habe ich meine kleine Brochüre „Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers“ Jena 1872, 2. Auflage, verfasst und so oft auch in dieser Besprechung darauf verwiesen. Es ist dabei sehr wünschenswerth, dass man stets die einzelnen Bestandtheile auf 100,000 Th. Wasser bezogen veröffentlicht, um sofort einen Vergleich zu ermöglichen.

Den in der Generalversammlung in Köln so dankenswerth ausgesprochenen Beschlüssen über die Betheiligung der Apotheker an dieser wichtigen Aufgabe, wird das wissenschaftliche Organ des deutschen Apothekervereins gern pflichtgemäss gerecht werden durch Aufnahme derjenigen Arbeiten, welche allgemeineres Interesse besitzen, um dieselbe dem grossen Publicum zugänglich zu machen; aber noch einmal muss hervorgehoben werden, dass es durchaus nothwendig ist, die Beurtheilung der Resultate nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen zu bilden, um so immer weiteren Aufschluss zu gewinnen.

Jena im November 1873.

Ueber das Photographiren auf trocknen Collodiumplatten.

Von Dr. J. Schnauss.

(Schluss.)

Ausser den bis jetzt besprochenen Trockenverfahren in der Photographie giebt es noch eine grosse Menge, welche sich nur unbedeutend in der Art des organischen präservirenden Ueberzugs, dem Principe nach gar nicht von einander unterscheiden. Sie mögen desshalb nur beiläufig mit Namen angeführt werden, wodurch zugleich die Natur der Präservirung angegeben wird. So giebt es ein Gummi-, Kaffee-, Honig-, Thee- und Rosinentrockenverfahren, ein Bierverfahren und dergl. mehr. Man sieht, dass es diesen Methoden nicht an Mannichfaltigkeit fehlt, ja man möchte schliesslich fragen, welche Flüssigkeit indifferenten organischen

Charakters noch nicht als Präservirung von Trockenplatten versucht worden sei. Das Wirksame in allen den genannten Substanzen ist ohne Zweifel theils Gerbstoff, theils gummöse und zuckerhaltige Extractivstoffe, deren präservirender Charakter in Bezug auf Trockenplatten schon hervorgehoben wurde.

In neuerer Zeit hat man die interessante Beobachtung gemacht, dass die Behandlung der trocknen Collodiumplatten theoretisch oft gänzlich von der der feuchten Platten abweicht, sodass man auch practisch Verfahren einschlagen kann, welche den Regeln des feuchten Collodiumverfahrens schnurstracks entgegenlaufen. Während man bei dem letzteren ängstlich darauf bedacht ist, jeden alkalischen Einfluss fern zu halten, so dass z. B. von Manchem sogar der Tabakrauch im Dunkelzimmer für schädlich gehalten wird und jede Lösung eine mehr oder weniger vorherrschend saure Reaction zeigt, vom Collodium und dem Silberbad an bis zum stark-sauren Eisen- oder Pyrogallussäure-Entwickler; während ferner ebensosehr die Gegenwart der geringsten Spur irgend einer reducirenden Substanz im Silberbad und Collodium, sowie auf den Platten überhaupt bis zur Fixirung mit unterschwefligsaurem Natron gefürchtet ist (wie z. B. Gerbsäuren, Gallus- und Pyrogallussäure u. dergl.): so haben neuerdings gerade die alkalischen Lösungen zur Entwicklung der Trockenplatten, so wie die reducirenden Substanzen als Präservirungslösung die grösste Bedeutung gewonnen und erst hierdurch erlangten die verschiedensten Trockenmethoden ihre grössten Vorzüge, welche so lange verborgen blieben, als man die Trockenplatten beim Entwickeln auf die gleiche Weise behandeln zu müssen glaubte, wie die feuchten Platten. Theoretisch ist dieser gewaltige Unterschied dadurch begründet, dass der grosse Ueberschuss der feuchten Platten an freiem Silbernitrat durch eine Spur einer der genannten Substanzen sofort beim späteren Entwickeln eine allgemeine mehr oder weniger starke freiwillige, d. h. nicht vom Licht-effect abhängige Reduction zeigt, welche man in der photographisch-technischen Sprache mit dem Namen Schleier

