

Zeitschrift für angewandte Chemie

41. Jahrgang, S. 1289—1304

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 15

8. Dezember 1928, Nr. 49

Zu Fritz Habers 60. Geburtstag.

Wenn wir des sechzigsten Geburtstages¹⁾ einer Persönlichkeit wie der von Fritz Haber gedenken, so darf uns nicht nur der Glanz des äußeren Erfolges bewußt werden, der das Lebenswerk dieses Mannes begleitet, denn das alles ist schließlich vergänglich. Auch möge, was Haber für den Fortschritt in Wissenschaft und Technik geleistet hat und in ungebrochener Schaffenskraft noch leistet, an anderer Stelle zu lesen sein. Das aber, was Haber als Persönlichkeit seinen Schülern und Freunden ist und unvergänglich bleiben wird, das muß einmal an einem Tage, der in gewisser Weise einen Gipfel des Menschenlebens darstellt, von einem seiner Freunde gesagt werden.

Unablässig mit vollen, überreichen Händen geben zu dürfen, das ist Habers Eigentlichstes, und aus dieser Grundhaltung seines Lebens heraus verstehen wir ihn am besten. Das, was er uns als Lehrer gab, ist in uns lebendig geworden, als Vermächtnis von zwingender Gewalt.

Goethe sagt einmal: Es gibt Tugenden, die man wie die Gesundheit nicht eher schätzt, als bis man sie vermißt. Der gelehrteste Dozent wird ein schlechter Lehrer sein, wenn er diejenige Tugend vermissen läßt, die jeden seiner Schüler veranlassen sollte, zu ihm in ein persönliches Verhältnis zu treten. Die Mehrzahl von uns Dozenten überläßt es dem Schüler, auf seine Weise mit der Welt, mit all dem Neuen, das sich ihm auf Schritt und Tritt dertut, fertig zu werden, ohne ihm helfend zur Seite zu stehen: „Wir sind überbürdet mit Arbeit.“ Haber machte es anders. Er war zwar nicht minder beschäftigt als wir, und wenn er seine Arbeiten auch dank seiner ungewöhnlichen Klarheit und Gewandtheit viel schneller zum Ziele führte als andere, so vermehrten sie sich doch wieder durch weitere eigene Produktion. Trotzdem hatte er immer Zeit. Keine Publikation, die nicht ihm, dem stets hilfsbereiten Lehrer, vorgelegen, keine Änderung in unseren persönlichen Verhältnissen, zu denen wir nicht seinen Rat eingeholt hätten, und unsere Selbständigkeit litt niemals hierunter. Im Gegenteil, wir bildeten uns an seinem Beispiel und machten uns seine Grundsätze zu eigen.

¹⁾ Vorstand und Schriftleitung halten sich für berechtigt und verpflichtet, bei unserem Ehrenmitglied Haber von dem Vorstandsbeschuß, 60. Geburtstage durch Begrüßungen dieser Art nicht zu feiern, eine Ausnahme zu machen.

Nie hat Haber versagt, wenn ein Freund oder einer seiner Schüler ihn um Hilfe bat. Das alles verstand sich für ihn von selbst. Und nun hat Haber die Genugtuung, zu sehen, daß die, die in seinen Kreis traten, sich selbst zu seiner Familie zählen: eine stattliche Familie. So wurde er allen seinen jüngeren Mitarbeitern ein zweiter Vater.

