

Über einige weniger gebräuchliche photographische Druckverfahren z.B. Gummi- u. Pigmentdruck, Ozotypie, Kallitypie, Katatypie usw.

von Dr. K. DEMELER.

Vortrag gehalten auf der Wanderversammlung des Rheinischen Bezirkvereins zu Köln am 9. Januar 1904.

(Eingeg. d. 1./2. 1904.)

Vor wenigen Jahrzehnten war für die meisten Leute die Photographie noch ein Buch mit sieben Siegeln, und nur wenige Auserwählte konnten diese Kunst ausüben, entweder aus Liebhaberei, oder um sich damit ihren Lebensunterhalt zu erwerben. Der Grund dafür dürfte wohl einerseits darin zu suchen sein, daß zu jener Zeit jeder gezwungen war, sich seine lichtempfindlichen Platten und Papiere mit vieler Mühe selbst herzustellen, ferner, daß damals die photographischen Linsen und Apparate noch sehr viel zu wünschen übrig ließen, andererseits aber auch darin, daß der photographische Prozeß verhältnismäßig noch wenig erforscht war, so daß das Arbeiten ein mehr oder weniger mechanisches war, und die Bilder hergestellt wurden, so gut oder schlecht es eben ging.

Den intensiven Forschungen auf dem Gebiete der Chemie und Physik ist es aber gelungen, das Wesen der Photographie so gut aufzuklären, daß es wohl nur mehr wenige photographische Prozesse gibt, die ihrer Theorie nach nicht genau bekannt wären, obwohl nicht zu leugnen ist, daß in manchen Gebieten die Meinungen noch sehr auseinandergehen, ich erinnere z. B. nur an die Erscheinungen der Solarisation. Mit der Chemie und Physik ist auch die Technik Hand in Hand gegangen und hat durch die Herstellung vorzüglicher Objektive, außerordentlich handlicher Apparate, ferner der hochempfindlichen Trockenplatten und der verschiedenen lichtempfindlichen photographischen Papiere die Photographie derart vereinfacht, daß es heutzutage ein Kinderspiel ist, diese Kunst zu erlernen oder auszuüben; sie hat deshalb auch eine ganz ungeheure Anzahl von Liebhabern gefunden, und sie ist längst nicht mehr das, was sie in früheren Zeiten war: eine in mystisches Dunkel gehüllte, geheimnisvolle Kunst. Wir wissen heute alle, worauf die Photographie beruht, und wohl allen Lesern dürfte auch die am meisten gebräuchliche Methode, ein photographisches Bild herzustellen, bekannt sein, ich meine damit die Herstellung des Negatives und weiter die der Kopie, sowohl auf den gewöhnlichen Auskopierpapieren, wie Chlorsilber-Zelloidinpapier, Aristo usw. oder auf den erst seit einigen Jahren gebräuchlichen und so beliebt ge-

wordenen Entwicklungspapieren, den Bromsilber- und Chlorbromsilberpapieren. Ich werde mich daher auch über dieses am häufigsten ausgeübte und meist bekannte Druckverfahren nicht weiter verbreiten, sondern möchte über einige weniger bekannte und besonders in Amateurkreisen weniger gebräuchliche Druckverfahren referieren, welche nicht auf die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze, sondern anderer organischer und anorganischer Salze zurückzuführen sind.

Dahin gehören das Kalium-, Natrium-, und Ammoniumdichromat; ferner verschiedene Eisenoxydsalze wie Ferrioxalat, Ferricitrat, Ferritartrat und ganz besonders die Kalium- und Ammoniumdoppelsalze, z. B. Kaliumferrioxalat oder Ammoniumferricitrat; auch Diazoverbindungen können hierzu Verwendung finden.

Auf die Lichtempfindlichkeit der Dichromate gründen sich z. B. folgende wichtigeren Druckverfahren: Der Gummidruck, der Pigment- oder Kohledruck, die Ozotypie, der Anilindruck und das Einstaubverfahren.

Auf die Zersetzung der Ferrisalze sind folgende Verfahren zurückzuführen: Die Platinotypie, die Kallitypie und der Carterprozeß, während die Zersetzung von Diazoverbindungen im Lichte zu dem sogen. Primulinprozesse geführt hat. Ein Druckverfahren, das mit der Lichtwirkung überhaupt nichts zu tun hat, ist die Katatypie, welche auf der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch fein verteilte Metalle und Metalloxyde beruht.

