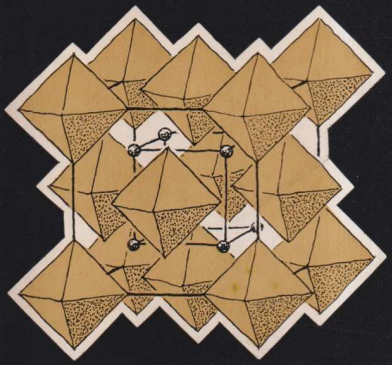
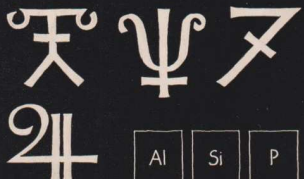
# AUF DER SPUR DER ELEMENTE

*ENGELS*

*NOWAK*

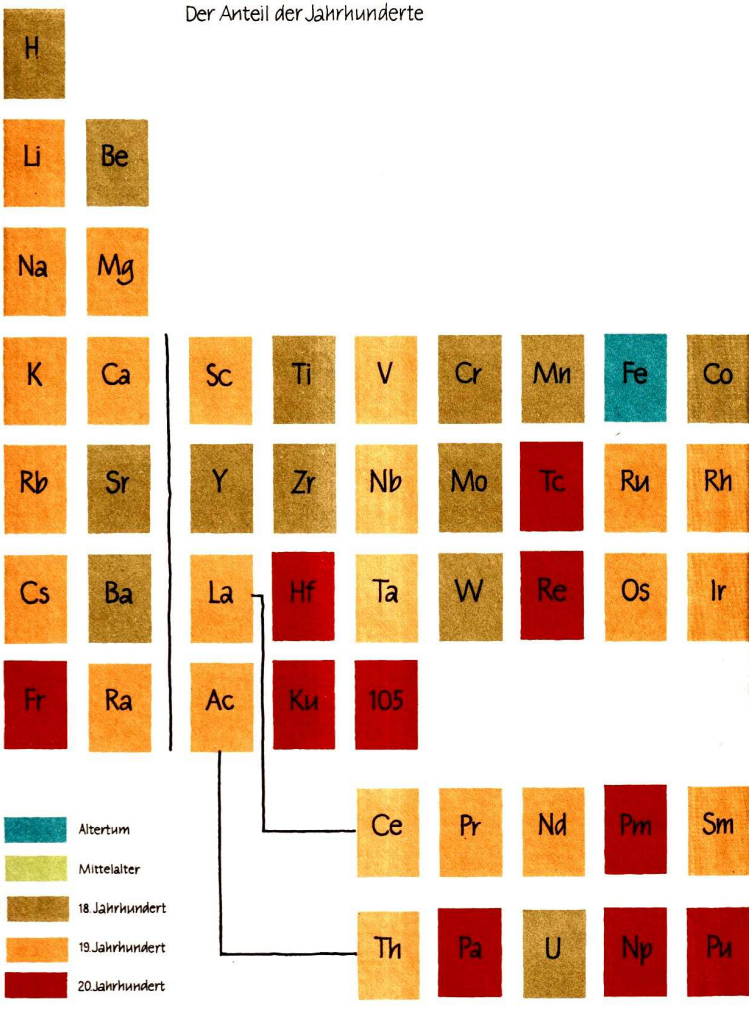


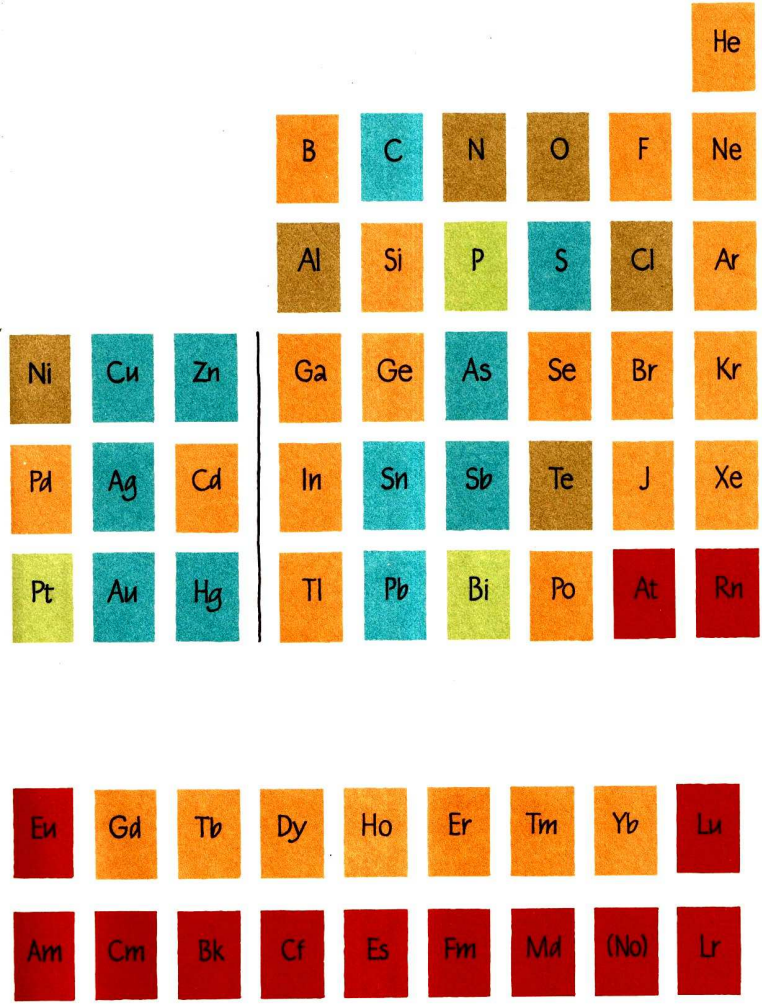




| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Al | Si | P |
| Cu | Zn<br>Altertum | Ga | Ge<br>1886 | As |
| Ag | Cd<br>1818 | In | Sn | Sb |
| Au | Hg | Tl | Pb<br>Altertum | Bi |


Der Anteil der Jahrhunderte
H
Li
Be
Na
Mg
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Cs
Ba
La
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Fr
Ra
Ac
Ku
105
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Th
Pa
U
Np
Pu
Altertum
Mittelalter
18. Jahrhundert
19. Jahrhundert
20. Jahrhundert


He
B C N O F Ne
Al Si P S Cl Ar
Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr
Pd Ag Cd In Sn Sb Te J Xe
Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn
Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Am Cm Bk Cf Es Fm Md (No) Lr

# AUF DER SPUR DER ELEMENTE

Von Doz. Dr. rer. nat. habil. Siegfried Engels und Dr. rer. nat. Alois Nowak

Mit 202 Bildern

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie · Leipzig 1971

ES 18 C 1

Hergestellt in der Deutschen Demokratischen Republik
Redaktionsschluß: 15. 12. 1970
Lektor: F. Nawrocki
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
Satz und Druck: Gutenberg Buchdruckerei, Betrieb der VOB „Aufwärts", 53 Weimar, Marienstraße 14
Bildgestaltung: Dipl.-Graph. K. Thieme
Typographie und Schutzumschlag: H. Matthieu
Karten: MDI 1027/70
VLN 152-915-61-71

# Vorwort

Dieses Buch ist weder ein Lehrbuch der Chemie noch ein Geschichtsbuch, obwohl es von der Chemie handelt und zahlreiche »Geschichten« enthält. Es will durch Darstellung eines Teilgebietes der Fachwissenschaft »Chemie« jeden naturwissenschaftlich und historisch interessierten Leser ansprechen und ihn mit dem Charakter chemischen Denkens und chemischer Produktionsprozesse bekannt machen. Darüber hinaus will es den Leser zu weiteren Studien anregen.

Das Buch berichtet an ausgewählten Beispielen von der Entstehung der Produktionstechnik, insbesondere der Metallurgie. Bestimmte Aspekte der Grundstoffchemie werden ebenso behandelt wie solche der Atomphysik und Kernchemie. Durch weitgehenden Verzicht auf spezielle fachliche Vorkenntnisse wird die Geschichte der Entdeckung und Nutzung der chemischen Elemente in ihrem historischen Ablauf, aber auch unter dem Gesichtspunkt ihrer technischen Bedeutung und Anwendbarkeit dargestellt. Theoretische Gesichtspunkte werden nur da angeführt, wo das zum Verständnis des Gesamtzusammenhangs unbedingt notwendig ist (z. B. bei der Behandlung des Elementbegriffs, der Phlogistontheorie, des Periodensystems der Elemente, der Transurane).

Der Leser wird weiterhin mit Persönlichkeiten der Chemie- und Physik-Geschichte vertraut gemacht. Er erfährt dabei von den Leistungen der Forscher, die eine »Ordnung in die Dinge« brachten (*D. I. Mendelejew, L. Meyer*), die das Periodensystem der Elemente gleich um ganze Gruppen bereicherten (*H. Davy, W. Ramsay*), die den Weg jenseits der Aktinide beschritten (*G. N. Flerov*) und vieles andere mehr. Es wird aber auch von dem Mißbrauch chemischer Elemente in den Händen Gewissenloser berichtet.

Für wertvolle Hinweise und die Durchsicht der Manuskripte sind wir Frau Dr. *I. Strube*, Leipzig, zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir den Herren Prof. Dr. *W. Haberditzl*, Berlin, und Chem.-Ing. *G. Beitel*, Leipzig, für eine Reihe von Anregungen zum Manuskript. Die graphische Gestaltung des Buches übernahm Herr Dipl.-Graph. *K. Thieme*, Leipzig, dem wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen. Dem VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie in Leipzig danken wir für die überaus gute Zusammenarbeit und für die Ausstattung des Buches.

*Siegfried Engels* *Alois Nowak*

Halle-Neustadt und Berlin, im Januar 1971

# Предисловие

Данная книга не является ни учебником по химии, ни руководством по истории, хотя в ней говорится о химии, и содержит она ряд „историй".

Замысел её заключается в том, чтобы познакомить читателя, заинтересованного естественными науками и историей, с особенностями химического мышления и химическими производственными процессами. В доступной каждому форме в книге излагается специальная часть химии, после ознакомления с которой у читателя возникает интерес к дальнейшему изучению этого предмета.

На подобранных примерах книга показывает происхождение производственной техники, в особенности металлургии. Определённые аспекты основных элементов химии рассматриваются в ней так же, как и таковые в атомной физике и ядерной химии.

При широком отказе от приведения специальных подготовительных знаний по предмету авторы излагают историю открытия и использования химических элементов в её исторической последовательности с указанием на их техническое значение и применяемость. Теоретические обоснования приводятся лишь там, где это является необходимым для лучшего понимания взаимосвязи в целом (напр. при анализе понятия элемент или теории флогистона, периодической системы элементов или трансурановых элементов).

Далее книга знакомит читателя с выдающимися деятелями истории развития химии и физики. Книга осведомляет читателя о достижениях тех исследователей, которые „навели порядок" в химическом хозяйстве (Д. И. Менделеев, Л. Мейер), которые обогатили периодическую систему элементов сразу целыми группами (Х. Дэви, В. Рамсей), которые стали на путь исследования послеактинидного периода (Г. Н. Флёров) и многое другое.

Наряду со сведениями о развитии химии в настоящей книге даны также указания на злоупотребление химическими элементами, находящимися в руках безответственных, потерявших совесть людей и государств.

За ценные указания и просмотр рукописи мы выражаем глубокую благодарность кандидату наук И. Струбе в Лейпциге. Большая благодарность приносится также профессору В. Хабердицелю в Берлине и инженеру-химику Г. Бейтелю в Лейпциге за ряд данных ими указаний, касающихся рукописи. Графическое оформление книги взял на себя график К. Тиме в Лейпциге, за что и ему выражается сердечная благодарность.

За хорошее содействие в издании книги и её художественное оформление авторы выражают признание и благодарность издательству VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie в Лейпциге.

З. Энгельс А. Новак

Галле-Нойштадт и Берлин
Январь 1971 года

# Preface

This is neither a textbook of chemistry nor a book of history, although it does deal with chemistry and does contain a number of "histories". This book is addressed to each reader with interests in science and history who wants to learn more about a particular sphere of the science of chemistry. It will introduce him to the character of chemical thinking and of chemical process production. It will also stimulate the reader to further studies.

In selected examples the book describes the origins of the technique of production, especially in the metallurgical field. Some aspects of basic chemical industry are treated as well as those of atomic physics and nuclear chemistry. Neglecting scientific fundamentals, the history of the discovery and use of chemical elements is depicted from the point of view of technical importance and utility. Theoretical considerations are included only where it is absolutely necessary for the comprehension of the entire context (for instance when treating the conception of an element, the phlogistic theory, the periodic table or the transuranic elements).

The reader will also be introduced to personalities of chemical and physical history. He will learn about the accomplishments of scholars who "put things in order" (D. I. Mendelejew, L. Meyer), who added whole new groups to the periodic table (H. Davy, W. Ramsay), who went beyond the boundary of the actinide series (G. N. Flerov) and many more. He will also be informed of the misuse of chemical elements in the hands of men without conscience.

Thanks are due to Dr. I. Strube, Leipzig, Prof. W. Haberditzl, Berlin, and Chem.-Ing. G. Beitel, Leipzig, Mrs. Strube perused our typescript and gave us valuable suggestions whereas Prof. Haberditzl and Mr. Beitel stimulated our efforts in many ways. The graphic illustrations were done by Dipl.-Graph. K. Thieme, Leipzig, to whom we are deeply indebted. Finally we thank our publishers, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie in Leipzig, for good cooperation in producing this book.

*Siegfried Engels* *Alois Nowak*

Halle-Neustadt and Berlin, January 1971

Inhaltsverzeichnis

*Geschichte ohne Helden*

14 Prognose kontra Historie
15 Bau»steine« oder »-materialien«?
16 »Individuen« in Chemie und Gesellschaft
17 »Rückblick« in den Kosmos

*Am Ursprung der Kultur*

20 Die »gute alte Zeit«?
21 Dichtung bringt Informationen
22 Der göttliche Schmied
22 Außenseiter der Gesellschaft
23 Wer kam zuerst?
23 Unbekannte Helfer
24 Das Beste kommt zuletzt
25 Metallurgie und Geographie
26 Die heilige Zahl
26 Priester und »Banausen«

*Symbol eines Zeitalters: Bronze, Zinn, Kupfer*

30 Was geschah in der Bronzezeit?
31 Mischkristalle, Glocken und Kanonen
32 Der Engpaß: Zinn
34 Kupfer: Partner der Elektrizität

*Die gedachte Welt*

38 Woraus besteht die Welt?
38 Die Weisen und die Elemente
39 Das »Nichts« als Kriterium
39 Das Leere und das Unteilbare
40 Eigenschaften und Gegensätze
41 Ausreichend für 2000 Jahre

*Gold: Traum und Wirklichkeit*

44 Das Metall der Könige
46 Fälscher, Magier, Laboranten
47 Die »hermetische Hochzeit«
51 Alchemie, mach Arcana!
51 Das Metall des Merkur
53 Der »König« der Metalle

*Ein »Wunderstoff« und seine Verwandten*

56 Das geheimnisvolle Licht
58 Bekannte Verwandte — oder der »Triumphwagen Antimonii«
60 Das Gift der Borgias
61 Die Dosis macht es
61 Noch »im Kommen«: Wismut
62 Elemente mit »Doppelleben«
63 Im Kreislauf des Lebens
64 Feuer in der Tasche

*Das Element mit den tausend Gesichtern*

68 Ein spät erkanntes Element
69 Kohle ist nicht gleich Kohle
70 Was ist Kohle?

72 Über 700 000 Verbindungen!
75 »Metallischer« Kohlenstoff und Rußproduktion
76 Diamanten aus der Presse?

*Das Element, das es nicht gibt*

80 Wie hältst Du's mit dem Elementbegriff?
83 Die »Feuerprobe«
84 Die Lösung: Ein Irrtum
86 Der Wendepunkt der Chemie

*Das enträtselte Chaos: Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff*

92 Das Milieu der Gase
94 Das reinste Phlogiston: Wasserstoff
95 Es gibt viele »Sorten« Wasserstoff
96 Dephlogistisierte Luft = Feuerluft = Sauerstoff
98 »Mephitische Luft« oder die verpaßte Gelegenheit: Stickstoff
99 Lebensnotwendig sind beide

*Metalle, die der Strom uns schenkte*

104 Der linke Flügel des Periodensystems
106 Ein Fehlbetrag von vier Prozent: Lithium
107 Unterschiede und Gemeinsamkeiten

*Vom Ursprung der Salze: Die Halogene*

112 Von »sauren« Oxiden
112 Von »muriatischer Säure« und »dephlogistisierter Salzsäure«
114 Der »Umweg« über die Algen: Jod
116 Das Dritte im Bunde: Brom
116 Das »Radical« des Fluorwasserstoffs: Fluor
118 Vom Nutzen der Halogene

*Ordnung in den Dingen: Das Periodensystem der Elemente*

122 Zwei Forscher und ihr System: D. I. Mendelejew und L. Meyer
125 Die Vorgänger
127 Erste Bewährungsproben
127 Ein wenig Physik: Die atomphysikalischen Grundlagen des Periodensystems der Elemente
128 Grenzen des Systems?

