

Cyanotypie - Blaudruck

Die Cyanotypie ist ein altes, fotografisches Verfahren, bei dem anstelle der Silber- Eisensalze verwendet werden. Die färbende Substanz ist Berliner Blau, daher entstehen Bilder in blau-weiß. Die beschichteten Papiere werden im Kontaktverfahren mit UV-Licht belichtet.

Hintergrund

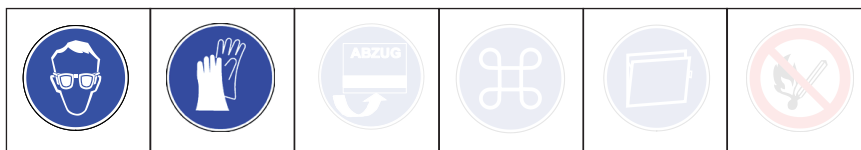
Ausgangspunkt ist ein digitales Foto, das in Photoshop in ein Schwarz-Weiß-Negativ umgewandelt wird und mit einem Schwarz-Weiß-Kopierer oder Laserdrucker auf Folie ausgedruckt wird. Davon können beliebig viele Positive hergestellt werden. Es werden Kompetenzen im Bereich digitaler Bildbearbeitung vermittelt, digitale Technik und analoge Nasschemie miteinander verbunden.

Gefahren



Signalwort: Gefahr

Wasserstoffperoxid ist ein starkes Oxidationsmittel und kann Brand verstärken. Es verursacht schwere Augenschäden.



Schutzbrille tragen. Beim Herstellen der verdünnten Wasserstoffperoxid-Lsg. Schutzhandschuhe tragen.

Chemikalien

Ammoniumeisen(III)-citrat, grün, ca. 15 % Fe (Roth 9366.1)

Kaliumhexacyanoferrat(III), Rotes Blutlaugensalz

Wasserstoffperoxid 30 % H272 H318 H302+H332 P220 P261 P280 P305+P351+P338

Materialien

Messkolben 50 ml, 2 Stück, Messzylinder 10 ml

Becherglas, 1000 ml

Entwicklerschale, 2 Stück, passend für DIN A 4

Tüncherwalze, Pinsel (nur mit Kunststoff-- Fassung verwenden, korrodiert sonst)

Aquarellpapier DIN A 4

Belichtungsgerät mit UV-Röhren, alternativ Overheadprojektor

Verdunkelbarer Raum mit Dunkelkammerleuchte bzw. schwachem Glühlampenlicht

Computer mit Photoshop

Schwarz - Weiß-Kopierer bzw. Laserdrucker

Cyanotypie - Blaudruck

Herstellung der Lösungen

Die Lösung A ist bei Raumtemperatur nur kurz haltbar, bereits nach zwei Tagen bilden sich Schlieren (Ammoniumeisen (III) - Citrat ist ein gutes Nährmedium für Pilze, da es sowohl eine Stickstoff- als auch Kohlenstoff - Quelle enthält, nach Lit. 4), die auf den Bildern Flecken hinterlassen. In lichtgeschützten Flaschen ist Lösung A und B zwei Wochen im Kühlschrank bei 4 °C haltbar (Lit.1). Lösung C immer frisch herstellen.

Die „photoaktive“ Lösung aus Lösung A und Lösung B ist lichtempfindlich. Die Lösungen A und B können bei Tageslicht hergestellt werden. Wenn die „photoaktive“ Lösung zusammen gemischt wird, muss in einem abgedunkelten Raum gearbeitet werden, höchstens mit Glühlampenlicht einer 25 Watt - Birne arbeiten oder eine Dunkelkammerleuchte verwenden. Keine Leuchtstofflampen verwenden, deren Licht besitzt, wie das Sonnenlicht, einen UV-Anteil.

Lösung A

12,5 g grünes Ammoniumeisen(III)-citrat in 50 ml destilliertem Wasser lösen.

Lösung B

8 g Kaliumhexacyanoferrat(III) (Rotes Blutlaugensalz) in 100 ml destilliertem Wasser lösen.

Lösung C

10 ml Wasserstoffperoxid, 30 %, auf 1000 ml Wasser verdünnen. Genauigkeit nicht wichtig.

Durchführung (nach Lit. 1)

Arbeitsschritt 1: Herstellung eines Negativs

1. Arbeitsanweisung Photoshop *Digitales Schwarz-Weiß-Negativ* befolgen.
2. Das Negativ auf Folie mit einem Laserdrucker oder einem Kopierer ausdrucken.

