

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- ( $\text{SiF}_4$ , 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  $0^\circ$  schmolz, und sich zugleich unter Gas- und Wärmeentwicklung, manchmal auch Feuererscheinung, irgendwie zersetzte; dabei wurde das Glas unter Bildung von  $\text{SiF}_4$  stark angegriffen.

Aber auch bei den flüchtigeren Fraktionen von etwa  $-160$  bis  $-170^\circ$  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  $-170^\circ$ ) und 1,07 (bei  $-170$  bis  $-160^\circ$ ) J auf 1 F.

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

dung<sup>10)</sup>, als auch — und hier in Übereinstimmung mit der Vermutung von Lebeau und Damiens — in der Fraktion von  $-170$  bis  $-160^\circ$  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.]

<sup>10)</sup> 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.

Dabei gibt es eine ganze Anzahl recht verschiedener Arbeitsverfahren oder Rezepte, die bei richtiger Ausführung alle zum gleichen Ziel führen, ohne daß es sofort möglich wäre, die Ursache für diese Gleichartigkeit trotz der Verschiedenheit der Formulierung zu erkennen. Ein solches Rezept ist, wenn es brauchbar ist, auch kaum jemals rasch in seiner ganzen Vollkommenheit entstanden, sondern es ist langsam geformt worden durch eine Erfahrung, die von Rückschlägen und Mißerfolgen mehr gelernt hat als von anfänglichen Erfolgen. Dabei läßt sich manchmal zeigen, daß für wichtig gehaltene Bestandteile der Rezeptur oder Arbeitsphasen weggelassen, oder geändert, vereinfacht werden können, ohne das gute Endergebnis zu gefährden. In solchen Fällen kann auch das chemische Wissen oft mit Erfolg bessernd eingreifen. Häufig zeigt sich aber andererseits, daß man sehr vorsichtig mit Änderungen sein muß, auch an belanglos erscheinenden Dingen, wenn man nicht Überraschungen in ungünstigem Sinne erleben will.

Die hier vorgeschlagene Rezeptur geht auf eine solche zurück, welche früher den Abnehmern der Nelson gelatine empfohlen worden ist, und die in der Tat insbesonders auch mit Nelsongelatine, die wohl am frühesten den richtigen Typ für höchste Empfindlichkeit darstellte, schon sehr lange beste Ergebnisse, hohe Empfindlichkeit bei guter Gradation und Klarheit ergab. Heute kann man auch mit zahlreichen anderen Fabrikaten zuverlässiger Fabriken ähnliche Erfolge erwarten.

Wenn man höchstempfindliche Emulsionen im kleinen und mit den Mitteln des Laboratoriums machen will, so gewährleisten nur peinliche Sorgfalt und Sauberkeit einen Erfolg. Da man zuletzt bei sehr schwachem Licht arbeiten muß, ist es notwendig, daß beste Ordnung unter den Arbeitsgeräten herrscht und alles zum Greifen bereitliegt. Ist das nicht der Fall, so ist das Ergebnis gefährdet. Es ist zweckmäßig, das rote Licht nach der steigenden Empfindlichkeit der Emulsion abzustufen; zuerst durch Wechsel der Filter, später durch Abblenden der Lampe. Auf alle Fälle arbeite man immer bei Licht, das so hell wie möglich für den gedachten Zweck ist. Cherrystofflampen und Kobaltrubingläser, so gute Sachen sie früher waren, gehören heute in ein Museum, aber nicht in einen photographischen Arbeitsraum. Indirektes Licht ist meist viel sicherer als direktes und gibt trotzdem eine viel bessere allgemeine Beleuchtung. Nur zur Thermometerablesung, zum Plattengießen u. ä. kann man direktes Licht nicht entbehren.

Schon das ursprüngliche Nelsonsche Rezept macht auf die Wichtigkeit der Nachdigestion der gewaschenen Emulsion zur Erzielung der höchsten Empfindlichkeit aufmerksam. Es hat ziemlich lange gedauert, bis sich die Erkenntnis Bahn brach, daß diese Nachreifung mindestens ebenso wichtig ist wie die Reifung bei Gegenwart von viel Ammoniak. Sie ist es, welche die guten Eigenschaften der Gelatinen zur Geltung bringt, und sie ist es, welche mit großer Sicherheit eine brauchbare Emulsion zu erzielen erlaubt. Diese Nachreifung ist eine Funktion der Reifungssteinkörper und der Reifungszeit. Erhöht man jene, so muß man diese verkürzen. Da man Zeiten viel genauer dosieren kann als Temperaturen, so ist es zweckmäßig, bei mäßig hoher Temperatur längere Zeit zu digerieren und nicht kurze Zeit bei relativ hoher Temperatur. Man braucht keine Thermometer, die in  $\frac{1}{10}$ -Grade geteilt sind, die ernstlich auch nicht annähernd erzielt werden können. Ein Verfahren, das mit längeren Reifungszeiten arbeitet, schaltet die unvermeidlichen Schwankungen der Temperatur zum größten Teil von selbst aus, und die Konstanthaltung der