Der Gummidruck beruht im Prinzip darauf, daß Kalium- oder Ammoniumdichromat bei Gegenwart von organischen Substanzen wie Gummi oder Gelatine unter dem Einflusse des Lichtes sich zersetzt, d. h. reduziert wird zu Kalium- oder Ammoniumchromat, freiem Sauerstoff und chromsaurem Chromoxyd (auch Chromsuperoxyd genannt), welch letzteres mit dem vorhandenen Gummi eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Die praktische Ausführung ist folgende: Man tränkt ein gut geleimtes Papier mit Ammoniumdichromatlösung und läßt es im Dunkeln trocknen: hierdurch wird es sensibilisiert, d. h. lichtempfindlich gemacht. Dann mischt man eine wässrige Lösung von Gummi arabicum innigst mit einem äußerst feinen Pulver eines lichtbeständigen Farbstoffes, trägt diese Mischung mit einem Pinsel möglichst gleichmäßig auf das sensibilisierte Papier auf und läßt wieder im Dunkeln trocknen. Wenn man dieses so präparierte Papier hinter einem Negative dem Lichte aussetzt, so tritt folgendes ein: Das Dichromat wird an allen vom Lichte getroffenen Stellen zersetzt, und zwar je nach der Intensität der Dichte des Negatives an

den verschiedenen Stellen verschieden stark, und durch das dabei gebildete chromsaure Chromoxyd wird die Gummischicht wasserunlöslich gemacht. Wird nun das Papier nach der Belichtung mit warmem Wasser ausgewaschen, so wird die Gummischicht mit dem mechanisch darin eingeschlossenen Farbstoff an den nicht vom Lichte getroffenen Stellen abschwimmen, während sie an den belichteten Stellen unlöslich gemacht haften bleibt: Auf diese Weise entsteht das Bild.

Ich möchte hierbei erwähnen, daß die Firma Höchheimer in Feldkirchen bei München ein Gummidruckpapier in den Handel bringt, welches bereits mit der farbstoffhaltigen Gummischicht überzogen ist, und welches vor dem Kopieren nur noch durch Baden in Dichromatlösung sensibilisiert werden muß. Das Papier kommt in verschiedenen Farbnuancen in den Handel. Nach dem Belichten wird dieses Papier in warmem Wasser, dem zum Zweck einer vermehrten Reibung etwas feines Sägemehl hinzugefügt ist, entwickelt. —

Pigment- oder Kohledruck: Dieses Verfahren hat seinen Hauptwert als Übertragungsverfahren, d. h. es bleibt das fertige Bild nicht auf der Unterlage, auf der ursprünglich die Pigmentschicht gestrichen wurde, sondern wird auf irgend eine andere Unterlage, z. B. Papier, Glas, Holz, Porzellan oder Metall u. dergl., übertragen, und zwar unterscheidet man zwischen einfachem Übertragungsverfahren, bei welchem das resultierende Bild seitenverkehrt ist, und zwischen dem doppelten Übertragungsverfahren, bei welchem das Bild wieder seitenrichtig und der Natur entsprechend zu liegen kommt.

Das Prinzip ist ungefähr das Gleiche wie beim Gummidruck: Es wird ein mit einer Gelatineschicht, welcher ein indifferenter, lichtbeständiger, wasserunlöslicher Farbstoff beigemischt ist, überzogenes Papier in einer Bichromatlösung gebadet und dadurch sensibilisiert. Wenn man nun dieses Papier nach dem Trocknen, was natürlich im Dunklen geschehen muß, unter einem Negative belichtet, so zersetzt sich wieder das Bichromat an den vom Lichte getroffenen Stellen unter Bildung von chromsaurem Chromoxyd, und dieses macht die Gelatine unlöslich. Da diese Zersetzung aber von der Oberfläche der Schicht aus geschieht, und die Schicht bei den Pigmentpapieren viel dicker ist, wie bei den Gummidruckpapieren, so würde, wenn man das Papier nach dem Belichten mit warmem Wasser behandeln würde, die ganze Schicht von der Papierunterlage einfach abschwimmen, da, wie eben erwähnt, nur die Oberfläche der Schicht teilweise unlöslich gemacht ist. Es muß daher die Schicht vor dem Entwickeln

