

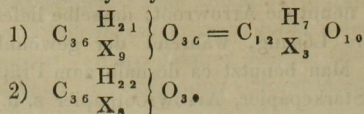
Pyroxylin.

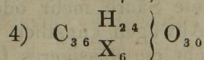
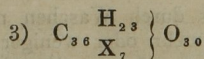
Das Pyroxylin, ein Verwandlungsproduct der Cellulose (s. o.) wurde von Schönbein 1846 entdeckt und erregte damals unter dem Namen Schiefsbaumwolle großes Aufsehen als Ersatzmittel des Schiefspulvers.

Das Pyroxylin ist ein Körper, den man erhält, wenn man Baumwolle, Leinen, Papier in eine Mischung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure eintaucht und dann sorgfältig auswäscht und trocknet. Es geht ein eigenthümlicher Proceß, der Substitutionsproceß, von Statten, indem aus $C_{12}H_{10}O_{10}$ drei oder weniger Atome Wasserstoff (H) austreten und ersetzt werden durch Untersalpetersäure (NO_2). Die so veränderte Baumwolle hat ihre Form nicht geändert, sie fühlt sich nur etwas rauher an, zeigt aber wesentlich andere chemische Eigenschaften. Sie hat ihr Gewicht um ein Viertel bis die Hälfte vermehrt. Sie verpufft im Feuer, sie löst sich in Essigäther, ferner in Alkoholäther auf und scheidet sich beim Verdunsten dieser Lösungen als eine glasartige Haut ab. Hierauf beruht die Anwendung des Pyroxylins in der Photographie als Bildträger. Kali löst es unter Zersetzung auf, es entstehen NO_2 und NO_3 Salze und ein organischer Stoff, der Silbersalz reducirt und zur Silberspiegelerzeugung benutzt wird.

Behandelt man das Pyroxylin mit Reductionsmitteln, z. B. Essigsäure und Eisen, so verwandelt es sich wieder in gewöhnliche Baumwolle. Von allen Eigenschaften des Pyroxylins interessiren uns hier vor allen die photographisch wichtigen, d. i. die Löslichkeit in Alkoholäther und die Fähigkeit dieser Lösung beim Verdunsten ein vollkommen homogenes, glasartig durchsichtiges Häutchen zu liefern, welches hinreichend fest ist, um Wasserstrahlen aushalten zu können, und möglichst indifferent gegen photographische Chemikalien ist.

Früher nahm man nur eine Art Pyroxylin oder Nitrocellulose an, bald aber zeigte sich, daß Unterschiede existirten in der Löslichkeit in Alkoholäther, daß manches Pyroxylin nicht löslich, und daß andererseits die Lösungen desselben, die Collodien, je nach der Bereitung verschiedene Eigenschaften zeigten und die eben erwähnten Bedingungen ihrer photographischen Anwendbarkeit mehr oder weniger vollkommen erfüllten. Dies veranlaßte zum näheren Studium dieser Modificationen. Hadow machte eine sehr specielle Untersuchung darüber, und beschreibt auf Grund seiner Versuche folgende vier Arten des Pyroxylins:





(Hadow verdreifacht hier die Formel der Cellulose. — X ist ein einfaches Zeichen für NO_4 .)

Diese Verbindungen erhält man durch Eintauchen in Säuremischungen verschiedener Stärke, No. 1 in der stärksten, die anderen Nummern in schwächeren Mischungen; sie zeigen in Bezug auf ihre Explosibilität und Löslichkeit sehr bedeutsame Unterschiede.

No. 1 ist die explosible Schiefsbaumwolle. Diese ist in Alkohol und Aether unlöslich, löslich dagegen in Essigäther, aus dem sie sich beim Verdunsten als weißes Pulver abscheidet; diese Verbindung ist für photographische Zwecke unbrauchbar, trefflich dagegen für Sprengarbeiten.

No. 2 und 3 lösen sich in Alkoholäther, selbst in absolutem Alkohol und No. 3 sogar in Eisessig. Beim Verdunsten der Alkoholätherlösung verbleibt eine durchsichtige glasartige Haut, die für photographische Zwecke trefflich geeignet ist.

