

Teil bis zur letzten Stufe verläuft, daß nämlich die aus der Esterzahl berechneten und die gefundenen Glycerinwerte nahezu übereinstimmen. Beim Vorhandensein größerer Mengen der niederen Kondensationsstufen müßte der aus der Esterzahl berechnete Glycerinwert höher sein als der tatsächlich gefundene.

Durch vorliegende Arbeit soll nur das Aufbauprinzip der Leinölstandöle gekennzeichnet werden. Ob die Kondensation nur bis zu der gekennzeichneten dritten Kondensationsstufe verläuft, oder ob sie auch Ketten im Sinne der

Hochpolymeren Staudingers zu liefern vermag, sollen weitere Untersuchungen ergeben.

### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Standölbildung nicht durch Polymerisation, sondern durch Kondensation erfolgt. Maßgebend für die Standölbildung sind nicht die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren, sondern die zwischen den Äthylenbindungen stehenden und durch diese aktivierten Methylengruppen. [A. 13.]

## Daguerres verschollenes Verfahren von 1826 zur Erzielung von lichtempfindlichem Chlorsilber-Papier aus Chloräthyl und Silbernitrat.

### Eine photohistorische Ausgrabung.

Von Dr. MAX SPETER, Berlin.

(Eingeg. 29. Februar 1936.)

*Louis Jacques Mandé Daguerre* (1789—1851), der geniale französische Dekorations- und Panoramemaler, ist der Nachwelt, seit bald rund 100 Jahren, lediglich als Erfinder des Daguerreotyps in Erinnerung geblieben, d. h. des durch Quecksilberdampfeinwirkung auf eine belichtete, jodierte Silbermetallplatte erzeugten Positivbildtyps, der sich, sofort nach Bekanntwerden des Verfahrens zu Beginn des Jahres 1839, die Laien- und Gelehrtenwelt im Fluge eroberte. Dabei hatte *Daguerre* im Verlaufe des Jahres 1839 ein ebenso originelles Verfahren zur Gewinnung von Chlorsilberpapier für photographische Zwecke angegeben, das er bereits 1826 ausprobiert hatte, ein Umstand, der ihm somit auch auf dem Gebiete der Papiersubstrat-Photographie die Priorität vor *Fox Talbot* sichert, denn dieser hatte sich erst Anfang der 30er Jahre mit dem Problem der Papierlichtbildnerei zu beschäftigen angefangen.

Daß *Daguerres* Versuche und sein Verfahren zur Erzielung von Lichtbildern auf Papier als Substrat bisher von allen Seiten unbemerkt geblieben sind, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß er hierüber nicht selbst berichtete, sondern sein zweites Gelehrtenprachrohr — sein erster Gelehrtenherold war bekanntlich *Arago* —, den berühmten Physiker *Biot*, hierzu benutzte, der in der Sitzung der französischen Akademie der Wissenschaften zu Paris vom 18. Februar 1839 eine „Note . . . sur un papier sensible préparé par M. *Daguerre*“ vorlegte und verlas, die dann in den „Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences“ von 1839, im Band VIII, Seite 246—249, zum Abdruck gelangte.

Da diese, das Verfahren *Daguerres* zur Gewinnung eines lichtempfindlichen Silberchloridpapiers aus Chloräthyl und Silbernitrat schildernde „Note“ bis heute, also bald 100 Jahre lang, verborgen blieb, erscheint es wohl angebracht, sie hier in Übersetzung wiederzugeben:

„Hr. *Daguerre*, der von mir darauf hingewiesen wurde, welchen großen Dienst er den Physikern erweisen würde, wenn er ihnen für ihre Versuche eine Präparierung bekanntgeben würde, die erheblich empfindlicher auf die Einwirkung des Lichtes wäre als die bislang bekanntgemachten, hatte die Freundlichkeit, mir eine solche zur Kenntnis zu bringen, die er bereits 1826 ausgearbeitet hatte und die diesen Vorteil in hervorragendem Maße besitzt.

