, welche man namentlich in den auscopirten Chlorsilberdrucken sieht. Es ist die allotrope Modification, auf welche Carey Lea wiederholt hingewiesen hat.

b) die schwarze, welche bei der Entwicklung einer Bromsilber-Gelatineplatte mit oxalsaurem Eisenoxydul entsteht.

Alle anderen Färbungen sind nicht durch reines Silber, sondern durch eine Combination desselben mit

den Oxydationsproducten aus den Entwicklern bedingt.

Letztere Behauptung beweisen eine Anzahl fremder und eigener Beobachtungen:

Durch den Zusatz von Natriumsulfit wird die Bildung von Oxydationsproducten in der Flüssigkeit stark vermindert oder ganz verhindert. Selbst die mit Pyrogallol hervorgerufenen Negative können den neutralschwarzen Ton des reinen Silbers annehmen, wenn man dem Entwickler viel Natriumsulfit zusetzt.

Zum Beweis, dass die gelbbraune Farbe eines mit Pyrogall entwickelten Bildes wirklich von Oxydationsproducten desselben herrühre, machte ich einen Versuch ohne den Sulfitzusatz.

Die Platte wurde normal belichtet und dann in eine Auflösung von

Pyrogallol	1 g
Alcohol	10 ccm
Wasser	75 ccm

getaucht. Nach einer Minute, als sie sich damit angefeuchtet hatte, wurde sie herausgenommen und in eine 10%ige Lösung von kohlensaurem Natron gelegt. Hierin entwickelte rasch ein Bild. Fixirt wurde wie gewöhnlich.

Der Sulfit-freie Pyrogallentwickler neigt besonders stark zur Farbstoffbildung. Dadurch, dass ich zwei getrennte Bäder anwandte, verhütete ich aber, dass dieser Farbstoff sich auf der ganzen Oberfläche der Trockenplatte festsetzte. In der Schicht mussten jedoch an den reducirten Stellen mehr Oxydationsproducte des Pyrogallols sich anhäufen, als bei der gewöhnlichen Entwicklung. Thatsächlich zeigte das Bild eine auffallend gelbbraune Färbung: Wie es mir schien, ein Gemisch von schwarzem Silber und dem Farbstoff. Um hierüber ganz sicher zu werden, legte ich die Platte lange Zeit in Bromkupferlösung. Das schwarze Silber verschwand, indem es in Bromkupfer übergeführt wurde. Letzteres schaffte ich mit unterschwefligsaurem Natron aus der Schicht. Es blieb dann aber noch ein schwaches gelbbraunes Bild bestehen, welches aus den Oxydationsproducten des Pyrogallols besteht.

Lainer (Phot. Corresp. 1893 p. 327) stellte Analoges beim Eikonogen-Entwickler fest: Arbeitet man ganz ohne Natriumsulfit, so „zeigen die Negative einen schwach bräunlichen Ton.“ Mit Natriumsulfit nehmen sie dagegen „eine schöne graue Farbe“ an.

Pyrocatechin liefert in Verbindung mit Pottasche oder Soda braune Negative. Sobald man Natriumsulfit zusetzt, wird die Farbe des Silberniederschlags grauschwarz. Eder und Valenta empfehlen zur Entwicklung von braunen Diapositiven auf Bromsilberplatten die Mischung:

Wasser	60 ccm
10%ige Pottasche-Lösung . .	20 ccm
2%ige Pyrocatechin-Lösung .	3 ccm.

Die Hervorrufung dauert 5—10 Minuten. Die Flüssigkeit wird bald nach dem Mischen braun und verliert dann an Wirksamkeit. (Phot. Corresp. 1881 p. 517).

