

kohol und $\frac{1}{2}$ Aether. Beide müssen frei von ätherischen Oelen und neutral sein. Man wiegt die Wolle ab, z. B. 20 Gramme, und gießt darauf 500 Gramme Alkohol von mindestens 95°, noch besser absoluten, und wenn die Wolle vollständig mit Alkohol durchfeuchtet ist, gießt man 500 Gramme Aether hinzu (sp. G. 0,725). Man schüttelt dann gut um, bis alles gelöst ist, und stellt das Collodion eine Woche an einen kühlen Ort zum Klären, dann gießt man es ab. Will man ein dickes Collodion, so nimmt man 25 Gr. Wolle, für ein dünnes 15 Gr. In Deutschland pflegen die Fabrikanten photographischer Chemikalien Rohcollodien von 2 und 4 pCt. Gehalt an Collodionwolle vorrätig zu halten. Ersteres dient für die gewöhnlichen Collodien. Von letzterem nimmt man je nach der Consistenz, die man wünscht. Man prüfe nach der Auflösung auf die Neutralität mittelst Lackmus. Sollte es sauer sein, so neutralisire man mittelst einer Prise reinen kohlsauren Natrons.

Das Collodion selbst muß im Dunkeln in wohlverstopften Flaschen aufbewahrt werden. Es hält sich hier je nach der Bereitung mehr oder weniger lange. Die Haltbarkeit ist abhängig von der Natur der Wolle.

In hoher Temperatur bereitetes oder aus alten Leinen gemachtes halbzersetztes Pyroxilin hält sich nicht lange, wenn es auch anfangs gut arbeitet. Um das Rohcollodion auf seine Haltbarkeit zu prüfen, schüttelt man es mit trockenem kohlsauren Kali; damit muß es, falls es gut ist, die ersten 2 Stunden farblos bleiben. Färbt es sich schnell braun, so ist es nicht sehr dauerhaft.

Auch der Aether wirkt auf die Haltbarkeit. Derselbe ist öfter ozonosirt und macht dann aus den zugesetzten Jodmetallen Jod frei. Das Collodion wirkt damit anfangs intensiv, aber nicht lange. Dann giebt er bei der Oxydation leicht Aldehyd und Essigsäure, die ebenfalls nachtheilig wirken.

Jodirungssalze.

Behufs der Anwendung des Rohcollodions als Bildträger für die lichtempfindlichen Silbersalze kann man dasselbe unmittelbar mit diesen Salzen versetzen, die dann vermöge der schleimigen Eigenschaft des Collodions darin suspendirt bleiben. Dies geschieht jedoch selten. Man pflegt lieber das Jodsilber und Bromsilber, welches die lichtempfindliche Schicht bildet, in der Collodionhaut selbst zu erzeugen, indem man das Rohcollodion mit Jod- und Brommetallen versetzt und die damit hergestellte Collodionhaut in Silberlösung taucht. Hier wird alsdann durch Wechselersetzung in der Haut selbst Jod- und Bromsilber niedergeschlagen. Man nennt dieses Versetzen des Rohcollodions mit Jod- und Brommetallen das „Jodiren“, die angewendeten Salze „Jodirungssalze“ und das damit versetzte Collodion

selbst „jodirtes Collodion“ (ein Ausdruck, der insofern unlogisch ist, als nicht allein Jod-, sondern auch Brommetalle zum Versetzen des Collodions gebraucht werden*). Wir wollen nun im Folgenden die Eigenschaften der Jodirungssalze, sowie des jodirten Collodions näher betrachten**. — Es ist offenbar, daß von den zahlreichen Jod- und Brommetallen nur solche zum Versetzen des Collodions benutzt werden können, welche in Alkohol und Aether löslich sind. Dieser Bedingung genügen nur wenige. Man wendet an:

Jodkalium	— Bromkalium,
Jodnatrium	— Bromnatrium,
Jodlithium	— Bromlithium,
Jodammonium	— Bromammonium,
Jodcalcium	— Bromcalcium,
Jodzink	— Bromzink,
Jodeadmium	— Bromcadmium,
Jodeisen	— Bromeisen.

Die Calcium-, Zink- und Eisensalze der Art werden nur selten angewendet.