Der junge Chemiker, der mit der ganzen Empfänglichkeit seines Gefühls an seinen Lehrer herantritt, so sagte Haber einst, erwartet von diesem eine solche Einführung in sein Wissensgebiet, daß sie ihn später befähigt, die Wissenschaft selbst produktiv zu bereichern. Daraus ergibt sich für den Dozenten nicht nur das Recht auf Mitarbeiter und Schüler, die ihm bei seinen Arbeiten helfen, sondern auch die Pflicht, die Aufgaben für den Mitarbeiter so auszuwählen, daß ihm diese Aufgaben als unbedingte Notwendigkeiten erscheinen. Nur die Erkenntnis dieser großen Notwendigkeit ist es, die den Menschen erhöht, die ihm sein Handeln als sinnvoll erscheinen läßt. Getragen von dem Hochgefühl des Dienstes an der Menschheit, so soll die Arbeit eines jeden, selbst des Kleinsten sein. Eine neue, der Gemeinsamkeit von Dozent und Mitarbeitern entstammende Entdeckung soll nicht ein für höhere Zwecke gleichgültiges Eigentum dieser Personen sein. Nicht darauf kommt es an, sich irgendein „Blockhaus in die Chemie hineinzubauen“, sondern einzig und allein darauf, in den Bau der ewigen Gesetze der Natur die Bausteine einzufügen, die ihn befestigen und nicht belasten. Der Dozent soll den werdenden Forscher zur Wahrheitsliebe, nicht zur sogenannten „Gelehrsamkeit“ erziehen. Es ist klar, daß all dies nur dem gelingen kann, dessen Herz nicht nur zum Teil, sondern ganz und bedingungslos von Liebe und Güte erfüllt ist.

Keiner hat so wie Haber das Flexsche Wort wahrgemacht: „Leutnantsdienst heißt, seinen Leuten vorzuleben.“ Er ließ in jedem den Wunsch erstehen, so zu sein wie er, selbstlos sich einzusetzen und alle schlummernden Kräfte und Talente in sich wachzurufen. So vermittelte er jedem von uns das Gefühl, auf seinem Posten nicht bloß tätig, sondern auch nötig zu sein. Das ist die wahre Ursache der Dankbarkeit, die ihm seine Schüler, zu denen auch ich mich rechne, für immer schuldig sein werden.

[A. 210.]

Paul Askenasy.

Neue Fluoride, insbesondere das Chlorfluorid.

Von Prof. Dr. OTTO RUFF

(gemeinsam mit Joseph Fischer, Fritz Luft, Ernst Ascher, Friedrich Laass und Herbert Volkmer).

Anorg.-chem. Institut der Techn. Hochschule Breslau.

(Eingeg. 16. Sept. 1928.)

In Anbetracht der Sonderstellung des Fluors im periodischen System der Elemente bedarf es kaum einer Auseinandersetzung der Gründe, welche die Frage nach dem Bestehen binärer Fluoride des Stickstoffs, Chlors und Sauerstoffs zeitweilig besonders lebhaft erörtern ließen und die Anstrengungen rechtfertigen, welche auf die Möglichkeiten ihrer Beantwortung verwendet worden sind. Ein überzeugender Erfolg war den Anstrengun-

gen bis zum vorigen Jahr nicht beschieden gewesen. Gelegentlich wurde daraus auf die Unfähigkeit der Elemente geschlossen, mit Fluor stabile Verbindungen einzugehen. Aber diejenigen, welche in dem Fluorgebiet experimentell selbst tätig gewesen sind, haben die Möglichkeit des Bestehens derartiger Verbindungen offen gelassen. In ihren Arbeiten finden sich mehrfach Andeutungen, welche auf eine mindestens vorüber-

gehende Bildung schließen ließen. Es mag genügen, auf Moissans Vermutung¹⁾ hinzuweisen, daß bei der Einwirkung von viel Fluor auf wenig Wasser bei 0° der Bildung von Ozon eine solche einer Fluorsauerstoffverbindung vorangehe, und auf die ausführliche Erörterung der Möglichkeiten für die Bildung dieser Verbindungen und ihrer voraussichtlichen Eigenschaften durch Ruff²⁾. So ist denn auch die Hoffnung auf einen Erfolg in dieser Richtung immer lebendig gewesen. Deren Erfüllung ist nur durch den Krieg und seine Folgeerscheinungen verzögert worden, welche die Lösung anderer Aufgaben zunächst wichtiger erscheinen ließen.