Temperatur innerhalb eines Grades ist vollauf genau genug.

Die Einrichtungsgegenstände eines photographischen Laboratoriums werden als bekannt und vorhanden vorausgesetzt. An Spezialgeräten braucht man nur einfache Gegenstände, die hier aufgezählt sein sollen:

Eine Anzahl von Flüssigkeitsflaschen von 1,5 bis 2 Liter Inhalt mit flachem Boden und von gut zylindrischer Form, sog. Rollflaschen. Sie können aus weißem Glase sein oder aber besser aus gelbem Glase.

Eine Anzahl von Flaschen, wie sie für feste Substanzen verwendet werden, sog. Pulverflaschen, am besten aus gelbem Glase und von 0,75 bis 1 Liter Inhalt.

Eine Erwärmungsvorrichtung — ein sog. Wasserbad —, das aus einem sog. Wecktopf, wie er zum Einmachen benutzt wird, besteht. Das vorhandene, durch den Deckel eingesetzte Thermometer ersetzt man vorteilhaft durch ein etwas besseres. Thermometer mit schwarzer Toluolfüllung stellen sich zwar langsamer ein, lassen sich aber bei rotem Licht viel leichter ablesen. Auf den Boden des Wecktopfes kommt ein Einsatz aus verzinktem Blech oder aus Porzellan, so daß die Flaschen und Gefäße etwa 3 cm über dem Boden stehen. Die Heizung des Topfes ist am besten Gasheizung. Mit einer kleinen Flamme kann man stundenlang eine konstante Temperatur von  $45^{\circ}$  erzielen, und mit einer großen Flamme kann man rasch jede Temperatur erreichen. Elektrische Heizung kann auch angewendet werden, ist aber viel schwerer fein zu regulieren. Die blaue Gasflamme muß durch Ummantelung des Brenners verhindert werden, ihr Licht in den Dunkelraum abzugeben. Die Ummantelung muß gleichzeitig unten Luft zur Flamme einlassen und oben die Verbrennungsgase unschädlich abführen. Eine verschließbare Schauöffnung an der Ummantelung gestattet die Beobachtung der Heizflamme bei Bedarf.

Eine dicke Spiegelglasplatte im Ausmaße von 40 : 50 cm, welche auf einem Dreifuß mit Stellschrauben so ruht, daß sie mit einer Wasserwaage gut horizontiert werden kann.

Einige dünne Glasstäbe und ein Meßglas für 5 bis 10 ccm mit deutlicher Einteilung. Auch einfache Vollpipetten können an Stelle des Meßglases Verwendung finden.

Eine Trockenvorrichtung für die gegossenen und erstarren Platten. Im Winter kann man sich auf dem Zentralheizungskörper ein hölzernes Gestell anbringen, das die Plattenböcke trägt. Im Sommer muß man einen Trockenschrank mit Heizung und Ventilation haben, wie er auch zum Trocknen sensibilisierter Schichten Verwendung findet. Die Platten sollen in zwei bis vier Stunden gleichmäßig trocknen.

Für die Gesamtanfertigung der Emulsion, das Gießen und Trocknen der Platten benötigt man drei Tage, die natürlich durch die Arbeit nicht voll ausgefüllt sind.

Man bereitet sich zuerst eine Auflösung von 100 g Bromammonium in etwa 500 ccm Wasser, fügt 2,5 g Jodkalium hinzu und füllt auf 1000 ccm mit Wasser (reines Leitungswasser) auf.