Arbeitsschritt 2: Beschichten der Papiere (im Dunkeln arbeiten)

1. "Photoaktive" Lösung aus Lösung A und Lösung B im Verhältnis 1: 1 mischen. Immer frisch herstellen Ansatz reicht für 10 bis 12 DIN A 4 Papiere.
2. Mit dieser Lösung werden die Aquarellpapiere bestrichen. Nicht über den Rand hinausstreichen.
3. Die Papiere müssen im Dunkeln trocknen. Dies kann z. B. in einem Schrank, bei dem die Türen einigmaßen lichtdicht schließen, geschehen.

Arbeitsschritt 3: Belichtung und Entwicklung (im Dunkeln arbeiten)

1. Das auf Folie ausgedruckte Negativ wird auf das beschichtete Aquarellpapier gelegt (Schichtseite zum Negativ).
2. Aquarellpapier und Negativ werden für 5 - 6 Minuten mit UV-Licht belichtet. Wird ein Overheadprojektor verwendet, muss die Belichtungszeit auf 15 Minuten ausgedehnt werden. Ebenso ist die Belichtung mit Sonnenlicht möglich.
3. Nach dem Belichten unter fließendem Wasser das Aquarellpapier auswaschen. Ab jetzt muss nicht mehr im Dunkeln gearbeitet werden.
4. Papier in Wasserstoffperoxid-Lösung, 0,3 %, für etwa 20 Sekunden legen.
5. Nochmals wässern.
6. Wasser aus Papier mit Gummiroller abquetschen und Papier zwischen Fließtüchern und, mit Büchern beschwert, trocknen lassen.

Die Bilder sind jetzt lange haltbar und lichtecht.

Cyanotypie - Blaudruck

Beobachtung

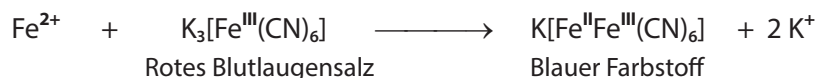
Das linke Bild zeigt das Negativ, das auf Folie ausgedruckt wird, das rechte Bild zeigt das daraus hergestellte Positiv (eingescanntes Papierbild).



Die präparierten Papiere haben eine grüne Färbung. Nach dem Belichten haben die Bilder eine schmutzig-graue Farbe. Die blaue Farbe tritt während des Wässerns hervor. Dort, wo UV-Licht eingewirkt hat, entsteht eine Blau-Färbung, umso intensiver, je länger die Blichung erfolgte. Durch die Behandlung im Wasserstoffperoxidbad vertieft sich die Blau-Färbung.

Erklärung

Die blaue Färbung entsteht aus der Reaktion von Eisen (II)-Ionen und Rotem Blutlaugensalz:

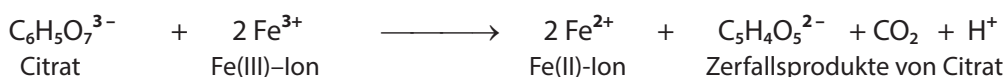


Der blaue Farbstoff wird *Turnbulls Blau* oder *Berliner Blau* (ursprünglich nur für den Farbstoff verwendet, wenn er aus Gelbem Blutlaugensalz, das Fe^{2+} -Ionen enthält, und Fe^{3+} -Salzen hergestellt wurde) genannt. Da dieser Farbstoff auch zum Färben der preußischen Uniformen verwendet wurde, findet man in der englischsprachigen Literatur auch die Bezeichnung *Preußisch Blau* (*Prussian blue*).

Die Farbigkeit von Berliner Blau beruht auf der Anwesenheit eines Elements in verschiedenen Oxidationsstufen, hier Eisen mit +II und +III (Lit. 2).

Die Ausgangslösung enthält nur Eisen(III)-Salze, nämlich das Ammoniumeisen(III)-Citrat. Fe(III) -Salze und rotes Blutlaugensalz (zur Erinnerung: enthält komplex gebundene Fe(III) -Ionen) geben keine Blaufärbung.

Ammoniumeisen(III)-citrat ist lichtempfindlich. Aus den Fe^{3+} -Ionen im Ammoniumeisen(III)-citrat entstehen unter Lichteinfluss Fe^{2+} -Ionen. Chemisch betrachtet werden die Fe^{3+} -Ionen von den Citrationen unter UV-Licht zu Fe^{2+} -Ionen reduziert:



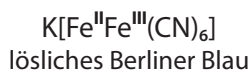
Neben Kohlendioxid entsteht aus dem Citrat-Ion das Anion der β -Keto-Glutarsäure (Lit. 3). An den belichteten Stellen entstehen Fe^{2+} -Ionen, so dass sich mit dem roten Blutlaugensalz dort der blaue Farbstoff bilden kann. Die Blaufärbung wird um so intensiver, je stärker der Lichteinfall war. Daher gibt es bei einem entsprechenden Negativ auch verschiedene Blaustufen (so, wie man bei einem Schwarz-Weiß-Bild von Graustufen spricht).

