

## Über Ätzungen auf Glas vermittelst photomechanischer Processe.

Von

A. Müller-Jacobs.

Es ist bekannt, dass man sich behufs Ätzung von Glas für decorative Zwecke längst schon der verschiedensten photomechanischen Reproductionsverfahren bedient. Mit einem Erfolge wird hierfür namentlich die sog. Asphaltmethode zur Anwendung gebracht. Abgesehen indessen von der ausgedehnten Belichtungszeit, welche erforderlich ist, um nach vollkommener Blosslegung der unbelichteten Bildtheile durch den Entwickler, eine zur Mattätzung mit Fluorwasserstoffsäure genügend widerstandsfähige Schicht zu erzielen, liefert diese Methode auch keine Halbtöne, d. h. es können damit nur Reproduktionen in Strichmanier ausgeführt werden. Combinationen derselben mit dem Chromgelatineprocess, wie sie von Roux<sup>1)</sup>, Geymet<sup>2)</sup> und von Leon Vidal<sup>3)</sup> für die Photozinkographie vorgeschlagen worden sind, eignen sich wegen ihrer Umständlichkeit und wegen der geringen Aussicht, stets gleichmässig gute Ätzungen zu erzielen, nicht für den praktischen Grossbetrieb, und so ist denn das weite Gebiet der Glasdecoration durch die Fortschritte der photomechanischen Methoden bis jetzt verhältnissmässig nur wenig berührt worden.

In Nachstehendem möge es mir vergönnt sein, auf ein vollständig neues Verfahren, das alle gerügten Übelstände umgeht, leicht durchführbar ist und Ätzungen in vollendetster Schönheit in Strichmanier sowohl als in Halbtönen liefert, aufmerksam zu machen.

Die vor einem Jahre (d. Z. 1889, 432) beschriebenen Resinatsfarben, d. h. die Molecularverbindungen basischer Anilinfarbstoffe mit Metallresinaten erleiden unter dem Einflusse des Lichtes Veränderungen, welche dem Auge kaum sichtbar, sich bestimmten Reagentien gegenüber in verschiedenartigster Weise bemerkbar machen.

Wird die etwa 15 Proc. starke benzolische Lösung eines der angeführten Resinatsfarbstoffe (etwa Methylviolett mit 7,5 Proc. Farbstoffgehalt) auf eine Glasplatte gegossen und nach dem im Dunkeln erfolgten Eintrocknen unter einem Negativ der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt, so findet zunächst an allen denjenigen Stellen, wo die

Lichtstrahlen aufgefallen sind, eine Lostrennung des Farbstoffes vom Metallresinat statt, indem sich die ursprüngliche Molecularverbindung in ihre Bestandtheile zerlegt. Durch Einwirkung gewisser Lösungs- und Oxydationsmittel kann dieser Vorgang leicht veranschaulicht werden; so ist z. B. die frisch bereitete Zinkverbindung in Alkohol so gut wie unlöslich und gibt an denselben keinen Farbstoff ab. Ebenso wenig wirken gewisse Oxydationsmittel, wie z. B. unterchlorigsaures Natrium auf dieselbe ein. Wird sie dagegen auf angegebene Weise belichtet und die Glasplatte als Träger der Schicht in Alkohol oder selbst in heisses Wasser gelegt, so löst sich der Farbstoff an den belichteten Stellen auf oder er wird durch das Oxydationsmittel gebleicht, während die nichtbelichteten Stellen unverändert bleiben. Die Glasplatte wird aber an den gebleichten Stellen nicht etwa freigelegt, sondern es verbleibt dort ein schwach gefärbter oder farbloser, in Benzol unlöslicher metallhaltiger Überzug, der durch langdauernde Einwirkung starker Oxydationsmittel vollkommen zerstört wird.