No. 4 löst sich in denselben Lösungsmitteln, giebt aber beim Verdunsten eine undurchsichtige Schicht; diese ist photographisch unbrauchbar.

Photographisch anwendbar sind demnach nur die mittleren Sorten, die man durch Eintauchen in Salpetersäure von gewisser Stärke erhält; ist sie zu stark oder zu schwach, so bekommt man die Verbindung No. 1, d. i. Schiefsbaumwolle, oder No. 4, die sich in ihrer Zusammensetzung dem Xyloidin (s. o. S. 93) nähert. Die Pyroxylinarten des Handels sind wohl nur selten einfache Verbindungen, und meist Gemenge der oben beschriebenen.

Wie aber die gewöhnliche Cellulose bei unveränderter Zusammensetzung große physikalische Differenzen zeigt (man vergleiche Baumwolle, Leinen, Sammet, Holz, Papier etc.), so sind auch die physikalischen Eigenschaften des Pyroxylins und des daraus bereiteten Collodions sehr verschieden. Bevor wir auf die Fabrikation des Pyroxylins selbst eingehen, müssen wir diese Verhältnisse eingehender besprechen. Hier ist von Einfluss

1) die Verschiedenheit des Rohmaterials.

Unter den verschiedenen Formen der Cellulose — Papier — Leinen — Baumwolle — benutzt man am meisten die letztere zur Herstellung des Pyroxylins, und nennt deshalb das fertige Product gewöhnlich Collodionwolle oder kurz Wolle. Nun sind aber die Baumwollensorten verschiedener Länder sehr verschieden, oft schon dem Ansehen nach (chinesische Baumwolle sieht z. B. gelb aus). Sie enthalten mehr oder weniger Harz, das bei der Berührung mit Säuren Stoffe erzeugt, die wohl auf die Eigenschaften des Collodions influiren

können. Man kann dieses durch Waschen mit verdünntem Alkali entfernen. Dann sind sie mehr oder weniger wasserhaltig, werden also dadurch die angewendete Säure mehr oder weniger verdünnen, weshalb man sie vor dem Abwägen künstlich trocknen muß.

Leinenpyroxylin giebt ein flüssigeres Collodion als Kattunpyroxylin; Papier ein sehr verschiedenes, je nach Art der Lumpen. — Neuerdings wurde das Papierpyroxylin unter dem Namen Pyropapier als Spielerei in den Handel gebracht. Herr Nickel benutzte dasselbe versuchsweise zur Herstellung eines Collodions und erhielt ein treffliches Präparat (s. Photogr. Mitth. I. S. 110). Auch Liesegang empfiehlt neuerdings Papierpyroxylin (s. u.). — In starker Säure giebt Kattun ein flüssiges, Baumwolle ein schleimiges Collodion; in schwacher Säure giebt Baumwolle ein gutes Präparat; Kattun löst sich darin auf.

Ferner kommt bei der Pyroxylinfabrikation in Betracht:

- 2) die Nebenwirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure auf die Holzfaser.

Die wichtigste Wirkung ist die von Gaine entdeckte Pergamentisirung.

Taucht man nämlich gewöhnliches ungeleimtes Papier einige Sekunden in etwas verdünnte Schwefelsäure (5—20 Sekunden in 1 Pfd. SO, verdünnt mit 4 Loth HO), so schrumpft es ein und bildet alsdann, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, eine durchscheinende, dem gewöhnlichen Pergament ähnliche hornartige Masse, die nicht von Flüssigkeiten durchdringbar ist, in Wasser nicht erweicht, und eine fünfmal größere Festigkeit besitzt, als gewöhnliches Papier. Dabei geht keine chemische Aenderung des Papiers vor. Taucht man nun solches Pergament in concentrirte Salpeterschwefelsäure, so wird es in Pyroxylin verwandelt wie gewöhnliches Papier. Das damit erzeugte Collodion besitzt aber die Zähigkeit und feste Textur des Pergaments selber. (Hardwich).

