Inhalt:

1. Einleitung

2. Historisches

3. Cyanotypie 2006
3.1 Makroskopische Erscheinung
3.2 Mikroskopische Erscheinung

4. Das Verfahren
4.1 Prinzip
4.2 Chemische Zusammensetzumg

5. Experimenteller Teil
5.1 Anfertigung der Cynatopien
5.1.1 das Rezept
5.1.2 das Trägerpapier
5.1.3 Sensibilisierung
5.1.4 Auswahl des Negativs
5.1.5 Belichtung und Entwicklung

5.3 Langzeitstudie zur Auswirkung von Licht auf Cyanotypien und dessen Reversibilität von Lichtschäden

Abb. 1 Portait von J. Herschel von 1867, Albuminabzug vom nassen Kollodium (Quelle: http://www.usc.edu/schools/annenberg/asc/projects/comm544/library/images/461.html am 14.06.06 um 14.00 Uhr)

Abb. 2 Auszug aus dem botanischen Katalog non Anna Atkins (Quelle: http://www.huh.harvard.edu/libraries/Robinson_exhibit/robinson.htm am 14.06.06 um 14.21 Uhr)

1. Einleitung

Im Rahmen des Faches spezielle Werkstoff- und Materialkunde mit dem Schwerpunkt Metall, wird von der Verfasserin ein fotografisches Verfahren, die Cyanotypie, neu angefertigt.

Die Zielvorgabe ist die Erstellung einer Cyanotypie nach einem historischen Rezept, diese wird dann in einer Langzeitbeprobung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Bewertung der Beprobung wird durch das Erscheinungsbild und densitometrische Messwerte erfolgen. Cyanotypien können als Positiv (blaue Linien auf weißem Grund) oder als Negativ (weiße Linien auf blauen Grund) hergestellt werden. Die Verfasserin stellt eine Negativ – Cyanotypie her.

2. Historisches

Als Erfinder der Cyanotypie gilt John Frederick William Herschel (1792-1871), siehe Abb.1. Er betrachtete das gesamte Gebiet der Lichtempfindlichkeit der Stoffe aus wissenschaftlicher Sicht. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen legte er in mehreren Arbeiten der Royal Society in London vor .
Zwischen 1840 und 1850 wurde eine Vielzahl an fotografischen Verfahren entwickelt, die nicht auf der Lichtempfindlichkeit von Silbersalzen beruhen (z.B. Amphitypie, Energiatypie, Fluortypie, Cyanotypie)[1]. Die Cyanotypie erlangte jedoch als einziges Verfahren große Bedeutung.
Die Entdeckung der Lichtempfindlichkeit von Eisensalzen geht auf Johann Wolfgang Döbereiner aus dem Jahr 1831 zurück. Herschel nutzte das Eisenamoniumcitrat zur Fotografie und stellte das Verfahren am 16. Juni 1842 der Royal Society in London vor. Der Vortrag hatte den Titel: „On the action of the rays of the solar spectrum on vegetable colours, and on some new photoghraphic processes“.

In Punkt 206 seines Papiere erklärt er das Verfahren wie folgt: „ If in lieu of the perchloride of iron, we substitute a solution of that curious salt the ammoniocitrate of iron, the photographic effects are among the most various and remarkable that have yet offered themselves to our notice in this novel and fertile field of inquiry. The two solutions[2] mix without causing any precipitate, and produce a liquid brown colour, which washed over paper is green (beeing strongly dichromatic. If this be done under the prism, the action of the spectrum is almost instantaneous, and most intense. A copious and richly coloured deposit of Prussian blue is formed over the blue, violet and extra spectral rays...“.[3]

Bis 1840 machte Herschel ca. 700 photochemische Experimente, meist mit Silber. Für Bilder mit Preußisch Blau entwickelte Herschel 15 Methoden. Der Name Cyanotypie wurde von Herschel ausgewählt, er bezeichnete damit alle Prozesse die mit Cyan und Eisen gebildet wurden und ein blaues Bild ergaben.

Das Verfahren wurde als erstes intensiv von Anna Atkins angewandt. Sie veröffentlichte den ersten botanischen Katalog, der British Algae: Cyanotype Inpressions hieß[4] und mit Cyanotypien illustriert war (siehe Abb. 2). Die Cyanotypie wurde nicht als künstlerisches fotografisches Verfahren anerkannt. Sie wurde jedoch zur Vervielfältigung von Architekturplänen und technischen Zeichnungen unter dem Namen Blaupause bzw. Blaudruck, bis in die 1950’er Jahre, verwendet. Das Verfahren wurde auch oftmals für Probeabzüge oder Rohdrucke benutzt, da es recht billig und einfach war.

1 vgl. Oggenfuss 1998 S.43
2 die zweite Lösung ist Kaliumhexacyanoferrat
3 Hercshel 1842 S.
4 Hendricks 1991 S.190

Abb. 3 Montierte Cyanotypie, Belichtung als Fotogramm mit einem getrocknetem Farn.

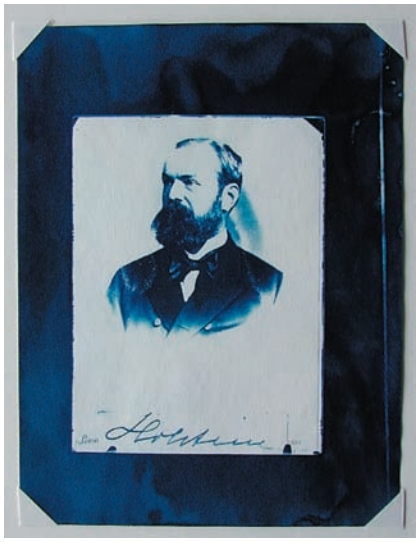

Abb. 4 Montierte Cyanotypie, Belichtung mit einem Glasplattennegativ.

