

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 Doeberle 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 Resultate, 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.]