erst auf eine andere Unterlage gebracht werden, wodurch die unlöslichen Teile zu unterst zu liegen kommen. Damit das Bild auf dieser neuen Unterlage gut haftet, wird diese erst mit einem dünnen Überzug von Kollodium oder Chromalaungelatine überzogen. Soll aber das Bild nochmals übertragen werden, so unterlässt man diesen Überzug. Um also das belichtete, aber noch nicht entwickelte Pigmentbild zu übertragen, wird es zusammen mit seiner neuen Unterlage in kaltem Wasser etwas eingeweicht, dann die beiden Blätter miteinander Schicht an Schicht herausgenommen, von überschüssigem Wasser eventuell zwischen Fließpapier abgepreßt und nach 10—20 Minuten mit warmem Wasser entwickelt. Durch das warme Wasser wird dann die vom Lichte nicht getroffene Gelatine mit dem eingeschlossenen Farbstoffe sich auflösen, während die durch den Einfluß des Lichtes unlöslich gewordenen Schichtteile mit dem eingeschlossenen Farbstoffe zurückbleiben und auf diese Weise das Bild erzeugen. Wie bereits erwähnt, entsteht auf diese Weise wohl ein positives Bild, aber seitenverkehrt, d. h. ein Spiegelbild des Originals. Um ein der Natur entsprechendes Bild zu erhalten, muß es nochmals übertragen werden, was auf ganz analoge Weise geschieht.

Der Gummi- und der Pigmentdruck, besonders letzterer haben sich verhältnismäßig noch wenig Eingang bei den Amateuren verschafft, einerseits wohl wegen der Umständlichkeit des Verfahrens, dann, weil man die Sensibilisation der Papiere erst immer kurz vor dem Gebrauche vornehmen muß, da sich sensibilisiertes Papier nur kurze Zeit hält (im Winter wohl einige Tage, aber im heißen Sommer oft nur einige Stunden), und dann vor allen Dingen wohl deshalb, weil dazu eine sehr große Übung gehört, besonders beim Kopieren, da man an den farbigen Gummi- oder Gelatineschichten während des Kopierens keine Veränderung wahrnehmen kann. Man hilft sich ja wohl dadurch, daß man zugleich hinter einem Photometer ein Chlorsilberpapier bis zum Sichtbarwerden einer bestimmten Nummer kopiert, aber bei der so großen Verschiedenheit der Negative in bezug auf ihre Dichte bleibt es doch immer mehr oder weniger Gefühlssache, wie weit man kopieren darf, um beim Entwickeln ein gutes Bild zu erhalten.

Aber nicht zu unterschätzen ist bei diesen Verfahren, ganz abgesehen von der künstlerischen Wirkung dieser Bilder, der Vorteil, außerordentlich viel aus einem oft ganz schlechten Negativ herausholen und im Positiv verbessern zu können, dadurch, daß man an den zu dünnen Stellen aufträgt oder zu

dichte Stellen sehr leicht durch Abreiben mit einem weichen Pinsel oder vorsichtiges Bespritzen mit Wasser aus einer Spritzflasche abschwächen kann. Das Pigmentverfahren findet hauptsächlich Verwendung in der Reproduktionstechnik wie zur Herstellung von Heliogravüreplatten, ferner von Diapositiven und Laternbildern.

Die Ozotypie ist eigentlich eine Abart des Pigmentdruckes. Es kommt hierbei wiederum die Lichtempfindlichkeit des Bichromats bei Gegenwart von organischen Substanzen zur Verwendung. Jedoch ist das Verfahren insofern vom Pigmentdruck verschieden, als nicht ein mit der Pigmentschicht (d. h. der mit Farbstoff gemischten Gelatinelösung) überzogenes Papier sensibilisiert und belichtet wird, sondern gewöhnliches geliniertes Papier. Zum Sensibilisieren wird eine Lösung von Kaliumdichromat und schwefelsaurem Mangan verwendet. Nach dem Trocknen des sensibilisierten Papiers wird dasselbe unter einem Negativ belichtet. Es tritt wieder Bildung von chromsaurem Chromoxyd neben neutralem Kaliumchromat ein, und dieses letztere bildet mit dem vorhandenen Mangansulfat chromsaures Mangan. Es wird also mit Hilfe von Mangansulfat nach dem Kopieren und Auswaschen in der Schicht eine größere Menge wirksames Chromsalz zurückbleiben, und außerdem hat der Zusatz von Mangansulfat noch den Vorteil, daß die Kopie deutlicher sichtbar wird als ohne Mangan, da Manganchromat eine dunkle Farbe besitzt. Der Erfinder der Ozotypie, Manly, glaubte, daß die bei der Belichtung entstehende dunkle Bildfärbung von Braунstein herrührt, welcher sich in der Weise bilden sollte, daß sich aus dem Dichromat der Sauerstoff in Form von Ozon abspalten und dieser das Mangansulfat zu Braунstein oxydieren würde; daher gab er auch dem Verfahren den Namen „Ozotypie“.

