

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 137—140

Aufsatzteil

16. Juli 1918

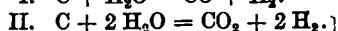
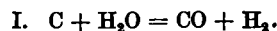
## Über die chemischen Grundlagen der Wassergasbildung.

Von Dr. Ing. Gwosdz, Charlottenburg.

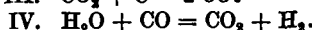
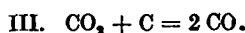
Eingeg. 22./4. 1918.

Die Zersetzung des Wasserdampfes durch glühende Kohle, die die Grundlage der technischen Wassergasgewinnung bildet und auch bei der Erzeugung des Generatorgases eine wichtige Rolle spielt, ist neuerdings Gegenstand eingehender Versuche<sup>1)</sup> gewesen.

Die bisherige Ansicht über die Vorgänge bei der Wassergasbildung, die sich aus der praktischen Beobachtung und auf der Grundlage von Laboratoriumsversuchen entwickelt hatte, ist dahin zusammenzufassen, daß sich der Wasserdampf zunächst primär mit Kohlenstoff unter Bildung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure umsetzt, entsprechend den Reaktionsgleichungen:



Weiterhin können aber sekundär die gasförmigen Bestandteile, noch mit der Kohle sowie untereinander, auch nach folgenden Gleichungen in Reaktion treten:



Die Vorgänge III. und IV. sind nun zwar für sich durch eingehende experimentelle Untersuchungen aufgeklärt worden. Man hat festgestellt, daß sie zu den sog. umkehrbaren Reaktionen gehören, die einem Gleichgewichtszustande zustreben. Hieraus war zunächst zu folgern, daß auch die durch die Gleichungen I. und II. angedeuteten Vorgänge durch die angegebenen Gleichgewichte begrenzt sein müssen, also nicht vollständig verlaufen, was übrigens auch durch die Beobachtung bestätigt wurde, daß der Wasserdampf nie vollkommen zersetzt wird. Ist man nun so auch in der Lage, die Zusammensetzung des Gasgemisches im Gleichgewichtszustande rein rechnerisch zu bestimmen, so ist damit für die Praxis nur wenig gewonnen, da es im technischen Betriebe auf die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes zumeist nicht ankommt. Was hier jedoch mehr interessiert, ist die Frage nach den Umständen, die für das Auftreten der Kohlensäure, die den Heizwert des Gases herabsetzt, maßgeblich sind. Gewiß hatte die Beobachtung im Betriebe im Verein mit den wissenschaftlichen Untersuchungen zu dem allgemeinen Leitsatz geführt, daß hohe Temperaturen in Verbindung mit hinreichend langer Berührungsdauer die Kohlensäure gegenüber dem Kohlenoxyd zurücktreten lassen, aber in der Praxis kommt es weiterhin auf eine genauere Vorstellung über das Maß des Anteils an, den die oben bezeichneten Vorgänge an dem Auftreten der Kohlensäure haben.

Bei den im nachstehenden besprochenen Versuchen, die vor kurzem im Laboratorium für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt wurden, war die Absicht maßgebend, die Wirksamkeit der sekundären Reaktionen soviel als möglich auszuschalten, um die primären Vorgänge tunlichst für sich zu erkennen.

Es lag nahe, als erste Bedingung zur Erreichung dieses Zieles die Innehaltung niedriger Reaktionstemperaturen anzusehen. Dies erschien zunächst als das einzige Mittel, um den Einfluß der Reaktion III einzuschränken. Hatten doch frühere Versuche, so insbesondere die von Julius Lang und die späteren von Clement und Adams sowie die von Rhead und Wheeler, gezeigt, daß die Reduktion der Kohlensäure durch Kohlenstoff bei Temperaturen unterhalb 700—800° recht träge verläuft. Es war demnach zu erwarten, daß die sekundäre Umsetzung von primär gebildeter Kohlensäure bei niedrigen Temperaturen und bei der Wahl kurzer Berührungszeiten verschwindend klein werden mußte. Daß unter