bezeichnet. Ist dieser Ueberschuss von löslichen Silbersalzen jedoch möglichst vollständig von den Platten, resp. der empfindlichen Collodiumschicht entfernt worden, wie dies in allen Trockenmethoden eine Hauptbedingung des Gelingens ist, so bleiben nur noch Jod- und Bromsilber, sowie die früher erwähnten organischen Silberverbindungen gegenwärtig und zu berücksichtigen, welche eine ganz andere Behandlung erfordern. Neben dem als Grundlage der alkalischen Entwicklung und späteren Verstärkung (mit sauren Lösungen und Silbernitrat) dienenden organischen Silberbild — es giebt für diese allen praktischen Photographen wohlbekannte Erscheinung keine passendere Bezeichnung — spielt in den neueren Trockenmethoden besonders das Bromsilber eine bedeutende Rolle, während in dem feuchten Collodiumprocess nach wie vor dem Jodsilber der erste Rang zukommt.

Möge es mir gestattet sein, an dieser Stelle eine kurze Betrachtung der photochemischen Eigenschaften des photographischen Dreigestirnes: Chlor-, Brom- und Jodsilber, voranzuschicken. —

In jedem Lehrbuch der Chemie liest man, dass die sichtbare Wirkung des Lichtes unter diesen dreien zuerst am Chlorsilber hervortrete, schwächer am Bromsilber, kaum merklich am Jodsilber. Man soll nun nicht immer Alles nachbeten, was in den Lehrbüchern steht, sondern sich lieber durch eigne Versuche überzeugen, die ja im vorliegenden Fall so einfach sind, dass es wirklich zu verwundern ist, wie hier ein Irrthum unterlaufen konnte. Bereitet man sich diese drei Silberverbindungen, am besten durch Fällung aus etwas überschüssigem Silbernitrat, und wäscht hierauf dieselben so lange mit destill. Wasser aus, bis es durchaus nicht mehr auf Silber reagirt, — wobei natürlich alles Tageslicht fernzuhalten ist, breitet dann von jedem der drei noch feuchten Niederschläge eine kleine Portion auf einer reinen Glasplatte aus, um jeden Einfluss organischer Substanz ferne zu halten, und setzt sie gleichzeitig dem Tageslicht aus, so wird man deutlich bemerken, dass zuerst das Bromsilber

seine gelblichweisse Farbe in eine grauviolette ändert, und sodann das Chlorsilber sich färbt. Der Unterschied in der Zeit ist freilich sehr unbedeutend, aber doch merklich, und deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil dadurch die vorzüglicheren Eigenschaften des Bromsilbers von dem Chlorsilber namentlich in den Entwicklungsprocessen ihre Erklärung finden möchten. In dem später zu erörternden Worthley'schen Bromsilbercollodiumprocess sind die Platten von so ausserordentlicher Empfindlichkeit, dass die gewöhnliche Beleuchtung des photographischen Dunkelzimmers, wie sie im feuchten Collodiumverfahren angewendet wird, noch viel zu hell ist. Das Licht einer Kerze, oder das durch gewöhnliches orangegelbes Glas dringende Tageslicht sind hinreichend, nicht nur die dabei präparirten Bromsilberplatten untauglich zu machen, sondern auch den ganzen Vorrath des Bromsilbercollodiums zu verderben! Es ist fürwahr eine schwere Aufgabe, solche zahlreiche höchst behutsame Manipulationen bei noch schwächerem Licht als gewöhnlich auszuführen! —