*Von Kronjuwelen, Smaragden und einem Eka-Element: Aluminium, Beryllium und Gallium*

132 Silber aus Lehm: Aluminium
135 Smaragde, Aquamarine und — Kernreaktoren: Beryllium
139 Jahresproduktion: 90 kg Gallium
140 Das Eka-Aluminium
140 Gallium: ein Metall mit großer Zukunft?

*Der Sand verwandelt sich: Silizium, Bor; Titan, Zirkonium und Hafnium*

144 Von »Fluorkieselgas« und dem Element »Kiesel«: Silizium
146 al Kaja und das Radikal bore oder boracium: Bor
148 Von den Ursöhnen der Erde: Titanium
151 Stets gemeinsam: Zirkonium und Hafnium

*Auf der Spur des Lichts: Rubidium, Zäsium; Indium, Thallium*

156 Die »äußeren« Spektren der Atome
156 Bunsen + Kirchhoff und — ein Römer: caesius und rubidus
158 Wenig später: Thallium und Indium
159 Seltene Metalle?

*Was noch in den Erzen steckt: Die Chalkogene*

164 Es gibt mehr Mineralien als Gesteine
164 Die Geschichte einer Säure
167 Die Geschwister unter den Elementen: Selen und Tellur
169 Wertvolle Nebenprodukte

*Im Schatten der Großen: Germanium, Zink, Kadmium und Blei*

172 Ein »experimentum crucis« für das Periodensystem: Germanium
174 Das achte Metall: Zink
176 plumbum nigrum: das gewöhnliche Blei
177 Von der Entdeckung eines »Arsenik-gehaltes: Kadmium
179 Im »Schatten« der Großen?

*Die Säule der Zivilisation: Eisen, Kobalt und Nickel*

182 Eine Magnetnadel tanzt aus der Reihe
183 Die Schwierigkeiten werden gemeistert
187 Von Berggeistern und Kanonen: Kobalt
189 Nur ein Schimpfwort?: Nickel

*Von gewichtigen Erzen und bedeutenden Minderheiten: Chrom, Molybdän und Wolfram; Mangan und Rhenium*

192 Im roten Bleispat aus Sibirien: Chrom
193 Versuche mit Wasserbley: Molybdän
194 Von zinnfressenden Wölfen und schweren Steinen: Wolfram
195 Der falsche Magnet und das mineralische Chamäleon: Mangan
197 Die letzte klassische Entdeckung eines Elements: Rhenium
198 Nicht nur zur Stahlherstellung

*Die »Unbedeutenden«: Vanadin, Niob und Tantal*

202 Ein Element wird zweimal entdeckt: Vanadin
203 Eine griechische Königsfamilie: Tantalus, Pelops und Niobe
206 Ein Stahlveredler und zwei Metalle des Atom- und Raumfahrtzeitalters

*Metalle der »Seltenen Erden«: 17 an der Zahl*

210 Der Steckbrief einer Gruppe
212 Die Entdeckung des Ekabors: Skandium
213 Der »Stammbaum« einer Gruppe
216 Die »Wiederentdeckung« der Seltenerdmetalle

*Von »minderwertigem Silber« und seinen Verwandten: Die Platinmetalle*

218 Die drei Dyaden einer übervollen Gruppe
219 Billiger als Silber: Platin
220 Vier der fünf Begleiter werden gefunden
222 Das jüngste Kind der Platinfamilie: Ruthenium
223 Nicht nur für Schmuckwaren!
225 Verborgene Kräfte

*Silber, ein Element mit Vergangenheit und Zukunft*

230 Im Schatten des Goldes
231 Weltmacht Silber
232 Im Banne der Technik
233 Wie man den Augenblick festhält

*Wankende Grundsätze: Edelgase und ihre Verbindungen*

238 $^1/_{120}$ der Luft
238 Triumph der dritten Dezimale: Entdeckung des Argons
239 Im Spektrum der Sonne: Helium
240 Die Eka-Elemente: Neon, Krypton und Xenon
241 Eine Zufallsentdeckung und ihre Folgen: Chemische Verbindungen der Edelgase
241 Ein Dogma entsteht
242 Eine Sauerstoffverbindung weist den Weg

*An der Schwelle einer neuen Zeit*

248 Uranus und Thor stehen Pate
249 Strahlen bringen es an den Tag: Polonium und Radium
253 Produkte des Zerfalls: Vier Metalle und ein Gas
253 Die natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen
254 Element 89: Aktinium = Emanium
255 Die Muttersubstanz des Aktiniums: Protaktinium, das langlebige Isotop des Breviums
256 Die nächsten Zwei: Franzium und Astat
256 Element 87: Franzium
257 Element 85: Astat
258 Ein Gas mit vielen Namen: Radon
259 Die Lücken werden geschlossen: Technetium und Promethium
259 Jahrelang ohne Namen: Element 43
261 Element 61: Illinium kontra Florentium; Zyklonium oder Prometheum?

*Jenseits des Urans*

266 Am Anfang: . . . ein Irrtum
271 Ein Physiker versucht sich in der Chemie
275 Eine Hypothese hilft suchen
275 Zurück zum Jahre 1944!
277 Das nächste Paar: Element 97 und 98
277 Im Neutronenfluß von »Mike«: Element 99 und 100
278 17 Atome von Element 101
280 Väter geben Namen: Element 102
282 Im Wettlauf mit der Zeit: Nochmals Element 102; Element 103
283 Jenseits der Aktiniden: Element 104 und 105
286 g.g-Kerne und »Magische Zahlen«

289 *Entdeckungsjahre der einzelnen Elemente*
290 *Chronologische Übersicht über wichtige Fortschritte in der Kenntnis und Verwendung der chemischen Elemente*

300 *Weiterführende Literatur*
301 *Namenverzeichnis*
303 *Elementverzeichnis*
305 *Bildquellenverzeichnis*

# *Geschichte ohne Helden*

*. . . Die Bekanntschaft mit dem geschichtlichen Entwicklungsgang des menschlichen Denkens (ist) . . . auch darum für die theoretische Naturwissenschaft ein Bedürfnis, weil sie einen Maßstab abgibt für die von dieser selbst aufzustellenden Theorien.*

*Friedrich Engels* [1]

## Prognose kontra Historie

Noch niemals ist den Menschen die Zukunft so greifbar nahe erschienen wie zu unserer Zeit. Wir sind es bereits gewohnt, dem Heute in Perspektiven und Prognosen um Jahrzehnte vorauszugreifen, und der von ihnen erfaßte Zeitraum erscheint uns so überschaubar wie unsere Gegenwart. Wissenschaftliche Planungs- und Leitungsmethoden erlauben uns, Produktionskennziffern, Investitionsabläufe und selbst Forschungsergebnisse auf Jahre im voraus anzugeben. Solche »Weissagungen« über die Zukunft sind in unserem heutigen hochtechnisierten Zeitalter keine Vermessenheit, sondern sie ergeben sich notwendig aus unserem wissenschaftlichen und technischen Entwicklungsstand. Wie der Fahrer eines mit hoher Geschwindigkeit dahinrasenden Autos seinen Blick nicht auf das richten darf, was unmittelbar vor seinen Kotflügeln liegt, sondern die weit voraus liegenden Kurven so rechtzeitig in seine Reaktionen einkalkulieren muß, daß er sie glatt und sicher durchfahren kann, so fordert das Tempo unserer industriellen Entwicklung den weiten Blick in die Zukunft. Wehmütige Erinnerungen an die Vergangenheit sind da nicht am Platze. Was sollen, was helfen da bei den vor uns stehenden großen Aufgaben historische Rückblicke? Hat die Beschäftigung mit Wissenschaft und Technik der Vergangenheit überhaupt noch Sinn?

Diese Frage muß aus zwei Gründen eindeutig bejaht werden. Einmal ist der heutige Stand von Wissenschaft und Technik aus dem Wissen und den Erfahrungen der vor uns lebenden Generationen hervorgegangen und teilweise durch sie bedingt. Dieses Wissen und die Methoden, mit denen es erworben wurde, richtig zu studieren, bedeutet Einblick nehmen in die Methodik wissenschaftlichen Arbeitens.

Der sowjetische Chemiehistoriker *Figurowski* [2] drückt dies folgendermaßen aus: »Die Bekanntschaft mit dem gesamten Verlauf der historischen Entwicklung der Chemie ist für den modernen Chemiker schon deshalb notwendig, weil sie ihm die verschiedenen Seiten im Prozeß der Sammlung von praktischen Erfahrungen, experimentellem Material und theoretischen Verallgemeinerungen eröffnet. Die Untersuchung der Geschichte der einzelnen Entdeckungen, des Meinungskampfes, des Einflusses der Traditionen usw. ermöglicht dem modernen Chemiker, sich die Erfahrungen in der Wissenschaft und der Produktion vieler Generationen hervorragender Vertreter der Wissenschaft und Technik anzueignen und in seiner wissenschaftlichen Tätigkeit zu verwerten.«

Es gibt aber noch einen zweiten Grund für Rückblicke auf die Technik und Wissenschaft früherer Zeiten. Gerade die wissenschaftlich begründete Voraussage zukünftiger Entwicklungen ist nämlich undenkbar ohne genaue Kenntnis der Vergangenheit. Zwar kann man zu diesem Zweck nicht einfach die Entwicklung des betreffenden Gebietes in der Vergangenheit gedanklich in die Zukunft fortsetzen, sondern man muß für ein wirklich prognostisches Arbeiten Modelle für möglichst fernliegende, gerade noch überschaubare Zustände aufstellen und, von diesen ausgehend, reale Vorstellungen über die nähere und nächste Zukunft ableiten, aber die Modelle selbst können nur aus den Entwicklungen und Erfahrungen der Vergangenheit begründet und abgeleitet werden. Dazu muß man manchmal ziemlich weit zurückgehen; so wurde eine Prognose über die Stahlproduktion, mit deren Hilfe es gelang, das Sauerstoff-Aufblasverfahren vorherzusagen, aus einer Analyse der Stahlerzeugung abgeleitet, die bis zum Jahre 1800 zurückreichte [3].

So reichen denn auch die folgenden Kapitel von einer manchmal recht fernen Vergangenheit bis in die nahe Zukunft, von den rohen Kupfer- und Bronzewerkzeugen der ausgehenden Steinzeit bis zum elektronischen Bauelement und zum Atomkraftwerk. Sehr vieles, was wir noch hätten schildern können oder sollen, mußte weggelassen werden, weil es zum eigentlichen Thema nicht in genügend enger Beziehung stand. Wir hoffen aber, daß es uns gelungen ist, zu zeigen, daß viele der technischen und wissenschaftlichen Errungenschaften, auf die wir heute so stolz sind, sich in gerader Linie aus Kenntnissen entwickelt haben, die schon zu sehr frühen Zeiten vorhanden waren, und wie diese Entwicklung verlaufen ist. »Zu jeder Zeit«, sagt *J. D. Bernal* [4], »ist die Wissenschaft das Gesamtergebnis alles dessen, was bis dahin Wissenschaft war. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht statisch. Wissenschaft ist weit mehr als die Gesamtsumme der bekannten Tatsachen, Gesetzmäßigkeiten und Theorien. Sie ist eine

ständige Entdeckung neuer Tatsachen, Gesetzmäßigkeiten und Theorien, die kritisiert und oft ebensoviel verwirft, wie sie wieder aufbaut. Nichtsdestoweniger wächst das Gebäude der Wissenschaft stets weiter.«

## Bau»steine« oder »-materialien«?

Wir wollen versuchen, in den nun folgenden Kapiteln an einem Teilgebiet der Entwicklung der menschlichen Produktionsweisen, genauer an einem Teilgebiet der anorganischen Chemie und ihrer Technologie, einige Besonderheiten chemischen (und z. T. physikalischen) Denkens und chemischer Produktionsprozesse in ihrer Abhängigkeit von ihrer Wechselwirkung mit den Produktivkräften und und Produktionsverhältnissen ihrer Zeit zu betrachten. Notwendigerweise muß dabei vieles ungesagt bleiben, was eigentlich noch zu einer vollständigen Darstellung der historischen Verhältnisse oder der chemischen Gesetzmäßigkeiten und Tatsachen dazugehört hätte. Diejenigen Leser, welche sich in der einen oder anderen Richtung noch genauer informieren wollen, müssen wir auf die zitierte Originalliteratur sowie auf die einschlägigen Lehrbücher verweisen, außerdem auf das mehrfach zitierte Buch von *V. G. Childe* »Der Mensch schafft sich selbst«, das nicht nur eine interessante und leicht verständliche Einführung in die Frühgeschichte darstellt, sondern das in seinem ersten Abschnitt auch eine großartige Darstellung einiger der Prinzipien historischer Betrachtungsweise gibt, die für uns ebenfalls maßgebend waren. Erwähnen möchten wir außerdem noch das (allerdings recht umfangreiche) Werk von *J. D. Bernal* »Die Wissenschaft in der Geschichte« [4].

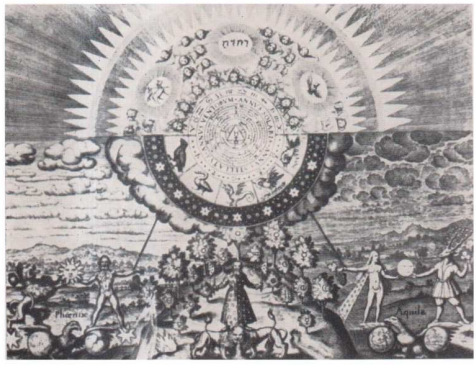
Das Teilgebiet der anorganischen Chemie und Technologie, von dem nachfolgend die Rede sein wird, ist die Entdeckung, Herstellung und Anwendung der chemischen Elemente, also der rund 100 Substanzen, von denen eine englische Autorin (*M. E. Weeks*) nicht ganz zu Unrecht sagt, daß wir dem Wissen über sie einen großen Teil unserer materiellen Annehmlichkeiten verdanken [5]. Allerdings ist das insofern eine Binsenwahrheit, als ja die ganze uns umgebende Welt aus diesen Substanzen aufgebaut ist, und auch wir selber bilden nur insofern eine Ausnahme, als in unserem Körper einige von ihnen nicht oder nur in äußerst geringen Mengen vorkommen.

Häufigkeitsverteilung einiger Elemente in der Erdkruste in Prozent

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sauerstoff | 49,5 | Stickstoff | 0,03 |
| Silizium | 25,8 | Rubidium | 0,029 |
| Aluminium | 7,57 | Fluor | 0,028 |
| Eisen | 4,7 | Barium | 0,026 |
| Kalzium | 3,38 | Zirkonium | 0,024 |
| Natrium | 2,43 | Chrom | 0,019 |
| Kalium | 2,41 | Nickel | 0,015 |
| Magnesium | 1,95 | Strontium | 0,014 |
| Wasserstoff | 0,88 | Vanadin | 0,014 |
| Titan | 0,41 | Zink | 0,012 |
| Chlor | 0,1 | Kupfer | 0,01 |
| Phosphor | 0,09 | | |
| Kohlenstoff | 0,087 | Silber | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Mangan | 0,085 | Gold | etwa $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Schwefel | 0,048 | Radium | etwa $9{,}5 \cdot 10^{-11}$ |

Der faszinierende Gedanke, daß die Vielfalt der uns umgebenden Natur aus nur wenigen Bausteinen entstanden ist, tauchte in der Entwicklung des menschlichen Denkens ziemlich früh auf, und zwar löste er die noch ältere Annahme ab, daß sich die Welt aus einem einzigen Urstoff entwickelt habe. Die Annahme eines solchen Urstoffes findet sich etwa im 12. Jahrhundert v. u. Z. in den indischen Weden (tad ekam) und den aus etwa der gleichen Zeit stammenden frühesten Schriftzeugnissen der griechischen Kultur (hylé[1]), sie wurde dann aber

[1]) Das griechische Wort »hylé« bedeutete ursprünglich »Holz«, später »Stoff, Materie, Urstoff«. In der modernen chemischen Nomenklatur lebt es noch in der Nachsilbe -yl, mit der Radikale bezeichnet werden.



Mystische Darstellung des Weisen, umgeben von den Elementen der Natur, allegorischen Darstellungen der alchemistischen und aristotelischen Elemente und der Stufen des „Magisteriums" (Schlußbild des „Musaeum hermeticum", Frankfurt 1678).