Zunächst war es das Sauerstoff-fluorid OF_2 , von dem Lebeau und Damiens³⁾ im Herbst des vergangenen Jahres berichtet haben. Es entsteht nach ihren Angaben bei der Elektrolyse von wasserhaltigem Kaliumbifluorid neben Sauerstoff und läßt sich in diesem bis zu einem Gehalt von 25% anreichern (s. auch unten). Dann konnten wir im Frühjahr dieses Jahres der Öffentlichkeit von der Darstellung und den Eigenschaften des reinen Stickstoff-fluorids⁴⁾ NF_3 Mitteilung machen, und nun sind wir in der gleichen Lage auch bezüglich des Chlorfluorids ClF .

Das Stickstoff-3-fluorid NF_3 ,

entsteht als Hauptprodukt der elektrolytischen Zersetzung von geschmolzenem, wasserfreiem Ammoniumbifluorid in Mischung mit Ammoniumfluorid. Wir hatten auch früher schon versucht, Ammoniumbifluorid elektrolytisch zu zersetzen, waren damals aber von Lösungen des Ammoniumbifluorids in reinem, wasserfreiem Fluorwasserstoff ausgegangen, und hatten so nur Fluor erhalten⁵⁾. Offensichtlich ist in dieser Lösung das Ammoniumion durch die Fluorionen einer komplexen Ammoniumfluorwasserstoffsäure so weit geschützt, daß ein merkbarer Angriff des nascierenden Fluors auf die Ammoniumgruppe nicht möglich ist.

Die Darstellung des NF_3 ist heute eine verhältnismäßig einfache Aufgabe. Man braucht dazu ein dem Fluorapparat ähnlich gebautes Elektrolysegefäß, in dem die Ammonsalzmischung auf etwa 125° gehalten wird, dahinter Kupfergefäß, um den Fluorwasserstoff zurückzuhalten und Ozon zu zerstören (wir verwenden für letzteren Braunstein), und endlich Glasvorlagen in flüssiger Luft gekühlt, um das gebildete Stickstoff-3-fluorid und Stickoxydul zu verdichten. Ozon und N_2O entstehen neben dem NF_3 , so lange, als der Schmelzfluß Wasser enthält. Eine einfache Fraktionierung des Kondensats bei -160° liefert den reinen Stoff.

Eigenschaften: Als Gas und Flüssigkeit farblos. $K_p = 119^\circ$. F unter -210°. Besonders bemerkenswert sind die Temperaturbeständigkeit und der exotherme Charakter des neuen Fluorids. Wir sind zwar noch nicht in der Lage, diese Eigenschaften durch Zahlen zu belegen; sie sind aber gesichert durch die Beobachtung, daß das Stickstoff-3-fluorid auch durch starke elektrische Funken

¹⁾ Moissan, Le Fluor, Paris 1900. S. 122, 129.

²⁾ Ruff, Chemie des Fluors, Berlin 1920. S. 103 ff.

³⁾ Ruff, Fischer, Luft, Ztschr. anorg. allg. Chem. 172, 417 [1928].

⁴⁾ Lebeau u. Damiens, Compt. rend. Acad. Sciences 185, 652 [1927].

⁵⁾ Diss. Geisel, Berlin 1904, S. 10. Wegen der starken Erniedrigung des Dampfdruckes von flüssigem Fluorwasserstoff durch $NH_4F(HF)_x$, haben wir derartige Lösungen an Stelle von Kaliumbifluorid-Lösungen längere Zeit selbst zur Darstellung von Fluor verwendet und auf diese Weise die Elektrolyse nahe der Zimmertemperatur durchführen können.

nicht merkbar zersetzt wird und mit Wasserdampf nach der Zündung durch einen Funken in der Weise reagiert, daß braunes Stickstofftrioxyd ($NO_2 + NO$) und Fluorwasserstoff entstehen. Da für diese Reaktionsfolge die Bildungswärmen der beteiligten Stoffe mit Ausnahme derjenigen des NF_3 , bekannt sind, läßt sich allein schon aus der Tatsache, daß die Reaktion freiwillig verläuft, folgern, daß das Stickstoff-3-fluorid eine exotherme Verbindung sein muß. Mit dem Studium der sonstigen Bildungsmöglichkeiten, Eigenschaften und Reaktionen des Fluorids sind wir noch beschäftigt.