Jodkalium (KJ),

Atomgewicht = 166,12,

ist ein wasserfreies, in Würfeln krystallisirendes Salz, welches leicht in der Glühhitze schmilzt, bei höherer Temperatur verdampft und sehr leicht löslich in Wasser ist; bei 12° C. löst sich ein Theil Jodkalium in 0,735 Wasser. Die Jodkaliumlösung löst Jod in beträchtlicher Menge auf. Alkohol löst es nur schwer, 1 Th. KJ erfordert 40—60 Th. starken Alkohols, nach Hardwich sogar 180 Th. absoluten Alkohols. Es ist zuweilen mit Kohlensäure, Jodsäure, Schwefelsäure und Chlorkalium verunreinigt; Fehler, die man mit Reagentien leicht entdecken kann. Kohlensäure verräth sich durch Brausen bei Aufgießen verdünnter Säure, Jodsäure durch Gelbfärbung der Lösung bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure. Schwefelsäure entdeckt man leicht durch Barytsalzlösung, die damit einen weißen in HCl unlöslichen Niederschlag erzeugt. Chlor ist schwieriger nachzuweisen. Man findet es, wenn man das Jodkalium mit Silbersalz niederschlägt, den Niederschlag mit Ammoniak behandelt, welcher das Chlorsilber löst. Aus dieser Lösung fällt es durch Versetzen mit Salpetersäure als weißer Niederschlag. (Diese Prüfungen

*) Der Grund, warum man neben Jodsalzen auch Bromsalze im Collodion anwendet, wird weiter unten erörtert werden.

**) Von Rechts wegen gehört die Beschreibung der Jod- und Brommetalle in die Betrachtung der Salze. Ihr gemeinschaftlicher Zweck macht aber ihre gemeinschaftliche Beschreibung in einem gesonderten Capitel nothwendig. Wir ersparen so dem Leser das mühsame Umhersuchen unter den verschiedenen Rubriken: Kali, Natron, Ammoniumsalze etc.

auf Verunreinigungen des Jodkaliums sind auch bei Untersuchung der Reinheit aller übrigen Jodirungssalze anwendbar.) Neuerdings wird das Jodkalium sehr rein in den Handel gebracht, was man leider von den übrigen Jodirungssalzen nicht sagen kann. Im festen Zustande verändert es sich nicht im Licht, in HO gelöst, wird es aber im Licht bald gelb gefärbt unter Freiwerden von Jod. Es reagirt alkalisch. Gelöst in 5 bis 10 HO ist keine Reaction bemerkbar; ein festes Stück, mit HO befeuchtet, auf violettes Lackmuspapier, färbt dasselbe nach kurzer Zeit weinroth. (Dafs diese Färbung nicht gleich anfangs eintritt, liegt vielleicht in einer Zersetzung.) Nach Hardwich soll auch das reine Salz sich im Licht färben. Geschieht dies nicht, so soll freies Alkali vorhanden sein. Man reinigt es durch siedenden Alkohol, in dem das kohlen-saure, jodsaure und schwefelsaure Kali unlöslich sind. Man stellt das Jodkalium jetzt meistens aus Jodeisen dar, indem man eine Lösung desselben mit kohlen-saurem Kali versetzt; es fällt dann Eisencarbonat nieder, während Jodkalium in Lösung bleibt und zum Krystallisiren gebracht werden kann. Alle Verunreinigungen des angewendeten Kalisalzes gehen hierbei in das fertige Präparat über.

Bromkalium,

Atomgewicht = 119,12,

krystallisirt wasserfrei wie das Jodkalium in Würfeln, ist luftbeständig, schmilzt in der Glühhitze, ist sehr leicht löslich in Wasser, doch sehr schwer löslich in Alkohol, so dafs es sich bei doppelter Zersetzung ausscheidet, wenn eine gesättigte alkoholische Jodkaliumlösung mit der Lösung eines Brommetalles, z. B. Bromcadmium ersetzt wird. Nach Hardwich löst eine Unze Collodion, welches $4\frac{1}{2}$ Aether und $3\frac{1}{2}$ Alkohol enthält, nur $\frac{1}{4}$ Gran Bromkalium auf. KBr gelöst in 10 Th. Wasser, reagirt neutral, in festen Stücken mit Wasser befeuchtet, auf Lackmuspapier gelegt, aber deutlich alkalisch.

Die schwierige Löslichkeit des Jodkaliums und Bromkaliums in Alkohol erschwert ihre Anwendung zur Jodirung des Collodions. Nicht selten ereignet es sich, dafs diese Salze aus dem Collodion bei niedrigerer Temperatur auskrystallisiren, dadurch Niederschläge bilden und in der photographischen Praxis Flecke veranlassen; Verfasser wendet sie deshalb nur ausnahmsweise an. Zur Darstellung des Bromkaliums kann man denselben Weg wie zur Darstellung des Jodkaliums benutzen*).