„Was unten ist, so, wie das was oben ist: und was oben ist so, wie das was unten ist, damit die Wunder des einen Dinges zustande gebracht werden"

fallengelassen, weil sie sich zuweilig mit der Wirklichkeit in Übereinstimmung bringen ließ. Um das Jahr 50 v. u. Z. bildeten die Römer durch willkürliche Zusammenstellung der drei Buchstaben *L*, *M* und *N* für diese Bausteine die Bezeichnung Element. Sie wollten damit andeuten, daß die Elemente durch Zusammentreten in verschiedener Ordnung ebenso die verschiedenen Stoffe bildeten, wie durch unterschiedliches Zusammenfügen von Buchstaben Wörter und Sätze gebildet werden können. Richtiger wäre es freilich gewesen, als Bau»steine« die Atome, die normalerweise kleinsten Teilchen der uns umgebenden Natur,[1] zu bezeichnen, während die Elemente nach unserer heutigen Anschauung vielmehr so etwas wie »Arten von Bausteinen« darstellen — man könnte vielleicht auch »Baumaterialien« sagen. Wollte man allerdings wissenschaftlich exakt angeben, was wir heute unter Elementen verstehen, dann müßte man das etwa so ausdrücken: Chemische Elemente sind Stoffe, die nur Atome gleicher Kernladungszahl enthalten. Diese Definition enthält nicht nur viele Begriffe, die bisher noch nicht erwähnt worden sind, sondern bis sie aufgestellt werden konnten, mußten die menschliche Technik und das menschliche Denken erst einen weiten Weg zurücklegen, von dem wir einen kleinen Teil in den nun folgenden Abschnitten betrachten wollen.

## »Individuen« in Chemie und Gesellschaft

Die historische Entwicklung des Elementbegriffes und der Chemie überhaupt ist aber nur eine Seite dessen, was wir in diesem Buche darstellen wollen. Auch die Eigenschaften der Elemente, ihr Vorkommen und ihre Anwendungsmöglichkeiten bieten vieles Interessante. Diese rund 100 »Bausteine« weisen nämlich bei näherer Betrachtung deutlich ausgeprägte Ähnlichkeits- und Verwandtschaftsbeziehungen, aber auch ausgeprägte Unterschiede auf, so daß sie uns als ausgeprägte »Individuen« erscheinen. Jede Zeit hatte denn auch ihre besonderen »Lieblinge« unter den Elementen, so das Altertum und das frühe Mittelalter die Metalle, das späte Mittelalter Antimon und Phosphor und die Frühzeit der modernen Chemie den Sauerstoff. Heute stehen die »künstlichen« Elemente im Mittelpunkt des Interesses, und morgen wird vielleicht ein Element »modern«, das heute noch als ausgesprochen »uninteressant« gilt. Diese größere oder geringere Rolle bestimmter Elemente in Wissenschaft und Technik hängt selbstverständlich vorwiegend von der Entwicklung der Produktionsmittel und — in wei-

[1] Die noch kleineren Elementarteilchen entstehen gewöhnlich nur bei kosmischen Vorgängen.

terem Sinne — auch der Produktionsverhältnisse der jeweiligen Epoche ab. In diesem Sinne könnte man den forschenden und schaffenden Menschen den eigentlichen Helden dieses Buches nennen, obgleich auf konkrete Personen und ihre Schicksale nur in wenigen Fällen eingegangen wird — nicht etwa, weil diese Wenigen größer waren als andere vor oder nach ihnen, sondern weil sie so im Schnittpunkt der Entwicklungslinien ihrer Zeit standen, daß diese in ihren Ansichten und ihrem Schicksal wie in einem Brennspiegel wiedergegeben wird. Damit werden weder ihre Leistungen noch diejenigen der vielen anderen Forscher, die nur am Rande oder gar nicht erwähnt werden, irgendwie geschmälert. *J. D. Bernal* [4], selbst ein bedeutender Wissenschaftler, drückt dies so aus: »Natürlich hatten große Persönlichkeiten entscheidenden Einfluß auf die Entwicklung der Wissenschaft, jedoch können ihre Leistungen nicht losgelöst von ihrer gesellschaftlichen Umwelt untersucht werden. ... Die Tatsache, daß sie Menschen ihrer Zeit sind, die den gleichen formenden Einflüssen unterliegen und dem gleichen gesellschaftlichen Zwang unterworfen sind wie andere Menschen, erhöht nur ihre Bedeutung. Je größer die Persönlichkeit, um so mehr ist sie von der Atmosphäre ihrer Zeit durchdrungen. Nur dadurch kann sie diese so umfassend begreifen, daß sie das Denken und Handeln wesentlich zu ändern vermag.«

Obgleich mit den chemischen Elementen viele Namen von Wissenschaftlern mittelbar verknüpft sind — einige sogar unmittelbar, weil sie zur Namensbildung für neu entdeckte Elemente, wie Gadolinium, Fermium, Mendelevium und andere, herangezogen wurden —, kann also auf ihr Leben und ihre Leistungen hier nicht näher eingegangen werden. Es existieren jedoch zahlreiche ausgezeichnete Sammlungen von Biographien, die an verschiedenen Stellen dieses Buches zitiert sind und die diese Aufgabe wahrscheinlich besser lösen, als wir es vermocht hätten. Wir können uns also mit diesem Hinweis begnügen.

## »Rückblick« in den Kosmos

Bevor wir jedoch mit der Darstellung der vielfältigen Beziehungen zwischen dem Menschen und den chemischen Elementen beginnen, wollen wir noch kurz einen Prozeß erwähnen, der sich lange vorher abgespielt hat und trotzdem heute noch nachwirkt, nämlich die Entstehung der Elemente. Eigentlich überschreiten wir damit allerdings die Grenzen dessen, was in der Chemie erlaubt ist, denn es handelt sich dabei um Vorgänge, die nicht mehr in das Gebiet der Chemie gehören. Wir müssen vielmehr zur Untersuchung dieser Frage die Ergebnisse von zwei anderen Wissenschaften mit heranziehen, von Physik und Astronomie. Die Spektralanalyse (vgl. S. 156) zeigt uns, daß in der Sonne etwa 70 von den rund 90 auf der Erde vorkommenden Elementen vorhanden sind. Eine Abschätzung ihrer Häufigkeit nach der Stärke der Spektrallinien zeigt jedoch, daß etwa 60 % der Sonnenatmosphäre aus Wasserstoff bestehen. An zweiter Stelle der Häufigkeit folgt Helium mit etwa 6 %, während die Menge der übrigen Elemente mit steigender Atommasse abnimmt; bereits der Sauerstoff ist nur mit weniger als einem Tausendstel der Wasserstoffmenge vertreten. Bei »jüngeren« Sternen als unserer Sonne macht der Wasserstoff sogar weit über 90 % aus.

Diese Ergebnisse und die Frage nach der Herkunft der Sonnenenergie führten *Bethe* und *v. Weizsäcker* (1938) zu der Annahme, daß im Inneren der Sonne eine »Verbrennung« von Wasserstoff zu Helium erfolgt, wobei unter Verminderung der Masse um 7 % beträchtliche Energiemengen entstehen.[1]) Dieser Prozeß läuft bei »nur« 20 Millionen Grad ab[2]), und wir hoffen, ihn eines Tages auch auf der Erde zur Energiegewinnung durchführen zu können. Was aber geschieht mit dem Helium? Wir haben Gründe, zu vermuten, daß es bei 200 und mehr Millionen Grad ebenfalls verbrennt, wobei zunächst unter Energieverbrauch Beryllium entsteht, das in einem zweiten Schritt mit weiterem Helium unter Freiwerden ungeheurer Energiemengen Kohlenstoff liefert [5].

$$^4He + {}^4He + 95\ keV \longrightarrow {}^8Be + \gamma$$

$$^4He + {}^8Be \longrightarrow {}^{12}C + \gamma + 7{,}4\ MeV$$

[1]) Die Umwandlung von Masse in Energie ist auf Grund der *Einstein*schen Äquivalenzbeziehung $E = m \cdot c^2$ bestimmbar (vgl. die Lehrbücher der Physik).
[2]) Vgl. S. 96.

Gleichzeitig entstehen bei anderen Reaktionen zahlreiche Neutronen, die sich an weiteren Aufbauprozessen beteiligen. So entstehen vermutlich die leichteren Elemente.

Die Elemente der Eisengruppe, die wir durch zahlreiche Meteoriten als »Bestandteile« des Kosmos kennen, sind wahrscheinlich bei noch höheren Temperaturen entstanden; sie haben sich in beträchtlichen Mengen ansammeln können, weil ihre Kerne besonders stabil sind. Aus ihnen entstehen dann in sogenannten Supernovae Uran und andere schwere Elemente, darunter auch solche, die auf der Erde durch künstliche Kernreaktionen hergestellt wurden, wie Kalifornium und Technetium.

Schon diese kurzgefaßte Darstellung zeigt, daß die Mengenverteilung der Elemente auf der Erde durch die Prozesse bestimmt wurde, die seinerzeit zu ihrer Bildung führten. Die Häufigkeit von Sauerstoff und Silizium, die Seltenheit von Elementen wie Gold und Platin ergeben sich logisch aus den Prozessen, die zu ihrer Bildung geführt haben. Immerhin wissen wir, daß alle Elemente, die über längere Zeiträume stabil bleiben können, auf unserer Erde auch vertreten sind. Wie unsere Erfahrung zeigt, bieten diese Vorräte alle Möglichkeiten zum Aufbau einer technischen Zivilisation, die den Menschen eine gesicherte Existenz unter vorteilhaften Lebensbedingungen erlaubt. Vielleicht wird es in Zukunft nötig sein, ein oder das andere Element für einige oder selbst alle Zwecke durch ein anderes oder durch Verbindungen zu ersetzen, doch das sind Aufgaben, die sich lösen lassen — wenn es gelingt, die gesellschaftlichen Fragen zu lösen, welche unsere Zeit uns gebieterisch stellt, anfangend mit der Notwendigkeit, Frieden und Brot für alle Menschen zu sichern, bis zur Befriedigung der geistig-sozialen Bedürfnisse. Unsere Heimat, die Erde, bietet uns alle Möglichkeiten, es liegt an uns, wie wir sie nutzen.

Benutzte Literatur:


[1] *Engels, F.*, Alte Vorrede zum Anti-Dühring, Marx-Engels Werke, Berlin 1968, Bd. **20**, S. 330.

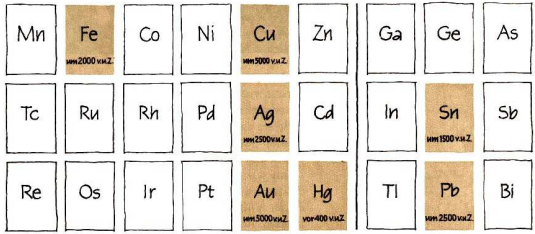
[2] *Figurowski, N. A.*, Zs. f. Gesch. d. Naturwiss., Techn. u. Medizin (NTM) **1** (1960) 3, S. 1.

[3] *Daeves, K.*, Vorausbestimmungen im Wirtschaftsleben, Essen 1951, S. 66, zit. nach *Feitscher, W.*, Dokumentation/Information H. 9, Ilmenau 1967, S. 27.

[4] *Bernal, J. D.*, Die Wissenschaft in der Geschichte, Berlin 1961, S. 32; 35.

[5] *Stricker, F.*, Chemiker-Ztg. **83** (1959) 1, S. 5.

# *Am Ursprung der Kultur*



## Die »gute alte Zeit«?

Die Naturwissenschaften und die Technik haben nicht immer die Anerkennung genossen, die ihnen heute allgemein zuteil wird. Jahrhundertelang standen viele Menschen wissenschaftlichen Erkenntnissen und Neuerungen recht skeptisch oder sogar ablehnend gegenüber. Diese Skepsis schlug sich auch in der Literatur der damaligen Zeit nieder. Ihren dichterisch und philosophisch wohl bedeutendsten Ausdruck erhielt sie in einer Legende, die sich zum ersten Mal bei dem griechischen Dichter *Hesiod* (700 v. u. Z.) findet [1]. Danach stand am Beginn der Menschheit ein Goldenes Zeitalter, in dem die Menschen unter der Herrschaft des Titanen *Kronos* ein Leben in natürlicher Einfachheit führten, ohne Arbeit, Kampf und Schuld.

*»... Und sie lebten dahin wie Götter, ohne Betrübnis,*
*fern von Mühen und Leid, und ihnen nahte kein schlimmes*
*Alter, und immer regten sie gleich die Hände und Füße,*
*freuten sich an Gelagen, und ledig jeglichen Übels*
*starben sie, übermannt vom Schlaf ...«*

Darauf folgten ein Silbernes und ein Ehernes (bronzenes) Zeitalter, in denen sittlicher Verfall und Krieg allmählich zunahmen. Während übrigens die Begriffe Goldenes und Silbernes Zeitalter weitgehend allegorisch gemeint sind, bezieht der Dichter das Eherne Zeitalter eindeutig auf die Kenntnis der Bronze.

*»... All ihre Waffen waren aus Erz und ehern die Häuser,*
*Erz ihr Ackergerät, noch gab es kein schwärzliches Eisen.«*

Seine eigene Zeit schildert *Hesiod* schließlich mit den Worten:

*»... Jetzt ist ja das Geschlecht ein eisernes, niemals bei Tage*
*ruh'n sie von Mühsal und Leid, nicht einmal die Nächte ...«*



Im Bergwerk arbeitende Sklaven, griechische Votivtafel

Heute wissen wir, daß die Menschen der Vorzeit sich keineswegs auf den idyllischen Auen eines »Goldenen« Zeitalters »an Gelagen freuten«, sondern daß gerade sie sich mit primitiven Steinwerkzeugen unter »Mühsal und Leid« in einer rauhen und feindlichen Umwelt behaupten mußten. Wir würden auch wohl kaum auf die Vorteile des technischen Fortschrittes verzichten wollen, selbst wenn wir sie manchmal als »Segnungen der Zivilisation« bespötteln, aber wir sollten über diese alte Legende (die in ganz ähnlicher Form auch bei vielen anderen Völkern bis in die Neuzeit hinein verbreitet war) nicht geringschätzig lächeln, denn aus ihr spricht die tiefe Sehnsucht vergangener Geschlechter nach



Ägyptische Goldschmiedewerkstatt; Grabgemälde aus dem alten Königreich

Frieden und sozialer Gerechtigkeit sowie die jahrhundertealte bittere Erfahrung dieser Menschen, daß technische Fortschritte in der Produktion ohne Änderung der Besitz- und Machtverhältnisse den arbeitenden Menschen selten etwas Gutes bringen.

## Dichtung bringt Informationen

Die Legende von den Zeitaltern gibt uns aber nicht nur Kunde von den Wünschen und Sehnsüchten der Menschen jener Epoche, sondern sie enthält auch noch eine interessante sachlich-historische Aussage: Alle darin erwähnten Metalle müssen zur Zeit *Hesiods* im Mittelmeerraum schon seit langem bekannt gewesen sein. Das Heranziehen so spärlicher Hinweise ist in der Frühgeschichte durchaus nicht abwegig, da sich Grabungsfunde allein nicht immer einwandfrei deuten lassen. So wurde im äußeren Mantel der Cheopspyramide ein Messer mit eiserner Klinge gefunden, das aus der Zeit um 2900 v. u. Z. stammen müßte, wenn . . . . ja, wenn es nämlich genau so alt ist wie die Pyramide selbst [2]. Ebensogut kann es aber auch wesentlich später dahin gelangt sein, z. B. durch Bauarbeiten oder Grabräuber. Verwirrung hat auch lange Zeit der Umstand hervorgerufen, daß die Anzahl der bronzenen Grabbeigaben nach der Entdeckung des Eisens wesentlich größer war als vorher. Selbst hervorragende Wissenschaftler zogen daraus den Schluß, daß die Menschen — nach oberflächlicher Kenntnis von Gold und Meteoreisen — zuerst die Herstellung des Eisens und dann erst die der Bronze erlernt haben müßten und daß von einer Bronzezeit im eigentlichen Sinne nicht die Rede sein könne [3, 4]. Die technischen Schwierigkeiten der Eisenherstellung wurden dabei so unterschätzt, daß ihre Anfänge bis ins fünfte oder gar sechste Jahrtausend v. u. Z. verlegt wurden, da es »ein leichtes« sei, durch Erhitzen reicher Erze mit Holzkohle »in flachen Gruben« Eisen zu erzeugen. Mit Recht bemerkt der Wirtschaftsgeograph *Semjonow* sarkastisch, genau so gut könne man sagen: »Dort, wo viel Luft und Benzin zur Verfügung stehen, war es ein leichtes, mit dem Fliegen in Flugzeugen anzufangen.« [5]

In Wirklichkeit können die Menschen der Vorzeit erst nach unzähligen tastenden Versuchen und unter Überwindung ungeheurer Schwierigkeiten die Gewinnung und Bearbeitung der Metalle erlernt haben. Gerade dadurch erklärt sich auch der scheinbare Widerspruch in bezug auf die Menge der Bronzefunde. Erst in der Eisenzeit standen den Menschen eine genügend hoch entwickelte Technik sowie eiserne Werkzeuge zur Gewinnung der Erze und zum Bearbeiten der Bronze zur Verfügung, um bronzene Geräte für den allgemeinen Gebrauch herstellen zu können. Ein wirkliches Bearbeiten von Holz und Knochen wurde ja auch erst durch die Steinwerkzeuge möglich, und vielleicht erreichte selbst die Steinbearbeitung erst nach dem Kennenlernen der ersten Metalle, wie in den alten südamerikanischen Kulturen, ihren höchsten Stand. »Das Eisen verdrängte die Bronze nicht, sondern ergänzte sie nur für den allgemeinen Gebrauch. In der Eisenzeit wurde sogar mehr Bronze hergestellt und verarbeitet als in der Bronzezeit selbst«, schreibt *J. D. Bernal* [6]. Stets ist daher das Auffinden von schriftlichen oder bildlichen Zeugnissen über die Metallbearbeitung eine wertvolle Bestätigung der archäologischen Funde.

