XII. Ueber die Darstellung von Collodiumpapier; von Emil Zettnow.

Mancherlei Klagen über die schlechte Beschaffenheit der käuflichen Rohcollodien resp. der Wolle haben mich veranlaßt, nach einer Methode zu suchen, welche es möglich macht, ein Produkt von fast stets gleicher Beschaffenheit zu erzielen. Als Cellulose eignet sich zur Nitrirung am besten Seidenpapier. Nachdem Braconnot 1833 beobachtet hatte, daß Stärke, Sägespäne, Baumwolle und Leinen beim Uebergießen mit starker Salpetersäure eine schleimige Lösung geben, aus welcher Wasser einen weißen pulverförmigen Körper abscheidet, der sich bei erhöhter Temperatur leicht entzündet, und Pelouze denselben Körper 1838 aus Papier und Leinenfasern dargestellt hatte, wurde die eigentliche Bereitung der Schiefsbaumwolle 1845 und 1846 zu gleicher Zeit von Schönbein in Basel, Böttger in Frankfurt a. M. und Otto in Braunschweig entdeckt, und letzterer publicirte seine Methode der Darstellung am 5. October 1846, während die beiden ersten Forscher ihr Verfahren geheim hielten und erst späterhin veröffentlichten. Aus der großen Anzahl von Männern, welche sich seit jener Zeit mit der Darstellung der nitrirten Cellulose beschäftigten, sind besonders Knop in Leipzig und Karmarsch nebst Heeren in Hannover hervorzuheben, welche unabhängig von einander die günstige Einwirkung der Schwefelsäure bei dem Vorgange der Nitrirung ausfindig machten; ferner Hadow, welcher den großen Einfluß zeigte, den die Stärke der angewendeten Säuren auf die Löslichkeit des erhaltenen Produkts ausübt; alsdann Mann, der eine praktische Vorschrift zur Darstellung einer Collodiumwolle von möglichst gleichmäßigen Eigenschaften angab; Hardwich, welcher die Einwirkung eines Ueberschusses an Schwefelsäure studirte u. a. m.

Wenn auch die bisherigen Methoden, genau nach der

Vorschrift ihrer Autoren ausgeführt, ein tadelloßes Product ergeben, so lassen dieselben nicht nur in der Praxis, sondern auch vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet, manches zu wünschen übrig. Es ist z. B. unrationell zu einem Gemisch von starker Salpetersäure 1,45 spec. Gew. und Schwefelsäure 1,845 spec. Gew. Wasser hinzuzusetzen, um die nöthige Verdünnung hervorzubringen, anstatt sich der im Preise niedriger stehenden und im Handel überall leicht zu beschaffenden verdünnten Säuren zu bedienen. An Stelle der Baumwolle, welche im Kleinen wie im Großen eine ziemlich umständliche Reinigung erfordert, bedient man sich zweckmäßiger einer guten Sorte von Seidenpapier, wie es Liesegang vorschlug, der zu gleicher Zeit eine Vorschrift zur Darstellung von Collodumpapier veröffentlichte, leider jedoch so wenig genau, daß ein gleichmäßiges Produkt nicht zu erzielen ist.

Ich unternahm es daher, zwei Reihen von Versuchen anzustellen; die eine, um die Einwirkung zu erforschen, welche die verschiedene Stärke der verwendeten Säuren auf ein und dasselbe Papier ausübt; die zweite, um zu constatiren, wie sich verschiedene Papiersorten unter denselben Umständen verhalten.

Das spec. Gew. der Säuren wurde mittelst eines Kolbens von 100 CC. Inhalt auf einer gewöhnlichen 0,05 angehenden Tarirwaage bestimmt; das Seidenpapier stets lufttrocken abgewogen und die Zunahme ebenfalls in lufttrocknem Zustande bestimmt; dasselbe Papier diente bei den Versuchen 1 bis 21 und nur bei Versuch 2 wurde ein Theil desselben durch ein anderes mit größerem Leimgehalt ersetzt.

Erste Reihe der Versuche.

A) Darstellung des Collodumpapiers.

- I. 550 CC. Salpeters. v. 1,47 spec. Gew. bei 20°
 550 „ Schwefels. v. 1,845 „ „ „ „

wurden gemischt, wobei die Temperatur auf 48° C. stieg, und innerhalb 7 bis 8 Min. 60,0 in lange Streifen zerschnitt-

tenes Seidenpapier eingeweicht; sowohl nach 10 Min. als nach 12 St. zeigte sich das Papier bei der Probe *unlöslich*.