<sup>1)</sup> Vgl. J. Gwosdz, Über die Zersetzung von Wasserdampf an glühender Kohle. Ein Beitrag zur Kenntnis der bei der Wassergaserzeugung auftretenden Vorgänge. Doktor-Ingenieur-Dissertation Berlin 1918. Simions Nf.

diesen Versuchsbedingungen auch die Reaktion IV in hinreichendem Maße verzögert werden könnte, war nach früheren Beobachtungen nicht wahrscheinlich. Hatte doch schon Luggin darauf hingewiesen, daß sich bei den von Harries angestellten Versuchen selbst bei den tieferen Temperaturen in der Gasphase das Wassergasgleichgewicht eingestellt hatte, und diese Tatsache sprach dafür, daß die Reaktion IV:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  auch bei niedrigen Temperaturen wirksam sein müsse. Nun hatte weiterhin Haber im Hinblick auf diese Versuche bereits die Vermutung ausgesprochen, daß die rasche Einstellung des Wassergasgleichgewichtes durch die in der Kohle enthaltene Asche bedingt sein könnte. Diese Bemerkung gab die Anregung, bei den Versuchen auch den Aschengehalt der Kohle zu berücksichtigen und gegebenenfalls mit möglichst aschefreier Kohle zu arbeiten. Diese Absicht wurde noch bekräftigt durch eine Beobachtung Farups, der bei seinen auf ein anderes Ziel gerichteten Versuchen in dem Temperaturintervall von 830—925° keine Kohlensäure in den allerdings nur wenige Kubikzentimeter betragenden Zersetzungsprodukten beim Überleiten von Wasserdampf über Lampenkohle vorgefunden hatte.

Die Schwierigkeiten, die sich aus dem trägen Verlauf der Reaktionen bei den tieferen Temperaturen ergaben, machten eine von der früheren in mancher Hinsicht verschiedene Versuchsanordnung erforderlich. Sie bestand aus einem elektrischen Widerstandsofen mit Silundumrohr, in das ein dünnwandiges Quarzrohr von 23 mm äußerem Durchmesser und 80 cm Länge hineingeschoben wurde. Das Quarzrohr wurde im mittleren Teile auf eine bestimmte Länge mit Kohle beschickt und im übrigen mit Porzellanscherben ausgefüllt. Die Enden des Glühröhres waren durch Gummistopfen abgeschlossen, durch welche Glasröhren für die Zu- und Ableitung des Dampfes bzw. der Gase hineinragten. Das von einer dünnen Porzellanröhre umschlossene Thermoelement des Le Chatelierpyrometers wurde durch eine in der Mitte des Ofenmantels befindliche Öffnung an das Silundumrohr gelegt.

In den von der Hausleitung abgezweigten elektrischen Stromkreis war außer dem Silundumrohr noch ein Rheostat und ein Amperemeter eingeschaltet. Durch Änderung des Widerstandes konnte das Heizrohr mit einer Stromstärke von 12—25 Ampere bei 110 Volt Spannung auf Temperaturen von 550—870° erhitzt werden. Um einen leicht regelbaren Wasserdampfstrom zu erzielen, wurde als Verdampfer ein Glaskolben mit elektrischer Innenbeheizung verwendet, der in einem mit Holzwole gefüllten Kasten untergebracht war. Die für die Versuche erforderliche Dampfmenge wurde mit Stromstärken von 4,5—9 Ampere erzielt. Der aus dem Verdampfer abströmende Dampf wurde noch in einer zwischen ihm und dem Glühröhr eingeschalteten, von einer kleinen Gasflamme beheizten Kupferrohrspirale überhitzt.

Das aus dem Glühröhr abströmende Gas- und Dampfgemisch wurde durch einen wassergekühlten kleinen Meßzylinder geleitet, in dem sich der Wasserdampf niederschlug. Die Menge des in einem bestimmten Zeitabschnitt niedergeschlagenen Wasserdampfes bot einen Maßstab zum Vergleich der bei den Versuchen angewandten Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes durch das Glühröhr. — Die aus dem Meßzylinder abströmenden Gase wurden unmittelbar in mit Quecksilber abgeschlossenen Glasbüretten aufgefangen.