Die von Hrn. *Daguerre* gegebene Anweisung lautet wie folgt:

Man nehme ungeleimtes oder nur sehr schwach geleimtes Papier, wie Druckpapier; man tauche es in Salzäther (NB! Unser heutiges Chloräthyl!), der durch die im Verlaufe der Zeit erfolgende Zersetzung schwach sauer geworden ist; oder besser, man trage diese Flüssigkeit mit einem genügend weichen Haarpinsel auf; man lasse an der Luft oder bei einer gelinden Wärme trocken werden.

Ob dies auf die eine oder andere Art erfolgt, ist einerlei, nur muß die Trocknung vollständig sein: das ist sehr wesentlich.

Man nehme dann eine Lösung von Silbernitrat in destilliertem Wasser, welche Lösung für gewöhnlich zweckmäßigerweise im Dunkeln, in einer vollkommen schliffdichten Flasche aufbewahrt wird, und tränke darin das mit Salzäther imprägnierte, getrocknete Papier. Man kann diese Lösung auch mit einem weichen Pinsel auftragen; da man sie aber dabei durch fortlaufende und anschließende Aufstriche anbringen muß, fand Hr. *Daguerre*, daß die Ränder, in denen diese Striche sich berühren, sich durch die Notwendigkeit der Aufeinanderfolge selbst, infolge verschiedener physikalischer Bedingungen, überlagern und in der Berührungsstelle verschiedenartige elektrische Zustände annehmen; was zur Folge hat, daß diese Linie wenig lichtempfindlich ist und sich auf dem Grund als weißlicher Strich abzeichnet. Man vermeidet diesen Übelstand, wenn man das Papier in das Nitrat eintaucht, oder wenn man die Flüssigkeit auf die eine Seite desselben gleichmäßig aufgießt. Übrigens ist dieser Umstand, der für die Bilder von großer Bedeutung sein würde, für die physikalischen Versuche belanglos, es sei denn, daß man keine völlig scharfen Vergleichungen zu machen hätte.

Man lasse dann dieses Papier im Dunkeln zur Trockne gelangen; und wenn man das Trocknen durch Wärme beschleunigen will, so wende man diese nur in äußerst geringem Maße an. Denn, solange das Ganze noch feucht ist, wirkt der von den nichtleuchtenden Körpern ausgestrahlte Wärmestoff, in derselben Weise wie das Licht, färbend ein. Wenn man mit diesem solcherart hergestellten Papier nicht gleich weiterzuarbeiten in der Lage ist, muß man es verwahren und entweder in einem Buch oder in einer Mappe pressen, damit der Zutritt nicht nur des Lichtes, sondern auch der Luft von ihm abgehalten wird.

Dieses Papier, dem Sonnen- oder dem diffusen Tageslicht, einerlei ob direkt oder durch eine durchscheinende Glasscheibe, ausgesetzt, färbt sich (Seite 248) mit einer hervorragenden Raschheit, besonders, wenn es noch feucht ist; und es weist bereits die sehr empfindlichen Farben auf, wenn das Nitrat noch keine Spuren einer Änderung erkennen läßt. Die Unterschiedlichkeit der Raschheit ist in allen Phasen der Färbung, die das Papier annimmt, gleichbleibend; und sie zeigt sich zu welchem Zeitpunkt immer durch das tatsächliche Übermaß in der Färbung des vorher mit dem Salzäther getränkten Teiles. Man kann ihn endgültig bis zu jedem gewünschten Grad fixieren und jeden weiteren Fortschritt zum Einhalt bringen, wenn man das in die Mischung nicht eingetretene Nitrat entfernt. Zu diesem Behufe ist es erforderlich, das Papier in einer genügenden Menge Wasser auszuwaschen; wenn es dann

genügend trocken ist, ohne daß aber Wärme angewandt worden wäre, ist es nunmehr lichtbeständig. Wenn man dieses Papier nicht in unveränderlichem und farbständigen Zustande aufbewahren will, muß man es in einer Mappe im Dunkeln aufbewahren und darf es nur bei künstlichem Licht betrachten, besonders in den ersten Tagen nach seiner Herstellung. Denn im Verhältnis der Entfernung von diesem Zeitpunkt wird seine Sensibilität schwächer, und es ist schließlich nur noch wenig empfindlich. Hr. *Daguerre* bemerkte, daß die Wässerung nicht auf alle Teile der Papiermasse gleich wirksam wird; da er bei dieser Präparierung nicht die von ihm für die Kunst als wünschenswert gehaltenen Qualitäten gefunden hatte, glaubte er, sich damit nicht länger befassen zu sollen.