Ferner zeigt diese vorher pergamentisirte Faser eine leichtere Löslichkeit in Alkoholäther als gewöhnliches Pyroxylin. — Wirkt Schwefelsäure zu lange auf Cellulose, so wird diese in ein stärke- oder gummiartiges Product übergeführt, und bildet dann mit Salpetersäure Xyloidin, welches keine feste, sondern eine pulverige, mürbe Collodionschicht giebt.

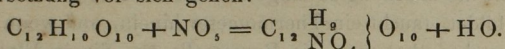
Es ist offenbar, daß solche Wirkungen auch bei der Bereitung der Collodionwolle eintreten, je nach dem Verdünnungsgrade, der Temperatur und dem Schwefelsäuregehalt in größerem oder geringerem Mafsstabe, und daß danach die physikalischen Eigenschaften des Collodions wesentlich verschieden sind.

Auf fertiges Pyroxylin wirkt die Schwefelsäure nicht mehr ein.

Eine andere nicht vortheilhafte Wirkung hat die Salpetersäure. Diese verändert nämlich zunächst die Holzfaser, indem sie dieselbe aufzulösen strebt. Verdünnte warme wirkt hier stärker als concentrirte kalte. Das wird jedoch durch die Gegenwart der Schwefelsäure verhindert. Aber auch auf fertiges Pyroxylin wirkt die Salpetersäure. Erhitzt man starke Salpetersäure auf 66° und taucht Pyroxylin hinein, so wird dieses schwieriger löslich in Aether und Alkohol, erstarrt schwer und giebt eine mürbe poröse Schicht, die unter dem geringsten Wasserstrahl reißt.

Es ist daher nothwendig, die Wolle aus der Säuremischung zu entfernen, sobald die Verwandlung in Pyroxylin vor sich gegangen ist, sonst sind derartige secundäre Wirkungen unvermeidlich.

Wichtig ist nun auch 3) der Wassergehalt der Säuremischung. Sehr concentrirte Säuren geben eine explosive unlösliche Wolle, verdünntere eine mehr xyloidinartige Verbindung. Taucht man eine Portion Baumwolle in die Säuremischung, so wird folgende chemische Zersetzung vor sich gehen:



Es wird also, selbst wenn alle Materialien absolut wasserfrei wären, Wasser bei der Bereitung gebildet, also die Säure verdünnt; taucht man daher eine zweite Portion Wolle in die schon einmal gebrauchte Säure, so erhält man ein ganz anderes Product; daher soll man dieselbe Säuremischung nur einmal benutzen. Verdünnte Säuren haben eine Tendenz, das Pyroxylin aufzulösen. Dafs auch der Wassergehalt der Baumwolle hier von Einflufs ist, haben wir bereits erwähnt.

Eine bedeutende Wirkung übt ferner 4) die Temperatur der Säuremischung aus. Eine Erhöhung der Temperatur ist entschieden vortheilhaft, manche Säuremischung giebt oft kalt ein explodirendes Pyroxylin und ein dickes, schwer lösliches, schleimiges Collodion, warm dagegen ein dünnes, gut fließendes und leicht lösliches Collodion. Erwärmung hat deshalb eine ähnliche Wirkung wie Verdünnung. In der Regel nimmt man eine Temperatur von 66° C., die man 10 Minuten auf die Wolle wirken läßt (s. u.).

Auffallender noch als auf die physikalischen wirken die erwähnten Umstände auf die photographischen Eigenschaften des fertigen Pyroxylin resp. des daraus hergestellten Collodions ein.

So giebt ein mit Ueberschufs von Schwefelsäure bereitetes pergamentisirtes Collodion sehr intensive Bilder. Man vermuthet, dafs dies durch einen dextrinartigen Stoff bewirkt wird, der durch Schwefelsäure gebildet wird. Ebenso ist der Wassergehalt der Säure von Einflufs, insofern als bei steigender Menge desselben ein Collodion resultirt, welches minder intensiv wirkt (Hardwich). Gleich nachtheilig wirkt hohe Temperatur; die Empfindlichkeit des resultirenden Collodions gegen dunkle Strahlen wird dadurch vermindert. Bei niedriger Temperatur bereitetes ist in seinen physikalischen Eigenschaften nicht so gut, photographisch aber empfindlicher.