Abb. 5 Montierte Cyanotypie, Belichtung als Fotogramm mit getrockneter Blume und Durchlichtgraukeil.

3. Die Cyanotypie 2006

3.1 Makroskopische Erscheinung

Die Verfasserin hat mehrere Cyanotypien angefertigt (vgl. Abb. 3-6), in die Referenzsammlung des Studiengangs geht jedoch nur das Motiv mit der Mohnblume (siehe Abb. 6) ein. Deshalb beziehen sich die Beschreibungen nur auf dieses Motiv.
Die angefertigte Cyanotypie hatt einen stumpfen, dunkelblauen, satten Farbton. Der Bildeindruck ist scharf. Die Oberfläche ist matt und die Papierfasern sind zu sehen. Die lichtempfindlichen Eisensalze sind in den Papierfilz eingebettet. Der Tonwert geht von dunklem blau bis zu reinem weiß des Papieres, insgesamt ist die Fotografie recht kontraststark.
Die Beschichtung ist recht unregelmäßig, in der Bildmitte ist weniger Preußisch Blau.

Abb. 6 Cyanotopie für die Refernzsammlung, Belichtung als Fotogramm mit einer getrockneten Mohnblume.

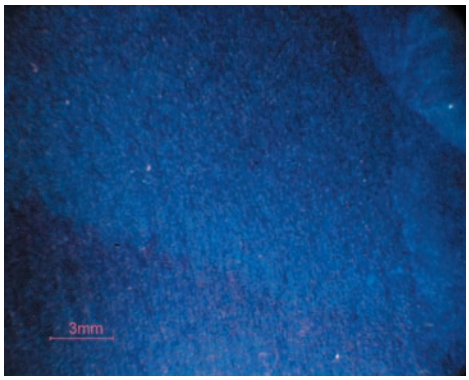

Abb. 7 6,4-fache Vergrößung in der die unregelmässige Beschichtung der Cyanotypie sichtbar ist.

3.2 Mikroskopische Erscheinung

Wie folgt sind die Aufnahmen der Mikroskopischen Untersuchung zu sehen und jeweils mit der Bildunterschrift erklärt. Die Mikroskopische Untersuchung erfolgte mit einem Leica Wild M36 Mikroskop bei unterschiedlichen Vergrößerungen (von 6,4-fach bis 1000-fach) mit Auflicht.