Das Jodsilber zeigt sich sowohl im Entwicklungsprocess, namentlich trockner Platten, als auch für sich allein direct belichtet, bei weitem weniger empfindlich, als das Bromsilber, es bildet aber nichts destoweniger die unentbehrliche Grundlage des feuchten Collodiumverfahrens, weil es allein den negativen Schwärzen die nöthige Kraft und Intensität zu ertheilen vermag. Es unterliegt für mich fast keinem Zweifel mehr — wie ich durch vielfache Untersuchungen gefunden —, dass diese Intensität der Jodsilberbilder ihren Grund in der Wechselwirkung zwischen AgJ und AgO,NO^5 , die bekanntlich ein Doppelsalz bilden, hat, welche Eigenschaft weder das Bromsilber,*) noch das Chlorsilber besitzt. Merkwürdig ist es auch, dass das Silber in einer Mischung von Chlor-, Brom- und Jodsalzlösungen stets zuerst das Jod, dann das Brom und zuletzt das Chlor bindet.

*) Es existirt allerdings auch ein weniger bekanntes Doppelsalz von AgBr und AgO,NO^5 .

Also: Alkalische oder mindestens neutrale Entwicklung und Bromsilber bilden das Stichwort für die neuesten Trockenverfahren. Eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure bildet bekanntlich eines der besten Absorptionsmittel für Sauerstoff und nach meinen Untersuchungen werden dadurch die drei genannten Silberhaloïdsalze und wohl auch alle übrigen sofort, selbst im Dunkeln, vollständig zu metallischem Silber reducirt, namentlich beim Erwärmen. Die Anwendung alkalischer Lösungen im Entwicklungsprocess der Trockenplatten geschieht auf die Weise, dass die letzteren erst mit Wasser oder Alkohol angefeuchtet, sodann mit einer frischen Lösung von kohlensaurem Ammoniak (zuweilen auch von kohlensaurem Natron) übergossen werden. Hierauf erst applicirt man der Platte die Pyrogallussäurelösung, welche, da ihre neutrale wässrige Lösung sich nicht lange hält, zweckmässig in concentrirter alkalischer Lösung vorrätig gehalten und bei der Anwendung mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt wird.

Bromsilber, dadurch im Collodiumhäutchen erzeugt, dass man ein in Aether-Alkohol lösliches Bromsalz, z. B. Bromcadmium oder Bromammonium dem Collodium zufügt und die collodionirten Platten in das Silberbad taucht, giebt eine fast ganz durchsichtige Schicht, die eben deshalb fast gar keine Lichtempfindlichkeit besitzt. Diesem zu begegnen und gleichzeitig um die Anwendung des Silberbades ganz zu umgehen, wird das Collodium nach Worthley und Anderen mit mechanisch suspendirtem Bromsilber versetzt. Dies muss natürlich auf eine Art geschehen, dass sich das gebildete AgBr nicht so bald als ein Niederschlag zu Boden setzt.

Man versetzt z. B. zuerst das Collodium mit Bromcadmium, löst sodann eine etwas grössere, als zur Zersetzung desselben nöthige Menge Silbernitrat in möglichst wenig heissem Alkohol und fügt diese Lösung tropfenweise und unter Umschütteln dem bromirten Collodium zu. Das gut bereitete Bromsilbercollodium sieht ganz milchig aus und verharrt ziemlich lange in diesem Zustand. Beiläufig gesagt, erzeugt man auf analoge Weise auch Chlorsilbercollodium,

welches im photographischen Copirprocess mannichfache nützliche Anwendung findet.

Einige Stunden vor dem Aufgiessen auf die Platten muss das Bromsilbercollodium umgeschüttelt und, wie schon oben gesagt, sorgfältigst gegen jede Lichteinwirkung geschützt werden.