Die Gasproben wurden nach der Hempel'schen Methode analysiert und der Reihe nach der Gehalt an Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd festgestellt. Die Wasserstoffbestimmung erfolgte nach der neuerlich von Prof. K. A. Hofmann<sup>2)</sup> ausgebildeten Methode, die auf der Absorption des Wasserstoffes in einer mittels Osmiumdioxid in Gegenwart von Palladium und Platin aktivierten Natriumchloratlösung beruht.

Die Bestimmung der innerhalb einer bestimmten Zeit gesammelten Menge von Kondenswasser und Gas gestattete den Anteil des zersetzten Wasserdampfes angenähert zu berechnen.

Die wesentlichen Ergebnisse der Versuche sind in den Zahlentafeln 1 bis 3 niedergelegt.

<sup>2)</sup> Ber. 49, 1650 [1916].



Zahlentafel 1.  
Versuche mit Gaskoks.  
Aschengehalt 8,5 %.

Nr.	Länge der Brennstoffschicht cm	t Grade C.	100 ccm Gas aufgefangen in Min.	Gasanalyse				Bemerkungen
				CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Rest	
1	24	775	1 1/2	26,8	8,6	60,4	4,2	Größere Dampfgeschwindigkeit
2	24	792	1 1/2	20,1	20,3	56,1	4,5	
3	24	810	9	16,4	22,6	56,3	4,7	Sehr geringe Dampfgeschwindigkeit, Kondenswasserzunahme während längerer Zeit sehr gering
4	24	830	14	12,6	32,0	50,5	4,9	
5	24	838	14	10,0	32,5	49,2	8,3	Geringe Dampfgeschwindigkeit
6	24	840	1/4	9,5				
7	24	855	1/4	10,0				Mit großer Dampfgeschwindigkeit; viel unzersetzter Dampf
9	12	800	1/2	17,2	23,3	56,0	3,5	

Bei der ersten Versuchsreihe (Zahlentafel 1), die mit Koks ausgeführt wurde, erfolgte noch keine genauere Bestimmung der Dampfgeschwindigkeit, auch wurde noch mit höheren Temperaturen gearbeitet. Der Anteil der Kohlensäure war selbst bei Anwendung großer Dampfgeschwindigkeiten verhältnismäßig hoch. Diese Versuche zeitigten gegenüber den Ergebnissen früherer Versuche noch nichts Neues.

Das Glührohr wurde darauf mit einem fast aschefreien Brennstoff, nämlich mit Bogenlampenkohle, beschickt, die zur Vergrößerung der Oberfläche in kleine Zylinder geteilt worden war. Bei dieser Versuchsreihe wurde ein völlig anderes Verhalten des Wasserdampfes bei seiner Einwirkung auf die glühende Kohle festgestellt, das insbesondere bei den tieferen Temperaturen in schroffem Gegensatz zu den Ergebnissen der älteren Untersuchungen stand.

Zahlentafel 2.  
Versuche mit Lampenkohlenstiften.  
Aschengehalt 0,1 %.

Nr.	Länge der Brennstoffschicht cm	t Grade C.	100 ccm Gas aufgefangen in Min.	Kondenswasser in 10 Min. ccm	Zersetzter Dampf %	Gasanalyse				Bemerkungen
						CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Rest	
10	13,5	830	1 1/2	5,7	4,3	5,1	41,6	49,9	3,4	sehr geringe Dampfgeschwindigkeit und wenig Kondenswasser
11	13,5	830	1	10,0	3,7	4,0	41,1	49,8	3,7	
12	13,5	830	3/4	18,0	2,7	3,7	42,2	49,8	3,7	
13	13,5	830	12			10,4	32,4	52,4	4,8	
14	13,5	838	1	8,0	4,6	4,2	4,8			
15	12,0	750	3 1/2	4,0	2,6	3,2	43,8	49,0	4,0	
16	12,0	750	2 1/2	6,0	2,5	4,0				
17	12,0	745	4	5,0	1,8	3,7	43,8	48,3	4,2	
18	12,0	725	4	10,0	0,9	4,6				
19	12,0	690	2 1/2	3,2	4,5	4,2				
20	12,0	670	2 3/4	9,0	1,5	4,3				
21	12,0	610	70	7,0	0,08	4,7	39,2	49,6	6,5	
22	12,0	610	80	10,0	0,05	5,0	42,1	47,1	5,7	
23	12,0	560	360			8,6	39,5	40,0	11,9	