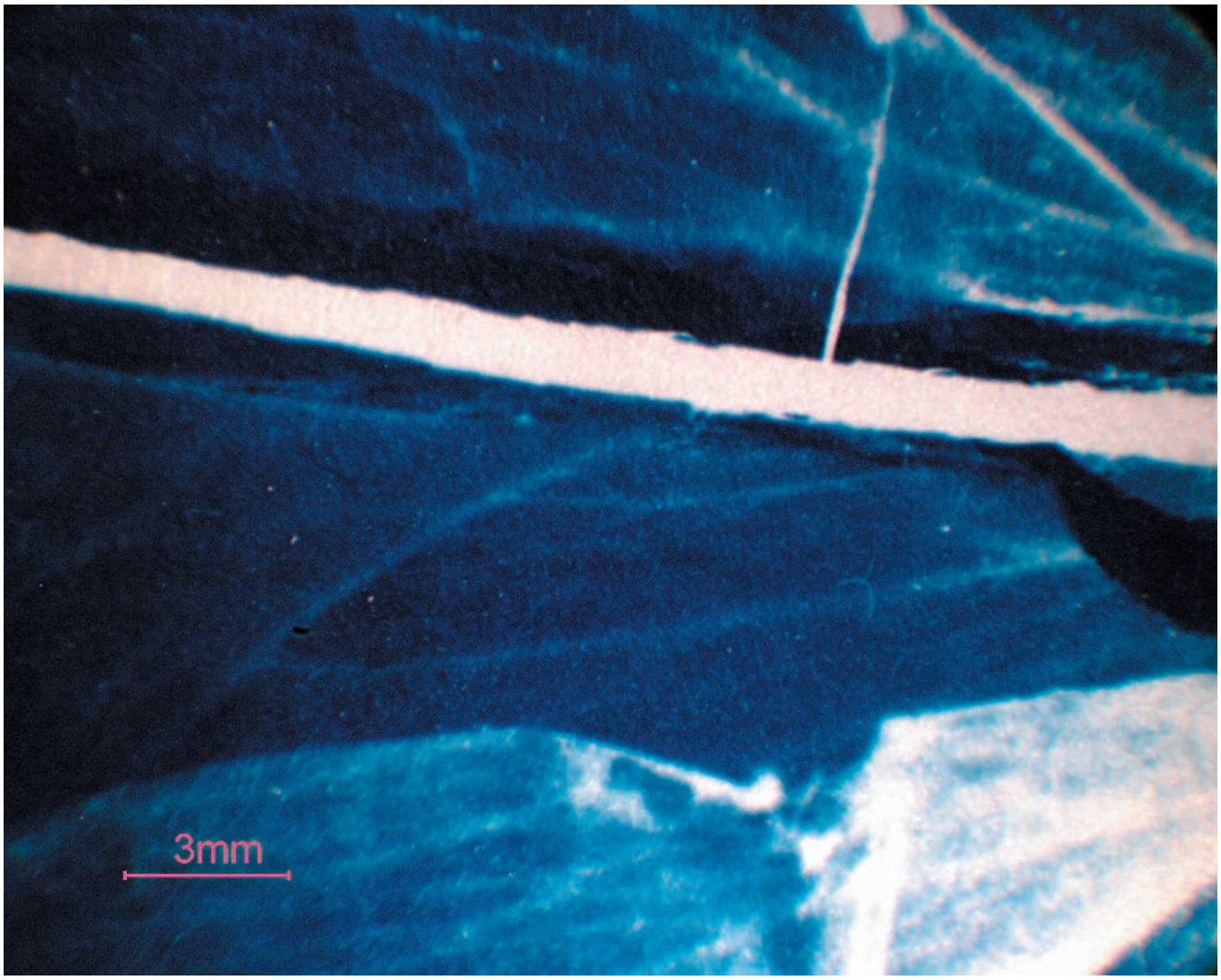

Abb. 8 6,4-fache Vergrößerung aus der Bildmitte der Cyanotopie. Es sind alle Farbabstufungen zu sehen, von reinem weiß des Papieres bis zu dunklem satten blau. An den unbelichteten Stellen (weißen Stellen) hat sich kein Berliner Blau gebildet. An den stark belichteten Stellen hat sich viel Berliner Blau gebildet.

Abb. 9 100-fache Vergrößerung zeigt die Form und Strukur der eingefärbten Papierfasern in helleren und dunkleren Bereichen.

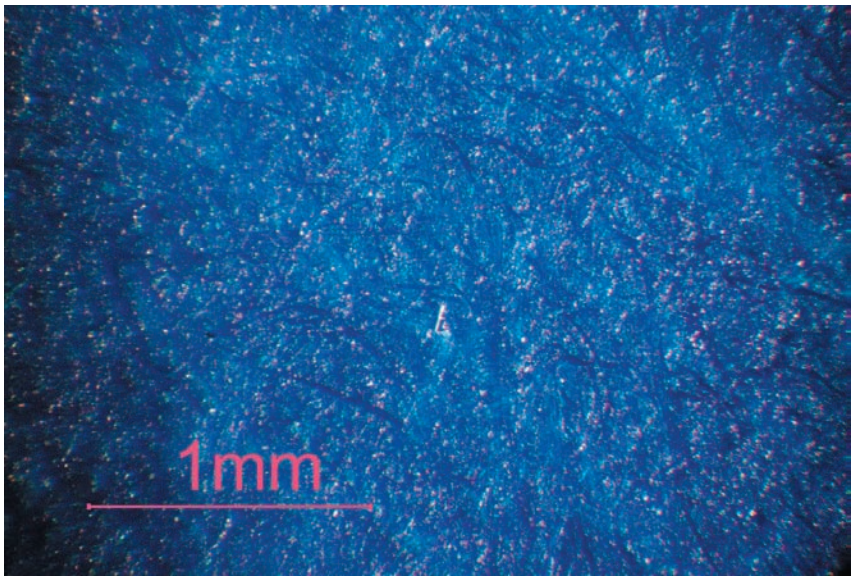

Abb. 10 40-fache Vergrößerung zeigt gleichmäßig eingefärbte Papierfasern.

