

damit braune Niederschläge, gelbes Blutlaugensalz giebt einen dunkelblauen Niederschlag — Berlinerblau. Rothcs Blutlaugensalz fällen sie nicht. Rhodankalium färbt die Lösungen intensiv roth, Gerbstoff, Gallussäure und Pyrogallussäure färben sie schwarz.

Die neutralen Eisenoxydsalze zerfallen sehr leicht in saures und basisches Salz.

Das photographisch wichtigste Eisenoxydulsalz ist das schwefelsaure Eisenoxydul, im gewöhnlichen Leben Eisenvitriol genannt. Die chemische Formel desselben ist $\text{FeOSO}_3 + 7\text{HO}$; Atomgewicht: 76; es ist ein blafsgrünes leicht krystallisirendes Salz, das an der Luft anfangs unter Weißwerden sein Wasser theilweise verliert (verwittert) und sich unter Gelbwerden leicht höher oxydirt.

Es löst sich leicht in Wasser. 1 Theil Eisenvitriol braucht bei 10° 1,64 Wasser zur Lösung. Oxydhaltiger Vitriol löst sich nur klar auf, wenn etwas Säure hinzugesetzt wird.

Er bildet mit schwefelsaurem Kali, Natron und Ammon Doppelsalze, die viel beständiger sind als der reine Eisenvitriol.

Das schwefelsaure Eisenoxydammon ($\text{FeOSO}_3 + \text{NH}_4\text{OSO}_3 + 6\text{HO}$) ist von Meynier zum „Entwickeln“ empfohlen worden.

Schwefelsaures Eisenoxyd spielt in der Photographie keine Rolle. Es ist eine saure braune Salzmasse, die beim starken Erhitzen weiß wird; es löst sich leicht in Wasser und bildet mit Kali, Natron und Ammoniak Doppelsalze (Eisenauna).

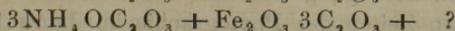
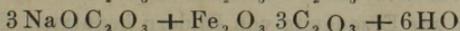
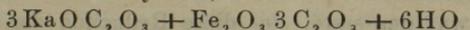
Wichtiger ist das Eisenchlorid (Fe_2Cl_3), das als eine braune in Wasser, Alkohol und Aether lösliche saure Salzmasse im Handel vorkommt. Die reinen Krystalle desselben haben die Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 12\text{HO}$, die Lösung sieht gelb aus. Bei Gegenwart organischer Substanzen verliert es einen Theil seines Chlors bei Einwirkung des Lichtes (s. u.).

Das Eisenchlorür bildet ein krystallisirbares in Wasser lösliches grünes Salz ($\text{FeCl} + 4\text{HO}$), dem Eisenvitriol in seinem Verhalten ähnlich.

Das oxalsaure Eisenoxydul zeichnet sich durch seine gelbe Farbe und durch seine Unlöslichkeit in Wasser aus.

Oxalsaures Eisenoxyd ist ebenfalls in reinem Zustande unlöslich, löst sich aber bei einem kleinen Säureüberschufs leicht und zerfällt im Licht unter Bildung von Oxydulsalz und Kohlensäure. Es kommt mit grüner Farbe im Handel vor. Mit oxalsauren Alkalien bildet das oxalsaure Eisenoxyd Doppelsalze von grüner Farbe, die schön krystallisiren und ebenfalls lichtempfindlich sind:

Das oxalsaure Eisenoxydkali, Natron und Ammon:



Die weinsauren und citrinsauren Salze des Eisens sind nur wenig bekannt.

Weinsaures Eisenoxydul bildet eine blafsgrüne in Wasser schwer lösliche Masse.

Weinsaures Eisenoxyd bildet einen amorphen Körper, der in Wasser löslich ist und sich mit weinsaurem Kali und Ammoniak zu schön roth gefärbten Doppelsalzen, die in Blättchen krystallisiren, verbindet. Diese Doppelsalze sind in Wasser leicht löslich.

Citrinsaures Eisenoxydul ist eine weisse in Wasser lösliche Masse.