## Der göttliche Schmied

Die schriftlichen und mündlichen Überlieferungen aus der Frühzeit der Menschheit geben uns aber auch Auskunft über Umstände, die wir aus den archäologischen Funden nicht oder nicht direkt ablesen können. Dazu gehören z. B. die Vorstellungen, die die Menschen jener Zeit mit den Metallen und ihrer Herstellung verknüpften. Die Gewinnung von feuerflüssigem Metall aus einem „Stein" und dessen Übergang in ein der Form entsprechendes Gußstück müssen ihnen rätselhaft und geheimnisvoll erschienen sein und ihre Phantasie stark beschäftigt haben. So erzählten sich die Indianer in Mexiko, wo die Metallbearbeitung weiter fortgeschritten war als in den anderen amerikanischen Kulturen, aber durch die spanische Eroberung und die damit verbundenen Verwüstungen weitgehend in Vergessenheit geriet, ihre Vorfahren hätten die Kunst verstanden, die Metalle und Zauberkräuter weich zu machen und in diesem Zustand zu formen [7].

Während man aber Pflanzen und Tiere als Schöpfungen der Götter ansah, fühlte man sich den Metallen gegenüber selber als »Schöpfer«. Dementsprechend gibt es zahllose Mythen und Erzählungen über die Erschaffung von Pflanzen und Tieren, aber nur wenige über die Entstehung von Metallen, und diese beziehen sich meist auf konkrete Fundstellen und sind außerdem anscheinend relativ spät entstanden. So brachten die Griechen die — übrigens recht geringen — Goldfunde im Flusse Pactolus mit der Sage von dem phrygischen König *Midas* in Verbindung, dem *Bacchus*, der Gott der Fruchtbarkeit und des Weines, als Dank dafür, daß er ihm seinen Pflegevater *Silenos* zurückbrachte, die Erfüllung eines Wunsches zusagte. *Midas* wünschte, daß alles, was er berühre, sich in Gold verwandeln möge. Er übersah jedoch, daß er sich damit gleichzeitig selbst zum Hungertode verurteilte, und mußte den Gott schleunigst bitten, ihn von dieser bedenklichen Fähigkeit wieder zu erlösen. *Bacchus* befahl ihm daraufhin, sich im Pactolus zu waschen. Aber ehe er dadurch von seinem gefährlichen Privileg befreit wurde, verwandelte sich unter seiner Berührung noch etwas von dem Sand des Flußbettes zu Gold. Auch die Sage vom Rheingold hängt wahrscheinlich mit dem Vorkommen kleiner Mengen Gold im Sand des Rheines zusammen.

Wenn die Metalle aber durch die Kunst ihrer Erzeuger entstanden, dann mußte der Prozeß ihrer Herstellung und Verarbeitung ein außerordentlicher, ja übernatürlicher Vorgang sein, und den Menschen, die diesen Vorgang beherrschten, mußte etwas Zauberisches oder gar Göttliches anhaften. Diese Ansicht war offensichtlich so weit verbreitet wie die Herstellung der Metalle selbst. Die germanische Mythologie kennt nicht nur *Wieland*, den zauberkundigen Schmied, sondern auch zauber- und schmiedekundige Zwerge. Bei einem Wettkampf zwischen diesen, der von *Loki*, dem Gott des Feuers, herbeigeführt wurde, entstand neben anderen Kunstwerken auch der Hammer *Thors*. Die Negerstämme westlich des Njassasees erzählten *D. Livingstone:* »Die Kunst, das Eisen zu schmelzen, sei ihnen von *Chisumpi* gelehrt worden, welches der Name von Mulungu (Gott) ist«, und die Azteken schrieben (nach *Clavigero*) die Kunst der Metallbearbeitung dem guten Gott *Quetzalcoatl*, dem Herrn des Ozeans und der unterirdischen Gewässer, zu [8]. Der *Hephaistos* der Griechen und der *Vulkan* der Römer stellten schließlich Schmiede dar, die selbst göttlichen Wesens waren.

## Außenseiter der Gesellschaft

Bei den Naturvölkern bildeten die Schmiede, wie *Andree* nachweist, fast immer eine besondere Kaste, die manchmal hochgeehrt, manchmal gemieden, aber immer mit dem Hauch des Geheimnisvollen und Wunderbaren umgeben war. So war der Schmied bei den Fan im Kongogebiet zugleich Priester und Medizinmann, und die kleinen, kein Eisen produzierenden Völker am Ogowé verehrten die Blasebälge der Fan in ihren Fetischhäusern. Bei zahlreichen Stämmen der Nilregion, z. B. den Bari und Dinka, stellten die Schmiede dagegen eine Art Pariakaste dar [9]. Diese Sonderstellung gegenüber den Stammesgenossen hatte aber neben der oben dargestellten mythischen noch eine reale Ursache: Der Metallarbeiter nahm im allgemeinen nicht an der direkten Produktion von Nahrungsmitteln teil und mußte daher von seiner Gemeinde versorgt werden. Auch ohne daß man (nach *Andree*) stammesgeschichtliche Gründe

dafür verantwortlich macht, die zweifellos eine Rolle gespielt haben mögen, wird der Schmied damit aus der Gemeinschaft seiner Genossen herausgehoben. »Aber eine Gemeinde kann sich einen Schmied nur leisten, wenn sie einen Überschuß an Nahrungsmitteln besitzt. ... Bergmannsarbeit muß eine sogar noch mehr spezialisierte Tätigkeit gewesen sein als die eines Schmiedes« [10]. Die Verwendung von Metall kann daher als Zeichen einer weitgehenden Spezialisierung der Arbeit und eines gewissen Überflusses an Nahrungsmitteln gewertet werden. Darüber hinaus ist sie aber auch ein Zeichen für einen überregionalen Austausch von Waren, denn nur selten wird die Erz- und Metallgewinnung an Orten möglich gewesen sein, die gleichzeitig auch gute Voraussetzungen für die Gewinnung von Nahrungsmitteln boten. Und schließlich zeigt die Verwendung von Metallen, daß für die aus ihnen hergestellten Geräte ein Bedürfnis vorhanden war. Dieses Bedürfnis kann darauf beruht haben, daß in einer Schwemmlandebene, die günstige Bedingungen für den Ackerbau bot, in der aber Steine zum Anfertigen von Werkzeugen fehlten, sich Metallgeräte durchsetzten, weil man sie neu schmieden oder gießen konnte, wenn sie abgenutzt waren. Viel wahrscheinlicher ist jedoch, daß nicht die gesamte Gemeinschaft Metallgeräte benötigte, sondern eine kleine Herrenschicht, die silberne und goldene Gefäße für Prunk und Kult und bronzene und eiserne Waffen für Kriegszüge in Auftrag gab. Das einfache Volk bediente sich wahrscheinlich noch lange Zeit steinerner Werkzeuge, die zwar weniger dauerhaft, aber dafür weitaus billiger waren als metallene. Erst mit dem Aufkommen neuer Techniken, z. B. in der Baukunst, wurden Metallwerkzeuge zu einer Lebensnotwendigkeit.

## Wer kam zuerst?

Wie schon zuvor gezeigt wurde, wissen wir heute, daß in der Entwicklung der Menschheit auf die sogenannte Steinzeit die Bronzezeit und schließlich die Eisenzeit folgte. Welches war aber das Metall, das die Menschen nun wirklich als allererstes kennen und benutzen lernten? Es kann nur ein Metall gewesen sein, das in der Natur gediegen, d. h. im metallischen Zustand, vorkommt und von ihnen mit den Techniken bearbeitet werden konnte, die sie von der Steinbearbeitung her bereits kannten, d. h. Hämmern, Bohren und Schleifen. Die meisten Wissenschaftler waren bisher der Ansicht, daß dieses Metall nur das Gold gewesen sein könne, weil es fast nur gediegen vorkommt, sehr auffällig ist und sich besonders leicht hämmern läßt. Darauf wären dann das Silber, das Kupfer und die Bronze und zuletzt das Eisen gefolgt. Das ist die gleiche Reihenfolge, wie sie *Hesiod* für seine Zeitalter annimmt.
Seit kurzer Zeit neigen einige Wissenschaftler [11] jedoch zu der Ansicht, daß als erstes Metall das Kupfer von den Menschen benutzt worden sei, und zwar bereits vor 5000 v. u. Z. im armenisch-anatolischen Gebiet. Das Gold soll etwa zur gleichen Zeit in Asien erstmals benutzt worden sein, Gold-Silber-Legierungen etwa 3800 und Silber etwa 2500 v. u. Z., ebenfalls im armenisch-anatolischen Gebiet [12]. Andere Völker lernten diese Metalle erheblich später kennen, wovon noch zu reden sein wird.
Natürlich wurden diese ersten Metalle zunächst nur in kleinem Umfange benutzt. Aber mit der Verbesserung der Landwirtschaft und dem Entstehen größerer Gemeinschaften (Städte und Staaten) wuchsen der Bedarf nach metallenen Gegenständen und die Möglichkeiten zu ihrer Herstellung rasch an. Schon in der IV. Dynastie (etwa 2900 bis 2750 v. u. Z.) wurde Gold von den Ägyptern in großem Maßstab bergmännisch gewonnen. Um 1350 v. u. Z. wurden allein für den wundervoll verzierten Goldsarg des *Tut-Ench-Amun* 110,4 kg Gold verarbeitet. Auch Kupfer wurde in Ägypten seit der IV. Dynastie in größerem Umfang gewonnen, während Silber, das im ägyptischen Staatsgebiet nicht vorkam, importiert werden mußte und daher bis zur XVIII. Dynastie (etwa 1580 bis 1350 v. u. Z.) kostbarer als Gold war.

## Unbekannte Helfer

Wahrscheinlich hätten sich im Altertum Werkzeuge aus Kupfer kaum gegenüber den Steinwerkzeugen durchsetzen können, wenn dieses Kupfer rein gewesen wäre. Reines Kupfer ist nämlich nicht allzu hart, auf alle Fälle weicher als die meisten als Werkzeuge verwendeten Steine (Feuerstein, Obsidian). Wie

chemische Untersuchungen zeigen, war dieses Kupfer aber in den seltensten Fällen rein, es enthielt vielmehr Beimischungen von Zink, Blei, Arsen, Antimon, Eisen, Nickel, Silber, Gold und anderen Metallen. Einige von diesen Verunreinigungen erhöhten schon von sich aus die Härte des Kupfers. Darüber hinaus ermöglichten sie aber den Menschen, die kupfernen Werkzeuge durch Erhitzen und Abschrecken in Wasser zu härten, was bei reinem Kupfer nicht möglich ist [13]. Solange man nur gediegenes Kupfer verarbeitete, mußte man mit den Eigenschaften zufrieden sein, die das Metall mitbrachte. Und auch nachdem man gelernt hatte, Kupfer durch Reduktion aus seinen Erzen herzustellen, war man noch einige Zeit zufrieden mit den Eigenschaften, die das erhaltene Metall gerade besaß. Doch dann begann man, die Eigenschaften des Kupfers dadurch zu beeinflussen, daß man bei der Reduktion noch Erze anderer Metalle zusetzte, zunächst noch ohne die darin enthaltenen Metalle selbst zu kennen. Besonders häufig war ein Zusatz von 6 bis 12 % Blei, durch den die Schmelzbarkeit des Kupfers verbessert wurde. Kurz danach wurde allerdings auch das metallische Blei bekannt (s. S. 176); man verwendete es zunächst für kleine Figuren, Amulette usw. Später verwendeten die Römer in großem Umfang Blei zur Herstellung von Wasserleitungsrohren. Ein häufiger Zusatz zu Kupfer war auch Arsen in Mengen bis zu 8 %; das nicht ganz einfach zu gewinnende metallische Arsen blieb den Menschen des Altertums jedoch unbekannt.

Metallisches Zinn scheint den antiken Metallurgen ebenfalls erst lange nach der Verwendung von Zinnerzen zur Herstellung von zinnhaltigen Bronzen bekannt geworden zu sein. Man wußte also nicht, worauf die Verbesserung der Eigenschaften des Kupfers beim Zusatz von Zinnerz zurückzuführen war. Trotzdem erfolgte dieser Zusatz schon sehr bald bewußt und offensichtlich auch in bestimmten, erfahrungsgemäß festgelegten Mengenverhältnissen, denn die Bronzen eines Zeitabschnittes gleichen einander in ihrem Zinngehalt und lassen sich danach sogar zeitlich einordnen [14]. Die ältesten zinnhaltigen Bronzen werden in das Jahr 3300 v. u. Z. zurückdatiert, während die ältesten zinnernen Gegenstände von 1580 bis 1350 v. u. Z. stammen dürften. Aus der gleichen Zeit stammen auch ägyptische Grabgemälde, die nach Meinung von *J. N. Friend* die Herstellung von Bronze durch Zusammenschmelzen von Kupfer- und Zinnmetall darstellen [15]. Das in der Bibel mehrfach erwähnte Zinn soll allerdings nicht rein, sondern eine sehr zinnreiche Kupferlegierung gewesen sein [15].

Schon im alten Babylon (etwa um 3000 v. u. Z.) wurden auch Zinkerze zur »Veredelung« des Kupfers herangezogen [16] (s. S. 173). Dieses Wissen scheint dann vorübergehend verlorengegangen zu sein, denn den Ägyptern war das Messing anscheinend unbekannt. Im alten Israel war das Messing bekannt, wie aus Funden sowie aus der mehrfachen Erwähnung in der Bibel geschlossen werden kann, jedoch kann es sich dabei um Produkte handeln, die mehr oder weniger zufällig erhalten wurden [17]. Systematisch hergestellt wurde Messing jedoch von den Römern, und zwar durch gemeinsame Reduktion von Kupfer- und Zinkerzen. Bis ins 18. Jahrhundert war das die einzige Methode zur Herstellung von Messing, und sie wurde teilweise bis ins 19. Jahrhundert hinein angewandt, obgleich metallisches Zink schon 1200 v. u. Z. in Indien hergestellt worden war [18].

## Das Beste kommt zuletzt

Es ist nur natürlich, daß der Mensch zuerst diejenigen Metalle kennenlernte, die gediegen in der Natur vorkommen. Dann lernte er, die Metalle herzustellen, die sich leicht aus ihren Erzen gewinnen lassen, und erst zum Schluß machte er die Bekanntschaft derjenigen Metalle, die sich, wie das Zink, nur schwierig herstellen lassen. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die Geschichte des Eisens, dann läßt sich nur schwer sagen, wann denn nun der Mensch dieses Metall zuerst benutzt hat. Eisen kommt nämlich auch gediegen vor, z. B. eingesprengt in Basalt sowie in Meteoren, jedoch nur in sehr kleinen Mengen. So liegt denn ein sehr großer Zeitraum zwischen dem ersten Fund bearbeiteten Eisens, einer Kette mit Gold- und Eisenperlen aus einem ägyptischen Grab, das etwa aus dem Jahre 3200 v. u. Z. stammt, und den ersten Anzeichen einer Gewinnung aus den Erzen (einer ägyptischen Grabmalerei, die aus der Zeit zwi-

schen 2650 und 2050 v. u. Z. stammt) [19]. Jedoch noch um 1725 v. u. Z. war Eisen ungefähr 15mal so teuer wie Kupfer, und erst seit 1300 v. u. Z. ist es häufiger als Bronze.

Der »Wert« des Eisens, von dem hier die Rede sein soll, beruht aber nicht auf dem Preis, zu dem es damals gehandelt wurde, sondern in der Bedeutung, die es für die Entwicklung der menschlichen Kultur erlangt hat. Diese Bedeutung hat drei Ursachen: gute technische Eigenschaften, Zugänglichkeit in großen Mengen und niedriger Preis. Von einem »niedriger Preis« kann man natürlich erst reden, seitdem die Menschen die chemischen und technischen Prozesse, die zur Eisengewinnung nötig sind, beherrschen, und das ist frühestens seit dem 15. Jahrhundert der Fall; eigentlich aber erst seit dem 19. Jahrhundert, das die Einführung des Bessemer- und des Thomasverfahrens sowie die Grundlagen der wissenschaftlichen Erforschung der Legierungen brachte, und noch heute werden auf diesem Gebiet Neuerungen von weittragender Bedeutung erarbeitet, wie das Sauerstoff-Aufblasverfahren (s. S. 184). Obgleich das Eisen also bereits den alten Ägyptern bekannt war, kann man sagen, daß es eins der letzten Metalle war, die der Mensch wirklich »kennenlernte«.