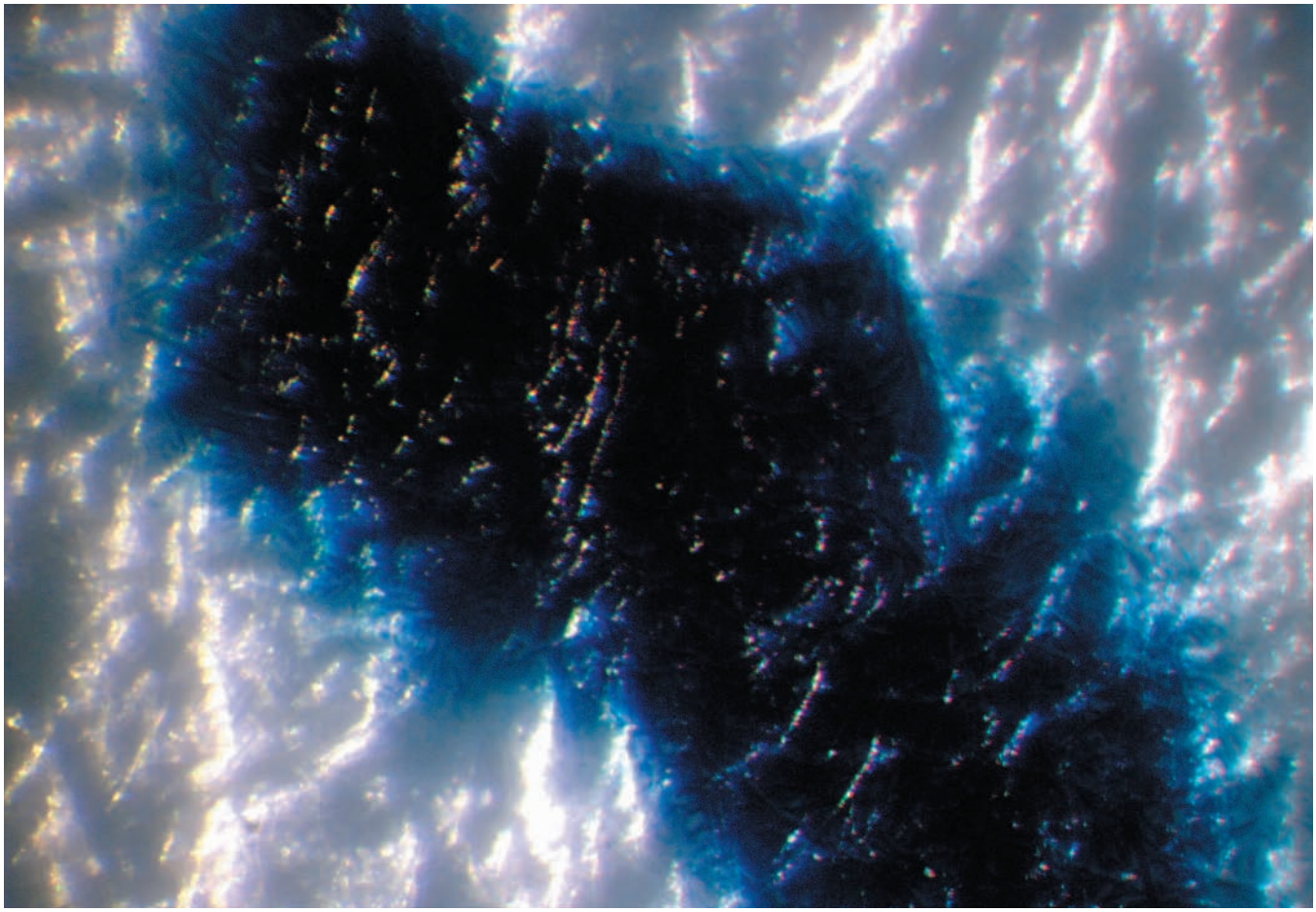

Abb. 11 200-fache Vegrößerung zeigt die Papierfasern in die Lösung eingesunken ist.

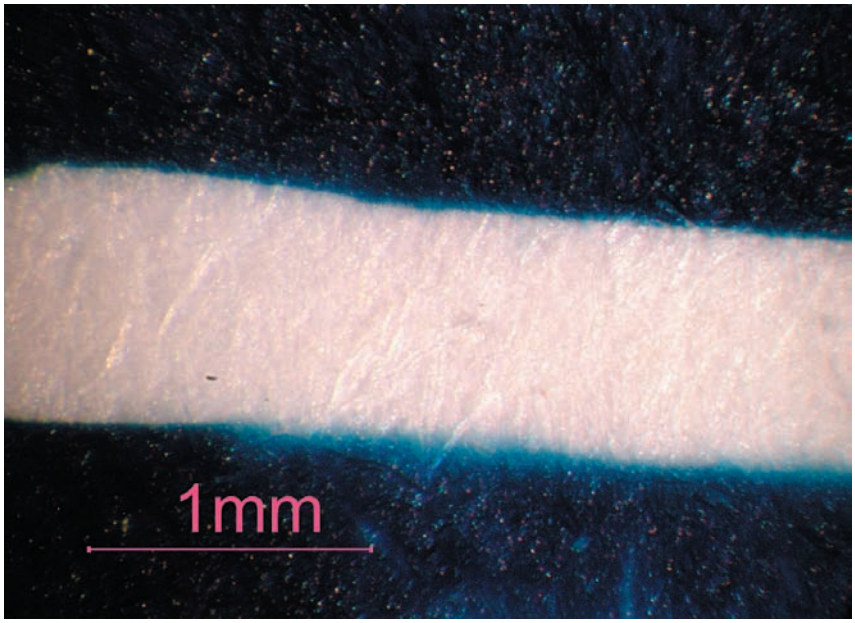

Abb. 12 40-fache Vergrößerung zeigt den Verlauf an der Grenze von weiß zu blau, es gibt keine harte Kante.