Die bei diesem Verfahren eintretenden Wirkungen geben notwendigerweise die Intensität des Lichtes durch eine Intensität der Färbung wieder; folglich, wenn man davon zur Bildgewinnung in der Dunkelkammer Gebrauch macht, so werden die hellen Objekte, wie z. B. der Himmel, schwarz und die dunklen Gegenstände, wie die Bäume, völlig hell wiedergegeben werden. Das von Hrn. *Daguerre* derzeit angewandte (Daguerreotyp-)Verfahren ist von diesem kapitalen Nachteil der allgemeinen Naturwiedergabe frei; und einer seiner wichtigsten Vorteile ist es, im Gegenteil, mit äußerster Belutsamkeit die durch die Luftperspektive gegebenen Tönungen zu unterscheiden, wie sie der vorübergehende und gegenwärtige Zustand der Atmosphäre im Augenblick der Bildaufnahme ausübt.

Alle an Stelle von saurem Salzäther, vor dem Nitrat, beim Papier angewandten Flüssigkeiten ergeben eine abweichende und mehr oder weniger leicht empfindliche Tonfärbung. Die Tonnuancen werden durch die Masse des Papiers, einerlei ob dieses geleimt oder ungeleimt ist, bestimmt. Doch kann man auf jeden Fall stets dem Fortschritt in der Färbung Einhalt tun, zu jedem Zeitpunkt, wenn man das Papier in einem Buche preßt und verwahrt, in dem es vor dem Licht- und Luftzutritt geschützt ist.“

So weit *Biot-Daguerre*. Die weiteren Angaben und Bemerkungen *Daguerre-Biots* sind hier in diesem Zusammenhange nicht weiter von Belang. Man sieht jedenfalls, daß *Daguerre* auch hierin ein origineller Sucher und

Finder war. Es ist nicht ganz von der Hand zu weisen, daß *Daguerre*, wenn er statt der einfachen Silbernitrat-auswässerung andere Mittel gefunden hätte, vielleicht in dieser, statt in Richtung der Daguerreotypie weiter fortgeschritten wäre. Als dann noch bald hernach das *Herschelsche Thiosulfat-Fixiermittel* bekannt wurde, war *Daguerre* als Erfinder der nicht minder originellen Daguerreotypie von *Arago* bereits lanciert worden.

Jedenfalls verfiel das *Daguerresche Pliographie-Papierverfahren* und dessen Bekanntmachung noch in dem Publikationsjahr in den bald hundertjährigen vollkommenen Dornröschenschlaf. Nur in einer karikaturistischen Lithographie des Malers, Radierers und Lithographen *Theodore Maurisset* in Paris ist dieses Photographie-Papierverfahren *Daguerres* angedeutet. In diesem, u. a. von *Georges Potonié* in seiner „*Histoire de la Découverte de la Photographie*“ (Paris 1925, Seite 193) ganzseitig wiedergegebenen Karikaturenblatt *Maurissets*, das dort als „*La Daguerreotypomanie*“ bezeichnet ist, sieht man außer mehreren anderen Aufschrift-Blickfang-Tafeln auch eine mit der Inschrift: „*Epreuve Daguerrienne sur Papier*“.

Daß es sich hierbei nicht etwa um das Verfahren Dr. *Donnés* in Paris zur Herstellung von Drucken nach geätzten Daguerreotypplatten handeln kann, geht aus dem Umstand hervor, wonach gleich rechts von dieser Aufschrift-Blickfang-Tafel eine solche über das „*Système du Docteur Donné*“ und — neben einem Galgen — eine Tafel mit der Inschrift „*Potences à louer pour MM les Graveurs*“ eingezzeichnet sind. Die Sitzung, in der *Biot* das *Daguerresche Papierverfahren* bekanntmachte, fand am 18. Februar 1839 statt. *Donné* trat erst am 23. September 1839 in der Sitzung der Pariser Akademie der Wissenschaften (Comptes rendus, 1839, Bd. 9, Seite 411) mit seinem Vorschlag „*à graver les images photogéniques et à les reproduire par l'impression*“ hervor. Das *Maurissetsche Karikaturenblatt* war gemäß *Potonié* 1840, nach der „*Centenaire de l'Invention de la Photographie*“ (Paris 1926, Seite 78, Nr. 51) bereits 1839 erschienen. *Maurisset* hat also beides, sowohl die *Daguerresche Papierphotographie* als auch das „*Système*“ *Donnés*, festgehalten