Die Beobachtung des exothermen Charakters des Stickstoff-3-fluorids ließ es uns auf Grund früherer Überlegungen fast als selbstverständlich erscheinen, daß auch das Chlorfluorid eine exotherme Verbindung sein mußte.

Das Chlorfluorid (ClF)⁶⁾.

Moissan und Lebeau hatten dieses Fluorid durch Zusammenbringen von Chlor und Fluor bei mittleren Temperaturen vergeblich darzustellen versucht. Wir hatten Fluor und Chlor in verflüssigtem Zustand durchfunkt und in gasförmigem Zustand durch einen rotierenden elektrischen Lichtbogen getrieben. Moissan und Lebeau waren zu dem Schluß gekommen, daß sich die beiden Gase nicht vereinigten. Wir hatten bei der Verdichtung der den Lichtbogen verlassenden Gase ein braunes Kondensat bekommen, dessen Braunkärbung wir uns nicht erklären konnten⁷⁾. Sie war es aber trotzdem, die uns veranlaßte, die Möglichkeit der Bildung eines Chlorfluorids zu erörtern⁸⁾. Der Plan für die neue Versuchsreihe war zunächst, Chlor verschiedenster Herkunft in statu nascendi mit Fluor in Reaktion zu bringen, um auf diese Weise das Chlorfluorid zu fassen. Wir begannen mit dem Chlorwasserstoff, den wir bei möglichst tiefer Temperatur mit Fluorgas umsetzten.

$HCl + F_2$: Die Reaktion ist außerordentlich lebhaft. Es entsteht Fluorwasserstoff und ein Reaktionsprodukt, das in der Hauptsache aus Chlor besteht, daneben aber auch noch ein wenig anderes Gas enthielt, das wir, weil es bei der Fraktionierung unseren Erwartungen entsprechend bei etwa -100° siedete und bei der Analyse etwas mehr als doppelt soviel Jod ausschied, als es Chlor enthielt, als ein Chlorfluorid einschätzten. Trotzdem gelang es uns nicht, auf diesem Wege zu einem einheitlichen Stoff zu kommen. Seine Menge war zu klein und seine Zersetzung in Glas offensichtlich zu groß.

$Cl_2 + F_2$: Einen entscheidenden Schritt vorwärts brachte uns erst die Beobachtung, daß eine Mischung von Chlor und Fluor, wie wir sie zur Darstellung von Rhodiumtrifluorid verwendeten, in unerklärlicher Weise gelegentlich zu Explosionsveranlassung gab, die von dem auf 400° erhitzten Flüßspatrohr ausgingen und die ganze Apparatur durchzogen. Danach zeigte sich in dem gläsernen Zuführungsrohr an der Vereinigungsstelle der beiden Gase eine fahle Flamme, die das Rohr stark erhitzte und kaum anders gedeutet werden konnte als mit einer freiwilligen Verbrennung des Chlors durch das Fluor. Trotz dieses Schlusses war der Weg bis zur Reindarstellung des Chlorfluorids noch recht mühsam. Zunächst fanden wir in den Kondensaten der Reaktionsprodukte aus dieser Flamme nach dem Fraktionieren

⁶⁾ Einzelheiten s. Ztschr. anorg. allg. Chem. in der im Druck befindlichen Arbeit: Das Chlorfluorid von Ruff, Ascher, Laaß.

⁷⁾ Wir wissen heute, daß sie durch die Gegenwart von Cl_2O veranlaßt war.

in Glasgeräten viel Siliciumtetrafluorid, Chlor und Chloroxyde, die einige Male zu unangenehmen Explosionen Veranlassung gaben. Der Chloroxydgehalt der Kondensate ließ darauf schließen, daß ein Chlorfluorid zwar entstanden war, aber mit dem Glas reagiert hatte, bzw. daß der Sauerstoff der Chloroxyde aus dieser Reaktion mit dem Glase stammte. Quarzglas erwies sich als widerstandsfähiger. Wir fertigten die erforderlichen Geräte darum aus diesem, soweit sie nicht aus Kupfer gemacht werden konnten, und erreichten mit diesen Maßnahmen schließlich, daß wir das Gas in befriedigender Reinheit erhielten, um seine Eigenschaften einwandfrei festlegen zu können.