Sein Gewicht betrug 97,0; es hatte also um 62 Proc. zugenommen. Da die Säuren offenbar zu stark waren, so wurden

II zu der Mutterlauge, welche 550 CC. betrug und bei 17° das spec. Gew. 1,70 zeigte, 75 CC. Wasser gesetzt. 18,0 Papier zweierlei Art, von welchem die eine Sorte ihres stärkeren Leimgehaltes wegen sich etwas gelblich färbte, während die andere völlig weiß blieb, wie beim ersten Versuch zeigten sich bei 55° C. eingeweicht nach einer Stunde. *löslich* und hatten um 42 Proc. an Gewicht zugenommen, da die Ausbeute 25,7 betrug.

III. In die Mutterlauge von II, welche 420 CC. betrug, wurden 14,0 Papier eingeweicht; nach 2 Stunden geprobt erwies es sich *löslich* und wogen 19,0, hatten also um 36 Proc. zugenommen. Weitere Versuche, die Mutterlauge zu verwerthen, schlugen fehl, denn es blieb

IV beim Einweichen von Papier in die Mutterlauge von III dasselbe sowohl nach einigen Stunden als Tagen *unlöslich* und wurde das erhaltene Produkt nicht aufbewahrt.

Da die bei dem ersten Versuch verwendeten Säuren sich als zu stark erwiesen, so wurden einige Versuche angestellt, um zu erfahren, in wie weit das Gewicht der Salpetersäure erniedrigt werden durfte, ohne der Güte des Produktes zu schaden. Es wurden in Folge dessen

V. 50 CC. Salpeters. v. 1,470 spec. Gew. mit
100 „ „ „ „ 1,364 „ „ gemischt,
so daß man 150 CC. von 1,40 spec. Gew. erhielt: zu dieser Salpetersäure wurden 150 CC. Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. gefügt; in die Mischung, welche 55° C. zeigte, 18,0 Papier eingeweicht. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde sowohl als nach 8 Stunden zeigte es sich gut *löslich* und wog 25,0 = 39 Proc. Zunahme.

VI. Die Mutterlauge von V lieferte bei 50° C. beim Einweichen von 6,5 Papier 9,0 eines Produktes, welches unlöslich war und 38,5 Proc. Gewichtszunahme zeigt.

Um zu erfahren, in wie weit die gewöhnliche Salpetersäure des Handels, welche als doppeltes Scheidewasser meistens von 1,365 spec. Gew. vorkommt, sich zur Darstellung von Collodumpapier eignet, wurden bei Versuch

VII zur Probe 20 CC. Salpeters. v. 1,363 spec. Gew.

mit 20 " Schwefels. v. 1,840 " "

gemischt und zu der Mischung, da sie bei 55° CC. das eingetauchte Papier mit Leichtigkeit auflöste, noch 20 CC. derselben Schwefelsäure hinzugesetzt. Einige eingetauchte Streifen Papier zeigten sich nach 2 Stunden . . . löslich, nach 24 " . . . unlöslich.

Der Versuch VII wurde mit etwas größeren Mengen wiederholt und zu diesem Zwecke

VIII. 50 CC. Salpeters. von 1,363 spec. Gew. mit

100 " Schwefels. von 1,840 " "

gemischt, und bei 68° C. 3,0 Papier eingetaucht. Dasselbe war nach 15 Min., während welcher Zeit die Temperatur auf 50° C. gesunken war, etwas zerfressen, zeigte sich bei der Probe löslich und zerging beim späteren Waschen völlig, so daß die Ausbeute nur 2,9 betrug und viel Verlust stattgefunden hatte. Als bei Versuch

IX dasselbe Säuregemisch wie bei VIII, jedoch statt des Seidenpapieres 6,0 käufliches Pergamentpapier genommen wurde, hatte sich dasselbe bei 58°—60° nach 15 Min. völlig zu einer klaren Flüssigkeit gelöst.

Da durch Versuch VII die Brauchbarkeit der gewöhnlichen Salpetersäure zur Darstellung von Collodumpapier constatirt; der Versuch VIII und IX, jedoch kein befriedigendes Resultat gegeben hatte, wurden in dieselbe Säuremischung wie bei VIII einige Streifen sowohl von Seiden- als Pergamentpapier getaucht, und zwar

X bei 20° C. Es erwies sich das Seidenpapier sowie das Pergamentpapier selbst nach 5 Tagen unlöslich.