An Stelle von Manganverbindungen können auch andere sich ähnlich verhaltende Metallsalze verwendet werden z. B. Kupfer, Nickel und Kobalt.

Nachdem die Kopie bei der Belichtung genügend kräftig geworden ist, was sehr leicht zu beurteilen ist, wird sie in kaltem Wasser ausgewaschen, bis das letztere nicht mehr gelb gefärbt wird, und die Weissen des Papiers rein erscheinen; die so erhaltene Kopie ist schwach gelb. Wird diese nun in der nachstehend beschriebenen Weise mit einem Pigmentpapier zusammengepreßt, so verbindet sich das Chromsalz der Kopie mit der Gelatine und macht diese an den Bildstellen unlöslich. Ein einfaches Zusammenpressen der Kopie mit dem Pigmentpapier

würde zum Unlöslichmachen der Gelatine nicht genügen, da das Chromoxyd fest auf der Oberfläche der Kopie sitzt und infolge dessen nicht in die Pigmentschicht eindringen kann. Man muß daher erst dafür sorgen, daß das Chromoxyd in lösliche Form gebracht wird, was man durch das sogenannte Säurebad erreicht. Letzteres besteht aus einer sehr verdünnten Säurelösung, der eine reduzierende Substanz zugesetzt ist, und verwendet man z. B. Essigsäure mit Hydrochinon oder Schwefelsäure mit Eisenvitriol. Die Säure hat, wie bereits gesagt, den Zweck, das Chromoxyd in Lösung zu bringen, und die reduzierende Substanz soll einerseits das gebildete Chromoxyd reduzieren, anderseits selbst oxydiert werden und in dieser Form, z. B. als schwefelsaures Eiseinoxid, die Gerbung der Gelatine beschleunigen. Man weicht also erst das Pigmentpapier in dem Säurebad ein, bis es sich nicht mehr rollt, bringt dann die vorher eventuell in Wasser eingeweichte Kopie in das Bad, zieht die beiden Blätter nach einigen Sekunden Schicht auf Schicht heraus (die Kopie darf nicht lange in dem Säurebad verweilen, da sich sonst die ganze Bildsubstanz auf lösen würde), preßt zwischen Fließpapier etwas aus und läßt sie längere Zeit miteinander in Kontakt. Dabei diffundiert das sich langsam lösende Chromoxyd in die Pigmentschicht hinein und macht sie unlöslich. Durch Waschen mit warmem Wasser entsteht dann das Bild, indem die nicht gegerbte und infolge dessen löslich gebliebene Gelatine abschwimmt, während die durch das Chromoxyd gegerbte Gelatine zurückbleibt. Dieses Verfahren ist weniger umständlich als der Pigmentdruck und vor allen Dingen deshalb leichter und sicherer ausführbar, weil man den Kopierprozeß bequem überwachen kann; außerdem entsteht hierbei immer gleich ein seitenrichtiges, der Natur entsprechendes Bild, so daß eine doppelte Übertragung wegfällt.

Der Anilindruck ist ein Lichtpausverfahren mittels Chromaten und Anilin. Dasselbe besteht darin, daß ein Papier mit einer wässrigen Lösung von Kalium- oder Ammoniumdichromat überstrichen wird, der etwas Säure, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, zugesetzt ist (auch saure Salze, z. B. zweifach phosphorsaures Natrium, sind sehr gut geeignet, wenn noch ein Sauerstoffüberträger zugegen ist, z. B. Mangansulfat oder Manganchlorid). Das auf diese Weise sensibilisierte Papier wird nach dem Trocknen unter einer Zeichnung belichtet. An den Stellen, an welchen das Licht rascher durchdringt, wird, wenn man beispielsweise zum Sensibilisieren Kaliumdichromat und Schwefelsäure ange-