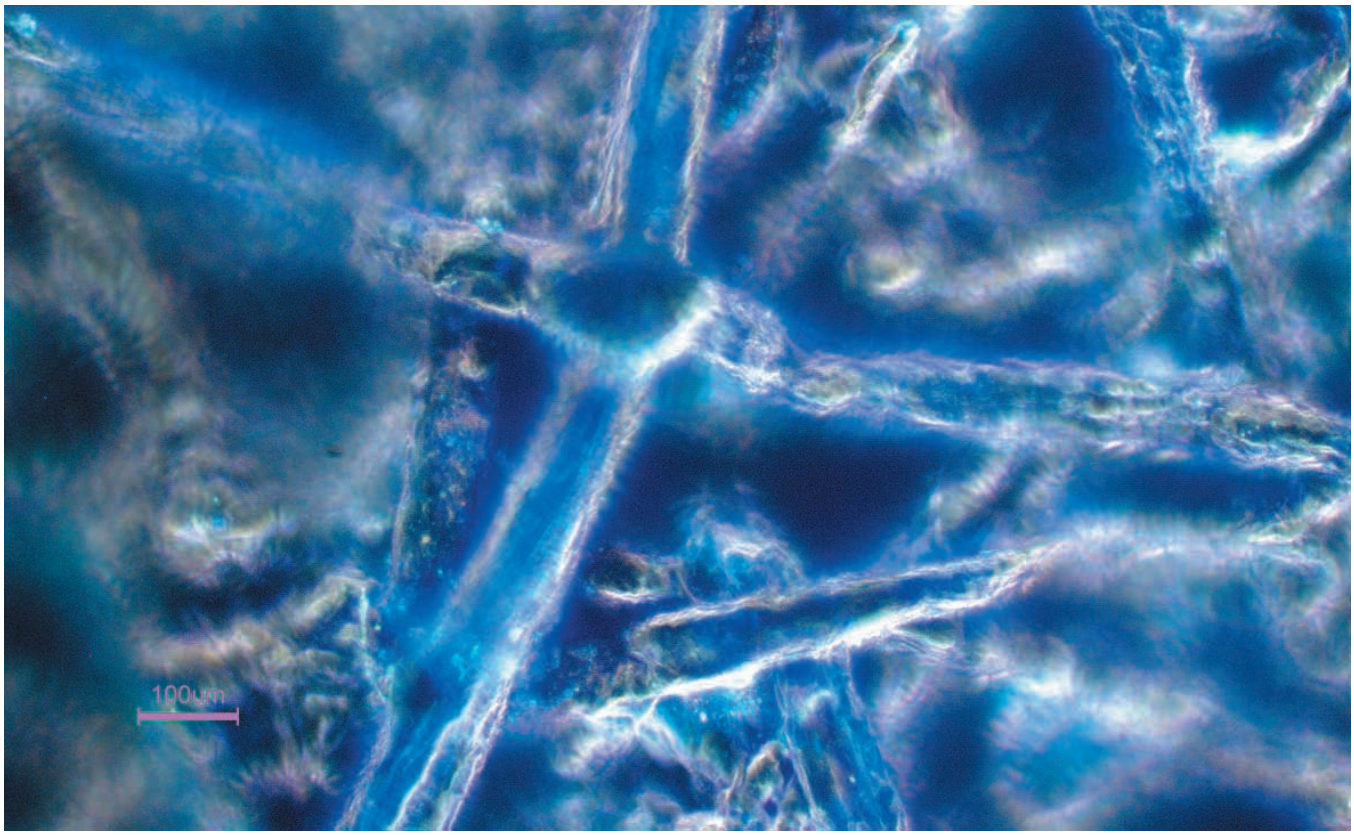

Abb. 13 500-fache Vergrößerung zeigt die einzelne Papierfaser in der die Kristalle des Berliner Blaus in der Faser angelagert sind.

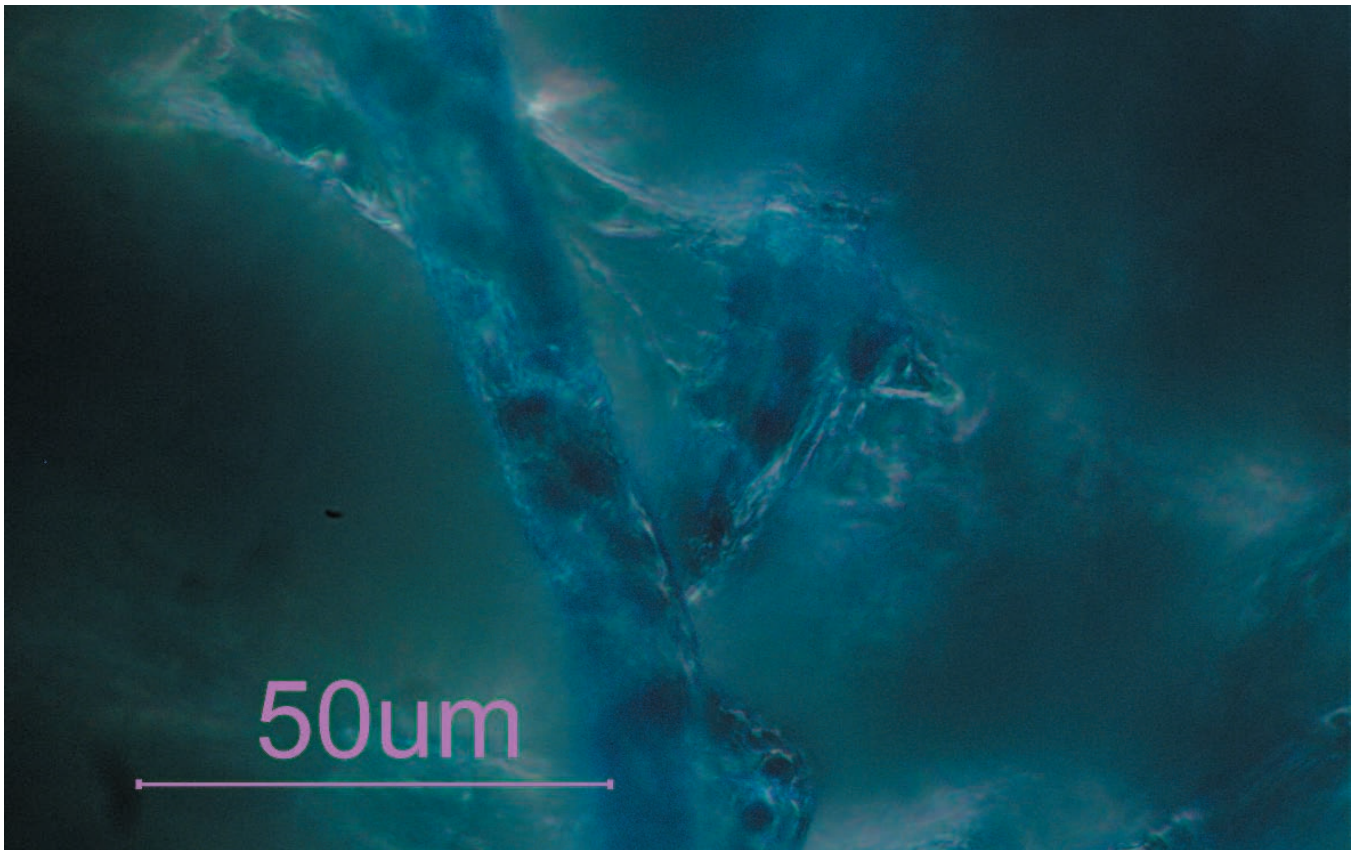

Abb. 14 1000-fache Vergrößerung zeigt deutlich das sich die Kristalle innen anlagern.