Der zuletzt benutzte Apparat ist in Abb. 1 gezeichnet. Die Vorlagen hinter dem Fluorapparat A, B, C, D, E und F sind aus Kupfer; G ist aus Quarzglas und H aus gewöhnlichem Glas; die Gefäße A sind gefüllt mit Kaliumfluorid und dienen zur Adsorption von Fluorwasserstoff; B ist das

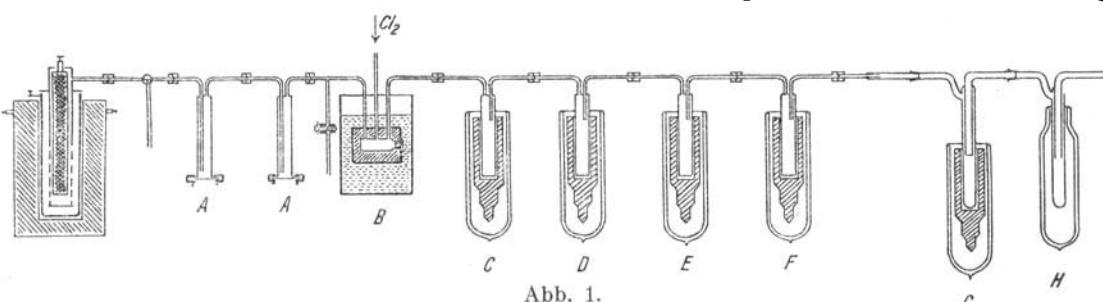


Abb. 1.

Reaktionsgefäß, das durch ein Ölbad auf +250° gehalten wird. C, D, E und F werden auf -100°, G auf -150° und H auf -185° gehalten. In C, D, E und F sammeln sich Fluorwasserstoff und Chlor, in G die Hauptmengen des Chlorfluorids und in H das unverbrauchte Fluor.

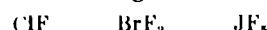
Soweit wir übersehen können, führt die Reaktion bei 250° zu einem Gleichgewicht:



mit einer gewissen Chlor- und Fluor-Konzentration.

Daß es gelingt, in dem geschilderten Apparat ein zunächst hinreichend reines Gas zu erhalten, beweisen unsere Dichtebestimmungen und Analysen, die wir sowohl im Quarzglas als auch im Platinkolben ausgeführt haben. Sie führen übereinstimmend zu dem Molekulargewicht 54,5 und zu der Formel ClF.

Die Fluoride der 7. Gruppe des periodischen Systems zeigen also einen überraschend gleichmäßige Gang der Zusammensetzung:



Es ist danach anzunehmen, daß das fehlende Halogen Nr. 85 ein stabiles Heptafluorid bilden wird.

Das Chlorfluorid ist bei Zimmertemperatur ein fast farbloses Gas, vielleicht ein wenig gelbbraun gefärbt (möglichweise röhrt die Färbung von etwa Cl₂O her, das bei der Umsetzung mit Glas und Quarzglas entsteht). Es siedet unter Atmosphärendruck etwas über 110° als leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit und erstarrt als weiße Substanz bei etwa 150°. Seine Reaktionen sind ähnlich denjenigen des Fluors, jedoch lebhafter mit den Metallen einschließlich Arsen und Antimon, weniger lebhaft z. B. mit Schwefel. Merkwürdigerweise greift das Chlorfluorid aber auch die Baumwolle stärker an als Fluor, und zwar derart, daß man die Reaktion zur Kennzeichnung des Fluorids gegenüber Fluor verwenden könnte. Die besondere Wirkung des neuen Gases auf Metalle erklären wir mit dem rein äußersten Unistand, daß bei Verwendung von Fluor die primär entstehenden Metallfluoride die darunter liegenden Metalle in begrenztem

Umfang schützen, ein Schutz, der durch die Zwischenlagerung von Metallchloriden verlorengeht.