Bringt man dagegen die belichtete Glasplatte in Benzol, welches zuvor mit viel Terpentinöl vermischt wurde, so bleiben die isolirten Bildtheile ungelöst, während die übrigen Stellen selbstverständlich wiederum in Lösung gehen, ähnlich wie beim Asphaltprocess. Man erhält so deutlich ausgesprochene Reproduktionen des Bildes, unter welchem exponirt wurde, und zwar je nach Belieben ein Positiv oder ein Negativ desselben, je nachdem man durch den Entwickler auf die belichteten oder auf die unbelichteten Theile einwirkt. Die Entwicklung ergibt, ob mit Oxydationsmitteln (Positiv-) oder mit Benzol (Negativversfahren) ausgeführt, alle Intensitätsgrade des Negativs in wunderbarer Zartheit wieder; es lassen sich also mittels dieses Verfahrens Halbtontbilder in einheitlichen Farben mit sehr schöner Wirkung erzeugen, namentlich auf Seide oder Atlas (mit Benzolentwicklung). Nach dem klaren Heraustreten des Bildes ist ein Nachwaschen mit reinem Benzin nothwendig.

Im Verlaufe meiner weiteren Untersuchungen wurden Ergebnisse erlangt, die eine besondere Anwendbarkeit für die heliographischen Reproduktionmethoden versprachen. Zunächst zeigte es sich, dass die Entwicklung des latenten Bildes durch blosse Erhitzung der belichteten Platte (Glas, Metall) geschehen kann, und dass solche in der Art des Oxydationsprocesses erfolgt; im Ferneren erwiesen sich die vom Entwickler nicht veränderten Bildpartien als undurchgängig und äusserst widerstandsfähig gegen Säuren, und

<sup>1)</sup> Manual de Photographie. Paris 1886. S. 32.

<sup>2)</sup> Gravure sur verre. Paris 1887.

<sup>3)</sup> Photogr. Mittheil. 24, S. 99 durch Moniteur de Photogr.

zwar je nach Maassgabe der durch die Belichtung bewirkten Densität, so dass also daran gedacht werden konnte, vermittels dieser Methode Heliogravüren im Halbton auf Metall oder Glas herzustellen, ohne dabei auf ein anderes Mittel als den einfachen Resinatüberzug angewiesen zu sein, um das nöthige Korn, d. h. einen rauen Ätzgrund in den verschiedensten Abstufungen herzustellen.

Dieses Ziel wurde erst erreicht, nachdem man der benzolischen Resinatfarbstofflösung eine gewisse Menge einer klaren Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff zugesetzt hatte. Dadurch erhöhte sich die Adhäsion der empfindlichen Schicht an die Metall- oder Glasoberfläche, d. h. es fand nach deren Eintrocknen keine Contraction statt, wodurch dieselbe sonst sprüngig wurde, und man konnte es so ermöglichen, ein ganz beliebiges Korn herzustellen. Offenbar liegen unter diesen Umständen die Resinattheilchen gewissermaassen im Kautschuksubstrate eingebettet und es werden siebartige Öffnungen durch deren Auflösung (im Benzolentwickler) oder durch deren Zerstörung (im Oxydationsentwickler) gebildet, welche die Säure beim späteren Ätzprocess durchdringt, und so auf den Untergrund wirkt. Während ein Überzug mit wenig Kautschuk nach völligem Trocknen starke Sprünge, welche der Ätzsäure auch vor der Belichtung vollen Durchgang gestatten würden, zeigt, kommt dies bei einer Schicht, welche eine genügende Menge Kautschuk enthält, nicht mehr vor. Ein Überschuss von Kautschuk macht die sensible Schicht unempfindlich<sup>4)</sup>.

Zur Durchführung des Verfahrens in der Praxis ist es nicht gleichgültig, welche Resinatverbindung man zur Darstellung des lichtempfindlichen Überzuges anwendet, weder in Bezug auf das in ihm enthaltene Metall noch auf den Farbstoff. Die reinen, ungefärbten harzsauren Metallsalze sind ebenfalls lichtempfindlich, wenn auch in weit schwächerem Grade als die gefärbten. Die verschiedenen Farben bedürfen sehr verschiedener Belichtungszeit und geben ganz verschiedenes Korn. Im Nachstehenden sind diejenigen Verhältnisse aufgezeichnet, welche sich bei meinen Versuchen bis jetzt als die besten erwiesen haben. Der Vollständigkeit halber mag hier die Darstellung der Resi-

natfarben für diesen speciellen Zweck wiederholt werden.