Des weiteren löst man 245 g Silbernitrat ebenfalls in etwa 500 ccm Wasser (diesmal natürlich destilliertes Wasser oder wenigstens Regenwasser) und fügt solange Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,910 hinzu, bis gerade wieder Klärung eingetreten ist. Man braucht dazu annähernd die gleiche Menge Ammoniak in ccm wie man in g Silbernitrat verwendet hat. An sich ist die Stärke des Ammoniaks für den Prozeß belanglos, da man immer die gleiche Menge Ammoniumhydrat benötigt, um die erstauftretende braune Fällung wieder klar aufzulösen. Die abgekühlte klare Lösung füllt man auf 1000 ccm auf. Sie ist in brauner Flasche haltbar; man setzt aber nicht mehr an, als man in wenigen Wochen sicher verbrauchen wird, schon der Kosten des Silbersalzes wegen. Da man für einen Ansatz nur 60 ccm davon verbraucht, kann man sich zuerst auf eine Menge von 100 ccm beschränken.

In eine Flüssigkeitsflasche gibt man 80 ccm Wasser und fügt 20 g kleingeschnittener Gelatine hinzu. Mit einem guten Meßglas oder genauer mit einer Vollpipette

fügt man 100 ccm der Bromsalzvorratslösung hinzu und läßt mindestens eine Stunde quellen. Man löst bei 45° im Wasserbad auf und hält eine halbe Stunde auf dieser Temperatur, wobei man die Temperatur nur einigermaßen konstant zu halten braucht, ehe man bei ziemlich hellem, rotem Licht 30 ccm Silbernitratammoniaklösung hinzugibt. Man gibt die Silbersalzlösung rasch unter gutem Schwenken hinzu, setzt den Stopfen auf die Flasche und schüttelt kräftig durch. Dreiviertel Stunden lang hält man dann die Temperatur im Wasserbad konstant auf 45°, wobei Schwankungen von 1° auf oder ab ohne Belang sind. Dann fügt man eine weitere Menge von 30 ccm Silbernitratammoniaklösung hinzu, ebenfalls wieder rasch, schüttelt kräftig um und beläßt hiernach nochmals 15 Minuten im Wasserbad bei 45°. Während der ganzen Digestion schüttelt man etwa alle 10 Minuten die Flasche gut um. Man könnte nun den Inhalt der Flasche in eine flache Porzellan- oder Glasschale gießen und die Emulsion in einem Eisschrank erstarrten lassen, um sie dann zu nudeln und zu waschen. Dabei ist aber immer die Gefahr einer Verunreinigung und auch zu langer Belichtung gegeben, und es ist besser, die Emulsion an der Wand der Flasche in dünner Schicht erstarrten zu lassen und sie in der Flasche auch selbst zu waschen. Zu diesem Zwecke dreht man die horizontal gelegte Flasche in einem Behälter mit kaltem Wasser, dem man Eis zufügen kann oder dem immer frisches, kaltes Wasser zufließt. Man darf dabei die Drehung niemals unterbrechen, da sonst die Gleichmäßigkeit der erstarrten Emulsionsschicht an der Wand der Flasche gestört würde. Wenn man öfters nach dem Verfahren arbeitet, so macht man sich eine Vorrichtung, um dieses Drehen bequem mittels Kurbel oder Motor ausführen zu können. Die Dicke der an der zylindrischen Wandung erstarrten Emulsionsschicht kann man aus der Größe des Zylindermantels und der Menge der Emulsion (etwa 260 ccm) leicht errechnen.

Man läßt die erstarrte Emulsion mehrere Stunden an einem kühlen Ort, am besten in einem Eisschrank, stehen - natürlich in völliger Dunkelheit. Um dann die Emulsion zu waschen, kann man den mühsameren Weg wählen, etwa alle Viertelstunde die Flasche mit frischem, kaltem Wasser zu füllen, und diesen Vorgang wenigstens zehnmal zu wiederholen, oder aber man versieht die Flasche mit einem doppelt durchbohrten Stopfen. In die eine Bohrung kommt eine Glasküvette, die fast bis zum Boden der Flasche führt, in die andere eine solche, welche dicht unter dem Stopfen endet. Diese verbindet man mit der Wasserleitung und läßt 10 Stunden einen langsamen Wasserstrom durchfließen. Die erste Methode gestattet die genaue Kontrolle des Auswaschens, wo diese aber nicht erforderlich ist, ist die Durchflußmethode die bequemere. Man kann von einem Hahn aus, durch einen Verteiler, leicht vier Flaschen auf einmal auswaschen. Man kann auch gerade vier Emulsionsproben nebeneinander ansetzen und verarbeiten, ohne daß man bei einiger Übung ein Zuviel feststellen muß.