Natürlich sind die Möglichkeiten der Bildung von ClF mit den von uns benutzten nicht erschöpft. Es dürfte überall entstehen, wo nascierendes Chlor mit Fluor im Überschuß zusammentrifft, und sicher werden sich auch Katalysatoren finden lassen, welche die Vereinigung der Elementargase bei tieferer Temperatur und mit noch besserer Ausbeute gestatten. Jedenfalls bedürfen die älteren Arbeiten, bei denen wie z. B. bei der Bestimmung der Reaktionswärme zwischen NaCl + F₂ auf diese Möglichkeiten keine Rücksicht genommen worden ist, einer Ergänzung, und es wird sich auch bei der Erörterung der mineralogisch geologischen Bedeutung der Halogene als Mineralisatoren eine Berücksichtigung des Chlorfluorids empfehlen.

Zum Schluß seien mir auch noch einige Bemerkungen über unsere Beobachtungen bezüglich der Bildung eines Sauerstoff-Fluorids gestaltet.

Wenn man Fluor mit Wasserdampf im Verhältnis F₂:H₂O = 2-3:1 umsetzt und die Reaktionsprodukte sachgemäß aufarbeitet, findet man zwei fluorhaltige Fraktionen, welche auf die Bildung eines Hydrat- oder Sauerstoff-Fluorids schließen lassen^{a)}.

Wir benutzten für unsere Versuche z. B. die beistehend gezeichnete Apparatur (Abb. 2). In das auf über 100° geheizte Kupfergefäß B traten aus dem Fluorapparat A bei a das Fluor und aus der Pipette P durch das erwärmte Rohr p Wasserdampf in von Zeit zu Zeit bei c und P kontrollierten Verhältnissen. Der Wasserdampf wurde durch CO₂ mitgeführt, das durch k ankam. Der gebildete Fluorwasserstoff wurde in der Hauptsache bei C abgeschieden, der Rest in D von Kaliumfluorid gebunden. C und D bestehen aus Kupfer. Das übrigbleibende Gas^{b)} wurde in den Glasvorlagen F und H verdichtet, die auf -170°, bzw. auf der Temperatur gekühlter flüssiger Luft gehalten wurden.

Die teils festen, teils flüssigen, vom überschüssigen flüssigen Fluor gelb gefärbten Kondensate der Reak-

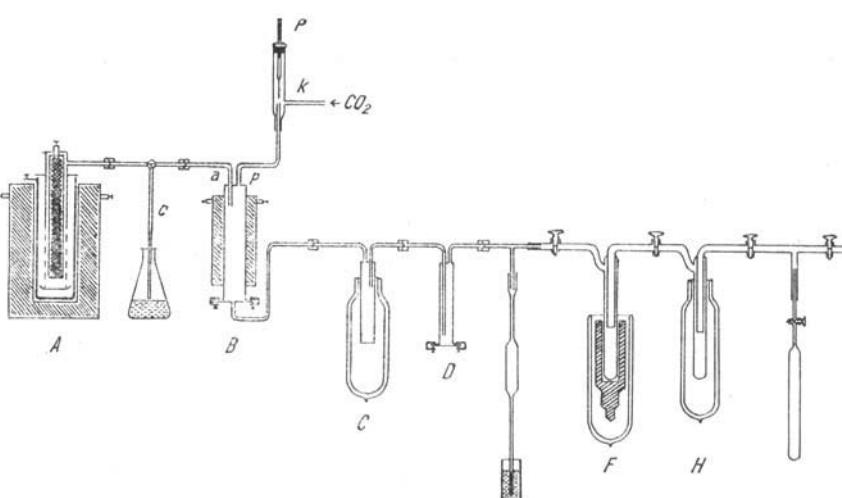


Abb. 2.