XI. Bei 58° C. 10 Min. nach dem Einweichen betrug die Temperatur 40° C.; nach 15 Min. = 38° und es war das Seidenpapier *löslich*
das Pergamentpapier *unlöslich*
nach 30 Min. = 30° Löslichkeit dieselbe wie nach 15 Min.

5 Stunden später war $T = 24^{\circ}$;

24 " " " 23°;

und die Löslichkeit dieselbe wie nach 15 Min.

Nach 2 Tagen war das Pergamentpapier gut löslich, das Seidenpapier theilweise *unlöslich*;
nach 4 Tagen: dasselbe Verhältniss.

Um die Gewichtszunahme zu erfahren, und ein zur Bereitung von Collodium taugliches Präparat zu erhalten, wurden

XII in dieselbe Säuremischung wie bei

XIII 6,0 Pergamentpapier bei 52° getaucht, und diese Temperatur constant erhalten bis das Papier sich *löslich* zeigte; nach 30 Min. löste es sich schlecht, nach 1 Stunde leicht, war jedoch mürbe und zerfressen. Die Ausbeute betrug 5,9: es war also viel gelöst.

Derselbe Versuch wie bei XII, jedoch mit der dreifachen Menge und 12,0 Seidenpapier ergab

XIII ein nach 20 Min. völlig *lösliches* Product, welches 16,0 wog und beim Waschen in kleinere Stücke sich zertheilte. Die Gewichtszunahme betrug also $33\frac{1}{3}\%$. — Zur Verwerthung der Mutterlauge wurden

XIV, da sie bei 45° C. das Papier auflöste; zu 260 CC. derselben 50 CC. Schwefelsäure von 1,820 spec. Gew. gesetzt, 15 Min. nach dem Eintauchen war die Temperatur von 45° auf 40° gesunken und das Papier . . . *löslich*; sein Gewicht betrug jedoch nur 9,9 während 10,0 angewendet waren.

Da die englische Schwefelsäure des Handels meistens nicht das spec. Gew. 1,84 sondern nur 1,82 bis 1,83 zeigt, so wurden bei Versuch

XV 150 CC. Salps. von 1,363 spec. Gew.

mit 400 " " " 1,820 " "

gemischt und in diese 59° heisse Mischung 12,0 Papier eingetaucht. Nach dem Einweichen betrug die Temperatur 51° und sank nach 20 Min. auf 47°; eine alsdann herausgenommene Probe erwies sich als *löslich* und die Ausbeute betrug 16,8 = 40 % Zunahme. Die Mutterlauge von XV liess sich bei Versuch

XVI und XVII trotz Zusatz von Schwefelsäure nicht verarbeiten, da sie das Papier klar löste.

Von den bisherigen Versuchen hatte No. V das scheinbar günstigste Resultat geliefert, und es war vielleicht die Mutterlauge, die bei VI ein lösliches Product geliefert hatte, bei höherer Temperatur als 20° günstig zu verwerthen. In Folge dessen wurden die Versuche wiederholt, indem man

XVIII 40 CC. Salp. von 1,47 spec. Gew.

mit 80 " " " 1,363 " "

mischte und 120 CC. Schwefelsäure von 1,840 hinzusetzte. 10,0 Papier bei 50° eingeweicht, zeigte sich nach 25 Min. gut *löslich*.

Die Temperatur war auf 33° gesunken, und die Ausbeute betrug 14,2 = 42 % Zunahme. — Als

XIX die Mutterlauge, 140 CC. auf 45° erhitzt wurde, zeigten sich 7,5 Papier 15 Minuten nach dem Einweichen

. *unlöslich* ebenso nach 1 Stunde wie nach 16 Stunden, wo die Temperatur nur 25° betrug; war das Papier stark gefressen, jedoch noch unlöslich, nach 4 Tagen aufgelöst.

Hierauf wurde der Versuch XV und XVI wiederholt, als Versuch XX und XXI und genau dasselbe Resultat erhalten. Das Präparat No. XX hatte um 42% an Gewicht zugenommen.

B) Darstellung der Rohcollodien.