4. Das Verfahren

4.1 Prinzip

Bei dem Cyanoprozess wird die Lichtempfindlickeit von Eisen(III)salzen ausgenutzt. In den Ausgangssubstanzen Ammoniumeisen(III)citrat (Lichtempfindlich) und Kaliumhexacyanoferrat(III) ist das Eisen zunächst dreiwertig. Durch UV-Strahlung wird das dreiwertige Ammoiniumeisen(III)citrat zu zweiwertigenEisen-Ionen redutziert. Diese verbinden sich mit dem Hexacyanoferrat(III)Ionen zu einem wasserunlöslichen blau gefärbten Komplex. Die unbelichteten Salze bleiben wasserlöslich und werden durch ein Wasserbad ausgewaschen.

Abb. 15 Kaliuhexacyanoferrat(III) wird auch als rotes Blutlaugensalz bezeichnet.

4.2 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung bezieht sich auf die verwendeten Reagenzien zur Herstellung der Cyanotypie 2006 (vgl. Punkt 5.1.1).

Ammoniumeisen(III)citrat (grün) + Kaliumhexacyanoferrat (III)

$$[Fe^{+III}(C_2O_4)_3]^{3-} + [Fe^{+III}(CN)_6]^{3-}$$

Durch die Belichtung wird das dreiwertige Eisen zu zweiwertigem reduziert:

$$[Fe^{+III}(C_2O_4)_3]^{3-} > [Fe^{+II}(C_2O4)_2]^{3-} + 2CO_2$$

Das zweiwertige Eisen bildet zusammen mit dem roten Blutlaugensalz einen blau gefärbten Komplex

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + [Fe^{+III}(CN)_6]^{3-} = Fe^{+III}[Fe^{+II}(CN)_6]- + 2\ C_2O_4^{2-}$$

Abb. 16 Grünes Ammoniumeisen(III)citrat.

Von Chiharu Asai [5] wird Berliner Blau wie folgt definiert: „Alle Berlinerblausorten sind im Wesentlichen als Eisen(III)salze des Hexacyanoferrates(II) zu betrachten. (...)Berlinerblau ist ein polynucleares Cyanid und die älteste synthetische hergestellte Koordinationsverbindung. Es enthält ein Element in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen, zwei und dreiwertiges Eisen.“ Die intensive Farbe ist ein typisches Merkmal von zwei gemischten Oxidationsstufen bei Metallkomponenten .
Das synthetische Pigment Berliner Blau wurde seit 1704 durch Diesbach hergestelllt.

5. Experimenteller Teil

5.1 Anfertigung der Cyanotypien

5.1.1 Das Rezept

Zunächst muss festgestellt werden dass es in den rund 150 Jahren, seit der Erfindung der Cyanotypie, zahlreiche Rezepturen gegeben hat. Der Unterschied liegt meist in der Konzentration der Reagenzien und in der Verwendung von grünem oder braunem Ammonium-eisen(III)citrat.

5 Assai 2004

Herschel's verwendetes Rezept, mit der genauen Konzentration der Lösungen, wurde von ihm nicht veröffentlicht. Es gibt lediglich eine Notiz von ihm, in der er Mengen angibt [6]:

„Photography. FerroSesquicCyan. P Cyaogen Iron Aug 13/42. Mixed sol of F3/2 CP and Amm° Citr of Iron as in Paper 780 ie. equal parts of satd sol of F3/2 CP and ACI 1/11 (1 salt+10 water). The properties of this paper are singularly complex & interesting."

Die Verfasserin verwendet aus organisatorischen Gründen nicht die Chemikalien, die von Herschel in seinem Prozess benutzt wurden. Herschel arbeitete mit braunem Ammoniumeisen(III)citrat und gelben Blutlaugensalz. Die Verfasserin verwendet grünes Ammoniumeisen(III)citrat und rotes Blutlaugensalz. Das grüne wurde für diesen Prozess das erste Mal 1897 von E. Valenta verwendet und ist ca. 8 mal lichtempfindlicher als das braune. Die Reaktionsprodukte der beiden Methoden sind jedoch weitgehend identisch und es ist nicht möglich die beiden Blau's zu unterscheiden (mit braunem Ammoniumeisen(III)citrat + gelbes Blutlaugensalz entsteht Turnbull's Blau und mit dem grünen Ammoniumeisen(III)-citrat + rotem Blutlaugensalz entsteht Berliner Blau.

Abb. 17 Ansetzten der beiden Lösungen mit jeweils 100 ml demineralisiertem Wasser und 13 g grünem Ammoniumeisen(III)citrat und 6 g rotem Blutlaugensalz.

Das verwendete Rezept :

Ammoniumeisen(III)citrat (grün)	13g
Kaliumhexacyanoferrat(III) rotes Blutlaugensalz	6g

Die Lösungen werden jeweils mit 100 ml demineralisiertem Wasser angesetzt, und im Verhältnis 1: 1 bei schwachem Glühlampenlicht gemischt. Sobald die Lösungen miteinander vermischt sind dürfen sie nur noch bei schwachem Glühlampenlicht verwendet werden, da sie Lichtempfindlich sind.