Um das wirkungslose Durchgehen der Lichtstrahlen durch die noch immer sehr durchsichtige Bromsilberschicht zu verhindern, werden die Trockenplatten zuletzt noch auf der Rückseite mit einer photochemisch unwirksamen Farbe, z. B. einer Emulsion von gebrannter Terra de Sienna und Gummiwasser überzogen und getrocknet. Dieser Ueberzug wird erst vor der Entwicklung wieder mit einem feuchten Tuche entfernt.

Das Bromsilbercollodium wird einfach, wie gewöhnlich, auf die Platte gegossen, etwas erhärten gelassen und in ein Bad von destillirtem Wasser unter öfterem Bewegen so lange eingetaucht, bis die Oberfläche der Schicht gleichmässig angefeuchtet ist. Die Platte wird nun entweder in diesem Zustand sofort dem Lichte exponirt, und soll nach Angabe des Erfinders alsdann dieselbe Empfindlichkeit wie eine auf gewöhnliche Weise in's Silberbad getauchte feuchte Collodiumplatte besitzen, oder sie wird als Trockenplatte behandelt und zu diesem Endzweck mit einer Präservirungslösung (bestehend aus Gummi arabic., Zucker und Tannin in Wasser gelöst) übergossen. Die Empfindlichkeit ist dann etwas geringer, soll jedoch die der übrigen Trockenplatten bei Weitem übertreffen. In den Händen des Erfinders mögen diese Platten wohl die gerühmten Eigenschaften besitzen, ebenso diejenigen Platten, welche zwar von Anderen exponirt und entwickelt, jedoch von Worthley selbst präparirt wurden. Leider reüssiren andere Praktiker weit weniger mit diesem Emulsionsprocess; besonders die Bereitung des Bromsilbercollodiums bietet zahlreiche Schwierigkeiten dar, wovon wir an dieser Stelle nur die Schwerlöslichkeit des Silbernitrates in Alkohol und das sich Niederschlagen des Bromsilbers, welches natürlich suspendirt bleiben muss, erwähnen wollen. Nichts destoweniger hat diese neue Methode zur Umgehung des negativen

Silberbades grosses Aufsehen in den photographischen Kreisen beider Welttheile erregt. Wir begegnen in diesem Process auch der neuen Anwendung des Bromkaliums als Zusatz zum Entwickler und des salpetersauren Uranoxyds im Bromsilbercollodium, welche beide die Kraft und Empfindlichkeit der Schicht erhöhen sollen. Allerdings wurde das salpetersaure Uranoxyd schon von Worthly im Collodium angewendet, jedoch nur zu positiven Copien auf Papier.

Am Schluss dieses Artikels über Trockenplatten mögen noch folgende zwei interessante Notizen Platz finden:

Die eine betrifft die gleichsam freiwillige Nachentwicklung der nach Taupenot bereiteten und exponirten Platten. Werden dieselben in ein Gallussäurebad getaucht und sodann im Dunkeln aufbewahrt, selbst trocken, so entwickeln sie sich wochen- und monatelang von selbst weiter, und man unterbricht diesen Process, wenn die nöthige Kraft erreicht ist, einfach durch Abwaschen und Fixiren in unterschwefligsaurem Natron. Eine analoge Erscheinung beobachtet man auch in den mittelst Chromsalzen und staubigen Farbstoffen bereiteten sogenannten Pigmentbildern. — Die andere Notiz bezieht sich auf die Beobachtung Carey Lea's (in Philadelphia), dass belichtetes Jodsilber durch längeres Liegen im Dunkeln seine Empfindlichkeit wieder gewinnt und von Neuem zur Belichtung geeignet ist.

Analyse der Carlsquelle zu Bad Helmstedt.

Von Dr. A. Hosäus in Helmstedt.

Das Bad Helmstedt befindet sich $\frac{3}{4}$ Stunden östlich von der Stadt Helmstedt in einem flachen von Wald umgebenen Wiesenthale des Lappwaldes, eine langgestreckte Hochfläche, die sich 100—200 Fuss über die umliegende Landschaft