## Metallurgie und Geographie

Faßt man die bisher genannten Metalle zusammen, die den Menschen des Altertums bereits bekannt waren, so kommt man auf sechs: Kupfer, Gold, Silber, Blei, Zinn und Eisen. Dazu kommt noch ein siebentes, das bisher nicht genannt wurde, das Quecksilber. Auch dieses Metall wurde schon in einem ägyptischen Grab gefunden, obgleich es — ähnlich wie bei dem schon erwähnten Messer aus der Cheopspyramide — gewisse Zweifel gibt, ob das kleine, anscheinend als Amulett verwendete Gefäß mit Quecksilber wirklich aus der gleichen Zeit stammt wie das Grab selbst [20]. Mit Gewißheit war das Quecksilber aber den Griechen und Römern bekannt. *Plinius* erwähnt z. B. die Rückgewinnung von Gold aus unbrauchbar gewordenen Goldstickereien durch Behandeln mit Quecksilber; vermutlich wurde die Entdeckung, daß sich Edelmetalle in Quecksilber lösen, aber schon in Ägypten gemacht [21]. Zinnober (Quecksilbersulfid) wurde im Altertum als Farbpigment und Schminke gebraucht.

Die Kenntnisse und Erfahrungen in der Gewinnung und Anwendung der Metalle waren jedoch in verschiedenen Gebieten sehr unterschiedlich. Soviel wir heute aus Grabungsfunden und alten Aufzeichnungen wissen, wurden diese Kenntnisse zuerst von den Völkern des armenisch-kleinasiatischen Raumes, Ägyptens, Mesopotamiens und Chinas erworben, etwas später von den Indern und den europäischen Völkern. Bei den südamerikanischen Indianern war zur Zeit der Eroberung Südamerikas durch die Spanier, also im 15. und 16. Jahrhundert, nur das Gold allgemein bekannt, wenn auch primitivere Stämme es wahrscheinlich nicht zu bearbeiten verstanden. Kupfer und Bronze waren bei ihnen nicht sehr verbreitet, obwohl sie — besonders in Mexiko und Peru — bekannt waren [22], und das Eisen war ihnen trotz ihrer hohen Kultur vollständig unbekannt. Andere, weniger kultivierte und abgeschlossener wohnende Völker haben die Metalle noch später kennengelernt, so die Eskimos im 17. und die Südseeinsulaner im 18. Jahrhundert. Ein Grund für diese auffälligen Unterschiede dürfte das verschieden große gesellschaftliche Bedürfnis nach metallenem Gerät sein, das von der Organisationsform der betreffenden Gemeinschaft beeinflußt wird; auf diese Zusammenhänge ist zuvor schon hingewiesen worden. Ein zweiter, ebenso wichtiger Grund dürfte jedoch das Vorhandensein günstig gelegener Vorkommen von gediegenen Metallen oder leicht reduzierbaren Erzen sein, d. h. von Vorkommen an oder dicht unter der Erdoberfläche sowie in Gegenden, die die Möglichkeit zur Beschaffung von Brennstoffen und Nahrungsmitteln boten. Wenn auch ein Handelsverkehr über weite Strecken sowie erste Anfänge des Bergbaus schon aus der Steinzeit bekannt sind, so berichtet doch *R. Andree* [23], daß noch im 19. Jahrhundert von den meisten Naturvölkern nur Erze verarbeitet wurden, die sich an oder dicht unter der Erdoberfläche befanden. Die Kenntnis der Metalle gestattet also gewisse Rückschlüsse auf die gesellschaftliche Entwicklungsstufe eines Volkes, aber nicht auf seine technischen Fähigkeiten.

## Die heilige Zahl

Setzt man voraus, daß alle genannten Metalle bereits im Altertum als Stoffe eigener Art empfunden wurden, dann waren damals also sieben Metalle bekannt. Diese Voraussetzung ist nicht selbstverständlich, denn einerseits wurden einige Legierungen, z. B. eine Gold-Silber-Legierung, die von den Ägyptern Asem, von den Griechen Elektros genannt wurde, als besondere Metalle angesehen [24], und andererseits war schon damals der Glaube an die gegenseitige Umwandlung der Metalle verbreitet, von dem später (im Abschnitt 5.) noch zu reden sein wird. Auf alle Fälle wurden aber die Metalle nicht als chemische Grundstoffe empfunden, ebensowenig wie die beiden anderen schon im Altertum bekannten Elemente Kohlenstoff und Schwefel.

Früher oder später kam man aber doch auf den Gedanken, gerade diese sieben Stoffe, Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Blei, Zinn und Quecksilber, zu einer Gruppe zusammenzufassen. Vielleicht hat dabei sogar der Umstand mitgeholfen, daß man bereits eine Gruppe von Naturerscheinungen kannte, die ebenfalls aus sieben Individuen bestand — die Planeten. Dazu rechnete man damals alle Himmelskörper, an denen man eine Bewegung gegenüber der Erde wahrnehmen konnte, also auch Sonne und Mond.[1]) Ob man nun direkt jedem Planeten ein Metall zugeordnet hat oder ob, wie *Fierz-David* [25] annimmt, nach chaldäischen Vorstellungen jedes Metall einer Gottheit geweiht wurde, die dann mit einem Planeten identifiziert wurde, ist ungewiß. Sicher ist nur, daß die Vorstellung, jedes Metall stehe in Beziehung zu einem Planeten, bei dem Griechen *Olympiodor* (im 5. Jahrhundert) auftaucht, aber auf wesentlich ältere Vorbilder zurückgeht. Das Gold wurde dabei der Sonne, das Silber dem Mond, das Kupfer der Venus, das Eisen dem Mars, das Blei dem Saturn, das Zinn dem Jupiter und das Quecksilber dem Merkur zugeordnet. Zur Bezeichnung der Metalle wurden auch die gleichen Symbole benutzt, die für die Planeten verwendet wurden. Später wurden dann auch noch Beziehungen zu den Wochentagen hergestellt.

## Priester und »Banausen«

Am Ausgang der vorgeschichtlichen Periode gab es also in einer ganzen Anzahl von Gemeinschaften Spezialisten, die in der Lage waren, Metalle nach manchmal recht primitiven, manchmal aber auch sehr vollkommenen Verfahren herzustellen und kunstvoll zu verarbeiten. Die handwerklichen und künstlerischen Leistungen dieser alten Gold- und Silberschmiede, Bronzegießer, Stahlhersteller usw. nötigen jedenfalls auch den Fachleuten unseres Jahrhunderts noch größte Hochachtung ab, insbesondere wenn sie berücksichtigen, mit welchen primitiven Werkzeugen diese Kunstwerke geschaffen wurden, die oft sogar zum täglichen Gebrauch bestimmt waren. Es muß damals schon regelrechte Werkstätten gegeben haben, die auch große Aufträge ausführen konnten. So fand man im Totentempel des Königs *Sahure* bei Abusir eine 400 m lange Wasserleitung aus getriebenem Kupfer [26]. In Ägypten waren verschiedenen Tempeln Werkstätten angeschlossen, in denen sich besonders vertrauenswürdige Fachleute, möglicherweise sogar Priester, mit handwerklichen und chemischen Prozessen beschäftigten [27]. Sie konnten Metalle nicht nur herstellen und verarbeiten, sondern auch ihre Farbe und andere Eigenschaften (Härte, Schmelzpunkt) durch Zusätze verändern. Der Zusatz von Bleierzen bzw. Blei zur Verbesserung der Schmelzbarkeit des Kupfers, die bewußte Herstellung von Bronze und Messing sind ja bereits erwähnt worden. Aus den Versuchen, Metalle mit verschiedener Färbung darzustellen, entstanden dann Verfahren, um Edelmetalle zu imitieren oder zu fälschen. In zwei griechisch geschriebenen Papyri, die aber wahrscheinlich auf wesentlich ältere ägyptische Quellen zurückgehen, dem sogenannten Leidener und Stockholmer Papyrus, finden sich z. B. Rezepte zur Imitierung der Gold-Silber-Legierung Asem durch Zusatz von Silber zu einer hellfarbigen Bronze und zur »Verdopplung« bzw. »Verdreifachung« des Asem durch Zusatz anderer Metalle, vor allem von Kupfer [28]. Mag ein Teil jener alten Technitai (Werkmeister) zunächst noch selbst an eine »Vermehrung« der Metalle geglaubt haben, der Augenschein muß sie bald eines besseren belehrt haben, so

[1]) Die Erde wurde dabei nicht mitgerechnet, und die Planeten Neptun, Uranus und Pluto waren damals noch unbekannt.

daß wir von bewußten Fälschungen sprechen müssen. Aus dieser fragwürdigen Geheimwissenschaft, die von der Priesterkaste als nutzbringender Schatz gehütet wurde, erwuchsen aber die Anfänge unserer modernen Chemie.
Weder die Nützlichkeit dieser Kunst noch die Geheimnisse, die sie umgaben, konnten jedoch darüber hinwegtäuschen, daß die Menschen, die sie ausübten, gleichzeitig Handwerker in einem äußerst schmutzigen Gewerbe waren. So konnte es nicht ausbleiben, daß mit der Entwicklung der vorwiegend auf geistige Tätigkeit gerichteten griechischen Philosophie und insbesondere ihrer spekulativen Richtung jede körperliche Arbeit, besonders die Tätigkeit im Metallgewerbe, als verächtlich angesehen wurde. Am weitesten ging dabei wohl *Aristoteles*, dem das Wort zugeschrieben wird: »Wir brauchen die Färber und Salbenköche, aber wir halten sie für niedere Arbeiter« (wörtlich »Banausei«, d. h. vor dem Ofen Arbeitende, woraus später das Schimpfwort »Banause« entstand). Allerdings wurde diese hochmütige Einstellung schon damals nicht allgemein geteilt. Vielleicht das schönste Zeugnis hierfür sind die Verse der »Ilias«, in denen *Homer* die gleichzeitige kunstvolle Verarbeitung mehrerer Metalle im Schild des *Achill* beschreibt. Wenn der Künstler, der hier geschildert wird, auch den Namen des Schmiedegottes *Hephaistos* trägt, so sind diese Zeilen doch ein Denkmal für die große handwerkliche und künstlerische, ja schöpferische Leistung der vor- und frühgeschichtlichen Metallarbeiter [29].

*»... Jener stellt' auf die Glut unbändiges Erz in den Tiegeln,*
*auch gepriesenes Gold, und Zinn, und leuchtendes Silber;*
*richtete dann auf dem Block den Amboß, nahm mit der Rechten*
*drauf den gewaltigen Hammer, und nahm mit der Linken die Zange.*

*... Drauf nun ein Rebengefilde, von schwellendem Weine belastet,*
*bildet' er schön aus Gold; doch schwärzlich glänzten die Trauben*
*und es standen die Pfähle gereiht aus lauterem Silber.*
*Rings dann zog er den Graben von dunkeler Bläue des Stahles*
*samt dem Gehege von Zinn. Ein Pfad nur führte zum Rebhain ...*

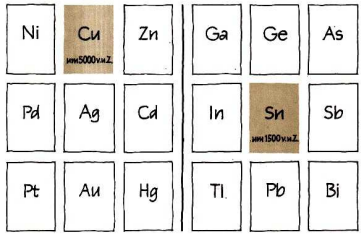
*... Aber es dunkelte hinten das Land, und geackertem ähnlich*
*schien es, obgleich von Gold; so wunderbar hatt' er's bereitet.«*

Benutzte Literatur:


[1] *Hesiod:* Werke und Tage. Zit. nach Sammlg. Dieterich Bd. 38, übers. von *Th. v. Scheffer.*
[2] *Spittel, M.:* Wissenschaft und Fortschritt **15** (1965) 12, S. 537.
[3] *Strunz, F.:* Über die Vorgeschichte und die Anfänge der Chemie. Leipzig/Wien 1906, S. 28–31.
[4] *Semjonow, J.:* Die Güter der Erde. Berlin 1936, S. 402.
[5] *Semjonow, J.:* l. c.
[6] *Bernal, J. D.:* Die Wissenschaft in der Geschichte. Berlin 1961, S. 115.
[7] *Andree, R.:* ibid. S. 152 u. 155.
[8] Zit. nach *Andree, R.:* Die Metalle bei den Naturvölkern. Leipzig 1884, S. 41 bzw. 152.
[9] *Andree, R.:* ibid. S. 40–43.
[10] *Childe, R.:* Der Mensch schafft sich selbst. Dresden 1959, S. 122–124.
[11] *Friend, J. N.:* Man and the Chemical Elements. 2. Aufl. London 1961, S. 92.
*Lauterbach, H.,* in: Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. 8, S. 253.
[12] *Aitchison, L.:* A history of Metals. London 1960. Zit. nach *Multhauf, R. P.:* The Origins of Chemistry. London 1960, S. 22.
[13] *Spittel, M.:* Wissenschaft und Fortschritt **16** (1966) 6, S. 263.
[14] *Spittel, M.:* Wissenschaft und Fortschritt **15** (1965) 10, S. 440.
[15] *Friend, J. N.:* Man and the Chemical Elements. 2. Aufl. London 1961, S. 199.
[16] *Lauterbach, H.,* in: Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. 8, S. 253.
[17] *Friend, J. N.:* Man and the Chemical Elements. 2. Aufl. London 1961, S. 155.
[18] *Ray, P. C.:* A History of Hindu Chemistry, zit. nach *Friend, J. N.:* Man and the Chemical Elements. 2. Aufl. London 1961, S. 156.
[19] *Spittel, M.:* Wissenschaft und Fortschritt **15** (1965) 12, S. 538.
[20] *Friend, J. N.:* Man and the Chemical Elements. 2. Aufl. London 1961, S. 214.
[21] *Spittel, M.:* Wissenschaft und Fortschritt **15** (1965) 10, S. 444.

[22] *Andree, R.*: Die Metalle bei den Naturvölkern. Leipzig 1884, S. 150 u. 157.
[23] *Andree, R.*: ibid. S. 19, 37, 75 und 90.
[24] *v. Meyer, E.*: Geschichte der Chemie. 3. Aufl. Leipzig 1905, S. 24.
[25] *Fierz-David, H. E.*: Die Entwicklungsgeschichte der Chemie. 2. Aufl. 1952, S. 28.
[26] *Spittel, M.*: Wissenschaft und Fortschritt **15** (1965) 10, S. 442.
[27] *v. Meyer, E.*: Geschichte der Chemie, 3. Aufl. Leipzig 1905, S. 9.
[28] *v. Lippmann, E. O.*: Chemiker-Z. (1913) **37**, S. 933.
[29] *Homer*: Ilias, 18. Gesang, zit. nach Reclams Universalbibliothek Nr. 251—253, übers. von *J. H. Voss*.

# *Symbol eines Zeitalters: Bronze, Zinn, Kupfer*



## Was geschah in der Bronzezeit?

Auch wer im Geschichtsunterricht nicht besonders gut aufgepaßt hat, wird sich daran erinnern, daß vor der »eigentlichen« Geschichte, die durch mehr oder weniger zuverlässige Urkunden mehr oder weniger gut belegt ist, drei historische Perioden unterschieden werden können, die nach dem bevorzugten Rohmaterial für Werkzeuge und Waffen benannt werden: die Stein-, Bronze- und Eisenzeit. Setzt man für den Übergang von einem Werkstoff zum anderen den jeweils »international« frühesten Zeitpunkt ein, dann begann die Bronzezeit (in Ägypten und Mesopotamien) etwa 3300 v. u. Z. und endete etwa 1800 v. u. Z. Die sichere Handhabung der neuen Werkstoffe dürfte jedoch jeweils erst rund 500 Jahre später erreicht worden sein. (Auf die regionalen Zeitunterschiede ist bereits im vorangegangenen Abschnitt hingewiesen worden.) In diesen 1500 Jahren wurden Städte erbaut, die Hunderttausende von Einwohnern hatten. Reiche gegründet, die über Heere, Flotten, einen ausgedehnten Außenhandel und gut funktionierende Zivilverwaltungen verfügten, großzügige Bewässerungsanlagen und öffentliche Bauten errichtet, kurz: die Grundlagen der Kultur geschaffen, auf die wir heute so stolz sind.