Die gewaschene Emulsion läßt man abtropfen und schmilzt sie bei 45° auf, fügt sofort 2 ccm einer 10%igen Bromkaliumlösung und 2 ccm einer 10%igen Chromalaunlösung hinzu, filtriert durch ein aus gut gewaschenem Schirring genähtes Beutelchen im Format 10 : 20 cm direkt in eine der genannten Pulverflaschen und füllt auf 500 ccm auf. Man hat sich an der Flasche vorher mit dem Schreibdiamanten eine Marke für dieses Volumen angebracht. Zum Auffüllen kann man gutes Leitungswasser nehmen.

Wenn man mit der Emulsion in diesem Zustande Platten gießen würde, so würde man auch bei geeigneter

Gelatine selten eine höhere Empfindlichkeit als etwa 12° Scheiner feststellen können. Erwärmt man aber die Emulsion in diesem gewaschenen Zustand mit dem geringen Gehalt an Bromkalium weiter auf Temperaturen von 45°, so reift sie in einer bis drei Stunden auf die höchstmögliche Empfindlichkeit, die sich nach der Beschaffenheit der Gelatine erzielen läßt. Diese milde Form der Wärmereitung ist viel sicherer als etwa die Anwendung höherer Temperaturen beim Ansatz, und da sie ein Produkt aus Temperatur und Zeit ist, läßt sich eine unerwartete Schwankung der Temperatur durch eine Verlängerung oder Verkürzung der Zeit ausgleichen. Außerdem kann man über eine solche längere Digestionszeit eine gleichmäßige Temperatur viel leichter erzielen als eine höhere Temperatur für eine viel kürzere Digestionszeit, wobei naturgemäß der Temperaturgrad wesentlich genauer eingehalten werden muß. Man entnimmt jede Stunde der Emulsion 5 ccm und gießt damit eine 9 : 12-cm-Platte.

Das Gießen erfordert einige Übung, ist aber nicht schwer zu erlernen. Auf die nivellierte Spiegelglasplatte legt man ein Blatt Schreibpapier etwa im Format 12 : 16 cm. Darauf kommt die leicht angewärmte, sauber geputzte Glasplatte. Auf die Mitte dieser gießt man rasch die warme Emulsion und verteilt sie mit dem Glascüppchen gleichmäßig so rasch als möglich. Es läßt sich dabei leicht vermeiden, daß etwa Emulsion über den Rand fließt. Die Beleuchtung besteht in einer dunkelroten Lampe, die hinter der Spiegelglasplatte in geringer Höhe mit vertikaler Leuchtfäche angebracht ist, so daß sich diese mattierte Leuchtfäche in der aufgegossenen Emulsion spiegelt. Von der Lampe schirmt man alles Licht so ab, daß nur die Platte und ihre nächste Umgebung beleuchtet ist. Die gegossene Platte schiebt man seitlich von dem Unterlagepapier herunter auf eine völlig im Dunkeln liegende Stelle der Spiegelglasunterlage, wo die Emulsion in horizontaler Lage erstarrt; dazu genügen im allgemeinen bei einer Raumtemperatur von nicht über 16° 10 Minuten. Dann kann man die Platte auf einen Plattenbock in den Trockenraum bringen, zuerst natürlich in eine nur mild geheizte Zone desselben. Daß das Trocknen und Abnehmen der Platten von den Trockengestellen nur bei sehr gedämpftem, roten Licht geschehen darf, ist für die Erzielung der gewünschten hohen Lichtempfindlichkeit selbstverständlich. Doch ist es durchaus zulässig, durch eine passende Deckenlampe mit indirektem Licht dem Raum eine arbeitssichere und doch bequeme Beleuchtung zu geben, die man natürlich nur so lange einschaltet, als man sie unbedingt benötigt. Es wäre aber völlig unrichtig, auf die Beleuchtung ganz zu verzichten.

Wenn man so durch eine Versuchsreihe ermittelt hat, wie lange man mit einer bestimmten Gelatine Nachdigerieren darf, ehe man Schleier erhält, so kann man in weiteren Ansätzen unbesorgt die ermittelte Digestionszeit direkt anwenden. Man muß es sich dabei zur Regel machen, daß man, um haltbare Platten zu erzielen, genügend weit in der Digestionszeit von dem Verschleierungspunkt wegbleibt.