Übrigens erklärte *Daguerre* in einem am 30. September 1839 in der Pariser Akademie verlesenen Briefe an *Arago* (Comptes rendus Bd. 9, 1839, S. 423), daß er bereits lange vorher „*l'idée de fixer l'image par la gravure*“ gehabt hätte.

A. 23.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 6. Emailtechnische Tagung auf der Leipziger Frühjahrsmesse.

29. Februar bis 1. März 1936.

Dr.-Ing. H. J. Karmaus, Berlin: „Über die letzte technische Entwicklung im Emaillierbetrieb.“

An Fortschritten aus dem letzten Jahr wurde das Schmelzmittel Sito, ein Borosilicatglas, genannt, das Schmelzgeschwindigkeit erhöhen soll. Neuartige Trübungsmittel auf Grundlage der Titansäure enthalten einen Zusatz von Meta-antimonat sowie zur Vermeidung der Gelbfärbung einen Zusatz von Natriumsilicatfluorid, da Titansäure allein nicht stark genug trübt. Mit Erfolg wurde Ceroxyd als Trübungsmittel verwendet. Zur Herstellung von weiß getrübten Grundemails wird Zinnantimonat vorgeschlagen. Ferner wurde vorgeschlagen, das Grundemail nicht gesondert einzubrennen, sondern nach dem Auftragen lediglich zu trocknen und zusammen mit dem Deckemail einzubrennen. Auf die neuen Emails, in denen fluoreszierende Stoffe, wie Zinksulfid, eingeschmolzen sind, wurde hingewiesen.

An betrieblichen Verbesserungen wurde auf die Öfen mit Röhrenheizung verwiesen. Diese Röhren bestehen aus zunderfestem Stahl, durch die die Flammengase ziehen. Zum Zerkleinern der Emails wurde das Hindurchziehen der Schmelzmasse durch wassergekühlte Walzen besprochen. Zur Messung

der Schichtdicke von aufgetragenen Emails wurde da magnetische Meßverfahren erwähnt, nach dem man Schichtdicken bis zu 0,01 mm messen kann.

Dr.-Ing. L. Stuckert, München: „Der Einfluß der Trübungsmittel auf Naß- und Puderemails.“

Der Einfluß verschiedenartiger Trübungsmittel, deren Zusatzmenge zwischen 0 und 12% schwankte, wurde an drei verschiedenen Emails auf Biegefestigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, chemische Angreifbarkeit sowie Überhitzungsbeständigkeit untersucht. An Trübungsmitteln wurden Zinnoxyd, Ceroxyd, Antimonoxyd, gestreckte Trübungsmittel und ein Gastrübungsmittel von *Kreidel* untersucht. Auch der Einfluß steigender Zusatzmenge von Trübungsmitteln auf die Auftragsfähigkeit wurde verfolgt, wobei sich ergab, daß die Trübungsmittel „stellende“ Wirkung ausüben.

Die Auftragsfähigkeit wurde durch Messung der Auslauflänge einer bestimmten Menge des Schlickers auf einem senkrecht gestellten Blech bestimmt, die Biegefestigkeit durch Einbrennen der Emails auf grundmaillierte Blechstreifen und Messung des Zusammenhangs zwischen Last und Durchbiegung bis zur Bildung von Rissen. Die Temperaturbeständigkeit wurde nach *Kinzie* durch Austropfen von Wasser auf bis 360° erhitze Probeplättchen, die chemische Widerstandsfähigkeit nach dem Stabverfahren<sup>1)</sup> mit Essig und Weinsäure als Angriffsstoffen ermittelt. Die Trübung wurde mit Hilfe

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 9, 15 [1936].