Wie aus der Zahlentafel 2 hervorgeht, hatte das Gasgemisch schon bei den ersten drei bei 830° angestellten Versuchen nach Abscheidung des Wasserdampfes einen Kohlenoxydgehalt von über 40%

und zeigte demnach bereits die Zusammensetzung des in der Praxis für gewöhnlich erzeugten Wassergases. Die Mengenverhältnisse von Kohlenoxyd und Kohlensäure wurden durch die angewandten verschiedenen Dampfgeschwindigkeiten noch kaum merklich beeinflusst. Erst als mit einem so langsamen Dampfstrom gearbeitet wurde, daß auch nach längerer Zeit nur eine geringe Menge Kondenswasser abgeschieden war, stieg der Kohlensäuregehalt etwa zu dem doppelten Betrage an (Versuch 13). Bei der Temperatur von 830° konnte demnach unter sonst gleichen Bedingungen ein Ansteigen des Kohlensäuregehaltes und eine Abnahme des Kohlenoxydanteiles bei sehr langer Berührungsdauer unzweifelhaft festgestellt werden, was zu der Folgerung berechtigt, daß die Kohlensäurebildung nur von sekundärer Art sein kann.

Als nun bei den folgenden Versuchen die Temperatur immer tiefer gewählt wurde, ergab sich die überraschende Beobachtung, daß bei ähnlichen Bedingungen, wie denen der Versuche 10 bis 12, bis zu den Temperaturen von 610° herab keine merkliche Änderung der Gasbeschaffenheit eintrat, und der Kohlenoxydgehalt nach wie vor sehr hoch blieb. Selbst bei dem unter sehr geringer Gasentwicklung angestellten Versuche von 560° (Nr. 23) betrug der CO-Gehalt noch 39,5% bei 8,6% CO<sub>2</sub>.

Um zu prüfen, ob andere Kohlenarten von ähnlicher Beschaffenheit sich ebenso wie die Lampenkohle verhalten, wurden der Reihe nach noch Elektrodengraphit, Zuckerkohle und Retortengraphit angewendet. Auch bei diesen Kohlen wurden noch hohe Kohlenoxydgehalte erzielt. Der CO<sub>2</sub>-Anteil war allerdings in allen Fällen schon merklich höher, am meisten beim Retortengraphit, am wenigsten bei der Zuckerkohle.

Zahlentafel 3.  
Versuche mit Holzkohle.  
Aschengehalt 1,4 %.

Nr.	Länge der Brennstoffschicht cm	t Grade C.	100 ccm Gas aufgefangen in Min.	Kondenswasser in 10 Min. ccm	Zersetzter Dampf %	Gasanalyse				Bemerkungen
						CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Rest	
35	24	790	1	3,1	11,7	17,3	23,3	54,2	5,2	Die Temperaturen nicht ganz konstant
36	24	764	3	6,7	2,3	28,7	5,6	63,4	2,3	
37	16	674	15	5,6	0,55	26,0	8,0	61,4	4,6	Etwas zu wenig CO <sub>2</sub>
38	16	674	15	10,0	0,32	25,3	6,4	61,4	6,9	
39	4	674	7	6,0	1,1	25,2	11,0	60,2	3,6	Dampfgeschwindigkeit war ein wenig höher als bei Versuch Nr. 39
40	4	678	10			25,7	9,4	60,1	4,8	
41	5	590	7	4,3	1,3	28,8	5,3	61,6	4,2	
42	24	570	5	2,4	3,8	28,7	4,3	62,2	4,8	
43	24	560	18	2,3		29,0	3,9			Probe von Versuchen mit dem Gasofen. Der Querschnitt d. Glührohrs war beträchtlich größer als bei dem Glührohr d. Hauptversuche
44	7	680	6 1/2	1,7	5,1	27,2	4,2	60,4	8,2	

