GALVANOTECHNIK UND PHOTOGRAPHIE¹⁾.

Von *Josef Rieder* (Genf).

Galvanotechnik und Photographie arbeiten heute schon einander in die Hände, wobei hauptsächlich die erstere der nehmende Teil ist. Ohne die Photographie hätte jener Teil der Galvanoplastik, der sich mit der Herstellung der Clichés für den Buchdruck befasst, niemals die heutige Bedeutung erlangen können.

Ich möchte nun in nachstehenden Ausführungen auf die Möglichkeit hinweisen, dass es einmal umgekehrt kommen könnte, dass die Galvanotechnik oder im weiteren Sinne die Elektrochemie möglicherweise berufen ist, der Photographie zu neuen Verfahren zu verhelfen.

Schon seit vielen Jahren trage ich mich mit einem Gedanken, der vielleicht einmal fruchtbar werden kann, wenn er es heute noch nicht ist, nämlich die Lösung des Problems der Photographie in natürlichen Farben auf elektrolytischem Wege.

Es giebt eine ganze Reihe von Methoden, anodische Niederschläge in prächtigen Farben herzustellen. Nobilis Farbenringe sind das älteste Produkt dieser Art. Wem würde beim Anblick dieser prächtigen, ineinander überlaufenden Farben nicht der Gedanke kommen: Hätten wir es doch in der Hand, diese Farben zu einem schönen Bilde zu vereinen!

Der Wunsch allein thut es natürlich nicht. Aber es liegt in der That eine, wenn auch noch entfernte Möglichkeit vor.

Erinnern wir uns, dass wir im Selen einen Körper haben, der mit der Belichtung seinen Widerstand wechselt. Halten wir uns ferner gegenwärtig, dass bei Versuchen mit farbigen, anodischen Niederschlägen sofort andersfarbige Flecke entstehen, wenn die zu färbende Metallplatte nur im geringsten verunreinigt ist, wenn wir z. B. die vorher sorgfältig entfettete Platte nur mit einem Finger berührt haben, wenn also, auf die Ursache zurückgeführt, ein anderer Oberflächenwiderstand an einzelnen Stellen vorhanden ist. Es ist nicht einmal Verunreinigung nötig, sondern es genügt schon, wenn die feinpolierte Fläche an einzelnen Stellen rauh gemacht ist.

Denken wir uns nun statt einer einfachen Metallfläche eine solche, die unter der Belichtung ihren Widerstand wechselt, operieren wir im Dunkeln und werfen wir auf die Fläche, während sich der Niederschlag bildet, ein Bild, so dürfen

wir beinahe mit Sicherheit erwarten, dass wir auf der Platte ebenfalls ein Bild erhalten, weil sich an den verschiedenen erleuchteten Stellen, entsprechend des verschiedenen Widerstandes, der Niederschlag schneller oder langsamer bilden muss.

Ob freilich die Farben mit denen des Bildes genau korrespondieren, ist eine andere Frage, ebenso, ob es gelänge, wahrscheinliche Fehler etwa durch Abfiltrieren einzelner Farben zu korrigieren. Auf diese Möglichkeit oder eher Wahrscheinlichkeit baute ich meine Hoffnungen auf.

Nun stellen sich natürlich der Anwendung dieses Prinzipes verschiedene Hindernisse entgegen. Die Apparatur macht keine grossen Schwierigkeiten, wohl aber die Herstellung der licht-elektrizitätsempfindlichen Platten. Selen ist für diese Zwecke ein recht unbequemer Körper, und ein Ersatzmaterial ist mir bis heute nicht bekannt geworden. Ausserdem sind die Versuche mit Selen etwas kostspielig. Infolgedessen musste ich die Frage unentschieden lassen.

Nun wollte ich aber doch wissen, wie sich die Farben bei der Herstellung abgetönter photographischer Bilder verhalten, und so machte ich meine Versuche auf indirektem Wege. Da ich glaube, dass diese nicht uninteressant sind, und hoffe, dass sich unter den photographierenden Elektrochemikern oder unter den Photographen, die etwas von Galvanotechnik verstehen, Leute finden, die meine Versuche wiederholen und fortsetzen werden, habe ich mich zur Veröffentlichung entschlossen. Vielleicht kommt auf diese Weise etwas Brauchbares heraus.