wendet hat, das Dichromat umgewandelt in Kaliumsulfat und Chromsulfat, während an den unbelichteten Stellen das Dichromat, resp. die Chromsäure unverändert bestehen bleibt. Die Entwicklung des Bildes geschieht nun durch Räuchern mit Anilindampf, indem man das belichtete Papier über eine Schale spannt, welche eine Lösung von Anilin im Benzol enthält. Es tritt dann an allen nicht belichteten Stellen des Papiers, welche also die unveränderte Chromsäure enthalten, die Zeichnung hervor, und zwar je nach der Dauer der Räucherung zuerst in einem grünschwarzen, bei längerer Einwirkung in einem blauschwarzen Ton. Nach diesem Verfahren ist man imstande, nicht nur Zeichnungen auf dünnem Pauspapier, sondern auch auf gewöhnlichem Zeichenpapier und sogar Kupferstiche durchzupausieren.

Auch eine Kombination von Kaliumdichromat, Schwefelsäure und vanadinsaurem Natrium in Wasser gelöst wird zum Sensibilisieren des Papiers verwendet, wodurch das Bild beim Räuchern mit Anilin oder Toluidin in reinem Schwarz (wahrscheinlich durch einen indulinartigen Farbstoff) erscheint.

Einstaubverfahren: Auch hierbei spielt das Dichromat die Hauptrolle, insofern als dasselbe unter dem Einflusse des Lichtes die organischen Verbindungen wie Gummi, Gelatine, Dextrin, Honig u. dergl. oxydiert und deren Klebkraft zerstört. Der Prozeß wird in folgender Weise ausgeführt: Eine mit ein paar Tropfen Glycerin versetzte Gelatinelösung, welche etwas Dextrin oder Honig, ferner Ammoniumdichromat enthält, wird über eine Glasplatte gegossen und im Dunkeln getrocknet. Wenn man nun kopiert, verliert an den belichteten Stellen unter dem Einflusse des Dichromats der zugesetzte Honig seine Klebkraft, während dieselbe an den unbelichteten Stellen unverändert bestehen bleibt. Bestreut man diese belichtete Platte mit einem staubfein gepulverten Farbstoffe, so bleibt dieser nur an den nicht belichteten Stellen hängen, und es entsteht auf diese Weise ein Bild, und zwar aus einem Negativ ein Negativ, aus einem Positiv wieder ein Positiv, aber in beiden Fällen seitenverkehrt.

Man benutzt dieses Verfahren zur Vervielfältigung von Diapositiven und vor allen Dingen zur Herstellung von Photographien auf Glas und Porzellan. In diesem letzteren Falle werden als Einstaubfarben sog. Emaillefärbungen gewählt, d. h. anorganische Farben, welche sich einschmelzen lassen. Um also beispielsweise eine Photographie auf Porzellan herzustellen, wird erst nach dem Einstaubverfahren auf einer Glasplatte ein Bild mit den eben erwähnten Emaillefärbungen hergestellt,

nach dem Auswaschen der Chromsalze usw. mit Kollodium überstrichen, damit es widerstandsfähiger wird, dann durch Eintauchen in Wasser abgelöst, auf Porzellan übertragen und vorsichtig eingeschmolzen.

Platinotypie: Es ist dies eigentlich ein Platinkopierverfahren durch Substitution: Dieser Prozeß beruht auf der Reduktion des Ferrioxalats durch das Licht und die Eigenschaft des gebildeten Ferrooxalats, aus Platin-salzlösungen metallisches Platin niederzuschlagen. Das Verfahren kann nun auf verschiedene Weise ausgeführt werden: Die eine Art ist folgende: Ein Papier wird mit Ferrioxalatlösung überstrichen und nach dem Trocknen unter einem Negativ belichtet. Es entsteht an allen vom Lichte getroffenen Stellen oxalsaures Eisenoxydul. Wenn man dieses Papier durch eine Lösung von Kaliumplatinchlorür zieht, wird an den belichteten Stellen metallisches Platin niedergeschlagen, und es entsteht ein Platinbild. Sehr zweckmäßig ist es, wenn der Platinsalzlösung noch etwas oxalsaures Kalium zugesetzt ist, weil dieses die Eigenschaft hat, oxalsaures Eisenoxydul zu lösen und dadurch die Reaktion zwischen diesem und dem Platinsalz zu beschleunigen.