^{a)} Lebeau u. Damiens haben bei der Einwirkung von überschüssigem Fluor auf Wasser außer HF nur O₂ und O₃ erhalten.

^{b)} Ozon ist unter den geschilderten Versuchsbedingungen darin nicht enthalten.

produkte wurden in verschiedene Fraktionen zerlegt, und von diesen Analysen und Dichtebestimmungen angefertigt. Es wurde stets ihr Jodwert, gegenüber einer alkalischen Kaliumjodidlösung ihr Fluor-, Sauerstoff- (SiF_4 , gelegentlich auch) und Stickstoffgehalt bestimmt.

Es fand sich in den zuletzt übergehenden Anteilen eine viel Jod ausscheidende Fraktion — allerdings immer nur in kleiner Menge —, welche zwischen -35 und 0° schmolz, und sich zugleich unter Gas- und Wärmeentwicklung, manchmal auch Feuererscheinung, irgendwie zersetzte; dabei wurde das Glas unter Bildung von SiF_4 stark angegriffen.

Aber auch bei den flüchtigeren Fraktionen von etwa -160 bis -170° haben wir eine größere Reaktionsfähigkeit mit Glas als beim reinem Fluor festgestellt. Trotzdem konnten wir in ihnen neben Fluor nur kleinere Mengen eines mehr Jod (als nach dem Verhältnis $F : J = 1 : 1$) ausscheidenden Gases feststellen. Unsere Zahlen bewegten sich zwischen 1,00 (bei -180 bis -170°) und 1,07 (bei -170 bis -160°) J auf 1 F.

Das Ergebnis unserer Versuche läßt zwei Möglichkeiten offen: ein Sauerstoff-Fluorid kann sowohl in der Fraktion von -35 bis 0° , als wenig stabile Verbin-

dung¹⁰⁾, als auch — und hier in Übereinstimmung mit der Vermutung von Lebeau und Damiens — in der Fraktion von -170 bis -160° vorliegen. Aber weder unser Verfahren noch dasjenige von Lebeau und Damiens scheint zur Darstellung des zweiten dieser Fluoride in reinster Form geeignet. Wir sind im Anschluß an unsere Erfahrungen mit dem CIF darum jetzt bemüht, elementaren Sauerstoff unter Verwendung von Katalysatoren mit Fluor zu vereinigen, und zugleich andere Sauerstoffverbindungen zu finden, die sich mit Fluorglatter als Wasserdampf zu Sauerstoff-Fluorid umsetzen lassen.

Die Schwierigkeiten dieser Art Arbeiten liegen nicht so sehr in der Aufgabestellung als im Experimentellen, denn sie verlangen das Arbeiten in undurchsichtigen Metallgefäßen, bei denen man immer nur langsam tastend in Erfahrung bringen kann, was in ihnen geschieht, das Arbeiten unter Ausschluß von Quecksilber und gefetteten Hähnen als Verschlußmittel, abgesehen davon, daß das Arbeiten mit Fluorapparaten wegen der häufig auftretenden Explosionen, wenn Wasserstoff und Fluor zusammenkommen, dauernd zur Vorsicht mahnt.

[A. 190.]

¹⁰⁾ Natürlich kann es sich hier auch um eine ternäre $H-O-F$ -Verbindung handeln.

Die Herstellung höchstempfindlicher Negativemulsionen im Laboratorium.

Von Dr. KARL KIESER, Beuel a. Rh.

Vorgelesen in der Fachgruppe für Photochemie und Photographie bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 2. Juli 1928 in Dresden.

(Eingeg. 14. August 1928.)

Häufig besteht der Wunsch, zu Versuchszwecken kleine Mengen sehr hochempfindlicher Negativemulsionen herzustellen. Meist versagen aber diesbezügliche Versuche, wenn man sich auf die in der Literatur veröffentlichten Arbeitsverfahren stützen will. Es soll damit nicht gesagt sein, daß alle diese Arbeitsverfahren zu keinem guten Ergebnis führen können, sondern es ist wohl so, daß bei ihrer Angabe versäumt wurde, auf die besonderen Umstände hinzuweisen, welche nun gerade zu sehr hoher Empfindlichkeit führen.