Nach dieser Betrachtung der Wirkung der verschiedenen bei der Pyroxylinbereitung in Action tretenden Kräfte und Stoffe können wir nun zu der Beschreibung der jetzt üblichen Bereitungsmethoden selbst übergehen. Wir halten uns dabei vorzugsweise an Hardwich, dem zuverlässigsten und erfahrensten Mann auf diesem Gebiete.

Das nächste ist die Vorbereitung der Baumwolle. Um das Harz aus derselben (s. o.) zu entfernen, kocht man sie in einer Lösung von 1 Th. Kali in 80 Th. Wasser, wäscht und trocknet sie. Im Allgemeinen pflegt man entweder eine Mischung von Schwefelsäure und Salpeter oder eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure zur Pyroxylinisirung anzuwenden. Letztere Methode ist die gewöhnliche, erstere empfiehlt sich insofern, als man die Zusammensetzung besser control-

liren kann, indem Salpeter wohl getrocknet und gepulvert, immer eine gleichmäßige Mischung darstellt. Man nimmt:

6 Th.	englische Schwefelsäure,
$3\frac{1}{2}$	- Salpeter,
1	- Wasser,
$\frac{1}{8}$	- Baumwolle.

Man rührt die Mischung so lange um, bis sie eine gleichmäßige dicke Flüssigkeit bildet, taucht ein Thermometer hinein, und wenn das Ganze 63 bis 66° steht, thut man die Baumwolle zu, die in Flocken gegen die Wandungen der Tasse gedrückt wird. Kälter als 60° soll die Mischung nicht werden. Wenn alles eingetragen, läßt man 10 Minuten stehen, gießt die Säure ab, drückt aus und wirft die Wolle in kaltes Wasser, bewegt sie hin und her, bis sie sich kalt anfühlt; wäscht in fließendem Wasser stundenlang, preßt aus und läßt sie trocknen. Statt Salpeter wenden Fabriken lieber Salpetersäure an. Man nimmt nach Hardwich:

englische Schwefelsäure (spec. Gew. 1,845)	18 Th.,
Salpetersäure (spec. Gew. 1,45) 6 -
Wasser 5 -
Baumwolle $\frac{5}{8}$ -

Wenn man diese Säuren mischt, so entsteht Temperaturerhöhung bis 70 oder 80° C. Man läßt sie sinken bis 60 — 66°, dann taucht man die Baumwolle in 10 einzelnen Portionen ein, die man vorher getrocknet und gewogen bereit hält, stößt unter und drückt gegen die Wand des Gefäßes. Herausragen ist zu vermeiden wegen der sonst leicht eintretenden Entwicklung rother Dämpfe. Am besten nimmt man die Arbeit in einem tiefen Porzellengefäß oder einem Becherglase vor und rührt während des Eintauchens gut um. Hardwich räth nicht mehr als 18 Gramm auf einmal zu bereiten, da sonst der zuerst eingetauchte Theil leicht zersetzt wird. Fabriken nehmen jedoch bedeutend größere Quantitäten auf einmal in Arbeit. Man läßt die Wolle 10 Minuten in der Säure. Die Pyroxylinisirung ist schon in 5 Minuten beendet, doch wird bei längerem Verweilen das resultirende Collodion flüssiger, giebt dann nicht mehr Streifen, trocknet nicht so rasch und stößt den Entwickler nicht ab. Nach Beendigung gießt man entweder die Säure ab und drückt im Gefäß aus oder nimmt die Wolle heraus, drückt sie in der Schaaale aus und wäscht sie dann in Wasser unter wiederholtem Drücken und Zerzupfen.