Bei meinen Versuchen griff ich auf die Daguerreotypie zurück. Ich nahm eine reine Silberplatte und verwandelte die polierte Oberfläche in Jodsilber. Dabei verfuhr ich, um gleichmässige Ueberzüge zu erhalten, etwas anders als üblich ist. Ich löste etwas Jod in Petroleumäther auf, bis eine leicht violette Flüssigkeit entstand. Die Silberplatte, in diese Flüssigkeit getaucht, ergiebt sofort eine brauchbare lichtempfindliche Schicht. Dabei ist folgendes zu beachten. Anfangs wird die Schicht gelb, dann rötlich, dann blau, dann strohgelb. Der erste rötliche Ton und das zweite intensive Gelb sind die am besten verwendbaren Farben. Später wird sie rot und dann grün. Man nimmt die Operation in einem gerade so viel erleuchteten Raume vor, dass die Farben noch zu erkennen sind. Ein Teller, in dem die Jodlösung sich be-

¹⁾ Nachdruck verboten.

findet, ist am zweckmässigsten. Man taucht ein, zieht öfter heraus, um zu sehen, welche Farbe die Jodsilberschicht angenommen hat. Ist das richtige Gelb erreicht, so bringt man die Platte sofort zwischen Fliesspapier oder taucht sie in reinen Petroleumäther. Würde man sie abtrocknen lassen, so erhielte man an einzelnen Stellen rote Flecke.

Ist das geschehen, so erwärmt man die Platte leicht über einer Spiritusflamme, damit aller Aether verflüchtigt. Die so vorbereitete Platte bringt man in einem gewöhnlichen Kopierrahmen unter ein Negativ. Dieses kann auch farbig sein. Die Belichtung dauert bei direktem Sonnenlicht 2 bis 5, bei zerstreutem Lichte 20 bis 30 Minuten. Hat man das zweite Gelb gewählt, so soll beim Kopieren das Bild nicht oder nur ganz schwach erscheinen. Ist das erste leichte Rot genommen worden, so kopiert man aus, bis das Bild deutlich blau erscheint.

Alsdann räuchert man die Platte mit Quecksilber an. Dies geht am leichtesten, wenn man eine entsprechend grosse Blechschachtel nimmt, auf deren Boden Quecksilber bringt und das Bild auf irgend eine Art am Deckel befestigt. Eine Schachtel aus Weissblech ist ganz zweckmässig, und es schadet nichts, wenn sich der Zinnüberzug amalgamiert.

Die geschlossene Schachtel erwärmt man nun, jedoch nicht zu stark, vielleicht auf etwa 50°C. ; nach einiger Zeit hat sich das Bild entwickelt und man bringt es in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron oder Cyankali, um das Jodsilber zu entfernen.

Eigentlich sollte man jetzt ein Negativbild haben, da sich bei der Daguerreotypie das Bild nicht umkehrt. Das ist aber nicht unter allen Umständen der Fall. Hat man die Anräucherung nicht zu weit getrieben, so erhält man ein Positiv, d. h. gar nicht mit Quecksilber belegte Flächen neben mehr oder weniger belegten. Um ein solches Bild zu erhalten, das für unsere Zwecke am geeignetsten erscheint, ist es nötig, beim Anräuchern folgendes zu beachten.

Bei der gelben Platte erfordert es einige Uebung, den richtigen Moment zu erraten. Leichter ist dies bei dem sichtbaren blauen Bilde. Hier wird dasselbe durch das Anräuchern deutlicher. Wenn die grösste Schärfe erreicht ist, unterbricht man. Später verschwimmen die Konturen wieder, weil das Bild anfängt sich umzukehren und sich auch die nicht belichteten Stellen mit Quecksilber belegen.

Die Platte wird nun in reinem Wasser abgespült, worauf man sie als Anode in das Färbebad bringt. Als solche verwendete ich fast ausschliesslich die bekannte Auflösung von Bleioxyd in Aetzkalilauge, welche man erhält, wenn man das Bleioxyd (100 g) etwa 3 Stunden in einer Auflösung von Aetzkali ($\frac{1}{2}$ Liter Wasser und

100 g Aetzkali) kocht. Uebrigens existieren für die Herstellung verschiedene Vorschriften. Die so gewonnene Lösung ist zu stark — man verdünnt sie so weit, bis sie schöne Farben giebt.