Man könnte nun meinen, daß es heute leicht sein müßte, mit Hilfe der Mittel, welche die neue Schwefelsilberkeimtheorie zutage förderte, zu brauchbaren, sehr hochempfindlichen Emulsionen zu kommen. Es existieren schon eine ganze Anzahl schöner Patentschriften, deren Beispiele man seinen Versuchen nur zugrunde zu legen brauchte, um mit Sicherheit die versprochene, sehr hohe Empfindlichkeit bei besten sonstigen photographischen Eigenschaften zu erhalten. Leider ist dem aber doch nicht so, so unzweifelhaft die Schwefelsilberkeimtheorie einen sehr großen Fortschritt in der Erkenntnis des Reifungsvorgangs darstellt, ein Fortschritt, der sicher einmal auch große technische Früchte tragen wird. Vorläufig ist man jedoch noch angewiesen, mit den alten, empirischen Methoden unter Anwendung sehr großer Sorgfalt und Beobachtungsgabe das wertvolle Ziel einer hochempfindlichen Emulsion zu erreichen.

Es ist eine alte Erfahrung der Praktiker, daß neben der Rezeptur die verwendete Gelatine von ausschlaggebendem Einfluß auf das Ergebnis einer Emulsion ist. Diese alte, aber meist etwas verschwommene Erfahrung hat in den letzten Jahren eine bemerkenswerte Klärung dahin gehend gefunden, daß unter den guten Emulsionsgelatinen des Handels sich Fabrikate finden, die jeweils für eine bestimmte Emulsionsart besonders geeignet sind, während sie für eine andere ganz ungeeignet sein können. Bei Anwendung der gleichen Re-

zeptur liefern diese verschiedenen Gelatinen unter den sonst völlig gleichen Bedingungen ganz verschiedene Ergebnisse in der Reifungszeit, der Endempfindlichkeit und der Gradation. Die Ursache ist die, daß nun nicht etwa das Fabrikat eines der verschiedenen Hersteller einen solchen Sondertyp darstellt, sondern daß mehr oder weniger jeder Hersteller bei seinem Herstellungsverfahren mehrere verschiedene Typen erhält, ohne immer ganz klar zu wissen, warum dieser Wechsel in den photographischen Eigenschaften bei den verschiedenen Suden auftritt. Das ist nun kein Nachteil der Emulsionsgelatinen, sondern eher ein Vorteil, denn wir verdanken die Möglichkeit, die allerverschiedensten Emulsionen herstellen zu können, in hohem Maße eben gerade der Tatsache der verschiedenen Eigenschaften der Emulsionsgelatinen.

Gelatinen, welche im Negativverfahren sehr hohe Empfindlichkeit zu geben imstande sind, bei Wahrung guter Eigenschaften der Gradation, sind nun nicht allzu häufig. Glücklicherweise sind heute gut geleitete Gelatinfabriken vielleicht zwar nicht imstande, solche Gelatinen bewußt zu erhalten, aber sie durch eine photographische Untersuchung — eine Probeemulsion — richtig zu erkennen. Die letzte Auswahl unter den so aufgefundenen Suden verbleibt aber wohl immer noch dem eigentlichen Verbraucher. Auch für unsere kleine Menge einer höchstempfindlichen Emulsion ist die richtige Wahl der Gelatine von grundlegender Bedeutung, man muß sich darum zunächst eine solche Gelatine verschaffen; denn ohne den richtigen Gelatinetyp ist der Versuch, zu sehr hoher Empfindlichkeit zu kommen, überhaupt aussichtslos. Das Rezept spielt in der Emulsionstechnik immer noch eine große Rolle. In der Tat, ohne ein gutes Rezept gelingt es auch einem wissenschaftlich noch so tüchtigen Photochemiker nicht, sofort oder mit nur einigen wenigen Versuchen eine brauchbare, höchstempfindliche Emulsion zu bekommen.