Dieser Prozeß kann (mit einigen Variationen natürlich) sowohl in der Kälte als auch in der Wärme vorgenommen werden, und man spricht dann vom Platindruck mit kalter, bzw. mit heißer Entwicklung.

Eine andere Art der Platinotypie ist die, daß die Sensibilisierungsflüssigkeit neben dem Ferrioxalat oder besser einem Doppelsalze desselben, z. B. Ammoniumferrioxalat, gleich das Kaliumplatinchlorür und das Kaliumoxalat enthält. Beim Kopieren kommt bereits das Bild, allerdings noch sehr schwach, zum Vorschein und wird dann durch Eintauchen in Wasser fertig entwickelt.

Während nach diesen eben beschriebenen Verfahren Bilder in reinem Schwarz entstehen, kann man solche auch in schön braunem Ton erhalten, wenn man der Sensibilisierungslösung etwas Quecksilberchlorid zusetzt. Ein so hergestelltes Papier kommt auch unter dem Namen „Sepiaplatinpapier“ in den Handel.

Das Platinverfahren hat sich ziemlich viele Freunde erworben, einerseits wohl, weil es verhältnismäßig einfach ist, andererseits, weil die Platinbilder außerordentlich haltbar und sehr schön sind.

Die Kallitypie ist dem Platinverfahren im Prinzip ganz analog, nur daß zum Entwickeln statt der Platinsalzlösung eine Silbersalzlösung (z. B. eine bis zur Lösung des zuerst entstehenden Niederschlages mit Ammoniak versetzte Silbernitratlösung) dient, und infolge dessen ein Silberbild entsteht.

Das im Handel befindliche sog. Sepia-Blitz-Pauspapier ist ein mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumferricitrat, Gelatine und Silbernitrat sensibilisiertes Papier, ist also ebenfalls nach dem Prinzip der Kallitypie hergestellt. Nach dem Kopieren, wobei das Bild schon zum Vorschein kommt, wird es durch Eintauchen in Wasser fertig entwickelt und gut ausgewaschen.

Man kann derartige Bilder selbstverständlich auch mit Gold- und Uransalzen tonen.

Carterprozeß: Sehr interessant ist dieses nach seinem Erfinder Carter benannte Verfahren. Es dient hauptsächlich dazu, Photographien auf Stoffen herzustellen. Zu diesem Zwecke wird der Stoff erst mit einer Lösung von zitronensaurem Eiseoxydammnoniak und Ferricyankalium imprägniert. Wenn man belichtet, bildet sich aus dem Ferriammoniumcitrat das Oxydulsalz, und dieses verbindet sich mit dem vorhandenen Ferricyankalium zu Turnbullsblau: es wird also ein Bild in blau entstehen. (Es ist dies auch das Prinzip der Cyanotypie.) Man wäscht nun mit Wasser aus und behandelt mit verdünnter Natronlauge, wodurch sich Ferrocyan-natrium bildet, welches mit Wasser ausgewaschen werden kann, und Eisenhydroxyd, welches im Stoffe auf der Faser zurückbleibt. Dieses letztere ist nun befähigt, als Stoffbeize mit den verschiedensten Farbstoffen Verbindungen einzugehen, z. B. Alizarin, Gallocyanin u. dergl., so daß dann die Bilder in den entsprechenden Farben erhalten werden können.

Der Primulinprozeß, erfunden von Green, Groß und Bevan, und der Feerdruck (so genannt nach seinem Erfinder Feer) sind Verfahren, nach denen sowohl auf Papier, als auch ganz besonders auf Stoffen Photographien hergestellt werden können. Es wird dabei die Eigenschaft von gewissen Diazoverbindungen benutzt, durch Einwirkung des Lichtes in Azoverbindungen überzugehen. Beim Primulinprozeß tränkt man einen Stoff mit einer Diazoverbindung oder besser Tetrazoverbindung (z. B. von Benzidin, Diamidostilben u. dergl.), trocknet und belichtet unter einer photographischen Platte, wobei sich an den belichteten Stellen die entsprechende Azoverbindung bildet, während an den unbelichteten Stellen die Diazoverbindung unverändert bleibt. Läßt man dann darauf Phenole oder Amine einwirken, so bilden diese mit der unveränderten Diazoverbindung den entsprechenden Farbstoff, und es entsteht auf diese Weise ein Bild, und zwar aus einem Negativ wieder ein Negativ. Beim Feerdruck imprägniert man den Stoff mit einer Lösung eines diazosulfosauren Salzes, z. B. von toluoldiazosulfosaurem Natrium und