5.1.2 Das Trägerpapier

Da Cyanotypien empfindlich auf Alkalien sind, sollte das Trägerpapier ohne alkalische Pufferung sein und einen pH-Wert von 7 oder weniger besitzen. Des Weiteren sollte es säurefrei und ohne optische Aufheller sein und 160-200 g/m2 haben. Als geeignetes Papier wählt die Verfasserin ein hochreines Aquarellpapier aus: Arches Platine.

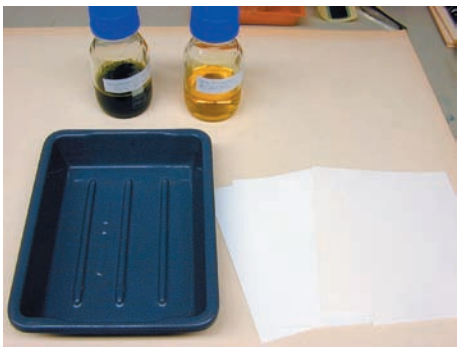

Abb. 18 Die beiden Lösungen werden im Verhältnis 1:1 bei schwachem Glühlampenlicht gemischt und in eine Entwicklerschale gefüllt. Das Papier wird auf die Lösung gelegt.

5.1.3 Sensibilisierung

Die Sensibilisierung der Blätter erfolgt in einem schwachen, energiearmen Glühlampenlicht. Die Papiere werden auf das Lösungsbad gelegt, so dass nur die eine Seite des Papieres benetzt wird. Auf der Oberfläche schwimmen sie für ca. 10 Sekunden, in dieser Zeit nehmen sie genügend Lösung auf.
Die Trocknung erfolgt in zwei Schritten, der Lufttrocknung für 12 Stunden und der Trocknung unter leichtem Druck. Die Verarbeitung und Trocknung der Blätter darf nach der Sensibilisierung nur noch bei schwachem Glühlicht erfolgen! Das Papier hat nach der Sensibilisierung einen grün-gelblichen Farbton.

6 Herschel 1842

Abb. 19 Das Motiv für die Cyanotypie: eine getrocknete Mohnblume zwischen Hostaphanfolie.

5.1.4 Auswahl des Negatives

Eisensalzpapiere sind nicht so lichtempfindlich wie Silbergelatinepapiere. Aus diesem Grund ist es nicht möglich das Negativ über einen Vergrößerungsapparat zu vergrößern, sondern über eine Kontaktkopie im Maßstab 1:1 zu vervielfältigen. Die Größe des Positivs ist damit also direkt von der Größe des Negativs abhängig. Um ein gutes Ergebnis zu erzielen sollte das Negativ mindestens eine Größe von 9 x 12 cm haben und einen großen Kontrast.

Bei der ersten Anwendung des Verfahrens durch Anna Atkins wurden Fotogramme hergestellt. Dazu wird das Objekt/Motiv direkt auf das Papier aufgelegt und belichtet. Die Verfasserin fertigt für die Referenzsammlung eine Cyanotypie als Fotogramm an (siehe Abb. 19).

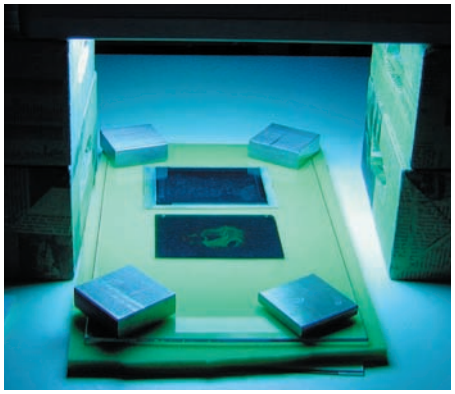

Abb. 20 Belichtungsaufbau.

5.1.5 Belichtung und Entwicklung

Der Belichtungsaufbau ist wie folgt (von unten nach oben beschrieben): Glasplatte, Schaumstofflage, Sensilibisiertes Papier mit der Schicht nach oben, Negativ bzw. Blume, Glasplatte, Gewichte (siehe Abb. 20). Diese Art der Belichtung wird auch Kontaktkopie genannt. Die Belichtung erfolgt unter UV- Licht, mit einem Abstand von ca. 20 cm für 15 Minuten. Nach wenigen Minuten tritt eine Solarisation auf (vgl. Abb. 21).
Die Entwicklung erfolgt in einem Wasserbad. Durch die Belichtung entsteht ein wasserunlöslicher blauer Farbkomplex, das Berliner Blau. Das unbelichtete gelbe Salz ist wasserlöslich und kann deshalb ausgewaschen werden. Die Papiere werden unter laufendem Wasser für 5 Minuten gewässert.