Von den obigen 21 Versuchen hatten 10 ein zur Darstellung von Collodium geeignetes lösliches Product ergeben, nämlich die No. 2. 3. 5. 8. 12. 13. 14. 15. 18. 20. und es

wurden von denselben Rohcollodien angesetzt. — Sämmtliche Proben hatten ungefähr acht Tage in einem verschlossenen Kasten gelegen und es war daher ihr hygroscopischer Wassergehalt, als ziemlich gleich anzunehmen; von einer jeden Probe wurden je 4,0 abgewogen und mit 100 CC. Alkohol und 100 CC. Aether übergossen; von No. 2 wurden 2 Collodien angesetzt, nämlich No. 2 mit dem gelben, No. 2^a mit dem weissen Papier.

Es lösten sich mit sehr geringem Absatz die No. 2. 2^a. 5. 8. 20.; mit etwas mehr die anderen Sorten, doch war bei keiner der Absatz sehr bedeutend. Als viel zu dick erwiesen sich No. 2. 2^a. 20. Es wurden deswegen noch 100 CC. Alkohol und 100 CC. Aether hinzugesetzt, so dafs dieselben $1\frac{1}{4}\%$ Papier enthielten. Die sonstigen Eigenschaften ergeben sich aus folgender Uebersicht.

No. 2 schwach gelb gefärbt, nach 8 Tagen klar, mit sehr wenig dunkelbraunem Satz: lieferte eine feste Schicht.

No. 2^a zeigte sich etwas dünnflüssiger als No. 2, war wasserhell und äufserst gering opalisirend; die Schicht zusammenhängend und fest

No. 3 zeigte sich etwas dickflüssiger als No. 2; der Absatz bestand theilweise aus ungelösten Häuten; die Festigkeit der Schicht war gut; jedoch zeigte dieselbe beim Trocknen einen leichten blauen Schein.

No. 5 erwies sich etwas dünnflüssiger als No. 3 und diesen im Uebrigen gleich, No. 8 war sehr dünnflüssig, wasserklar und zeigte eine feste Schicht.

No. 12 fast so dünnflüssig wie Wasser absolut klar. Die Schicht wurde beim Trocknen undurchsichtig, bläulich und war mürbe.

No. 13 bis No. 20 hatten sehr übereinstimmende Eigenschaften und unterscheiden sich nur durch die etwas gröfsere oder geringere Flüssigkeit; sie hatten sonst gute Eigenschaften.

C) Darstellung der Aequivalent-Collodien.

Nachdem die Rohcollodien sich völlig geklärt hatten, wurden von einem jeden derselben 100 CC. mit reinem

Jod- und Bromkadmium versetzt. Ich hatte mir, da die käuflichen Präparate meistens Zink enthalten, chemisch reines Brom- und Jodkadmium dargestellt und von diesen im wasserfreien Zustande 18,0 Jodkadmium in 300 CC. Alkohol und 13,52 Bromkadmium entsprechend 17,0 krystallisirtem Salz in derselben Menge Alkohol aufgelöst. Von diesen Auflösungen wurden zu je

100 CC. Rohcollodium

20 CC. Jodkadmiumlösung

10 CC. Bromkadmiumlösung

gesetzt, so daß das Aequivalent-Collodium etwa $1\frac{3}{4}$ Kadmiumsalze enthielt. —

Sämmtliche Collodien hatten sich am zweiten Tage hellgelb gefärbt, und behielten die Färbung, welche weder stärker wurde noch abnahm, bei. Dieselbe blieb noch fernerhin in derselben Stärke als sämmtliche Collodien 8 Wochen nach Beendigung der Versuche zusammengelassen wurden. In ihren anderweitigen äußeren Merkmalen zeichnete sich keines von den andern besonders aus. —

D) Prüfung der Collodien.

Etwa 14 Tage nach dem Ansetzen der Collodien wurden dieselben der Prüfung, welche an zwei aufeinander folgenden Tagen vorgenommen wurde und vom blauen Himmel begünstigt war, folgendermaßen unterworfen:

Als aufzunehmender Gegenstand diente eine mit schwarzer Draperie versehene Gypsbüste; sämmtliche Platten wurden mit demselben Silberbade gemacht, und zwar von jedem Collodium 4 Stück in derartiger Reihenfolge: 2 und 2^a, 2^a und 2, 2^a und 3, 3 und 2^a, 3 und 5, 5 und 3 usw., schließlich 20 und 2, 2 und 20, alle Platten wurden aufbewahrt, und es konnten durch späteres Vergleichen die durch das Licht oder sonstige verschiedene Umstände hervorgebrachten Ungleichmäßigkeiten leichter beseitigt werden. Die Entwicklung geschah mit Eisenvitriol, 50,0 auf 1 Litre Wasser, mit 2 CC. Schwefelsäure und der nöthigen Menge