zugleich mit einem Phenolat, z. B. Naphtol und Ätzkali. Das diazosulfosaure Natrium, welches für gewöhnlich nicht kupplungsfähig ist, wird durch die Belichtung unter dem Negativ verändert, kuppielt dann an den belichteten Stellen mit dem vorhandenen Phenolat, und es entsteht das Bild. Dieses wird dann durch Auswaschen in angesäuertem Wasser fertig entwickelt, d. h. es bleibt der Farbstoff im Stoffe zurück, während sich das unveränderte diazosulfosaure Natrium auflöst. Bei diesem Verfahren entsteht aus einem Negativ ein Positiv.

Die Katatypie ist zwar auch ein Kopierverfahren, hat aber, wie ich schon eingangs erwähnte, mit einer Lichtwirkung überhaupt nichts zu tun. Dasselbe wurde entdeckt von Professor Dr. Ostwald und Dr. Groß und beruht darauf, daß durch fein verteilte Metalle oder Metalloxyde das Wasserstoffsperoxyd katalysiert wird, d. h. in seine Komponenten Wasser und Sauerstoff zerfällt. Wenn man also ein Negativ (am besten eignen sich Platinnegative) mit ätherischer Wasserstoffsperoxydlösung übergießt, so wird an den Stellen, an welchen sich ein Platin niederschlag vorfindet, das Wasserstoffsperoxyd zersetzt, während es an den platinfreien Stellen nach dem Verdunsten des Äthers unverändert zurückbleibt. Die Zersetzung geht natürlich im Verhältnisse zu dem mehr oder weniger dichten Platin niederschlage vor sich, und es entsteht auf dem Negativ ein unsichtbares Bild aus Wasserstoffsperoxyd. Preßt man dieses Negativ kurze Zeit auf ein Papier, so wird das Wasserstoffsperoxydbild ganz mechanisch auf dieses übertragen, und handelt es sich nur darum, es sichtbar zu machen. Dies erreicht man dadurch, daß man die oxydierende Wirkung des Wasserstoffsperoxyds benutzt: Preßt man z. B. ein mit letzterem behandeltes Negativ statt auf gewöhnliches Papier auf ein Jodkaliumstärkepapier und zieht dieses dann durch Wasser, so entsteht ein blaues Jodstärkebild. Derartige Bilder sind aber nicht haltbar, da bekanntlich beim Trocknen die blaue Farbe wieder verschwindet.

Man kann aber auch auf andere Weise das übertragene Wasserstoffsperoxydbild sichtbar machen, z. B. wenn man das Papier kurze Zeit in eine Lösung von Ferrosalzen (z. B. Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat) bringt, wodurch dann an allen Stellen, auf welchen sich Wasserstoffsperoxyd befindet, Eisenoxyd niedergeschlagen wird: Es entsteht dabei ein ganz schwach gelbliches Bild. Man kann dieses deutlicher sichtbar machen, wenn man es in eine wässrige Gallussäurelösung taucht, wodurch ein schwarzes Tintenbild, oder, wenn

man es in eine Ferrocyankaliumlösung taucht, wodurch ein blaues Bild aus Berlinerblau entsteht.

Auch mit anderen oxydablen Reagenzien kann das Wasserstoffsperoxydbild sichtbar gemacht werden, z. B. entsteht mit einer mit Ammoniak versetzten Mangansalzlösung ein braunes Bild aus Braunstein, ammoniakalische Silberlösung erzeugt ein dunkles Silberbild u. dergl. Das Wasserstoffsperoxyd kann bei Bromsilberplatten auch die Rolle des Lichtes spielen: Wenn man z. B. auf eine unbelichtete Bromsilberplatte ein mit Wasserstoffsperoxyd behandeltes Negativ einwirken läßt, so kann man die Platte mit einem gewöhnlichen photographischen Entwickler entwickeln, wie wenn die Platte unter dem Negative belichtet worden wäre, und es entsteht ein Diapositiv. Andererseits wirkt Wasserstoffsperoxyd auf das latente Bild zerstörend ein: Setzt man z. B. eine Bromsilberplatte kurze Zeit dem Lichte aus, so daß beim Entwickeln die ganze Platte schwarz werden würde, und preßt ein mit Wasserstoffsperoxyd behandeltes Negativ darauf, so wird dadurch nur an den Stellen, an welchen das Wasserstoffsperoxyd eingewirkt hat, die vorhergegangene Lichtwirkung zerstört, und man erhält infolgedessen beim Entwickeln wieder ein Negativ, welches aber seitenverkehrt ist. Auf analoge Weise kann man aus einem Positiv ein seitenverkehrtes Positiv herstellen.