### I. Darstellung des lichtempfindlichen Resinates.

100 g helles Colophonium werden mit  
10 g caustischem Natronhydrat,  
33 g kryst. Natriumcarbonat und  
1 l Wasser während zweier Stunden anhaltend gekocht und hierauf noch  
1 l Wasser zugesetzt. Man löst hierauf  
7,5 g Methylviolett 3 B bez. Methylgrün, Fuchsin,  
Safranin, Rhodamin, Auramin, Chrysoidin,  
Nilblau, Victoria blau u. s. w.) in etwa  
500 cc kochendem Wasser, filtrirt und gibt die  
Lösung der Seife bei. Im Ferneren löst man  
60 g Magnesiumsulfat in  
500 cc kochendem Wasser und fällt nun durch  
langsame portionenweise Zugabe der letzteren  
Lösung zu der ersteren unter stetem Um-  
rühren das Farbresinat aus. — Der Niederschlag wird auf das Filter gebracht, gut  
ausgewaschen und bei 60 bis 80° getrocknet.  
Er muss dabei zwei bis dreimal zerrieben  
werden, um ihn vollständig wasserfrei zu  
erhalten.

### II. Darstellung der Kautschuklösung.

Man schüttelt

50 g feingeschnittenen Kautschuk längere Zeit  
hindurch mit  
4000 g Schwefelkohlenstoff, bis eine vollkommene  
Vortheilung stattgefunden hat; hierauf erhitzt man die dicke Flüssigkeit auf kochendem  
Wasserbad, bis sich ungefähr die  
Hälften des Schwefelkohlenstoffes verflüchtigt  
hat und fügt hierauf so viel reines Benzol  
hinzu, dass die gesammte Lösung

3333 g wiegt. Sie enthält in diesem Fall 1,5 Proc.  
Kautschuk.

### III. Darstellung des lichtempfindlichen Überzuges.

20 g Magnesiumresinatviolett (7,5 Proc. Farbstoff)  
8 g - grün ( - - - )  
8 g - chrysoidin ( - - - )  
4 g - fuchs in werden in

130 cc reinem Benzol und  
70 cc Chloroform gelöst und hierauf  
120 cc Kautschuklösung 1,5 proc. zugegeben.

Die Flüssigkeit wird nach 8 Tage Stehen durch  
Watte filtrirt und angewandt. Sie muss im Dunkeln  
verwahrt werden.

Die gut gereinigten Glas- oder Metall-  
platten werden mit dieser Schicht gleich-  
mässig überzogen und nach sechsständigem  
Trocknen unter einem Negativ dem directen  
Sonnenlicht ausgesetzt. Die Dauer der Be-  
lichtung hängt wie immer von der Intensität  
des Lichts und der Dichtigkeit des Negativs  
ab und wechselt zwischen 15 Minuten bis  
3 Stunden. Rothe Resinatfarben erhöhen  
die Lichempfindlichkeit, blaue und grüne  
dagegen erniedrigen sie. Für Tiefätzungen  
(wie z. B. für Überfangglas erforderlich),  
wird der Überzug bedeutend dünner gemacht

<sup>4)</sup> Wenn man eine geringe Menge Schwefel in der lichtempfindlichen Flüssigkeit löst, damit eine gut gereinigte Silberplatte überzicht, unter einem Negativ belichtet, mit Benzol-, Terpentinöl entwickelt, und die Platte hierauf erhitzt, so erhält man sehr fest haftende Bilder, deren Schattenpartien aus Schwefelsilber bestehen.

und hierauf länger belichtet<sup>5)</sup>). Nach der Belichtung lässt man die Platten im Dunkeln abkühlen, worauf man sie entwickelt.

Für technische Zwecke verwende ich ausschließlich den Benzol-Terpentinölentwickler und zwar im Verhältniss von 1:3 oder im Hochsommer von 1:4. Obgleich der Oxydationsentwickler (unterchlorigsaures Natrium mit überschüssigem Natriumcarbonat) ebenfalls schöne Resultate liefert, halte ich denselben doch, aus verschiedenen Gründen, für weit weniger zuverlässig und praktisch.

Die Entwicklung erfolgt im Halbdunkel oder am Licht, bis sämmtliche Details erscheinen — was in sehr kurzer Zeit geschieht — worauf man die Platte in einer Schale mit reinem Petroleumbenzin abwäscht und gleichmäßig antrocknen lässt. Dieselbe wird nun in üblicher Weise mit Asphalt umrändert und unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln geätzt.