*) Es würde über die Grenzen dieses Lehrbuchs hinausgehen, die speciellen Herstellungsmethoden der verschiedenen Chemikalien zu erläutern. Wer sich in dieser Hinsicht zu belehren wünscht, den verweisen wir auf Graham, Otto, Lehrbuch der Chemie.

Jodnatrium ($\text{NaJ} + 4\text{HO}$),

Atomgewicht = 186,

krystallisirt mit 4 Atomen Wasser in kleinen Spiefen und verwittert an der Luft. Es löst sich sehr leicht in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol; 100 Th. Alkohol von 95° lösen bei 15°C . 8,33 Th. Jodnatrium*). Dieser leichten Löslichkeit in Alkohol wegen ist es dem Jodkalium als Jodirungssalz vorzuziehen. In seinen übrigen Eigenschaften ist es dem Jodkalium ähnlich. Manches im Handel vorkommende NaJ ist fast wasserfrei.

Bromnatrium ($\text{NaBr} + 4\text{HO}$),

Atomgewicht = 139,

kommt ebenfalls in wasserhaltigen Krystallen im Handel vor, die luftbeständig sind und sich im Wasser leicht, in Alkohol nur schwer lösen, jedoch leichter als das Bromkalium. Die Löslichkeit des reinen Salzes ist nicht bekannt. Bei Gegenwart von Jodcadmium lösen 100 Th. Alkohol von $95\frac{0}{0}$ (je nach dem Cadmiumgehalt) 0,8 bis 1,3 Jodnatrium*).

Leider kommen Jodnatrium wie Bromnatrium oft sehr unrein im Handel vor und veranlassen dadurch bei der Anwendung in der Photographie manche Unzuträglichkeiten. Ihre Verunreinigungen sind auf dieselbe Weise zu entdecken, wie beim Jodkalium angeführt wurde.

Jodammonium (NH_4J),

Atomgewicht = 145,

ist ein sehr unbeständiges Salz, das schon halb zersetzt in den Handel kommt, indem es leicht Jod abgiebt und dadurch gelb wird. Es ist frisch alkalisch, in Alkohol viel leichter löslich als KJ und NaJ, zerfließlich und muß an einem dunkeln Orte aufbewahrt werden. Häufig ist es mit AmOCO_2 und SO_3 verunreinigt. Die gelbe Masse macht man wieder weiß durch Schütteln mit Aether oder durch einen Tropfen Schwefelammonium; seine leichte Löslichkeit in Alkohol hat seine allgemeine Anwendung in der Photographie veranlaßt.

Bromammonium (NH_4Br),

Atomgewicht = 98,

läßt sich direct durch Einwirkung von Brom auf Ammoniakgas darstellen, es entweicht dabei Stickstoff und NH_4Br bleibt zurück. Es ist beständigeres Salz als NH_4J und leichter löslich in Alkohol wie KJ und NaJ. 100 Th. Alkohol von 95° lösen 3 Th. NH_4Br .

Jodlithium ($\text{LiJ} + 6\text{HO}$)

enthält nach Rammelsberg 6 Aequ. Wasser, zerfließt und färbt sich gelb an der Luft und ist leicht löslich in HO und Alkohol. Es wird nur selten zur Jodirung angewendet.

*) S. Photogr. Mittheilungen, III. Jahrg. S. 40.

Bromlithium (LiBr?)

ist auf seine Eigenschaften noch wenig untersucht. Es ist wie LiJ leicht löslich in Alkohol und wird wie dieses nur ausnahmsweise angewendet.

Jodcalcium (CaJ) und Bromcalcium (CaBr)

bilden in Alkohol leicht lösliche, zerfließliche Salze, welche an der Luft leicht unter Ausscheidung von kohlen saurem Kalk zersetzt werden.

Jodzink und Bromzink

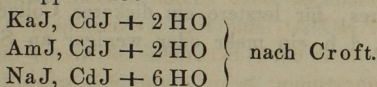
können ähnlich dem Jod- und Bromzink, dem Jod- und Bromcadmium durch Einwirkung von Jod resp. Brom auf die zerkleinerten Metalle unter Wasser erhalten werden.

Beide bilden weiße Krystalle, die an der Luft zerfließen, in Wasser und Alkohol löslich sind und leicht zersetzbar sind. Sie werden wenig angewendet. Interessant ist die Neigung des ZnJ, Doppelsalze zu bilden. Wir erwähnen das $\text{NH}_4\text{J} + \text{ZnJ}$ und $\text{KJ} + 2\text{ZnJ}$.