Man bringt die Silberplatte erst in das Bad und schliesst dann den Strom, jedoch nur für Augenblicke. Dann unterbricht man und zieht das Bild heraus, um zu sehen, ob eine schöne Färbung erzielt ist. Man muss gewöhnlich mehrmals den Versuch wiederholen.

Damit nicht Ringe entstehen, verwendet man eine genügend grosse Kathode oder eine mit der Hand bewegliche. Das alles und auch die Stromstärke muss man vorher mit gleich grossen Metallblechen ausprobieren, und die Apparatur ist dann richtig, wenn es gelingt, auf den Probeblechen gleichmässig über die ganze Fläche ausbreitete Töne zu erhalten.

Das vorherige Quecksilber-Silberbild hat sich nun thatsächlich in ein „mehrfarbiges“ Bild verwandelt, das gut haltbar ist, und das nun weiter keine Behandlung nötig hat, als abspülen und trocknen. Leider stimmen die Farben nicht mit der Natur überein, und es lassen auch die Töne selbst manches zu wünschen übrig, weil Silber kein günstiger Untergrund ist und weil Silber und Quecksilber sich in der Spannungsreihe nicht genügend voneinander entfernen.

Am günstigsten wäre es, wenn man das Quecksilber durch einfaches Einlegen in eine Flüssigkeit in ein entsprechendes Amalgam, beispielsweise Kupfer oder Gold, verwandeln könnte, ohne dass sich gleichzeitig die freie Silberfläche mit dem betreffenden Metall belegt. Es ist mir dies jedoch nicht gelungen, obwohl es gehen muss, da man doch auf diese Weise früher die Daguerreotypie auch haltbarer gemacht hat.

Ich benutzte zur Erzielung besserer Resultate verschiedene andere Verfahren. Eines davon war, dass ich die ganze Platte mit Platin überzog, indem ich sie in einer Lösung von Platinchlorid und Chlornatrium kochte. Das Verfahren gelingt am besten, wenn man statt massiver Silberplatten einseitig galvanisch versilberte Kupferbleche benutzt. Das Bild verschwindet dabei nicht, sondern bleibt in sehr schönen Abtönungen bestehen. Solche Platinbilder sind auch ungefärbt äusserst interessant und, wie ich glaube, absolut haltbar. Bringt man sie ins Färbebad, so erhält man prachtvolle Nuancen und Abtönungen.

Eine andere Art ist folgende. Ich vergoldete das Daguerreotyp ganz leicht auf galvanischem Wege, wodurch ich ein Bild Gold-Goldamalgam erhielt, das ebenfalls sehr lebhafte Farben giebt. Man kann auch den Platinüberzug auf galvanischem Wege herstellen.

Ferner probierte ich es mit Nickel, da dieses Metall ebenfalls schöne Farben giebt, jedoch

ohne rechten Erfolg. Selbst der schwächste Nickelüberzug deckt stark.

Auch hatte ich damit immerhin nicht das eigentliche Ziel erreicht — ein günstiges Metallamalgam auf reinem Silbergrund. Besser gelang mir dies auf folgende Weise. Ich überzog das Daguerreotyp galvanisch mit Kadmium, brachte dann die Platte in verdünnte Schwefelsäure, worauf sich das Kadmium weglöste, jedoch das Bild als Kadmiumamalgam zurückblieb. Nun ist aber leider Kadmium sonst kein gerade geeignetes Metall, die Farben wurden nicht lebhaft genug.

So weit meine Versuche. Leider ist es mir nicht gelungen, mit der Natur übereinstimmende Farbennuancen zu erhalten, aber ich habe auch nur ausschliesslich meine Versuche mit Kopieen nach ungefärbten Glasnegativen gemacht. Mit direkt in der Kamera aufgenommenen Daguerreotyps habe ich es nicht versucht.