Die übrig bleibende Säuremischung kann man nach Verdünnen mit 1,8 Th. Schwefelsäure noch einmal benutzen. Man nimmt dann nur halb so viel Baumwolle wie oben. Jedenfalls arbeitet diese bereits einmal gebrauchte Mischung nicht so gut wie die frische. Zum vollständigen Waschen der Wolle sind 24 Stunden erforderlich und ist ein Gehalt des Waschwassers an kohlenurem Kalk sehr vortheilhaft. Man

soll keine Alkalien zum Neutralisiren der Säure nehmen, weil diese das Pyroxylin leicht zersetzen. Schliesslich wird das Ganze bei 30° durch Dampf auf einem Tuche getrocknet.

Ein erfahrener Operateur kann nach Hardwich schon beim Herausnehmen aus der Säure einen Schlufs ziehen auf die Qualität der Wolle. Ist deren Quantität gering, das Ganze sehr mürbe, so dass kleine Stücke sich ablösen und in der Säure bleiben, so war die Temperatur zu hoch oder die Säuren zu schwach. Ist dagegen die Menge bedeutend, hält sie gut zusammen, so ist die Temperatur zu niedrig oder die Säuren zu stark.

Aehnliches zeigt sich beim Trocknen auf dem Tuche, wo man alle wenig veränderten Stücke hinauswerfen kann. Das Trocknen dauert 2 bis 3 Tage, zum Schlufs wendet man Dampf an.

Die Gewichtszunahme des Products ist ein Mafsstab für die Beurtheilung der Güte der Wolle. Ist diese gleich $\frac{1}{2}$, so wird das Collodion dick und streifig. Man mufs dann $\frac{1}{2}$ Theil Wasser mehr zu den Säuren setzen. Ist das Gewicht gleich dem der Baumwolle, so löst sich das Ganze unvollständig, giebt ein sehr gutes Collodion, das jedoch sehr zu Flecken geneigt ist. Am günstigsten ist eine Gewichtszunahme um $\frac{1}{4}$.

Ueber Anfertigung des Papierpyroxylins (s. o. S. 96) veröffentlicht Liesegang einige interessante Daten, die wir hier folgen lassen:

30 Gr. Seidenpapier wurden in Streifen geschnitten und in eine Mischung von 250 Cubikcent. Schwefelsäure und 250 Cubikcent. Salpetersäure bei 66° C. 15 Minuten lang eingetaucht, dann gewaschen und getrocknet. In die schon einmal gebrauchte Säuremischung wurden dann noch 15 Gr. Papier eine Stunde lang getaucht, dann ein Theil herausgenommen und der Rest noch 6 Tage in der Mischung gelassen. Alle drei Proben lösten sich in Alkoholäther vortrefflich. Ebenso gaben 250 Gr. Seidenpapier in eine Mischung von 2 Liter Salpetersäure von 1,4 sp. G. und 2 Liter Schwefelsäure 12 Stunden lang getaucht, ein vortreffliches Präparat.

Die Herstellung dieses Papierpyroxylins ist nach Liesegang viel einfacher und sicherer, als die des Baumwollpyroxylins; Papier läfst sich leichter zerschneiden, führt keine Luft mit in die Mischung, läfst sich besser waschen, kurz ist in jeder Hinsicht handlicher und dabei billiger als Baumwolle. Man braucht nicht so ängstlich die Temperatur der Mischung zu beachten und kann dieselbe Mischung auch zweimal benutzen. Im letztern Falle läfst man das Papier so lange in der Säure, bis eine Probe sich nach dem Auswaschen vollkommen in Alkoholäther löst. Das aus dem Papier bereitete Collodion soll sich durch grofse Flüssigkeit und Abwesenheit von Wolken auszeichnen.

Rohcollodion.

Das Pyroxylin ist, wie schon gesagt, in verschiedenen Lösungsmitteln löslich, so z. B. auch in Essigäther. Beim Verdampfen dieser Lösung bleibt es als weifses Pulver zurück.

Das beste photographische Lösungsmittel ist eine Mischung von Alkohol und Aether, aus welchen sich das Pyroxylin beim Ver-