Nach diesen Versuchen wurde das Verhalten bei Holzkohlen, namentlich unter Benutzung verschiedener Schichtstärken, näher untersucht. Schon aus den Vorversuchen war erkannt worden, daß bei Temperaturen unter 770° ausnahmslos nur hohe CO<sub>2</sub>- und niedrige CO-Konzentrationen zu erzielen waren (vgl. Zahlentafel 3, Versuch Nr. 44). Da dasselbe Verhalten auch jetzt beobachtet wurde (vgl. die Versuche Nr. 36 bis 38), wurde versucht, durch Anwendung geringer Brennstoffschichten den Verhältnissen der primären Zersetzung des Wasserdampfes näher zu kommen. Allein die Versuche Nr. 39 bis 41 lassen bezüglich der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen gegenüber den übrigen Versuchen beträchtliche Unterschiede nicht erkennen. Der CO-Gehalt bei den Versuchen Nr. 39 und 40 ist allerdings etwas höher als bei dem mit viermal längerer Brennstoffschicht ausgeführ-

ten Versuch Nr. 38. Die Unterschiede sind jedoch nicht so groß, um weitere Schlüsse zuzulassen. Bei den tieferen Temperaturen zeigte sich noch eine weitere Abnahme des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes bei entsprechender Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration. Der Kohlenoxyd-gehalt betrug aber bei  $560^\circ$  immerhin noch 3,9%.

Die früher ausgesprochene Vermutung von Lang, der unterhalb  $600^\circ$  kein Kohlenoxyd nachzuweisen vermochte und hieraus die ausschließlich primäre Zersetzung des Wasserdampfes nach der Reaktion  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$  gefolgert hat, ist somit als unzutreffend erwiesen. Die Annahme einer ausschließlich primären Zersetzung des Wasserdampfes nach der Reaktion  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$  wird insbesondere durch die mit Lampenkohle angestellten Versuche als endgültig abgetan anzusehen sein. Berücksichtigt man die außerordentliche Trägheit des Vorganges  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  selbst noch bei Temperaturen von  $700^\circ$ , so erscheint es als ausgeschlossen, daß diese Reaktion als sekundärer Vorgang bei den tieferen Temperaturen hinsichtlich der  $\text{CO}$ -Bildung noch irgend nennenswert in Betracht kommen könnte.

Ein weiteres Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen ist die Erkenntnis, daß bei der Zersetzung des Wasserdampfes durch glühende Kohle die Bildung der Kohlensäure keineswegs, wie man bisher annahm, durch die Temperatur bestimmt ist. Sie ist vielmehr in erster Linie von der Beschaffenheit der Kohle abhängig. Allerdings war das Auftreten des hohen Kohlenoxydgehaltes bei Anwendung niedriger Temperaturen nur an solchen Kohlenarten zu beobachten, die für die gewöhnliche Gaserzeugung nicht in Frage kommen dürften. Ferner entsprechen die gewählten Versuchsbedingungen insbesondere hinsichtlich der Einwirkungsdauer nicht den in praktischem Wassergasbetriebe obwaltenden Verhältnissen. Trotzdem dürften die Versuchsergebnisse zu einem besseren Verständnis der theoretischen Grundlagen der Generatorgaserzeugung führen.