Warum war der bevorzugte Werkstoff jener Zeit die Bronze? Wir können annehmen, daß das Kupfer lange vorher — vielleicht schon um 5000 v. u. Z. [1] — von den Menschen in Benutzung genommen wurde. Es handelte sich dabei zunächst um metallisches Kupfer, das mit den gleichen Techniken bearbeitet wurde, wie sie diesen Menschen von der Herstellung von Knochen- und Steinwerkzeugen her geläufig waren, durch Hämmern, Schleifen und Schneiden. Die nordamerikanischen Indianer am Oberen See stellten noch im 18. Jahrhundert die von ihnen benötigten Geräte auf diese Weise her, und 1847 fand *Knapp* nicht nur 8 bis 14 m tiefe Schächte auf, sondern auch einen über 6 t wiegenden Kupferklumpen und bis zu 18 kg schwere Steinschlägel, die für den Abbau gedient hatten. [2]

Die sehr viel grifligeren Geräte aus dem »weichen, roten Stein« waren aber jahrhundertelang nur die Ausnahme neben den gewohnten Steingeräten; wahrscheinlich stellten sie einen besonderen Luxus dar. Immerhin lernten die Menschen an ihnen, daß sich erhitztes Kupfer leichter bearbeiten läßt und daß es härter als vorher wird, wenn man es dann rasch abkühlt.[1])

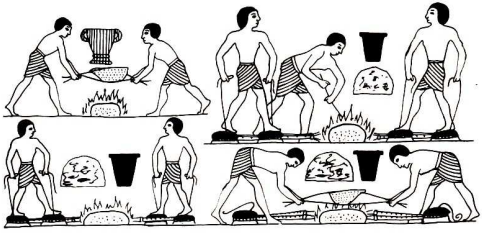
Metallisches Kupfer ist jedoch nicht sehr häufig; viel öfter kommt es in Form seiner Erze vor, z. B. als Kupferkies ($CuFeS_2$), Kupferglanz ($Cu_2S$), Malachit ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) und Kupferlasur ($2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$). Die beiden letztgenannten Erze fallen durch ihre lebhafte Farbe auf und sind möglicherweise in vorgeschichtlicher Zeit (ähnlich wie die Edelsteine) aus magischen Gründen geschätzt und gehandelt worden. Vielleicht hat auch die Verwendung von Malachit zum Schminken von Lidschatten eine Rolle gespielt. Gerade diese Kupfererze lassen sich aber leicht zum metallischen Kupfer reduzieren; schon ein offenes Holzfeuer reicht dazu aus. *Childe* [3] berichtet, daß man in Katanga manchmal Kügelchen von zufällig geschmolzenem Kupfer in der Asche von Lagerfeuern der Neger finden kann. Nun füllt geschmolzenes Kupfer jede Form aus, z. B. ein Erdloch, in das es zufällig hineinläuft. Versuchte man jedoch, dem Kupfer auf diese Weise die Form eines gewünschten Werkstückes zu geben, dann war dieser Abguß in den meisten Fällen unbrauchbar, weil er Blasen oder Löcher aufwies. Wir wissen heute, daß geschmolzenes Kupfer Gase auflöst und beim Erkalten unter Bildung solcher Hohlräume wieder abgibt.

Nicht immer waren diese Gußfehler aber gleich stark. Bei manchen »Lieferungen« von Kupfererz schmolz das Kupfer wesentlich leichter als gewöhnlich und ließ sich zu Werkstücken gießen, die nur geringer Nacharbeit bedurften.

In einer Stadt, in der von zahlreichen Gewerbetreibenden Kupfererz aus verschiedenen Fundorten verarbeitet wurde, mußten solche Unterschiede auffallen. Nun war es allerdings noch nötig, durch bewußtes Probieren den Grund dieser vorteilhaften Veränderung zu finden, um sie nach Belieben nutzen zu können [3].

Durch zielbewußtes Vergleichen ermittelte man nun diejenigen »Steine«, deren Zusatz dem Kupfer besonders günstige Eigenschaften verlieh. Anfangs waren es vorwiegend Bleierze, die zugesetzt wurden, dann setzte sich aber mehr und

[1]) Dies gilt nur für (unreines) Naturkupfer (vgl. S. 23).



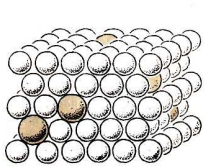
Bronzeguß im alten Ägypten, Grabgemälde aus dem Grabmal von Rekhmire (um 1470 v. u. Z.). Man beachte die Blasebälge sowie das Fehlen von Zangen

mehr ein Zusatz von Zinnerzen durch. Fast alle Legierungen von mehr als 50% Kupfer mit anderen Metallen werden heute als »Bronzen« bezeichnet.[1] unter Bronze im engeren Sinne versteht man jedoch die Legierung von Kupfer und Zinn. Das Wort »Bronze« ist wahrscheinlich von dem griechischen »brontesion« abgeleitet, das aus dem Persischen stammt und eine Legierung (ital., legare, binden) bedeuten soll [4].

## Mischkristalle, Glocken und Kanonen

Wo wir heute im allgemeinen Sprachgebrauch von Metallen reden, sind fast immer Metall-Legierungen gemeint. Obgleich sie chemisch als Gemische zu betrachten sind, unterscheiden sie sich in ihren Eigenschaften meist beträchtlich von ihren Bestandteilen. Indem man zunächst willkürlich, später systematisch Zehntausende von Legierungen auf ihre Eigenschaften untersuchte, konnten Legierungen hergestellt werden, die jede von der Technik erhobene Forderung in hohem Maße erfüllen. Heute werden ständig mehrere hundert Legierungen hergestellt, die die verschiedensten Festigkeitsgrade, Dehnbarkeiten, Schmelzpunkte, Wärmeausdehnungen usw. aufweisen. Schon daraus können wir entnehmen, daß sich die Bestandteile der Legierung — wie übrigens auch die einer Lösung — gegenseitig beeinflussen.

Eine der Möglichkeiten[2] solcher Beeinflussung, die u. a. in der (Zinn-)Bronze vorliegt, ist die Bildung von Mischkristallen. Sie tritt dann ein, wenn die Bestandteile nicht nur im flüssigen, sondern auch im festen Zustand miteinander mischbar sind. Das heißt aber, daß die Atome der beteiligten Metalle annähernd die gleiche Größe haben müssen, damit die in geringerer Menge vorhandenen Bestandteile in das Kristallgitter des vorherrschenden Metalls »hineinpassen«. Das Gefüge solcher Mischkristalle und ihre Eigenschaften sind in starkem Maße abhängig von den Erstarrungsbedingungen und der nachfolgenden Bearbeitung durch Hämmern, Glühen usw. Auch die Eigenschaften eines fertigen Werkstücks lassen sich dadurch in ziemlich weiten Grenzen beeinflussen. Besonders stark wirkt sich die Legierungsbildung auf die Härte und den



Schematische Darstellung eines Mischkristalls mit kubisch dichtester Kugelpackung und Einlagerung von Atomen eines Elements mit größerer Gitterkonstante

[1] Eine Ausnahme bildet das Messing (Kupfer-Zink-Legierung).

[2] Über weitere Möglichkeiten (z. B. intermetallische Phasen) vgl. die bekannten Lehrbücher der Chemie, z. B. *H. Remy*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 12. Aufl. Leipzig 1965, Bd. 1, S. 661.

elektrischen Widerstand aus, und zwar nehmen beide infolge der »Verzahnung« des ursprünglichen Gitters durch die Fremdatome meist zu.
Die ältesten Bronzen enthielten weniger als 6 % Zinn und ließen sich deshalb noch kalt (durch Hämmern) härten. Dann ging man allmählich zu höheren Zinngehalten über, weil die entsprechenden Bronzen sich besser gießen ließen und schon an sich härter waren. Als man jedoch später feststellte, daß sich eine Bronze mit 10 bis 14 % Zinn ebenfalls kalt bearbeiten läßt, wurde diese Zusammensetzung die Regel. Schon in frühgeschichtlicher Zeit war auch eine besondere Hartbronze bekannt, aus der Prägestempel und sogar Feilen hergestellt werden konnten [5]. Wir wissen aber nicht, ob ihre Härte durch chemische Zusätze oder durch mechanische Bearbeitung erzielt wurde.
Wie schon erwähnt, wurde die Bronze von dem etwa ab 1300 v. u. Z. vorherrschenden Eisen keineswegs verdrängt. Ihre Verwendung konzentrierte sich jedoch auf Gegenstände, deren Herstellung aus Eisen (damals) schwer oder gar nicht möglich war, wie Gefäße, Münzen, Standbilder bzw. Reliefs und später Glocken und Kanonen. Die ersten bürgerten sich um 400, aus China kommend, in Europa ein, die letzten wurden zu Anfang des 14. Jahrhunderts in Europa erfunden. Glockenbronze enthält bis zu 25 % Zinn, die bis zur Einführung der Gußstahlrohre verwendete Geschützbronze enthielt 10 % Zinn und 2 % Zink. Die alten Bronzegießer begnügten sich nicht damit, möglichst zweckmäßige Stücke herzustellen; sie brachten selbst auf den Kanonen Verzierungen an, die oft hohen künstlerischen Wert haben. Sowohl die größte Kanone (Kaliber 82 cm) wie auch die größte Glocke der Welt (Masse rund 200 t) befinden sich im Moskauer Kreml. Leider sprang die 1735 gegossene Glocke beim Abkühlen, wobei ein »Stückchen« von etwa 10 t abfiel. Sie mußte daher der großen Glocke der Peterskirche in Rom den Ruhm lassen, mit 42 t die größte klingende Glocke der Welt zu sein [6]. Auch die Kanone ist niemals benutzt worden.

## Der Engpaß: Zinn

Obgleich Bronze nur zu einem kleinen Teil aus Zinn besteht, herrschte infolge ihrer vielseitigen Verwendung im Altertum eine große Nachfrage nach Zinn, um so mehr, als es in den Mittelmeerländern kaum vorkommt. An sich ist Zinn nicht übermäßig selten — es steht in der Häufigkeitsreihe an 31. Stelle —, aber die bedeutendsten Fundstellen befinden sich in Indonesien (auf der Insel Banka), bei Singapore, in Bolivien, Australien, Mexiko und Alaska — alles Gegenden, die für die Alte Welt unerreichbar waren. Die Ägypter erhielten Zinnerz wahrscheinlich aus dem nördlichen Persien; *Semjonow* hält es für möglich, daß der trojanische Krieg in Wirklichkeit nicht um die schöne Helena, sondern um die unbehinderte Zinnausfuhr geführt wurde [7]. Obgleich die Griechen der Meinung waren, die Welt höre hinter den »Säulen des Herkules« (der Meerenge von Gibraltar) auf, holten möglicherweise schon die Phönizier, bestimmt aber die Römer Zinn aus England [6], die letzteren aber vorsichtshalber auf dem Wege über den Ärmelkanal. Die englischen Lager sind jedoch heute ebenso erschöpft wie die im Mittelalter recht ergiebigen Fundstätten in Sachsen und Böhmen.
Zinn kommt fast ausschließlich als Zinnstein (Kassiterit, $SnO_2$) vor, der sich durch Erhitzen mit Kohle leicht reduzieren läßt. Reines Zinn ist ein silberweißes, glänzendes Metall, das bei 232 °C schmilzt und sich an der Oberfläche schnell mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt; daher ist es ziemlich widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse. Erstmalig hergestellt wurde das reine Metall möglicherweise um 1800 v. u. Z. in China und Japan; bestimmt war es jedoch in Ägypten während der 18. Dynastie (1580 bis 1350 v. u. Z.) bekannt. Zur Zeit *Homers* wurde Zinn zwar noch gelegentlich mit Blei verwechselt, aber schon als eine Art »Silberersatz« zur Verzierung der Rüstungen benutzt.[1] Im Mittelalter war es das bevorzugte Material zur Herstellung von Tafelgeschirr; diese oft sehr kunstvollen Zinnteller und -krüge sind heute sehr begehrte und hoch bezahlte Sammelobjekte. »Zinnsoldaten« (aus Zinn-Blei-Legierung) waren noch zur Zeit unserer Großeltern ein beliebtes Spielzeug; heute werden sie

[1] Vgl. S. 26.

nur noch für Museumszwecke und vereinzelt von Liebhabern hergestellt. Auch für Orgelpfeifen wurde die Zinn-Blei-Legierung bevorzugt.

All diese »Schätze« sind von einer heimtückischen »Krankheit« bedroht, die erstmals 1851 von *Erdmann* beschrieben wurde [8], der »Zinnpest«. Sie äußert sich in grauen, warzenförmigen Aufblähungen, aus denen ein graues Pulver herausquillt, und läßt sich durch Kontakt auf andere Zinngegenstände übertragen. Es handelt sich dabei um den Übergang des metallischen Zinns in eine



Schöne Zinngeräte aus dem 16. Jahrhundert in der Zinnsammlung des Dresdner Zwingers



Die (gegenwärtig) einzige Zinngießermeisterin der DDR beim Gießen von Zinnfiguren

andere Modifikation, das nichtmetallische »graue« Zinn, das unterhalb 13,2 °C die stabilere Form darstellt; Zinnpest ist also immer zu befürchten, wenn Zinn längere Zeit unter diese Temperatur abgekühlt wird. Die Umwandlung verläuft aber nur bei sehr großer Kälte rasch, so daß leicht Gegenmaßnahmen getroffen werden können.

Zinn wird hauptsächlich für Weichlote[1]) und zur Herstellung von »Weißblech«; elektrolytisch oder durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn verzinntem Eisenblech, verwendet; dieses dient vor allem zur Herstellung von Konservendosen. Durch den großen Bedarf der Konservenindustrie tritt eine zunehmende Verteuerung von Zinn ein, die noch dadurch erhöht wird, daß die Zinnerze nicht sehr »reich« und die Aufarbeitungskosten dementsprechend hoch sind. Man versucht daher gegenwärtig, Zinn so weit wie möglich durch andere Metalle zu ersetzen. Dies ist in vielen Fällen auch gelungen, z. B. beim »Stanniol« (Zinnfolie zum Verpacken von Lebensmitteln) durch Aluminiumfolie, bei Tuben durch Kunststoffe usw. Eine brauchbare Lösung für Konservendosen steht noch aus.

## Kupfer: Partner der Elektrizität

Im Gegensatz zu den basischen Karbonaten sind die sulfidischen Erze des Kupfers, die ja meist noch Eisen enthalten, schwierig zu verarbeiten. Etwa ab 2000 v. u. Z. scheint es den alten Metallurgen jedoch gelungen zu sein, wenn auch mit recht mäßigem Erfolg; denn die Schlacken aus jener Zeit enthalten noch 4/5 des ursprünglichen Kupfers [9]. Das angewandte Verfahren war im wesentlichen ein mehrmaliges Schmelzen; wegen des hohen Schmelzpunktes von Kupfer (1083 °C) war dazu ein Schachtofen mit Blasebälgen nötig. Im Mittelalter wurde das Verfahren verbessert, indem die sulfidischen Erze zunächst »geröstet«, d. h. durch Erhitzen an der Luft in Oxide übergeführt wurden; diese wurden dann in Schachtöfen reduziert, wobei das Eisen durch saure »Zuschläge« (Quarz u. ä.) verschlackt wurde. Das Rohkupfer wurde in einem »Flammofen« unter Luftzutritt geschmolzen und mit Stangen aus grünem Holz umgerührt (»Dichtpolen«, von niederdt., Pahl = Pfahl); dabei verflüchtigen sich Schwefel, Arsen und andere Verunreinigungen; zum Schluß wurde das dabei gebildete Kupferoxid mit Holzkohle reduziert (»Zähpolen«).

Heute werden die Erze nur unvollständig geröstet; infolgedessen wird beim Schmelzen alles Kupfer und ein Teil des Eisens von dem noch verbliebenen Schwefel als $Cu_2S$ bzw. FeS gebunden, während das restliche Eisen in die Schlacke geht. Der sogenannte »Rohstein« mit 40 bis 45 % Kupfer wird in *Bessemer*-Konvertern[2]) weiterverarbeitet; dabei wird zunächst das FeS durch eingeblasene Luft zu FeO oxydiert und dieses durch Zuschläge verschlackt. Danach reagiert das Kupfersulfid mit dem Luftsauerstoff nach den Gleichungen

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Cu_2O + 2\,SO_2 + 186\ \text{kcal}$$

$$2\,Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6\,Cu + SO_2 - 38\ \text{kcal}$$

»Arme« Erze werden dagegen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt; das Kupfer geht dann als Sulfat in Lösung und kann durch Eisenabfälle ausgefällt werden.[3]) Dieser »Zementation« genannte Prozeß galt bei den Alchemisten übrigens als ein Beweis für die »Transmutation« von unedlen Metallen in edlere.[4])

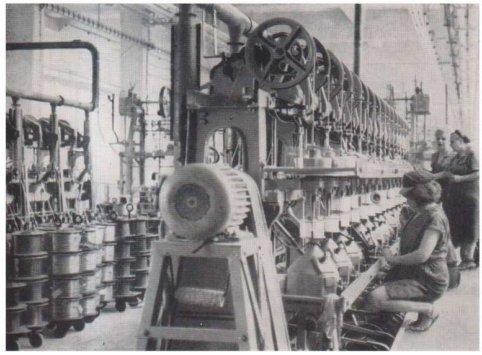
Reines Kupfer hat die zweitgrößte Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität (nach Silber); es ist auch ziemlich beständig gegen chemische Einflüsse. Nachdem es als Material für Werkzeuge durch das Eisen abgelöst worden war, wurde es zunächst besonders für Kochtöpfe, Bratpfannen u. ä. verwendet. Später stellte man die Flammrohrkessel für Lokomotiven aus Kupfer her. Heute fertigt man daraus Destillierapparate, Heiz- und Kühlschlangen für die chemische und pharmazeutische Industrie sowie Geräte für die Lebensmittel- und

[1]) Niedrigschmelzende Blei-Zinn-Legierungen zur Verbindung der Schwermetalle (25 bis 98 % Sn, 2 bis 75 % Pb, bis 3 % Sb).