Citrinsaures Eisenoxyd bildet einen braunen amorphen Körper, der mit citrinsauren Alkalien Doppelsalze bildet.

Im Handel findet man unter dem Namen citrinsaures Eisen ein Salz in glänzenden braunen Blättchen.

Essigsaureres Eisenoxydul bildet farblose seidenglänzende in Wasser lösliche Nadeln, es bildet sich beim Versetzen von Eisen-*vitriollösung* mit *Bleizuckerlösung*. Es wurde früher als *Entwicklungsflüssigkeit* benutzt.

Von den Verbindungen des Eisens sind nur gewisse dem Oxyd in ihrer Zusammensetzung entsprechende als lichtempfindlich bekannt und sind diese nicht im reinen Zustande lichtempfindlich, wohl aber bei Gegenwart eines Körpers, der sich mit einem der freiwerdenden Bestandtheile (Sauerstoff oder Chlor) vereinigt. Hierbei wird das Eisenoxyd, resp. Chlorid zu Oxydul oder Chlorür reducirt.

Die erste beobachtete Thatsache der Art war wohl das Verhalten der gelben ätherischen Eisenchloridlösung im Lichte. Diese entfärbt sich unter Bildung von Eisenchlorür, das freiwerdende Chlor wird vom Aether absorbirt.

Ebenso entfärbt sich mit Eisenchlorid getränktes Papier im Sonnenlicht in 15 bis 20 Minuten (Zöllner). Hier spielt das Papier die Rolle des Reductionsmittels.

Noch lichtempfindlicher sind das weinsteinsaure Eisenoxyd, das citrinsaure Eisenoxydammoniak und das oxalsaure Eisenoxyd. Letzteres entfärbt sich im Sonnenlichte in 3 Minuten. Hier ist es die Oxalsäure und die übrigen organischen Säuren, welche so leicht Sauerstoff aufnehmen und daher kräftig reducirend wirken.

Außerdem ist noch das Berlinerblau lichtempfindlich und wirkt im Lichte gebleicht. Daher rührt das Verschiefen der mit Berlinerblau gefärbten Stoffe. Im Dunkeln werden die gebleichten Stellen wieder blau, indem sich, wohl unter Ausscheidung von basischem Salz, wieder Berlinerblau bildet.

Herschel war der erste, der diese Reduction der Eisenoxydsalze durch das Licht zur Erzeugung von Bildern benutzte. Es geschah dies schon in den ersten Zeiten der Photographie im Jahre 1840.

Zur Aufnahme von Bildern in der Camera sind diese Salze nicht empfindlich genug, dagegen lassen sie sich zum Copiren nach Negativen und Positiven wohl verwenden. Tränkt man Papier im Dunkeln mit einer der genannten Eisenlösungen, und trocknet es, so erscheint es gelb; exponirt man es dann dem Lichte unter einem Bilde, z. B. einem Negative, so entfärben sich die vom Licht getroffenen Stellen alsbald und man erhält ein blasses, kaum sichtbares Bild auf gelbem Grunde, welches aus einem Oxydulsalz besteht. Dieses blasser Bild ist nun an sich nicht brauchbar, es läßt sich aber leicht durch verschiedene Methoden kräftigen. Diese laufen darauf hinaus, daß man das durch das Licht reducirte Eisenoxydul oder das vom Licht verschont gebliebene Eisenoxyd durch irgend eine Substanz sichtbar macht, welche damit einen dunklen Niederschlag erzeugt.

Man nennt solche nachherige Sichtbarmachung des an und für sich nicht oder nur schwach wahrnehmbaren Bildes: Hervorrufung oder Entwicklung.

Das durch Licht erzeugte Eisenoxydul (oder Chlorür) läßt sich in folgender Weise dunkel färben:

1) Durch Baden des belichteten Papiere in Kaliumeisencyanid. Dieses giebt bekanntlich mit Eisenoxydsalzen keinen, mit Eisenoxydulsalzen dagegen einen blauen Niederschlag (Turnbullblau), es wird daher das Bild in Blau erscheinen.

