

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 CO-Gehaltes bei entsprechender Zunahme der CO<sub>2</sub>-Konzentration. Der Kohlenoxydgehalt betrug aber bei 560° immerhin noch 3,9%.

Die früher ausgesprochene Vermutung von Lang, der unterhalb 600° kein Kohlenoxyd nachzuweisen vermochte und hieraus die ausschließlich primäre Zersetzung des Wasserdampfes nach der Reaktion C + 2 H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub> gefolgt hat, ist somit als unzutreffend erwiesen. Die Annahme einer ausschließlich primären Zersetzung des Wasserdampfes nach der Reaktion C + 2 H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub> wird insbesondere durch die mit Lampenkohle angestellten Versuche als endgültig abgetan anzusehen sein. Berücksichtigt man die außerordentliche Trägheit des Vorganges CO<sub>2</sub> + C = 2 CO selbst noch bei Temperaturen von 700°, so erscheint es als ausgeschlossen, daß diese Reaktion als sekundärer Vorgang bei den tieferen Temperaturen hinsichtlich der 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 Einwirkungsduer 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 C + H<sub>2</sub>O = CO + H<sub>2</sub> erfolgt. Eine Bildung des Kohlenoxyds durch Reduktion der Kohlensäure nach der Gleichung CO<sub>2</sub> + C = 2 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° bedeutend überschritten zu sein. Nach den von Budoduardu. a. für das Gleichgewicht des Generatorgases ermittelten Zahlen müßte für 680° das Verhältnis für CO : CO<sub>2</sub> etwa gleich 1 sein und würde, wie leicht angenommen werden könnte, auch durch den geringen Teildruck von CO + CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> + CO unter den gewählten Versuchsbedingungen eine maßgebliche Rolle spielt.

Die Rechnung ergibt, daß auch der für niedrige Temperaturen so außerordentlich hohe 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 CO und CO<sub>2</sub> 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 erklärlieh. [A. 51]

## Zur Geschichte der lichtempfindlichen Substanzen.

Von Prof. Dr. BOERUTTAU, 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 Tuchfärbere mögen es oft genug zu ihrem Schaden erfahren haben. Vitruvius beschreibt so etwas ausdrücklich für die Farben dekorativer Wandmalereien. Diokles 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 Färbe-kunst (1780) ist es erst die Tochter des byzantinischen Kaisers Konstantin VIII., Eudoxia Makrembolissa gewesen, welche zu Ende des 10. Jahrhunderts n. Chr. beschrieben hat, daß nach Eintauchen des Zeuges in die aus der Purpurschnecke hergestellte Farbbrühe 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 anfing, sich mit ihnen zu beschäftigen, die für die Technik der auf photochemischem 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 Darmstadt-Bois-Reymonds Handwörterbuch die Angabe, daß Georg Fabricius aus Chemnitz, der vielseitig gelehrt, 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 Zürcher 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 überging“. 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 Sammlungschrances von Klemann 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“.) Ebensowenig weiß davon Croall, der 1608 die künstliche Darstellung des Chlorsilbers angab. Glauuber 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 Goldlösungen in Königswasser Haut, Nägel, Elfenbein usw. dauerhaft purpurrot färbe. Die Lichtempfind-