Gelingt es auch nicht, auf diesem Wege für die Photographie brauchbare Resultate zu erreichen, so glaube ich doch, dass sich zum Zwecke von Metalldekorationen das Verfahren ausbilden liesse, wenn sich jemand, der mit dieser Branche Fühlung hat, der Sache annehmen würde. Die Gegenstände müssen durchaus nicht aus massivem Silber sein — leichte, galvanische Versilberung ist vollkommen ausreichend.

Bei Gelegenheit meiner Versuche habe ich eine Beobachtung gemacht, die ich wissenschaft-

lich für interessant halte. Es ist durchaus noch nicht sicher aufgeklärt, warum sich die Quecksilbertröpfchen bei dem Verfahren von Daguerre vorwiegend auf den belichteten Stellen ansetzen. Vielleicht giebt folgende Erscheinung in dieser Hinsicht einen Fingerzeig.

Nimmt man eine jodierte Silberplatte und kopiert sie so stark aus, dass das Bild gut sichtbar ist, bringt sie alsdann als Kathode in ein saures Kupferbad, arbeitet mit schwachem Strom, so beginnt der Niederschlag ebenfalls an den belichteten Stellen. Unterbricht man rechtzeitig, so erhält man ein Bild Kupfer auf Silber. Hier haben wir also eine ähnliche Erscheinung. Leider gelang es mir nur einige Male, solche Bilder zu erhalten. Das Gelingen ist von bestimmten Umständen abhängig, die ich nicht zu ergründen vermochte. Diese Sache könnte sogar praktischen Wert bekommen. Denken wir uns eine hochpolierte, versilberte Kupferplatte, auf welche solch ein Bild niedergeschlagen wäre, so hätten wir eine Fläche aus rauhen und polierten Stellen. Man könnte vielleicht mit einer solchen Platte drucken wie mit einer radierten. Allerdings giebt es in dieser Hinsicht genug praktische Verfahren.

Ich bemerke noch, dass keine der hier beschriebenen Methoden patentiert ist und dieselben also eventuell von jedermann benutzt werden können. Es sollte mich freuen, wenn es jemand gelingt, daraus Nutzen zu ziehen.

(Eingegangen: 19. Oktober.)

ÜBER ELEKTRODISCHES LEUCHTEN UND EINE NEUE SPEKTROSKOPISCHE METHODE¹⁾.

Von Dr. *Werner von Bolton*.

I. Einführung.

Das elektrodische Leuchten, worüber die vorliegende Arbeit handelt, ist kein solches in Vakuum-Apparaten, oder solchen, in denen elektrischer Energieaustausch bei hoher Spannung oder Frequenz stattfindet, sondern ein Lichteffect, der bei relativ niedrigen Gleichstromspannungen im wässerigen Elektrolyten entsteht und dessen Farbe von den angewandten Elektroden oder den positiven Ionen dissociierter Lösungen bestimmt wird.

Es sind meist scharfe und charakteristische Effekte stark leuchtender Farben, deren Auftreten nicht allein überraschend und schön ist,

sondern die vor allem ausgezeichnete Spektren ergeben, die das zu beobachtende Metall als solches charakterisieren und alle die Erscheinungen vermeiden, die diesem nicht zukommen, also entweder die seiner Verbindungen oder des umgebenden Gases, wie beim Funkenspektrum.

Versuche, zwischen einem Elektrolyten einerseits und einem Kohlenstift andererseits einen Lichtbogen zu bilden, führten mich zur Entdeckung dieses Phänomens, das aber, wie ich aus der Patentschrift von E. Lagrange und Paul Hoho vom 4. Juni 1892 ersehen konnte, was wenigstens den Lichteffect betrifft, schon von diesen beiden Forschern beobachtet worden war. Es tritt bei dem bekannten Hoho-Lagrangeschen elektrolytischen Schweissverfahren ein, ist aber nur als nebensächlich beschrieben und besonders als Mittel zu spektroskopischen Beobachtungen nicht erkannt worden.

Als ich bei vollen 110 Volt Spannung ohne irgend welchen zwischengeschalteten Widerstand

¹⁾ Ein Auszug aus dieser Arbeit ist vom Verfasser unter dem Titel: „Ueber das Leuchten der Ionen“ während der letzten Sitzung des V. Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903 in Sektion X vortragen worden. Siehe Kongressbericht und Nr. 37 der Zeitschrift für Elektrochemie 1903.