Dass sich die Oxydationsproducte bei der physikalischen Entwicklung gleichzeitig mit dem nascirenden metallischen Silber auf den belichteten Stellen anhäufen und dadurch die verschiedenen Färbungen erzeugen, ward mir durch Folgendes gewiss:

Chlorsilbergelatinebilder, welche mit Rhodanaluminium behandelt worden waren, verstärken sich bedeutend, wenn man sie danach in einen organischen Entwickler bringt. So z. B. in Amidol. Setzt man aber Amidol zu einer Lösung von Chlorsilber in Rhodanaluminium, so fällt zuerst ein weisser Körper aus. Bei mehrstündigem Stehen wird derselbe dunkel-rothbraun. Dieser Niederschlag löst sich in Salpetersäure, wird jedoch durch Salzsäure nicht wieder gefällt. Er enthält also kein Silber. Ein weiterer Beweis dafür, dass hier eine Verstärkung durch organische Pigmente vorliegt, ist der Umstand, dass die Verstärkung erst dann beginnt, wenn der Entwickler sich schon stark oxydirt hat. Vermehrung des Luftzutritts durch Schütteln der Flüssigkeit befördert den Process.

Die stahlgraue Färbung, welche man beim Entwickeln einer Trockenplatte mit Hydroxylamin enthält, scheint ebenfalls ein Pseudosilber zu sein: Wahrscheinlich eine Verbindung des Silbers mit Stickstoff, welche aus dem Hydroxylamin nach der Gleichung $AgBr + NH_2 \cdot OH + NaOH =$

$Ag + Na + Br\,2\,H_2O + N$ frei wird. — Jedoch kann man nach den Verfahren von Spiller (Phot. News 1884 p. 794) bei der Hydroxylamin-Entwicklung von Chlorsilberplatten auch rothe Farbtöne erhalten.

Im letzteren Fall scheint die allotrope Silbermodification vorzuliegen, welche man überhaupt besonders leicht mit Chlorsilber erhält: Sowohl beim Auscopiren, als bei der chemischen Entwicklung. Aus Bromsilber entsteht diese Modification nicht so leicht. Jedoch ist es nicht ganz unmöglich. Man erhält z. B. rothe Töne mit schwefligsaurem Eisenoxydul, welches der Herausgeber des British Journal vor einiger Zeit (Phot. Archiv 1893 p. 106) zu diesem Zweck empfohlen hat.

Photographisches Mosaik.

Die Berliner Ausstellung für Photomechanik. — Das Königliche Kunstgewerbe-Museum veranstaltet in diesem Monat eine Ausstellung von Werken graphischer Kunst und Technik. Die verschiedenen Verfahren graphischer Vervielfältigung älterer Zeit und besonders die neuen photomechanischen Reproductionsverfahren werden in ausgewählten Beispielen so veranschaulicht, dass der Process der Vervielfältigungen vom Original bis zum fertigen Druckwerk in den Hauptstadien verfolgt werden kann. Nicht allein Probedrucke, auch die Platten in den verschiedenen Zuständen werden in übersichtlicher Weise vorgeführt. Die Ausstellung zerfällt in vier Gruppen; die erste gilt den Hochdruckverfahren (Holzschnitt, Hochätzungen), die zweite den Tiefdruckverfahren (Kupferdruck), die dritte den Flachdruckverfahren (Lithographie, Lichtdruck), die vierte vereinigt die Versuche farbiger Reproductionen. Ein gedruckter Führer gibt dem Besucher die wichtigsten Erklärungen. Die Ausstellung wird 5 bis 6 Wochen dauern.

Eine französische „Portraitkünstler-Genossenschaft“, Director A. Tanquerey, Paris, versendet jetzt, wie das Berl. Börsenblatt mittheilt, nach Deutschland Rundschreiben, in denen sie die Empfänger auf ihre Specialität, lebensgrosse, in Kreide (Kohlestift) ausgeführte Portraits, aufmerksam macht, die sie, in jeder Grösse nach irgend einer Vorlage (alte oder neue Photographie oder Daguerreotypie) anfertigen lasse. Nach einer Anpreisung der Bilder, die in Bezug auf Aehnlichkeit und künstlerisches Können vollendet sein sollen,