lichkeit entgeht ihm. Das Verdienst, die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze wirklich erkannt, experimentell bewiesen und auch bereits zu Abbildungsversuchen (ohne Camera) verwendet zu haben, müssen wir vielmehr mit E d e r dem deutschen Polyhistor, Arzte, Philologen und Begründer der Geschichte der Medizin in Deutschland, Johann Heinrich Schulze, zuweisen, dessen diesbezügliche Versuche, die von dem Bestreben, den Balduinschen Leuchtstein (lumineszierendes Calciumnitrat) künstlich darzustellen, ausgingen und im Jahre 1727 in den *Acta physico-medica der leop.-carol. Akademie der Naturforscher* veröffentlicht wurden. Sie sind in E d e r s Quellschriften wiedergegeben, und vor kurzem ist Schulzes Biographie nebst Würdigung und Schriftenverzeichnis in hervorragender Ausstattung, ein Erzeugnis würdig der Wiener graphischen Versuchs- und Lehranstalt, nach durch den Krieg bedingten Schwierigkeiten dank der Mitwirkung kriegsbeschädigter Graphiker von E d e r veröffentlicht worden. (Die beiden Bücher wurden vorgelegt und Schulzes Leben eingehend beschrieben.) Erst nach Schulze hat Jean Hellot in Paris angegeben, daß mit Silbernitratlösung auf Papier geschriebene Schriftzüge durch Belichtung sichtbar werden (Abhandlung über verschiedene Arten sympathetischer Tinte 1737.) Schulze hat durch besondere Kontrollversuche nachgewiesen, daß bei der Schwärzung eines chlorsilberhaltigen Niederschlages von Silbercarbonat die Lichtwirkung und nicht die Wärmewirkung der Sonnenstrahlen in Betracht kommt. Solche Versuche hat, angeregt durch du Hamel und Reaumur's Beobachtungen am Purpur (nach Cole s. o.) und Montis Angaben über Bleichungen der Blumenfarben durch die Luft (?), 1757 Beccaria (GB) für die verschiedensten Stoffe angestellt, darunter auch für rein gefälltes Chlorsilber, ohne Schulzes Arbeit zu kennen. (Siehe E d e r s Quellschriften.) Die Reduktion bei der photochemischen Schwärzung des Chlorsilbers hat dann der große Schelle in seiner „chemischen Abhandlung von der Luft und vom Feuer“ 1777 klar gezeigt, auch das Ammoniak gewissermaßen als Fixiermittel erkannt, insofern als es das geschwärzte Silber nicht mehr auflöst wie das nicht-reduzierte Chlorsilber. Auf die weitere Entwicklung der Photographie mit Silberpräparaten als Geschichte des technischen Prozesses — Niepce und Daguerre, Fox Talbot usw. usw. — soll hier natürlich nicht eingegangen werden. Nur sei daran erinnert, daß Nicephore Niepce seine ersten Camerabilder zwar auf Metallplatten aber mit Asphalt als lichtempfindlicher Schicht angestellt hat und durch Ätzung derselben Begründer des Lichtdruckes und der Heliogravüre wurde. Für diese wie die anderen „photomechanischen Reproduktionsverfahren“ — Photozinkographie und Autotypie — ist nun bekanntlich die Grundlage die Tatsache, daß mit chromsauren Salzen behandelte Leimschichten durch Belichtung unlöslich werden. Wie steht es mit der ersten Geschichte dieses photochemischen Prozesses? 1798 hatte Vauquelin entdeckt, daß die Chromsäure mit Silber ein rotes Salz bildet, dessen Farbe im Lichte dunkler wird. Im Jahre 1832 fand der Jenaer Chemieprofessor Gustav Suckow, daß chromsaure Salze ohne Silber in Gegenwart organischer Substanz lichtempfindlich sind. Suckow war 1828 Doktor geworden mit einer preisgekrönten „Commentatio physica de lucis effectibus chemicis“, die er 1832 zu einem deutschen Buche über die chemischen Wirkungen des Lichtes erweiterte, und die eine, wenn auch mehr kompilatorische, aber doch kritische, vollständige und gutgeschriebene Darstellung der damaligen photochemischen Kenntnisse bildet. In der deutschen Neubearbeitung beschreibt er seine Entdeckung (nach E d e r ) folgendermaßen: „Setzt man eine Auflösung von zweifach chromsaurem Kali und zweifach schwefelsaurem Kali der Einwirkung des Sonnenlichtes aus und bestreut das efflorescierte Salz an verschiedenen Stellen mit Zucker, so bildet sich die schönste farbige Moosvegetation. Durch die Beleuchtung wird nämlich in diesem Prozesse ein Teil des Säurestoffes der Chromsäure ausgeschieden, so daß dadurch grünes chromsäuerliches Kali gebildet wird.“ Der Engländer Mungo Ponton hat 1839 mit Bichromat getränktes Papier belichtet, und Béquerel d. Ä. fügte 1840 Stärkekleister dazu. Die Bichromatgelatine erfand aber erst Fox Talbot, der 1852 ein englisches Patent auf die Herstellung photographischer Stahlätzungen mit ihrer Hilfe nahm.

Als erste Entdeckung der Lichtempfindlichkeit von Eisensalzen wird die 1725 erfolgte Erfahrung der berühmten nach ihm benannten Eisentinktur durch den russischen Kanzler und späteren Feldmarschall Bestuscheff (1693—1766) genannt, deren Zusammensetzung lange gehcim blieb; es ist eine alkoholische Eisenchloridlösung, die im Lichte sich entfärbt, im Dunkeln goldgelb wird (L a -

mottes Goldtropfen). Also reversible Reduktion durch das Licht; näher untersucht von Gehlen 1804. Die Lichtempfindlichkeit des Ferrioxalats, die graphisch-technisch so wichtig geworden ist, hat zuerst 1831 Doeberlein in seiner Schrift über chemische Wirkungen der Imponderabilien in der Natur beschrieben, die auch sonst viele photochemische Tatsachen enthält, und auf die sein Schüler, der schon genannte Suckow, sich stützen konnte.