[2]) Vgl. S. 184.

[3]) Metallionen mit positiverem Normalpotential werden von Metallen mit negativerem Normalpotential zu den Metallen reduziert (vgl. die Lehrbücher der Chemie).

[4]) Vgl. S. 45.



Isoliermaschinen für Adern von Weitverkehrskabeln (VEB Kabelwerk Oberspree)

Getränkeindustrie, Lötkolben, Schiffsbeschläge usw., vor allem aber elektrische Geräte und Leitungen. Die Wicklungen von Elektromotoren, Spulen, Transformatoren usw., die »Leiter« von Fernmeldekabeln, die Leiterplatten der Rundfunk- und Fernsehgeräte bestehen fast immer aus Kupfer, ebenso die meisten elektrischen Leitungen. Da schon kleinste Mengen von Verunreinigungen die Leitfähigkeit herabsetzen, wird das zur Verwendung in der Elektroindustrie bestimmte Kupfer elektrolytisch gereinigt, indem Anoden aus dem zu reinigenden Kupfer in einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung bei niedrigen Stromdichten mit Katoden aus dünnem, reinem Kupferblech zusammengeschaltet werden; das reine Kupfer scheidet sich an den Katoden ab, während Gold und Silber als »Anodenschlamm« zu Boden fallen und die anderen Verunreinigungen in Lösung bleiben.[1]) Gelegentlich wurden (und werden) Dächer mit Kupferblech gedeckt; dieses überzieht sich allmählich mit einem schön hellgrauen Überzug von Kupferkarbonat, der Patina genannt wird. Er wird häufig mit Grünspan, einem Gemenge von basischen Kupferazetaten, verwechselt, der als sehr giftig gilt. Kupfer ist aber für den Menschen ziemlich harmlos; bei Arbeitern in Kupferhütten scheidet es sich sogar gelegentlich als grüner Farbstoff in den Haaren ab, ohne daß Gesundheitsschäden auftreten. Da es jedoch auf viele Mikroorganismen sehr schädlich wirkt, nimmt man an, daß der Mensch sich durch den jahrtausendelangen Umgang mit Kupfer daran gewöhnt hat. Kupferverbindungen verwendet man daher als Fungizide[2]).

Auch die Zeit der Bronze ist noch nicht endgültig vorbei. Bronzen werden wegen ihrer hohen Festigkeit auch in der Hitze besonders zu Zahnrädern und Lagerschalen verarbeitet. Bei der Herstellung setzt man häufig zur Desoxydation etwas Phosphor zu (Phosphorbronze). Erst in neuester Zeit werden die Bronzen auch auf diesem Gebiet allmählich verdrängt, und zwar durch den jüngsten Werkstoff des Menschen, die Plaste.

**Benutzte Literatur:**


[1] *Aitchison, L.:* A History of Metals, London 1960, zit. nach: *Multhauf, R. P.,* The Origins of Chemistry, London, 1966, S. 22.

[2] *Andrée, R.:* Die Metalle bei den Naturvölkern, Leipzig 1884, S. 140.

[3] *Childe, V. G.:* Der Mensch schafft sich selbst, 1. Aufl. Dresden 1959, S. 119 u. S. 151.


[1]) Analog verfährt man bei der Herstellung von »galvanischen« Überzügen (Vernickelung, Verchromung) und der Galvanoplastik; der zu überziehende Gegenstand wird als Katode gegen eine Anode des entsprechenden Metalls geschaltet.

[2]) Mittel zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten.

[4] *Hofmann, V. B.:* Zit. nach Meyer, E. v., Geschichte der Chemie, 3. Aufl. Leipzig 1905, S. 11 Fußn.
[5] *Spittel, M.:* Wissenschaft und Fortschritt **15** (1965) 10, S. 442.
[6] *Friend, J. N.:* Man and the Chemical Elements, 2. Aufl. London 1961, S. 219 u. S. 200.
[7] *Semjonow, J.:* Die Güter der Erde, Berlin 1936, S. 464.
[8] *Erdmann, O. L.:* J. prakt. Chem. **52** (1851), 1.
[9] *Taylor, F. S.:* A History of Industrial Chemistry, Melbourne/London 1957, S. 37.

*Die gedachte Welt*

## Woraus besteht die Welt?

Schon in den ersten vorgeschichtlichen Epochen der Menschheit, über die wir überhaupt Aussagen machen können, begegnen wir Denkvorstellungen, welche über die Dinge und Vorgänge der vertrauten Umwelt hinausführten, die direkt beobachtet werden konnten. Nach allem, was wir wissen, waren dies einfache totemistische[1]) Gedanken, welche die Stellung der Sippe zu Tieren und Pflanzen sowie zu anderen Sippen betrafen. Nach *Bernal* [1] spiegelten diese Mythen in ihren ersten Formulierungen den Stand der praktischen Arbeitsfertigkeiten und der gesellschaftlichen Organisation ihrer Zeit wider. In einem späteren Stadium entstanden daraus religiöse Anschauungen, darunter gewöhnlich auch Vorstellungen über die Erschaffung der Welt durch einen oder mehrere Götter. Dabei wurde die unbelebte Welt als ein einziger zusammengehöriger Komplex angesehen; Mineralien, Metalle usw. waren Teile der Erde, in ihrem Entstehen mit ihr untrennbar verbunden. Wo außer dem grundlegenden Schöpfungsmythus noch Überlieferungen bestanden, die sich auf bestimmte Teile der Erde bezogen, galten sie eher Bergen, Flüssen, Inseln usw. als Stoffen.

Mit zunehmender Sicherung der unmittelbaren Lebensbedürfnisse und fortschreitender gesellschaftlicher Entwicklung traten jedoch in den Gebieten, wo diese Entwicklung besonders weit fortgeschritten war, Männer auf, die durch logisches Denken sowohl Lücken in den mythischen und religiösen Anschauungen aufdeckten wie auch danach strebten, diese Lücken so auszufüllen, daß ein geschlossenes System von Vorstellungen über die Welt und ihre Erscheinungen, eine Kosmologie (Weltlehre) entstand. Einen besonders hohen Stand erreichten dabei die Ansichten der frühen griechischen Philosophen, die sich stärker als die Weisen anderer Länder mit der Betrachtung der Natur befaßten, ein geschlossenes System von Vorstellungen über die Welt und ihre Erscheinung der Welt, sondern die Frage nach dem gegenwärtigen Geschehen und seiner Erklärung. Mit einer solchen Fragestellung mußten sie unbedingt auf das Problem der Stoffe, ihrer Unterschiede und Gemeinsamkeiten stoßen. Wenn wir die Werke der meisten dieser ersten Philosophen auch nur durch Bruchstücke und aus Zitaten späterer Autoren kennen, wenn uns ihr Leben auch nur aus anekdotenhaften Schilderungen bekannt ist, von denen die meisten einer ernsthaften Nachprüfung nicht standgehalten haben, so erregen ihre Gedanken doch auch heute noch Bewunderung und vermitteln ein lebendiges Bild ihrer Zeit und Gesellschaft.

## Die Weisen und die Elemente

Schon bei dem ersten Philosophen, der uns überhaupt namentlich überliefert ist, *Thales* von Milet (etwa 624 bis 548 v. u. Z.), finden wir Vorstellungen über die Natur der Dinge (und damit auch der Stoffe). Er lehrte, daß alles aus Wasser entstanden sei. Zu dieser Auffassung können ihn sehr viele Beobachtungen angeregt haben, z. B. das Vorkommen von Wasser in flüssigem, festem und dampfförmigem Zustand, die Entstehung von Neuland durch Anschwemmung in Deltagebieten, das Entspringen von Quellen aus dem Erdreich usw. Um auch die Lebewesen in seine Betrachtungen einbeziehen zu können, dachte er sich das Leben als etwas, das gemeinsam mit dem Stoff existiert, und die Prozesse, die zum Entstehen verschiedener Stoffe führen, als prinzipiell gleichartig mit den Lebensprozessen. Sein Schüler *Anaximandros* (etwa 610 bis 547 v. u. Z.) vermied es, einen bestimmten Stoff als den Ursprung aller Dinge zu bezeichnen, und sprach einfach von einem Urstoff (apeiron), der unendlich und unvergänglich sei und aus dem sich alles andere durch Aussondern gebildet habe, zuerst der Gegensatz des Warmen und Kalten, später auch das Trockene und Feuchte. Unendlich müsse dieser Urstoff sein, damit das Werden nicht aufhöre.

Diese Theorien schienen jedoch den späteren Philosophen die in unserer Umwelt unablässig stattfindenden Vorgänge nicht ausreichend zu erklären. *Anaximenes* von Milet (etwa 585 bis 528 v. u. Z.) erklärte daher die Luft zum Urstoff, aus dem durch Verdichten das Feste und Kalte, durch Verdünnen das Warme und Schlaffe hervorgehe. *Herakleitos* (*Heraklit*) aus Ephesos (etwa 544 bis 480 v. u. Z.), der bekannteste der frühen Philosophen, machte die ständige



Der Ouroboros (Schwanzfresser) aus der Chrysopoeia der *Kleopatra*, Symbol des Kreislaufs im All

[1]) Totem — ein Wesen (gewöhnlich eine Pflanze oder ein Tier), das (z. B. als mythischer Stammvater) in einem besonderen Verhältnis zu einem Menschen oder einer Sippe steht.

Wandlung des Urstoffes sogar zum Kernpunkt seiner Lehre. Für diesen Urstoff hielt er das Feuer als die veränderlichste aller Erscheinungen, und er meinte, das Feuer verwandele sich zunächst in Meer, von diesem werde die eine Hälfte Erde, die andere Hälfte Gluthauch (also wieder Feuer, hier jedoch auch noch identisch mit der reinsten Art der Luft). »Austausch für Feuer sind alle Dinge und Feuer für alle Dinge, wie Waren für Gold und Gold für Waren« [2]. Das Feuer kehrt also schließlich in sich selbst zurück, so daß ein ewiger Kreislauf entsteht. »Diese Weltordnung, die dieselbe ist in allen Dingen, hat weder der Götter noch der Menschen einer geschaffen, sondern sie war immer und ist und wird sein ein ewig lebendes Feuer, nach Maßen erglimmend und nach Maßen erlöschend.« [2]

Trotz ihrer Schönheit und Tiefe scheinen uns diese Gedanken *Heraklits*, vom Standpunkt unserer Zeit betrachtet, schlechter mit der Wirklichkeit übereinzustimmen als die von *Thales* und *Anaximandros*. Sowohl die eine wie die andere Philosophie war jedoch Ausdruck der gesellschaftlichen Struktur ihrer Zeit. Zwar beging *Heraklit* in dem Bemühen, die Fehler seiner Vorgänger zu korrigieren, neue Fehler, es bleibt aber sein Verdienst, alle früheren Anschauungen kritisch neu durchdacht und ihre Mängel aufgezeigt zu haben. Dadurch wurde er gleichzeitig zum Begründer der Dialektik als philosophischer Arbeitsmethode.

## Das »Nichts« als Kriterium

Eine weitere durchgreifende Kritik der bisherigen Lehrmeinungen erfolgte durch *Parmenides* aus Elea (etwa 540 bis 400 v. u. Z.), der aus der Schule des Mathematikers und Philosophen *Pythagoras* hervorgegangen war. Dabei stellte er der verwirrenden Vielfalt der sinnlich wahrnehmbaren Vorgänge, die er nicht erklären konnte, eine Art von vollkommen logischer »Modellwelt« gegenüber. Zwischen diesen beiden Welten gab es für ihn keinen Übergang; zumindest hielt er es für unnötig, danach zu suchen, denn da für ihn das Denken mit dem Sein identisch war, war seiner Meinung nach diese gedachte Welt das einzig Wirkliche und die sinnliche Wahrnehmung nur Schein.

»Nur das Sein ist; das Nichtsein ist nicht«, war der Grundsatz seiner Lehre. Das Seiende dachte sich *Parmenides* als eine einheitliche und ewige Kugel, »von der Mitte überall gleich« und keiner Veränderung unterworfen, denn es gäbe kein Werden und kein Vergehen. Insbesondere gäbe es aber innerhalb des Seienden kein »Nichtseiendes«, keinen leeren Raum, »denn es (das Seiende) darf weder größer noch kleiner sein hier oder dort« [2a].

Würde man die von *Parmenides* aufgestellten Grundsätze konsequent auf die Natur anwenden, so würden sich daraus zahlreiche weitgehende Folgerungen ergeben. Da es nach seiner Lehre keinen leeren Raum gibt, kann die Materie nicht aus Teilchen zusammengesetzt sein, denn zwischen diesen Teilchen müßten sich ja notwendigerweise Hohlräume befinden. Es kann auch in der Natur keine wirkliche Bewegung geben, denn sonst müßte ein Raum da sein, in dem oder in den hinein sich die Dinge bewegen könnten. An diesen Vorstellungen des *Parmenides* und der stark von ihm beeinflußten Philosophen *Empedokles* und *Anaxagoras* wurden jahrhundertlang alle philosophischen und wissenschaftlichen Aussagen über die Natur des Weltalls und der Stoffe gemessen [3]. Was nicht damit vereinbar war, wurde abgelehnt. Besonders die Unmöglichkeit eines leeren Raumes war ein so unumstößliches Dogma, daß selbst der große *Galilei* dafür einen besonderen Fachausdruck prägte [1a], den »horror vacui«, die »Scheu (der Natur) vor dem Leeren«. Erst durch den bekannten Versuch *Otto von Guerickes* mit den Magdeburger Halbkugeln im Jahre 1654 wurde diese irrige Ansicht endgültig[1]) widerlegt.

## Das Leere und das Unteilbare

Die Macht der Lehrsätze des *Parmenides* bekamen besonders die beiden Philosophen zu spüren, die wir heute als die am weitesten fortgeschrittenen Denker ihrer Zeit anzusehen gewohnt sind, *Leukippos* und *Demokritos*.

*Leukippos* aus Milet (etwa 490 bis 420 v. u. Z.) war wahrscheinlich ein Schüler

[1]) Das Vakuum war schon vor *Guericke* von dem italienischen Physiker *Torricelli* (1608 bis 1647) nachgewiesen worden, allerdings auf weniger eindrucksvolle Weise.

des *Parmenides*. Er teilte jedoch nicht dessen Ablehnung der Sinneswahrnehmung und versuchte daher, den Gegensatz zwischen dieser und dem logischen »Weltmodell« dadurch zu überbrücken, daß er als Grund für die in der Natur ablaufenden Vorgänge den Gegensatz zwischen dem »Vollen« (Seienden) und dem »Leeren« (Nichtseienden) annahm. Der Grundgedanke seiner Philosophie war also gerade die Existenz des leeren Raumes [3]. Das »Volle« dachte sich *Leukippos* aus kleinsten, nicht mehr weiter teilbaren Urkörperchen, den »Atomen«, zusammengesetzt, die sich untereinander vor allem durch ihre Gestalt unterscheiden, ihrem Wesen nach aber aus dem gleichen Urstoff bestehen. Die verschiedenen Stoffe entständen nach seiner Meinung durch verschiedene Zusammensetzung der Atome; auch die sinnlichen Wahrnehmungen würden von den Atomen (gleichsam durch ihre »Ausflüsse«) bewirkt. Daher entsprächen die Sinneswahrnehmungen zwar nicht direkt der Wirklichkeit, gäben aber doch ein Bild von ihr.

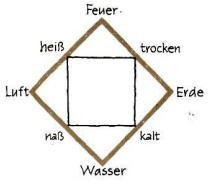
Diese materialistische Welterklärung wurde von seinem Schüler *Demokritos* aus Abdera (etwa 460 bis 370 v. u. Z.) weiter ausgebaut. *Demokritos* lehrte, daß sich die stoffliche Welt aus unendlich vielen Urkörperchen zusammensetzt, die in ständiger Bewegung sind. Dies wird dadurch möglich, daß sich zwischen ihnen leerer Raum befindet. Die Bewegung der Atome gehorcht der Naturnotwendigkeit; sie wird besonders durch deren Schwere und Gestalt bestimmt [2b]. *I. Strube* charakterisiert die Philosophie *Demokrits* mit den Worten: »Es war eine Eigenschaft des Vollen, der Atome, bewegt zu sein, von Ewigkeit an. Sie stießen aneinander, legten sich zu den verschiedensten Gebilden zusammen und bauten so die verschiedenartigsten Stoffe auf: Wasser, Steine, Metalle, Pflanzen, Tiere, Menschen, Planeten, ganze Welten, und ebenso zerstörten sie diese auch wieder; die gewesenen Gebilde zerfielen, die Atome aber blieben und bewegten sich ewig im leeren Raum, wieder Neues erbauend.« [4]

Trotz seiner verblüffenden Ähnlichkeit mit Anschauungen der modernen Physik dürfen wir jedoch den antiken Atomismus nicht überschätzen. Er war, worauf besonders *Thomson* [5] nachdrücklich hinweist, keine Wissenschaft, sondern bloße Ideologie und ebenso wie seine Vorgänger ein Ausdruck der gesellschaftlichen Struktur seiner Zeit. Obgleich auch die moderne Atomtheorie nach *Thomson* ein »ideologisches Element« enthält, ist sie jedoch ». . . der antiken insofern haushoch überlegen, als sie . . . einen ungeheuer großen Schatz an Erkenntnissen verkörpert, die sich durch die Praxis als wahr erwiesen haben« [5]. Die antike Atomtheorie war daher keine wissenschaftliche Leistung im eigentlichen Sinne, und sie hat auch aus Gründen, auf die z. T. noch eingegangen werden wird, lange Zeit keinen Einfluß auf das offizielle wissenschaftliche Denken ausgeübt. Der Fortschritt der Wissenschaft schlug vielmehr recht verschlungene Umwege ein.