Alkohol versetzt; die Fixirung mit unterschwefligsaurem Natron

In der Empfindlichkeit und Intensität der Bilder zeigten sich fast völlig gleich No. 2, 2^a, 13, 15, 20. Das Bild war im Durchschnitt mit 5 bis 6 Secunden ausexponirt und zeigt ein detaillirtes Bild der Schwärzen, während das Bild des Gypses noch rein und klar war. Ebenso gute Eigenschaften zeigten die No. 3, 5, 9 und 22; am fixirten Bilde machte sich jedoch ein bei 3 schwacher, bei 8 stärkerer blauer Schein bemerklich; erst im Verlauf der weiteren Untersuchung fand ich, da einige andere Collodien dieselbe bläuliche Färbung zeigten, dafs dieselbe von zu geringem Alkoholgehalt der betreffenden Collodien herrührt und sogleich verschwindet, wenn ein Theil des Aethers abgedampft und alsdann durch Alkohol ersetzt ist. Die Intensität des Bildes war fast noch gröfser als bei den zuerst genannten Sorten.

Weniger empfindlich, als die bereits erwähnten Collodien, so dafs man den vierten bis dritten Theil der Zeit länger exponiren mufste, und mit noch stärkerem blauen Schein, der jedoch durch gröfseren Alkoholzusatz verschwand, versehen, waren die No. 5, 12, 14, 18. In Uebrigen waren die erhaltenen Bilder klar und sowohl das Bild des Gypses als das der schwarzen Draperie befriedigend.

Als praktisches Resultat der ersten Versuchsreihe ist also folgendes anzunehmen: Ein nach No. 2, 5, 13, 15 und 20 hergestelltes Collodumpapier giebt als Aequivalent-Collodumpapier angesetzt, ein den Anforderungen entsprechendes Bild. Die Aufgabe, welche die

Zweite Reihe der Versuche

zu lösen hatte, bestand darin, die Einwirkung ein und desselben Säuregemisches auf verschiedene Papiersorten zu studiren. Ich verschaffte mir zu diesem Zwecke Seidenpapier aus sechs verschiedenen Handlungen und erhielt durch Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften eine Bestätigung für die Angabe der Händler, dafs sie in Wirklichkeit aus sechs verschiedenen Fabriken stammten. Durch

Behandlung dieser Papiersorten mit demselben Säuregemisch wie bei XV und XX stellte ich mir 10 verschiedene Collodumpapiere dar, nämlich No. XXI bis XXXII, setzte, wie bei der ersten Versuchsreihe, Roh- und Aequivalent-Collodien an und fand bei der Prüfung, welche drei Tage nach dem Ansetzen Statt fand, daß sämtliche Collodien mit einer einzigen Ausnahme »reif« waren und daß die Bilder, welche sie lieferten, in der Intensität nur geringe Unterschiede zeigten, während die Empfindlichkeit bei allen innerhalb fast ebenso geringer Grenzen schwankte, wie die übrigen Eigenschaften.

Berlin, 29. October 1871.

XIII. *Ueber die mikroskopische Zusammensetzung von Thonschiefern und Dachschiefern; von Ferdinand Sirkel in Leipzig.*

Wie überhaupt um die sedimentären Gesteine, welche als Glieder geschichteter Formationen auftreten, so hat man sich auch um die Thonschiefer und Dachschiefer bisher in mikroskopischer Hinsicht wenig oder gar nicht gekümmert. Einerseits schien nach der üblichen petrographischen Definition eine mikroskopische Untersuchung dieser »klassischen Schiefer« nur wenig versprechend und kaum eigentlich nothwendig, andererseits mag vielleicht der Versuch, aus solchen Felsarten Dünnschliffe der gewöhnlichen Art herzustellen, wegen deren Weichheit und leichten Zerbrechlichkeit mehrfach gescheitert seyn.

Anderweitige Studien über die krystallinischen Schiefergesteine veranlaßten mich, auch diese entschieden sedimentären Schiefer in der angedeuteten Richtung etwas näher zu betrachten. Die Anfertigung von tauglichen Präparaten gelang aber erst nach manchen mißglückten Bemühungen.