Sehr weiche Gelatinen von geringer Tragfähigkeit für Silbersalze benötigen unter Umständen einen Zusatz von frischer Gelatine vor dem Nachdigerieren der Emulsion. Man weicht dazu bis zu 10 g der Gelatine in dem Wasser ein, das man zum Auffüllen der Emulsion auf das Volumen von 500 ccm benötigt, und fügt die so gequollene Gelatine vor dem Nachdigerieren zu. Wenn Platten nach dem Trocknen sehr glänzend sind, so daß

sie Bleistiftschrift nur schlecht annehmen, so enthält die Emulsion zuviel Gelatine, was bei sehr harten Gelatinen manchmal sogar bei der Anwendung von 20 g noch der Fall sein kann. Solche Platten entwickeln langsam und neigen zu Gelbschleierbildung.

Als Glas verwendet man am besten frisches Trockenplattenglas, das man sich von einer Plattenfabrik verschafft. Gebrauchte Glasplatten müssen sehr sorgfältig

zuerst mit heißer Sodalösung und dann mit Säure und viel Wasser geputzt werden, während man bei frischem Glas nur einen dünnen Brei von Kieselgur aufreibt, die dünne Breischicht auf dem Glas trocknen lässt und mit zwei reinen Tüchern hintereinander rein und glänzend reibt. Emulsionen mit nicht zu weichen Gelatinen haften ohne weitere Vorpräparation auf dem so geputzten Glas. [A. 175.]

## Über den heutigen Stand der Bestimmung von Sauerstoff in Stahl und Eisen.

Von Dipl.-Ing. OSKAR MEYER, Aachen.  
Assistent am Eisenhüttenmännischen Institut Aachen.

(Eingeg. 20. Juni 1928.)

(Fortsetzung aus Heft 48, Seite 1276.)

### Reduktionsverfahren.

Auf anderer Grundlage beruhen das Wasserstoff- und Heißextraktionsverfahren. Man versucht bei diesen, die Oxyde mit Wasserstoff oder Kohlenstoff zu reduzieren, das gebildete Wasser bzw. Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu bestimmen und daraus den Sauerstoffgehalt der Proben zu berechnen.

Die von Ledebur zuerst vorgeschlagene und auch angewandte Methode, mit Hilfe von Wasserstoff die im technischen Eisen vorhandenen Oxyde zu reduzieren, wurde von Oberhoffer und seinen Mitarbeitern<sup>33)</sup> ausgebaut und zu einem Verfahren gestaltet, das in technische Betriebe eingeführt werden konnte und dort gute Dienste leistete. Abb. 1 gibt die augenblicklich verwendete Apparatur wieder.

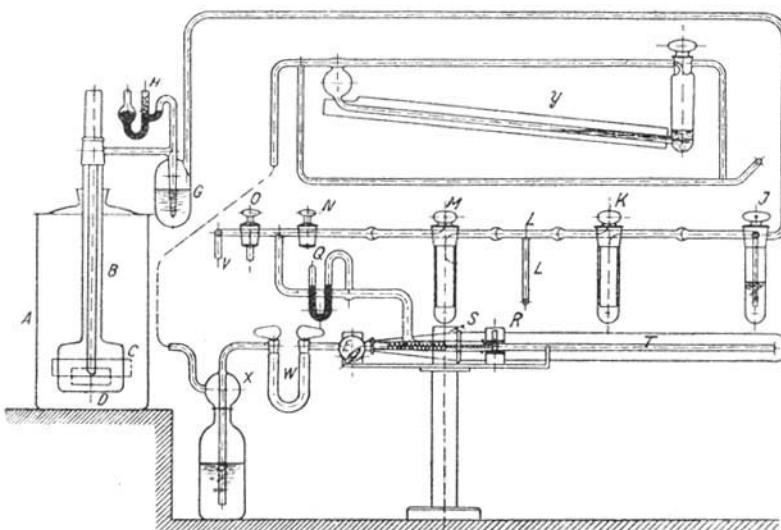


Abb. 1.

Die Stahlprobe, der zur Schmelzpunktterniedrigung Antimon zugesetzt wird, reduziert man im Wasserstoffstrom bei 1100 bis 1200° C und fängt das gebildete Wasser in einem Phosphorpentooxyd-U-Rohr (w) auf. Der zur Analyse erforderliche Wasserstoff wird durch einen Wasserstoffentwickler A (mit Kalilauge gefüllt, Nickelelektroden) geliefert und im Vortrockner J sowie in den beiden Hartmannschen Trockenröhren, K und M, mit  $P_2O_5$  gefüllt, von mitgerissenen Wassertröpfchen befreit. Das Quarzrohr (L) ist mit Platinasbest gefüllt und dient zur Verbrennung der geringen Mengen Sauerstoff, die ein derartig erzeugter Wasserstoff enthalten kann. Die Kontrolle der Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes besorgt ein Differenzmanometer (Y). Das Reaktionsrohr T wird von einem Silitstabofen beheizt und ist durch einen Kappenschliff S, in den das Wasserstoffzuführungsrohr eingeschmolzen ist, mit der übrigen Apparatur verbunden.