Glasplatten legt man am besten in passende Holzrahmen, umgibt sie mit Paraffin oder Wachs und giesst die Säure (für Mattätzung auf Glas wird gewöhnliche rauchende Fluorwasserstoffsäure, welche man vorher mit 10 Proc. Wasser verdünnt und erkalten lässt, angewandt) auf die Oberfläche. Die Ätzung geht sehr rasch von statten; man muss sich hüten, die Einwirkung zu lange auszudehnen; indessen findet man bald den richtigen Zeitpunkt, bei welchem die Reaction zu unterbrechen ist, nach ein wenig Übung durch die charakteristische Farveränderung der Schicht. Bei zu langer Zeidauer der Ätzung wird das Korn zerstört und kein Matt erzielt, namentlich wenn zu kurze Zeit belichtet oder zu stark entwickelt wurde.

Tiefsätzungen (z. B. auf Überfangglas) werden mit verdünnterer Säure ausgeführt; doch ist hier, um ein „Sichwerfen“ der Schicht zu vermeiden, eine weit längere, mehrere Stunden andauernde Belichtung nothwendig. Man erzielt dann aber wunderbare Wirkungen sowohl in Strichmanier wie in Halbtönen.

Exponirt man beim Benzolentwicklungsverfahren unter einem Negativ, so erhält man nach vollendetem Ätzung Bilder, deren Lichtpartien geätzt sind, während die Schatten unangegriffen und durchsichtig bleiben und welche, mit einem weissen Farbstoff, z. B. Bleiweiss eingerieben, sich gegen einen dunklen Hintergrund voll abheben; andernfalls erhält man sog. Diapositive von höch-

ster Klarheit. Solche können direct zu Fensterverzierungen, Sciopticonbildern u. s. w. benutzt oder aber weiterhin mit Glasfarben bemalt und eingearbeitet werden. Hierzu braucht es denn selbstredend kaum mehr eines Künstlers, da das ganze Bild in Licht und Schatten vorliegt und die Farbenwirkungen auf dieser Grundlage in überraschender Weise zu Tage treten.

Noch bleibt übrig zu bemerken, dass sich in Eder's Jahrbuch der Photographie 1888 S. 499 eine Notiz findet (durch Phot. News 1887 S. 331), wonach A. J. Boult mit Hilfe harzsaurer Salze Heliogravüren herstellt. Die Sache ist richtig, indessen eine beinahe wörtliche Wiedergabe meiner damals hier, in England, Deutschland und Frankreich hierauf erwirkten Patente<sup>6)</sup>.

New-York, im Mai 1890.

### Brennstoffe, Feuerungen.

Zur Theorie der Verbrennung. Lässt man nach B. Lepsius (Ber. deutsch. G. 1890 S. 1418) durch trocknen Sauerstoff zwischen Kohlenspitzen den Lichtbogen hindurchschlagen, so tritt sogleich eine stetige Volumvermehrung ein, indem die Kohle mit grossem Glanze im Sauerstoff verbrennt. Die Volumvermehrung geht sogleich über die durch die Erwärmung bedingte hinaus, ein Zeichen, dass nicht zuerst der Sauerstoff in Kohlendioxyd und dann dieser in Kohlenmonoxyd verwandelt wird, da sonst das Volumen zuerst eine Zeit lang constant bleiben müsste; es sind also zu Anfang Kohlenoxydmolekülen und Sauerstoffmolekülen gleichzeitig vorhanden.

Über die zweckmässigste Form der Luftableitung bei der Winter-Ventilation bewohnter Räume haben V. Budde und Reck (Z. Hyg. 18 S. 510) Versuche angestellt, welche insofern nicht massgebend sind, als die durch Kohlensäure bewirkte Luftverunreinigung durch Stearinkerzen und eine Lampe erzeugt wurde und in Folge dessen rasch zur Decke aufstieg, was für die ausgeathmete Luft keineswegs gilt. Für die Abführung der Luft empfehlen sie sog. Paneelsammler. (Vgl. d. Z. 1889, 312.)

<sup>5)</sup> Eine weitere Abkürzung der Belichtungs-dauer kann durch Vor- oder Nachbelichtung der Platte, selbst nach dem Entwickeln erreicht werden, sowie durch Anwendung von gefärbten Metallsalzen jodirter oder bromirter Abietinsäuren.

<sup>6)</sup> Am. Patent No. 358 816 und 358 817 vom 1. März 1887.