Cyanotypie - Blaudruck

An Stellen, die nicht belichtet wurden, bleiben die Ausgangskemikalien unverändert. Durch das Wässern werden sie entfernt. Zurück bleibt nur das blaue Bild, das in der Struktur der Papierfasern fest eingebettet ist.

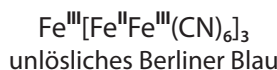
Wird zu lange belichtet, vergraut das Bild durch die Bildung von Berliner Weiß $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Beim gründlichen Auswaschen erhält das Bild durch langsame Oxidation durch den Luftsauerstoff seinen Blauton zurück. Dies wird beschleunigt, wenn man das Bild in einem Wasserstoffperoxid-Bad nachbehandelt (nach Lit. 4).

Die Chemie des Berliner Blaus ist relativ komplex, mit der oben angegebenen Formel wird nur das lösliche Berliner Blau beschrieben:



In Wirklichkeit ist dieses lösliche Berliner Blau gar nicht löslich, die Partikel sind so klein, dass sie durch einen Papierfilter hindurchgelassen werden, auch sedimentieren sie nicht.

Wird einer der beiden Komponenten im Überschuss zugegeben, bildet sich das unlösliche Berliner Blau (nach Lit. 2):



In der englischsprachigen Literatur wird die Formel von unlöslichem Berliner Blau folgendermaßen angegeben:



Berliner Blau ist im alkalischen Milieu nicht beständig, und kann daher wieder leicht ausgewaschen werden, falls es Flecken gibt. Lit. 5 formuliert dafür folgende Reaktionsgleichung:



Aus diesem Grund ist Berliner Blau nicht für Fresken geeignet.

Anregung

Anstelle der Kontaktkopien mit ausgedruckten Negativen kann man auch Photogramme herstellen, in denen Schablonen aus Karton oder Objekte, z. B. Blätter von Pflanzen, auf das lichtempfindliche Papier gelegt werden. Wenn diese durchscheinend sind, entstehen ebenfalls Cyanotypien mit abgestuften Blau - Tönen. Werden Schablonen verwendet, kann man wählen, ob das Objekt blau auf weißem oder weiß auf blauem Hintergrund sein soll.

Anstelle von Ammonium Eisen (III) - citrat kann auch mit Ammonium Eisen(III)-oxalat Trihydrat gearbeitet werden. Nach Lit. 4 erhält man kontrastreichere Bilder. Weitere Möglichkeiten liegen im Tönen der Cyanotypien, wodurch der Farbton verändert wird (Bildbeispiele Lit. 5, Rezepte Lit. 6).

Geschichtlicher Bezug

Die Cyanotypie war nach der Daguerreotypie und Talbotypie/ Kalotypie das dritte photographische Verfahren. Erfunden wurde es vom englischen Naturwissenschaftler und Astronomen Sir John Herschel 1842 (nach Lit. 7). Herschel prägte die Begriffe *Photographie*, *Positiv* und *Negativ* (nach Lit. 8).

Die Cyanotypie wurde von der UNESCO am 28. November 2018 zum immatriellen Kulturerbe der Menschheit erklärt.

Cyanotypie - Blaudruck

Bezugsquelle

140007 D - UV-Belichtungsgerät F (CEE 7/4) der Firma Proma Systro in deren Onlineshop.



Entsorgung

Überschüssige Lösungen können im Abfluss entsorgt werden.

Literatur

- (1) <http://www.edeldruck.org/Edeldruck/Cyanotypie.html>
- (2) <http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/blutlaug.html>
- (3) http://www.chemieunterricht.de/dc2/citrone/c_t19.htm
- (4) <https://www.chemieundlicht.eu/theorie/photochemischer-blaudruck-cyanotypie/>
- (5) Ware, Mike: Prussian Blue: Artists' Pigment and Chemists' Sponge. J. Chem. Educ. 2008 85 5
- (6) <http://www.dmuenzberg.de/cykassl.htm#Der%20positive%20und%20der%20negative%20Cyanotypie-Proze%C3%9F>
- (7) <https://de.wikipedia.org/wiki/Cyanotypie>
- (8) https://de.wikipedia.org/wiki/John_Herschel