Diese wenigen erwähnten Punkte können als Marksteine in der Geschichte der photochemischen Forschung und Technik angesehen werden. [A. 83.]

## Zur quantitativen Molybdänbestimmung.

Von Dr. Ing. KUNO WOLF, Charlottenburg.

(Eingeg. 6./6. 1918.)

Je mehr Bestimmungsmethoden für ein und dasselbe Element vorliegen, um so wahrscheinlicher ist es, daß jede einzelne Methode nur annähert die zu einer wirklich quantitativen Bestimmung führenden physikalisch-chemischen Bedingungen erfüllt. Im folgenden möge auf eine Fehlerquelle hingewiesen werden, die bei allen Mo-Bestimmungen immer dann auftritt, wenn die Wägeform  $\text{MoO}_3$  durch Glühen erhalten werden soll. Hat man beispielsweise das Mo als Sulfid quantitativ ausgefällt, so kann man folgendermaßen verfahren:

1. Das noch feuchte Sulfid wird in einen Porzellantiegel gebracht und bei  $100^\circ$  getrocknet. Hierauf wird bei bedecktem Tiegel mit einer kleinen Flamme bis zum vollständigen Veraschen des Filters erhitzt und das Sulfid durch vorsichtig gestiegerte Temperatur in Trioxyd übergeführt.

2. Das Filtrieren und Ausglühen des Sulfidniederschlages erfolgt in einem Goochtiegel. Der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Man stellt nun den Goochtiegel in einen Nickeltiegel, erhitzt bei bedecktem Tiegel vorsichtig mit kleiner Flamme, bis der Geruch nach  $\text{SO}_2$  verschwunden ist, dann bei offenem Tiegel, bis der Boden des Nickeltiegels schwach glüht, bis zur Gewichtskonstanz<sup>1)</sup>.

Eine Gewichtskonstanz, bei der das Endprodukt tatsächlich  $\text{MoO}_3$  ist, wird jedoch nur dann erreicht, wenn das Glühen unter ganz bestimmten Bedingungen stattfindet. Es ist bekannt, daß das Trioxyd durch Glühen sich verflüchtigt, sublimiert. Mit der von A. Fischer und J. Weise angegebenen Apparatur<sup>2)</sup> habe ich festgestellt<sup>3)</sup>, daß eine vollständige Umwandlung in  $\text{MoO}_3$  bei  $400^\circ$  erreicht wird. Im Intervall  $400\text{--}450^\circ$  bleibt das gebildete Trioxyd unverändert; oberhalb  $450^\circ$  sublimiert es. Die Umwandlung in  $\text{MoO}_3$  im elektrischen Widerstandsofen nach Fischer und Weise führt demnach zu einwandfreiem Resultat, wenn das Glühen bis zur Gewichtskonstanz im Intervall  $400\text{--}450^\circ$  stattfindet. Praktisch reguliert man den Strom so, daß eine mittlere Temperatur von  $425^\circ$  nicht überschritten wird. Zur Temperaturmessung diente ein Platin-Platinrhodiumelement, angeschlossen an ein in Temperaturgrade geteiltes Millivoltmeter. Dieser Widerstandsofen ist besonders für das Glühen elektrolytisch erhaltener Niederschläge geeignet. Für das Glühen des Molybdänsulfides empfiehlt es sich, folgende Anordnung zu treffen: Der das Sulfid enthaltende Porzellan- bzw. Goochtiegel wird in einen geräumigen Tiegel gestellt, und letzterer mit einer Asbestplatte verschlossen, die eine Öffnung besitzt, durch die das Thermoelement hindurchgeführt wird. Diese Anordnung dürfte sich für solche Fälle eignen, bei denen es nur auf Vergleichsdaten einer größeren Versuchsreihe kommt. Für exakte Bestimmungen ist eine Anordnung zu wählen, bei der eine genaue Temperaturmessung möglich ist. Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß die üblichen Bestimmungsmethoden, bei denen das Endprodukt  $\text{MoO}_3$  ist, übereinstimmen die Resultate geben, wenn beim Glühen die Temperatur von  $425^\circ$  nicht überschritten wird.

<sup>1)</sup> Vgl. Vita-Massenez, Chem. Untersuchungsmethoden 41 [1913].

<sup>2)</sup> A. Fischer und J. Weise, Über die elektroanalytische Best. d. Mo, Z. analyt. Chem. 51, 537 [1912].

<sup>3)</sup> Kuno Wolf, Das elektrochemische Verhalten d. Mo, Dissertation Aachen [1913]. [A. 76.]