Wie metallisches Silber oder Platin, so wirkt auch Braunstein auf Wasserstoffsperoxyd katalysierend ein. Es läßt sich diese Reaktion sehr gut verwenden zur Reproduktion von Zeichnungen, Plänen u. dgl. Man bringt die Zeichnung mit einer Lösung von Kaliumpermanganat auf Papier, trocknet in der Wärme, wobei sich bekanntlich Braunstein bildet, und katatyptiert. Auf der Reproduktion erhält man dann die Zeichnung als Negativ, d. h. hell auf dunklem Grunde. Um ein Positiv zu erhalten, verfährt man auf umgekehrte Weise: Man bestreicht das ganze Papier mit Permanganatlösung, trocknet und trägt die Zeichnung mit einem den Braunstein lösenden Körper, z. B. mit einer Oxalsäurelösung auf. Es verschwindet an den gezeichneten Stellen der Braunstein, und wenn man hiernit katatyptiert, erhält man ein Positiv, d. h. dunkle Zeichnung auf hellem Grunde.

Ganz besonders gut läßt sich die Kata typie zur Herstellung von Gummidrucken verwenden. Während das gewöhnliche Gummidruckverfahren ziemlich umständlich und zeitraubend ist, kann man nach diesem Verfahren in verhältnismäßig kurzer Zeit einen Gummidruck herstellen. Man preßt ein mit Wasser-

stoffsperoxyd behandeltes Negativ auf ein Gummidruckpapier, wodurch wieder das unsichtbare Wasserstoffsperoxydbild auf dieses übertragen wird, und bringt das Papier kurze Zeit in eine Ferrosalzlösung. Es entsteht wieder ein Eisenoxydbild, welches befähigt ist, die Gummischicht zu gerben und wasserunlöslich zu machen. Entwickelt man dann mit warmem Wasser unter Zuhilfenahme von etwas Sägemehl, so entsteht in ganz gleicher Weise ein Bild, wie wenn das Gummidruckpapier erst mit Dichromat sensibilisiert und dann belichtet worden wäre.

Zur Herstellung von Katatypien eignen sich nach meinen Erfahrungen am besten die Platinnegative, die auch gegen Wasserstoffsperoxyd widerstandsfähiger sind, als die Silbernegative; auch mit solchen Silbernegativen, die mit Sublimat und Ammoniak verstärkt waren, hatte ich gute Erfolge.

Was nun die Verwendbarkeit dieses Verfahrens anbetrifft, so läßt sich darüber noch nicht viel sagen, da dasselbe noch zu neu ist. Wenn auch die dabei erzielten Resultate, besonders bei den Eisenoxydbildern, an Klarheit und Detailzeichnung noch viel zu wünschen übrig lassen, so kann es doch recht gut zur Reproduktion von Zeichnungen u. dgl., sowie zur Herstellung von Gummidrucken Verwendung finden.

Neuerungen auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe.

Von Dr. WILHELM MASSOT.

(Eingeg. d. 17.[2]. 1904.)

In der Fachliteratur der letzten Zeit begegnet man einer Reihe von Fortschritten, welche mehr oder weniger in praktischer oder in wissenschaftlicher Beziehung bedeutungsvoll, nicht selten auch in solchen Fällen bemerkenswert sind, wo das Stadium der Versuche noch nicht überschritten ist.

Übersieht man die nicht unerhebliche Anzahl von Tatsachen und Einzelheiten, welche zum Vorteile des Ganzen zusammengetragen sind, so erblickt man vornehmlich eine reiche Fülle von Bestrebungen, die bisher gemachten Errungenschaften zur Erzeugung von Textilfasern mit Seidenglanz oder die dauerhafte Bildung von Seidenglanz auf ursprünglich glanzlosen Fasern oder daraus gefertigten Geweben zu verbessern und zu vermehren. Diese Richtung, welche heutzutage auf dem genannten Gebiete im Vordergrunde des allgemeinen Interesses steht, möge daher auch an dieser Stelle in erster Linie Berücksichtigung finden.