2) Durch Baden des Bildes in einer Lösung von Metallen, die durch Eisenoxydul gefällt werden, z. B. Gold, Silber. Beide geben damit pulverförmige Niederschläge von brauner, resp. grauer Farbe, welche das Erscheinen des Bildes bewirken.

3) Durch Behandeln des Bildes mit einer Auflösung von chromsaurem Kali. Dieses giebt mit Eisenoxydul einen braunen Niederschlag von Chromsuperoxyd (CrO_2 oder Cr_2O_3 CrO_2).

Von allen diesen Niederschlägen wird derjenige das kräftigste Bild geben, welcher am intensivsten gefärbt ist, das ist das Turnbullblau; weniger kräftig erscheint das Chromsuperoxyd, noch flauer das Gold und Silber. Will man daher letztere zur Entwicklung verwenden, so muß man die Eisensalzlösungen, welche zum Tränken der Papiere dienen, möglichst concentrirt nehmen.

Hieran reiht sich auch Phypson's Verfahren, der Papier mit oxalsaurem Eisenoxyd tränkt, unter einem Negativ belichtet und wäscht. Das durch das Licht gebildete oxalsaure Eisenoxydul bleibt dabei zurück, wird durch eine Auflösung von übermangansaurem Kali in Oxyd verwandelt und mit Gallussäure schwarz gefärbt.

Noch eine vierte Methode giebt es, durch Wirkung auf das durch das Licht erzeugte Eisenoxydulsalz das Bild zu entwickeln. Diese ist von Poitevin angegeben.

Man mischt 10 Theile Eisenchlorid mit 5 Theilen Weinsäure, löst

in 60 Theilen Wasser und überzieht mit dieser Lösung eine matte Glas-
tafel. Diese wird alsdann getrocknet unter einem Negativ einige Minu-
ten dem Lichte ausgesetzt. Es entsteht hierbei weinsaures Eisenoxydul,
welches als hygroskopische Substanz bald feucht wird. Bestäubt man
alsdann das Bild vorsichtig mit irgend einer Staubfarbe, so hängt
sich diese an die feuchten Stellen und bringt so das Bild zum Vorschein.

Auf diese Weise kann man Bilder in beliebigen Farben schwarz,
gelb etc. herstellen, nimmt man feingepulverten Kohlenstaub als Farbe,
so erhält man die sogenannten Kohlebilder, nimmt man irgend eine
schwarze Schmelzfarbe, so kann man diese nachher in das Glas ein-
brennen und man erhält so eingebrannte Photographieen.

Die so hervorgerufenen Bilder sind dadurch von obigen unter-
schieden, daß das als Basis dienende Eisenoxydul nicht chemisch
auf den Farbstoff wirkt.

Eine andere höchst interessante, aber noch wenig versuchte, eben-
falls von Poitevin angegebene Methode, welche hier noch anzuführen
ist, besteht im Folgenden:

Papier wird mit einer mit Tusche angerührten Lösung von 5 bis
6 Th. Gelatin in 100 Th. Wasser überzogen und dann in eine Lösung
von 10 Th. Eisenchlorid, 3 Th. Weinsäure und 100 Th. Wasser ge-
taucht, dadurch wird die Gelatinschicht unlöslich im Wasser. Diese
Unlöslichkeit wird aber aufgehoben, sobald das Licht auf die Schicht
wirkt. Belichtet man diese demnach unter einem Positivbilde (einem
Kupferstich z. B.) und taucht sie dann in Wasser, so lösen sich alle
vom Licht getroffenen Stellen los, nur die unter den Schwärzen der
Zeichnung liegenden bleiben zurück.

Dies wären die Methoden, die Bilder durch chemische Einwirkung
auf das durch's Licht erzeugte Eisenoxydul zu entwickeln. Ebenso
gut können dieselben aber auch durch Einwirkung auf das vom Licht
verschonte Eisenoxyd entwickelt werden.

1) Durch Anwendung von Jodkalium und Stärkelösung.