Die beim Arbeiten mit den reineren Kohlenarten gefundenen Zahlen legten die Vermutung nahe, ob nicht die primäre Zersetzung des Wasserdampfes überhaupt ausschließlich nach der Reaktion  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$  erfolgt. Eine Bildung des Kohlenoxyds durch Reduktion der Kohlensäure nach der Gleichung  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  konnte über die für das Gleichgewicht mit der Kohle geltenden Mengenverhältnisse nicht in Frage kommen, und diese letzteren schienen mindestens in den Fällen unterhalb  $700^\circ$  bedeutend überschritten zu sein. Nach den von Boudouard u. a. für das Gleichgewicht des Generatorgases ermittelten Zahlen müßte für  $680^\circ$  das Verhältnis für  $\text{CO} : \text{CO}_2$  etwa gleich 1 sein und würde, wie leicht angenommen werden könnte, auch durch den geringen Teildruck von  $\text{CO} + \text{CO}_2$  im Gasgemisch nicht allzu stark beeinflusst werden. Aber diese Annahme erweist sich bei rechnerischer Behandlung der Frage als irrig, indem sich herausstellt, daß der Teildruck von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  unter den gewählten Versuchsbedingungen eine maßgebliche Rolle spielt.

Die Rechnung ergibt, daß auch der für niedrige Temperaturen so außerordentlich hohe  $\text{CO}$ -Gehalt der Gase, wie er bei diesen Versuchen zum ersten Male erzielt werden konnte, nicht notwendig zu der Annahme einer ausschließlichen primären Bildung von Kohlenoxyd führt. Man kann nur sagen, daß die Kohlensäurekonzentration bei sehr niedrigem Teildruck der Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen sehr gering wird. Da in keinem Fall eine geringere als die dem Gleichgewicht entsprechende Kohlensäurekonzentration festgestellt worden ist, ist auch die Voraussetzung einer Zersetzung des Wasserdampfes unter gleichzeitiger primärer Bildung von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  in dem für das Gleichgewicht mit der Kohle maßgeblichen Verhältnis nicht von der Hand zu weisen.

Die bei der Wassergasbildung obwaltenden Verhältnisse werden hiernach höchstwahrscheinlich am richtigsten durch die Annahme gekennzeichnet, daß das aus dem Wasserdampfmolekül abgespaltene Sauerstoffatom sich zunächst mit dem Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbindet, worauf ein Teil des letzteren jedoch sofort durch weiteren Wasserdampf in dem Maße zu Kohlensäure oxydiert wird, daß sich alsbald das Gleichgewicht der Gasbestandteile Kohlensäure und Kohlenoxyd mit der Kohle einstellt. Daneben ist aber auch bei allen Kohlenarten ein Reaktionsbestreben wirksam, das auf die weitere Bildung von Kohlensäure unter entsprechender Verminderung des Kohlenoxydgehaltes abzielt, und das sich als in hohem Maße von der Art der Kohle abhängig erwiesen hat. Am stärksten tritt es bei den natürlichen Brennstoffen (Holzkohle, Koks), am schwächsten bei den künstlichen Kohlen (Lampenkohle, Zuckerkohle) hervor. Es scheint nicht wesentlich von der Reaktionsfähigkeit der Kohle bedingt. Hingegen findet die bereits von Haber ausgesprochene Mutmaßung, daß an der raschen Einstellung des

Wassergleichgewichtes die Aschenbestandteile der Kohle einen wesentlichen Anteil besitzen, in den Versuchsergebnissen ihre Stütze. Trat doch die Kohlensäurebildung im Gegensatz zu der praktisch aus reinem Kohlenstoff bestehenden künstlichen Kohle, bei der sie sehr träge erfolgte, bei der aschehaltigen natürlichen Kohle sehr stark und fast augenblicklich hervor. Nun war allerdings der Aschenrückstand der verwendeten Weidenkohle gering. Aber hier macht die äußerst feine Verteilung der Asche in der Kohle ihre stark katalytische Wirkung erklärlich. [A. 51]

## Zur Geschichte der lichtempfindlichen Substanzen.

Von Prof. Dr. BORUTTAU, Berlin.

(Aus einem im Berliner Bezirksverein gehaltenen Vortrage.)

(Eingeg. 21./6. 1918.)