Jodcadmium (CdJ),

Atomgewicht = 182,7,

bildet sich beim Erwärmen von Cd-Blech mit Jod und Wasser; die Lösung giebt beim Verdampfen große sechsseitige Tafeln. Es ist schmelzbar und wasserfrei, wird durch Einwirkung des Lichtes leicht gelb, ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, bildet perlmutterglänzende Blättchen, reagirt in Lösung sauer und ist luftbeständig. Es bildet leicht Doppelsalze:

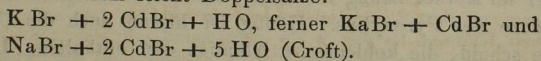


Mit Cadmiumoxyd vereinigt es sich zu einem Oxyjodür, das durch Alkohol zersetzt wird.

Bromcadmium (CdBr + 4 HO),

Atomgewicht = 171,7,

wird ebenso wie Jodcadmium erhalten, krystallisirt mit 4 Aequ. Wasser in Nadeln, die an der Luft verwittern. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt und sublimirt in hoher Temperatur. Es bildet wie das Jodcadmium leicht Doppelsalze:



Diese Doppelsalze sind noch nicht genauer untersucht, doch lassen Erfahrungen aus der photographischen Praxis schließen, daß sie sich durch leichtere Löslichkeit in Alkohol und durch größere Beständigkeit als ihre Componenten auszeichnen; daher wendet man

gern Mischungen von Cadmium- und Alkalisalzen zum Jodiren der Collodien an. Von allen Jodirungssalzen sind die Cadmiumsalze im Collodion die beständigsten. Man würde sie ausschließlich anwenden, wenn ihre saure Reaction nicht die Empfindlichkeit des Präparats ein wenig beeinträchtigte.

Wirkung der Jodirungssalze.

Wenn man verschiedene Collodien mit verschiedenen Jodirungssalzen in äquivalenten Mengen versetzt, so findet man in ihrem Verhalten sehr merkbare Unterschiede, die man a priori nicht vermuthen sollte und die sich einerseits auf die Flüssigkeit, andererseits auf die Haltbarkeit, ferner auf die Empfindlichkeit des Präparats erstrecken. Hier sind zunächst von Wichtigkeit 1) die physikalischen Wirkungen, die die Salze auf das Collodion ausüben. Man hat nämlich gefunden, daß die alkalischen Jodirungssalze (Kali-, Natron-, Ammonium- und Lithionsalze) das Collodion dünnflüssig machen, die übrigen (CdJ, ZnJ, CdBr) dickflüssig. (Im ersten Augenblicke wird manches mit Ueberschuß von Schwefelsäure bereitete Collodion durch Jodkaliumzusatz dickflüssig, dann schnell dünnflüssig.)

Eine ähnliche, dünnflüssig machende Wirkung zeigen kohlen-saure Alkalien, die öfter den Jodirungssalzen beigemischt sind. Sauer reagirende Salze giebt es nur vier in der Photographie, Jod- und Bromcadmium und Jod- und Bromzink. Die übrigen oben genannten reagiren alkalisch. Daraus folgt von selbst, daß man für erstere ein dünneres, für letztere ein dickeres Collodion zur Auflösung wählen muß, d. h. ein mehr oder weniger an Schiefsbaumwolle reiches.

2) Die Haltbarkeit. In Bezug hierauf steht das mit Cadmiumsalzen versetzte Collodion obenan. Dieses hält sich sehr lange, ohne gelb zu werden, während alkalische Jodsalze in alkoholischer Lösung sich schnell zersetzen und das Collodion gelb und endlich roth färben und zugleich dünnflüssig machen. Das unbeständigste Salz der Art ist das Ammonium, dann folgt Jodlithium und endlich Jodkalium. Die Brommetalle zersetzen sich viel weniger leicht. Die Ursache dieser Rothfärbung ist eine Oxydation der Alkalimetalle, einerseits durch Ozon, der im Aether häufig enthalten ist, andererseits durch die Untersalpetersäure des Pyroxylins. Häufig ist hieran auch die Unreinheit der Salze schuld, die kohlen-saure Alkalien etc. enthalten. Die Haltbarkeit des Collodions wird erhöht, wenn man nicht ein, sondern mehrere Jodirungssalze gemischt verwendet. Es entstehen dabei jedenfalls Doppelsalze, welche der Zersetzung länger Widerstand leisten, (s. o. unter Jodcadmium). In ähnlicher Weise wirkt Bromsalz vor-