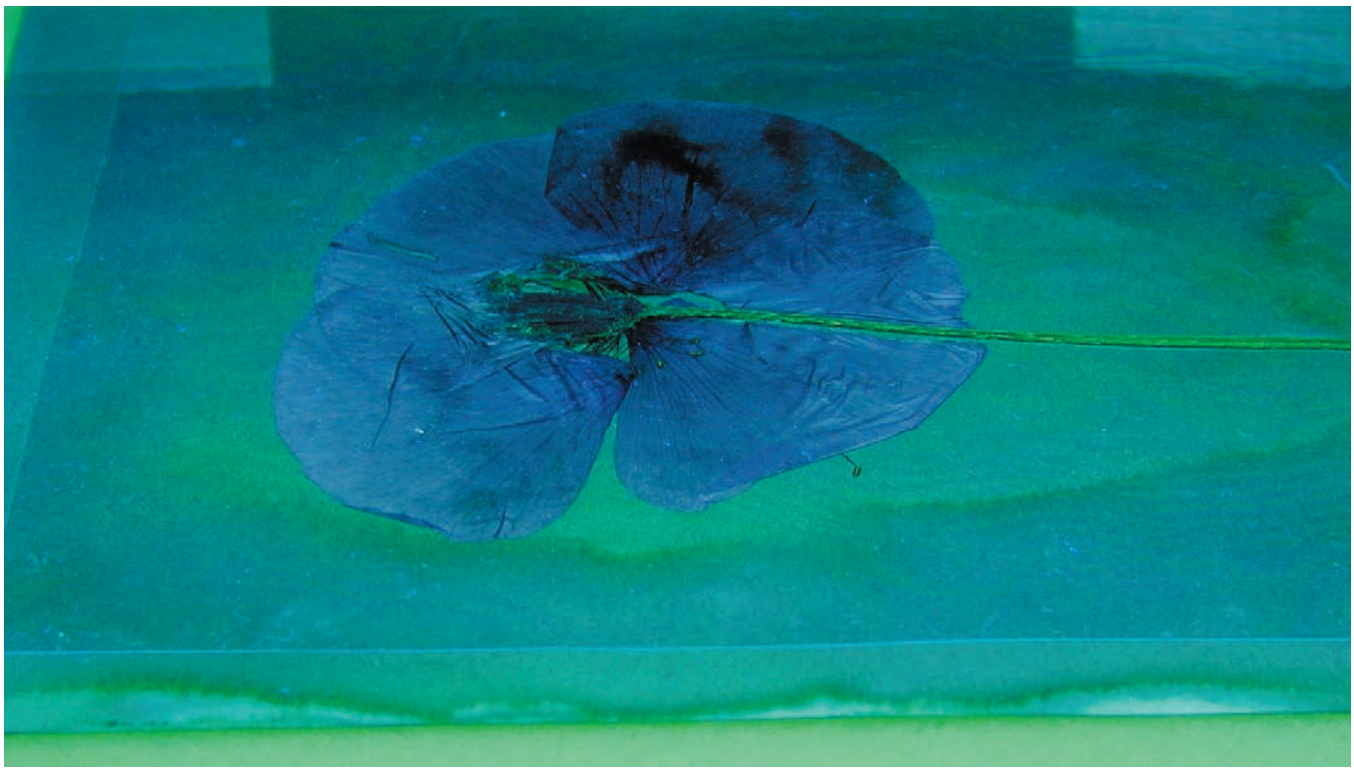

Abb. 21 Der Aufbau während der Belichtung, nach wenigen Minuten tritt eine Solarisation in Erscheinung.

5.3 Langzeitstudie zur Auswirkung von Licht auf Cyanotypien und dessen Reversibilität von Lichtschäden

Cyanotypien können verschiedenen Abbaumechanismen unterliegen, zum einem dem Ausbleichen durch Licht und dem Ausbleichen durch alkalische Hydrolyse. Das Ausbleichen durch Licht wird von der Verfasserin in einer Langzeitstudie von ca. 2 Jahren untersucht.
Bei dem Prozess handelt es sich um eine Photochemische Reduktion, diese wird durch die sichtbare und die UV-Strahlung ausgelöst. Als Reaktionsprodukt entsteht Preußisch Weiß. Besonders in den Lichtern ist das Ausbleichen zu beobachten, welches jedoch durch Lagerung im Dunklen Reversibel ist.
Für die Studie verwendet die Verfasserin eine Cyanotypie, die unter den gleichen Bedingungen wie das Referenzmaterial hergestellt ist. Für die Beprobung wird die Hälfte des Bildes abgedeckt und an einem Südfenster plaziert.

Literaturliste:

Oggenfuss 1998

Daniel Oggenfuss: Die Wirkung von Licht auf Cyanotypien. In: Hrsg. Museumsverband Baden Würtemberg (Rundbrief Fotografie; Sonderheft 5): Farbfehler gegen das Verschwinden der Farbfotografie. Göppingen 1998.

Ware 1999

Mike Ware: Cyanotype. The history, science and art of photographic printing in Prussian blue. National Museum of Photgraphy, Film & Television; London 1999.

Ware 2003

Mike Ware: A blueprint for conserving cyanotypes. In: Topics in Photographic Preservation Vol. 10; AIC Photographic Group, 2003.

Dawid 1931

Ludwig David: Photographisches Praktikum. Verlag von Wilhelm Knapp; Halle (Saale) 1931.

Damm 2005

Roland Damm: Übertragung von Alkalinität durch Kontakt mit Calciumcarbonat gefüllten Hüllpapieren. Berliner Wissensschafts-Verlag; Berlin 2005.

Hendricks 1991

Klaus B. Hendricks: Fundamentals of Photograph Conservation. National Archives of Canada. Canada 1991.

Assai 2004

Chiharu Asai: Handmade Berlinerblau. In: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung. Wernersche Verlagsgesellschaft mbH; Whorms am Rhein 2004.

Herschel 1842

Herschel, Sir J.F.W.: On the action of the rays of the solar spectrum on vegetable colours, and on some new photographic processes. In: Philosophical Transaction of the Royal Society 1842.