Daß die Sonne auf Farbstoffe pflanzlicher, tierischer und mineralischer Herkunft verändernd einwirkt, mußte schon das Altertum bemerken. Die Maler und Architekten so gut wie die Tuchfärber mögen es oft genug zu ihrem Schaden erfahren haben. Vitruvius beschreibt so etwas ausdrücklich für die Farben dekorativer Wandmalereien. Dioskorides beschreibt die Methode, dunkles Terpentinöl in der Sonne zu bleichen. Merkwürdig ist es, daß die Mitwirkung der Sonne beim Entstehen von Farbstoffen bei den Schriftstellern des klassischen Altertums nicht erwähnt wird. Vom Blattgrün nicht zu reden, kommt hier vor allem der Purpur in Frage, der ja damals als Farbstoff große Wichtigkeit hatte. Vielleicht wußte man es schon früher, aber nach Bischoffs Geschichte der Färbekunst (1780) ist es erst die Tochter des byzantinischen Kaisers Konstantin VIII., Eudoxia Makrembolitissa gewesen, welche zu Ende des 10. Jahrhunderts n. Chr. beschrieben hat, daß nach Eintauchen des Zeuges in die aus der Purpurschnecke hergestellte Farbbühe die Farbe erst dann volle Tiefe erreicht, wenn die Sonnenstrahlen länger eingewirkt haben, eine Tatsache, die erst 1684 von dem Engländer Robert Cole als neu wieder ausdrücklich beschrieben worden ist.

Es war dies also zu einer Zeit, wo die Chemie, der Alchimie allmählich entwachsend, bereits die Stoffe kannte und anfang, sich mit ihnen zu beschäftigen, die für die Technik der auf photochemischen Wege hergestellten Abbildung, die Photographie, grundlegend geworden sind; nämlich die Silbersalze.

Allerdings geht noch heute durch einen Teil der Literatur der Geschichte der Wissenschaften, und findet sich in einem Buche, wie Darmstaedter-du Bois-Reymonds Handwörterbuch die Angabe, daß Georg Fabricius aus Chemnitz, der vielseitig gelehrte, auch als gekrönter Dichter geschätzte Rektor der Meißner Fürstenschule 1565 die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers entdeckt habe.

Wie Eder in Wien indessen bereits in der ersten Auflage seiner Geschichte der Photographie 1885 nachgewiesen hat, ist das ein Irrtum, welcher dem berühmten französischen Physiker Fr. Arago zur Last gelegt werden muß. Wie ich mich selbst in der französischen Ausgabe seiner gesammelten Werke überzeugt habe, schreibt dieser verdiente Historiker, Biograph und Forscher der exakten Naturwissenschaften, daß in der Schrift „De rebus metallicis“, die zu Konrad Gesners, des Züricher Erneuerers der Naturwissenschaften in Deutschland „De omni rerum fossilium genere libri aliquot“ vom Jahre 1565 gehört und bei Jakob Gesner in Zürich gedruckt ist, eine Beschreibung des natürlichen Chlorsilbers als „Hornsilber“ stehe, und daß „dessen Farbe am Lichte in dunklere, graue, blaue, violette Töne übergang“. Diese Angabe ist immer weiter übernommen worden; wie sie zustande gekommen, ist jetzt nicht zu finden. Jedenfalls steht sowohl in „de rebus metallicis“ wie in dem genannten, Gesner übersandten Katalog des Sammlungsschrankes von Kettmann in Dresden zwar die Erwähnung des „durchscheinenden, gelblichen, an der Flamme wachsartig schmelzenden Hornsilbers“, aber von seiner Veränderung im Licht ist nichts gesagt. (Siehe das Original und Eders „Quellenschriften“.) Ebenso wenig weiß davon Croil, der 1608 die künstliche Darstellung des Chlorsilbers angab. Glauber erwähnt 1658, daß eine Lösung von Silber in „Stark Wasser“ (Salpetersäure) „harte Hölzer dem Ebenholz gleich färbt, und Pelzwerk und Gefieder kohlschwarz.“ Noch Boyle, der hier viel genannt wird, gibt in seinen „Experimenta et considerationes“ 1660 an, daß das Hornsilber sich an der Luft schwärze, und daß Goldlösung in Königswasser Haut, Nägel, Elfenbein usw. dauerhaft purpurrot färbt. Die Lichtempfind-