Jodkalium zersetzt sich mit Eisenoxydsalzen, indem Eisenjodür
und freies Jod entsteht. Dieses färbt sich mit Stärke intensiv blau.

Zöllner hat diese Methode zuerst angewendet; man exponirt das
Eisenoxydsalzpapier hier unter einem Positivbilde und erhält durch
Entwickeln wieder ein Positiv. Dies ist zur Reproduction von Zeich-
nungen, Kupferstichen etc. sehr bequem, da man die Herstellung des
Negativs, welche nach den meisten vorher beschriebenen Methoden
(wo das Eisenoxydul gefärbt wird) nöthig ist, erspart.

Die Bilder, welche hier aus Jodstärke bestehen, sind freilich nicht
lange haltbar, da Jodstärke sich bald zersetzt.

2) Durch Anwendung von kalkhaltigem Wasser und Gallussäure.
Poitevin's Methode.

Wäscht man die Eisenbilder in Brunnenwasser, welches kohlen-

sauren Kalk gelöst enthält, so wird dadurch das Eisenoxyd niedergeschlagen und bleibt im Papier, während die Oxydulsalze sich lösen.

Behandelt man nachher das Bild mit einer Auflösung von Gallussäure, so bildet diese mit dem Eisenoxyd Tinte und dadurch erscheint das Bild schwarz.

Statt die Eisenbilder in der vorher beschriebenen Manipulation erst zu copiren, dann zu entwickeln, kann man in einzelnen Fällen auch die entwickelnde Flüssigkeit zur Eisenoxydsalzlösung mischen und das Papier damit tränken, es geht alsdann der Entwicklungsproceß während der Belichtung schon vor sich.

Bis jetzt haben die hier beschriebenen Eisenbilder in der Praxis noch keinen Eingang gefunden, einerseits wegen ihrer geringen Haltbarkeit (Jodstärke, Turnbullblau, chromsaures Chromoxyd bleichen im Licht), anderseits wegen ihres nicht beliebten Tones (Goldbilder, Silberbilder), wegen ihrer geringen chemischen Haltbarkeit und ihres Mangels an Zartheit (Tintenbilder). Nur Poitevin's Methode hat einige praktische Bedeutung erlangt. Die Firma Depaquis in Paris übt dieselbe aus, einerseits zur Herstellung von Papierbildern, anderseits zur Erzeugung von eingebrannten Bildern. Die specielle Beschreibung des Verfahrens folgt im praktischen Theile.

Die Verbindungen des Kupfers.

Auch verschiedene Salze des Kupfers gehören zu den lichtempfindlichen Körpern. Sie haben bis jetzt noch keine sonderlich wichtige Anwendung in der Photographie gefunden, deshalb wollen wir uns hier nur mit den photographisch interessantesten Eigenschaften derselben beschäftigen. Direct lichtempfindlich, d. h. für sich allein im Licht zersetzbar scheint das Kupferchlorür zu sein. Wöhler erhielt dieses als ein weißes in Wasser schwer lösliches Pulver beim Versetzen einer Kupferchloridlösung mit schwefliger Säure. Dieses weiße Pulver färbt sich im Lichte roth. Die Zusammensetzung des rothen Körpers ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist es ein Oxychlorür, entstanden unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft.

Auch das durch Fällung von Kupferchlorid mit Zinnchlorür erhaltene Kupferchlorür ist im Lichte zersetzbar (Grüne). Letzterer fand auch, daß die mit Salzsäure gescheuerten Kupferplatten sich unter Umständen im Lichte schwärzen.

Indirect lichtempfindlich ist das Kupferchlorid. Dieses wird nur bei Gegenwart einer Substanz zersetzt, die sich mit dem freiwerdenden Chlor verbindet.

So wird dieses Salz in ätherischer Lösung zu Chlorür reducirt. Bis jetzt hat man noch keine praktische Anwendung von dieser Thatsache gemacht, wenigstens nicht in Bezug auf Kupferchlorid allein, wohl aber hat man dasselbe im Gemenge mit Eisenchlorid zur Bild-