<sup>33)</sup> Oberhoffer u. von Keil, Stahl u. Eisen 40, 812 [1920]. Oberhoffer u. Piwowarsky ebenda 44, 113 [1924]. Oberhoffer u. Keutmann, ebenda 45, 1557 [1925]. Oberhoffer, ebenda 46, 10045 [1926].

Im Laufe der Durchbildung dieses Verfahrens stellte sich heraus, daß die Anwendungsmöglichkeit durch eine Reihe von Nachteilen und Fehlerquellen stark gemindert wird. Es ist wohl möglich, in niedrigkohlten Eisensorten Oxyde des Eisens, Mangans, Nickels, des Wolframs und des Kupfers, die Silicate des Eisens und Mangans zum Teil unter den angegebenen Reduktionsverhältnissen zu erfassen, doch ist es unmöglich,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $Cr_2O_3$  zu reduzieren. Die Reduktion dieser Oxyde würde entweder höhere Wasserstoffdrücke oder höhere Reaktionstemperaturen bei vergrößerter Reduktionszeit verlangen, Forderungen, die sich mit der beschriebenen Apparatur nicht verwirklichen lassen und die auch an der Reaktionsfähigkeit des verwendeten Rohres und des Tiegelmaterials scheitern müßten. Es wurde nachgewiesen, daß Temperatursteigerungen über 1200° auf 1400° und 1500° (Legierungsmetall Zinn) mit einer derartigen Erhöhung des Leerwertes der Apparatur verbunden waren, daß es aussichtslos erscheint, auf diesem Wege die schwer reduzierbaren Oxyde zu bestimmen. Bei diesen Temperaturen reagieren sowohl die geringen Kohlenstoffmengen des schmelzflüssigen Probegutes, und dieses selbst mit dem Schiffchenmaterial (z. B. Quarz, Porzellan, D-Masse, Pythagorasmasse,  $MgO$ -Spinell) wie auch der Wasserstoff mit dem Reaktionsrohr. (Quarz, und späterhin auf Grund größerer Versuchsreihen Spezialporzellanimassen der Berliner Porzellanmanufaktur, welche bis 1500° dicht sind.) Die Benutzung von Schiffchen aus Zirkondioxyd und Magnesia konnte die Fehlerquellen nur verringern. Schon Schmidt<sup>34)</sup> wies nach, daß die bei der Einwirkung von Wasserstoff auf den Kohlenstoff von Stahl gebildeten Kohlenwasserstoffe sich an glühenden Quarzwänden zersetzen und schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (900°)  $SiO_2$  zu reduzieren beginnen.

Bei den üblichen Reduktionstemperaturen von 1100° bis 1200° betragen die Leerwerte der Apparatur<sup>35)</sup> in der ersten Stunde etwa 0,001 bis 0,0015 g  $H_2O$ , in den weiteren Stunden 0,0003 bis 0,0006 g  $H_2O$  und belaufen sich im allgemeinen auf etwa 10% der Auswagen, die bei der Sauerstoffbestimmung eines gewöhnlichen, weichen Flußeisens gefunden werden, ein Verhältnis, das bei sehr kleinen Sauerstoffgehalten der Probe natürlich ungünstiger wird. Bei gut desoxydierten Eisensorten schwanken die mit dieser Methode gefundenen Sauerstoffwerte zwischen 0,005 bis 0,035% und gehen bei

<sup>34)</sup> Diss. Aachen 1915; Stahl u. Eisen 39, 379 [1919]. Vgl. auch von Warthenberg, Ztschr. Elektrochem. 18, 515 [1912], über die Reduktion von  $SiO_2$  durch Wasserstoff.

<sup>35)</sup> Unter Leerwert der Apparatur ist hier und im folgenden der Analysenwert zu verstehen, z. B. Auswage  $H_2O$  in Gramm, der sich bei der Durchführung des Versuchs ergibt, ohne daß sich eine Stahlprobe in der Apparatur befindet.