## Eigenschaften und Gegensätze

Neben die Frage nach dem Urstoff trat, in Ansätzen schon bei *Xenophanes*, deutlich bei *Herakleitos*, der Begriff des Gegensatzes als der Ursache der ständig in der Welt ablaufenden Veränderungen. Diese auf volkstümlichen Gedanken über die Erde als den alles erzeugenden Ursprung der Welt und ihren Kampf mit dem Wasser zurückgehenden Vorstellungen wurden von *Empedokles* (etwa 483 bis 423 v. u. Z.) in großartiger Weise zusammengefaßt. Nach seiner Auffassung entstehen alle Dinge, Stoffe usw. durch Mischung und vergehen durch Entmischung von vier Urstoffen, den »Wurzeln aller Dinge« — Feuer, Wasser, Luft und Erde. Anlaß für diese Vorgänge ist das Ringen der beiden gegensätzlichen Kräfte Haß und Liebe; Haß führt zur Entmischung, Liebe zur Vermischung der Urstoffe. Bei diesen ständigen Umwandlungen hat nur das längeren Bestand, was sich als besonders zweckmäßig erweist. Auch *Empedokles* vermischte also unbewußt vorweggenommene Erkenntnisse[1]) mit mystischen Gedanken; dadurch wurde er gleichzeitig zum Begründer der ersten chemischen Theorie und zum Vater der Alchemie.

[1]) Wie bereits die vorstehenden Andeutungen zeigen, kam *Empedokles* unbewußt auf Vorstellungen, die große Ähnlichkeit mit der von *Darwin* aufgestellten Auswahltheorie und mit der chemischen Affinität aufweisen.




Das aristotelische Elementenviereck, Symbol der Beziehungen zwischen den „Elementen" und den Eigenschaften der Stoffe

Die Vier-Elementen-Theorie wurde in der Folgezeit von den bedeutendsten Philosophen der Antike, *Platon* und *Aristoteles*, weiter ausgebaut. *Platon* (428 bis 348 v. u. Z.) betrachtete die materiellen Dinge nur als Abbilder ihrer »Ideen«, überwirklicher Urbilder der Dinge, in denen sich ihr Wesen absolut verkörpert. Über seine Philosophie sagte *Goethe* [2b]: »Es ist ihm nicht sowohl darum zu tun, sie (die Welt) kennenzulernen . . . als ihr dasjenige, was er mitbringt, . . . mitzuteilen«. *Platon* übernahm in seinen frühen Schriften die Ansichten des *Empedokles* zunächst fast unverändert. Später brachte er die Elemente jedoch in Beziehung zu den geometrischen Körpern, und da es fünf regelmäßige Polyeder gibt, vermutete er auch noch ein fünftes Element, den Äther. Dieser sollte die aus den vier Elementen bestehende Erde umgeben wie ein Schiffskörper.[1] Dem Feuer ordnete *Platon* das spitzige Tetraeder zu, der Luft das Oktaeder, dem Wasser das Ikosaeder und der Erde das Hexaeder.[2] (Hier übernahm *Platon* also den Atomismus des *Demokritos*, ohne sich jedoch ausdrücklich darauf zu beziehen.) Er glaubte auch, daß diese Elemente im Grunde alle aus dem gleichen Urstoff beständen und ebenso ineinander übergehen könnten wie die geometrischen Körper; z. B. könne aus zwei Luftoktaedern ein Tetraeder des Feuers entstehen. Durch solche Vorgänge würde z. B. Wasser beim Erwärmen in Luft verwandelt, beim Abkühlen dagegen auf der Erde zu Schnee und Eis, unter der Erde aber zu Mineralien verdichtet. Auf eine Verwandtschaft der Metalle (und anderer Mineralien) mit dem Wasser schloß er, weil sich diese gleich dem Wasser durch Erwärmen schmelzen ließen. Gold als die kostbarste Substanz galt als die dichteste Form der Materie [6].

*Platons* großer Schüler *Aristoteles* (384 bis 322 v. u. Z.), dessen der Natur wesentlich stärker zugewandte Philosophie bis in die neueste Zeit starken Einfluß auf das wissenschaftliche Denken ausübte, übernahm den größten Teil dieser Ansichten, versuchte aber, sie mit den tatsächlich beobachteten Erscheinungen in engere Verbindung zu bringen. An den Elementen interessierten ihn daher am meisten ihre sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften. Das Feuer war trocken und warm, das Wasser feucht und kalt, die Luft warm und feucht und die Erde kalt und trocken. Immer zwei Elemente unterscheiden sich also nach seinen Wahrnehmungen in beiden Haupteigenschaften, bilden unvereinbare Gegensätze, während die jeweils anderen beiden in einer Eigenschaft übereinstimmen, also Verwandtschaft zeigen. *Aristoteles* nahm nun an, daß alle miteinander verwandten Elemente sich miteinander vereinigen und unter bestimmten Bedingungen auch ineinander übergehen könnten, während völlig gegensätzliche Elemente schwer oder gar nicht ineinander übergehen und sich auch nicht vereinigen könnten. Durch diese Prozesse entständen die verschiedenen Stoffe, und zwar in einem unaufhörlichen, der Zweckmäßigkeit unterworfenen Kreislauf, bei dem jedoch immer das Gleichgewicht zwischen den vier Elementen erhalten bliebe.[3] Das fünfte Element, der Äther, erfüllte nach Meinung des *Aristoteles* und seiner Schüler den Himmelsraum und befand sich dort in ewig kreisender Bewegung, ohne in die irdischen Vorgänge einbezogen zu sein.

## Ausreichend für 2000 Jahre

Die Elemententheorie des *Aristoteles* war eine geschickte Mischung aus Naturbeobachtung und abstrakter Logik. Sehr viele Stoffe ließen sich verbrennen, also mußte in ihnen Feuer enthalten sein. Der nicht weiter verbrennbare, in Wasser nicht lösliche Rückstand der Verbrennung hatte die gleichen Eigenschaften wie die Erde. Viele Stoffe ließen sich verdampfen; also mußte in ihnen Luft enthalten sein; Wasser, das ja selbst ein Element war, ging dabei in Luft über. Und alle Stoffe, die sich schmelzen ließen, enthielten Wasser, zu dessen Grundeigenschaften es ja gehörte, flüssig zu sein.

[1] Bei diesen Vorstellungen ging *Platon* auf Ansichten des *Pythagoras*-Schülers *Philolaos* zurück [2c].

[2] Dem Äther wurde erst von *Platons* Schülern ein Körper zugeordnet, und zwar das Dodekaeder [2c].

[3] Diese Welt hat auffallende Ähnlichkeit mit einem thermodynamisch abgeschlossenen System.

Diese Gedankenverbindung zwischen der Vier-Elementen-Lehre[1]) und den direkt beobachtbaren Naturvorgängen war so zwingend, daß diese Theorie zur Erklärung chemischer Vorgänge rund 2000 Jahre unwidersprochen blieb. Auch die in einigen Zügen davon abweichenden Ansichten des *Paracelsus* waren im Grunde nur eine Spielart der aristotelischen Lehre. Erst 1661 gelang es *Robert Boyle*, mit seinem Buch »The Sceptical Chymist« eine Bresche in das festgefügte Gebäude dieser Lehrmeinungen zu schlagen, und endgültig zum Einsturz gebracht wurde es erst durch *Lavoisier* im Jahre 1787. Die Existenz eines Weltäthers wurde sogar erst im Jahre 1881 durch *Michelson* widerlegt, und einige philosophische Ansichten des *Aristoteles* werden heute noch ernsthaft diskutiert. Das erklärt, daß die Auffassungen des *Aristoteles* in der Zeit ihrer uneingeschränkten Geltung geradezu zwangsläufig als die einzig richtigen angesehen wurden, gegen die sich die Atomtheorie nicht durchsetzen konnte. Dazu kam, daß die Atomtheorie nicht ohne den leeren Raum denkbar war, während der Kreislauf der Elemente, wie ihn *Aristoteles* annahm, diese Hypothese nicht nötig hatte, denn die Elemente tauschten ja einfach ihre Plätze. Außerdem ließ die Betonung der sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften und Erscheinungen quantitative Untersuchungen, die aus der Physik durchaus bekannt waren, in der Chemie als unnötig erscheinen.

Ganz vergessen wurde die Atomtheorie trotzdem nicht. Abgesehen davon, daß einige ihrer Grundzüge (wie schon gezeigt) von *Platon* übernommen wurden, wurde sie von dem Philosophen *Epikuros* (342 bis 271 v. u. Z.) und seinen Schülern, den Epikureern, in ihre Lehre eingebaut. Die epikureische Weltanschauung war zwar materialistisch, aber sie bezog sich nur auf einen kleinen Kreis von Auserwählten und betonte sehr stark die Rolle des Individuums. Der Atomismus wurde von den Epikureern denn auch nicht weiterentwickelt, sondern nur als Stütze für ihre Ansichten herangezogen.[2]) Da er dadurch auch noch in Gegensatz zu den vorherrschenden, stark mystisch gefärbten Weltanschauungen jener Zeit geriet, wurde der Atomismus bis ins 19. Jahrhundert hinein überwiegend als »der exzentrische Zusatz einer modernen Morallehre« und »die Eigenart einer zunehmend unpopulären Sekte« angesehen [3]. Nur wenige Wissenschaftler, wie *Sennert, Jungius, Stahl* u. a., die ihrer Zeit voraus waren, erkannten seinen hohen Wahrheitsgehalt. In den nächsten Kapiteln werden wir uns daher noch vorwiegend mit der Vier-Elementen-Lehre zu befassen haben.

**Benutzte Literatur:**


[1] *Bernal, J. D.:* Die Wissenschaft in der Geschichte, Berlin 1961, S. 63; [1b] ibid. S. 331.
[2] Zit. nach: *Ueberweg, F.,* und *K. Praechter:* Geschichte der Philosophie, Darmstadt 1958, S. 56; [2a] ibid. S. 80; [2b] ibid. S. 187; [2c] ibid. S. 313.
[3] *Multhauf, R. P.:* The Origins of Chemistry, London 1966, S. 80—85.
[4] *Strube, I.:* Bilder chemischer Vergangenheit, Leipzig/Jena 1960, S. 49.
[5] *Thomson, G.:* Die ersten Philosophen, Berlin 1961, S. 265—266.
[6] *Fierz-David, H. E.:* Die Entwicklungsgeschichte der Chemie, Basel/Stuttgart 1952, S. 17.


[1]) Der Äther wurde hierbei nicht berücksichtigt, da er sich nicht an den chemischen Prozessen beteiligte.

[2]) Das griechische Wort »atomon« bedeutet gleichzeitig Atom und Individuum.

# *Gold: Traum und Wirklichkeit*

*Verfluchter Hunger nach Gold,*
*unheilvoller Drang, zu besitzen!*

*Ovid,* Metamorphoses 1, 131
(nach *Vergil*)

## Das Metall der Könige

Niemand wird bestreiten wollen, daß das leuchtend gelbe, glänzende Gold einen erfreulichen Anblick bietet. Die Goldkörner, die sich zuweilen im Schwemmsand einiger Flüsse finden, sind von den Menschen denn auch schon sehr früh zu Schmuckzwecken benutzt worden, nach einigen Forschern [1] um 4000, nach anderen [2] sogar schon um 5000 v. u. Z. Das wird zunächst so geschehen sein, wie es der griechische Geograph *Agatharchides* um 113 v. u. Z. von den Völkern der arabischen Halbinsel berichtet [3]: »Sie durchbohren das Gold und tragen es abwechselnd mit durchsichtigen Steinen um die Handgelenke und um den Nacken und verhandeln es billig an ihre Nachbarn.«

Zunächst wird das Gold bei solchen »Geschäften« nur ein Tauschmittel unter anderen gewesen sein. Jedoch schon vor 2800 v. u. Z. wurde in Ägypten neben dem Kupfer das Gold als Wertmesser verwendet, und zwar in Form flacher Ringe mit 12 cm Durchmesser [4], die allerdings noch kein vorgeschriebenes Gewicht hatten. In Babylon dienten um 2000 v. u. Z. Ketten bestimmten Gewichts als Zahlungsmittel, in anderen Mittelmeerländern Barren oder Stangen, die zur Erleichterung der Abschätzung gekerbt waren [3]. Zu der hohen Wertschätzung des Goldes haben offensichtlich magische Vorstellungen wesentlich beigetragen, die zum Teil durch eine Gleichsetzung des Goldes mit der Sonne, zum Teil durch seine Unveränderlichkeit beim Aufbewahren, die auf seiner Beständigkeit gegen chemische Einflüsse beruht, hervorgerufen wurden. Die Ägypter sahen im Gold ein Sinnbild der Dauer und Unzerstörbarkeit und statteten ihre Toten mit mancherlei Goldbeigaben aus, um ihnen das Fortleben im Jenseits zu sichern. Man vergoldete die Hand- und Fußnägel der Toten und die Gesichter auf den dem Körper nachgebildeten Mumiensärgen, oder man legte ein Goldblatt auf das Gesicht der Mumie. Anderwärts, z. B. in Mesopotamien, gab man den Toten goldene Amulette in den Mund, um sie vor bösen Geistern zu schützen [3]. Die Inder und Chinesen glaubten sogar direkt an eine lebens-



Totenmaske des Pharao Tut-euch-Amun (um 1350 v. u. Z.), massives Gold mit Emaileinlagen

verlängernde Kraft des Goldes. Damit wurde aber, wie *Childe* [5] ausführt, der Besitz solcher magischer Gegenstände zu einer Notwendigkeit.
Die so entstandene große Nachfrage trug dazu bei, dem Gold als universellem Tauschmittel, als »allgemeiner Ware« gegenüber der Silber-Kupfer- und Silber-Blei-Währung der asiatischen Kulturstaaten und der anfangs reinen Kupferwährung anderer Länder [4] zum Sieg zu verhelfen. Damit wurde Gold aber geradezu zum Symbol für Macht und Reichtum. Seine Gewinnung wurde ein Vorrecht der Herrscher; oft war sogar sein Besitz nur ihnen erlaubt, und sein Wert wurde in der Vorstellung der Menschen überhöht, oft sogar bis ins Maßlose übersteigert.
Gold ist in der uns zugänglichen Erdkruste mit etwa 0.005 g t enthalten; damit steht es in der Häufigkeitsliste der Elemente etwa an 77. Stelle. Es ist also eines der seltensten Elemente unseres Lebensraumes. Infolge seiner geringen Neigung zu chemischen Reaktionen kommt es fast ausschließlich als Metall vor, und zwar als sogenanntes »Seifengold« im Sand einiger Flüsse und in einigen Gesteinen (meist Quarz) in Form von »Adern«. Die Pharaonen des Alten Reiches (im 3. Jahrtausend v. u. Z.) betrieben einen umfangreichen Goldbergbau in Oberägypten und Nubien; zur Zeit Ramses II. (1321 bis 1234 v. u. Z.) sollen die nubischen Goldbergwerke jährlich Gold im Werte von 2500 Millionen Mark geliefert haben [6]. Um 1200 v. u. Z. wurde eine planmäßige Durchforschung weiter Teile Afrikas nach Goldlagern durchgeführt, bei der die Bergleute bis zum nördlichen Südafrika gelangten [4]. Die Technik des ägyptischen Goldbergbaues schildert uns *Agatharchides* [3] wie folgt:

»An die schroffen und ganz harten Stellen der Berge ... setzen sie Feuer. ... das lockere Gestein aber zerstückeln sie mit Brecheisen. Die ganze Arbeit leitet ein Sachverständiger, der das Gestein unterscheiden kann. Wenn nun dieser den Bergleuten die Wege gezeigt hat, wird die ganze Zwangsarbeit unter den Unglücklichen folgendermaßen verteilt: Die Stärksten und Jungen zerschlagen mit eisernen Schlegeln das marmorharte Gestein ... und hauen mehrere Stollen durch den Felsen, nicht gerade, sondern bald nach oben, wenn die Goldader sich abwendet, bald nach unten ... Sie tragen Laternen, die ihnen an die Stirn gebunden sind, und verrichten ihre Hauerarbeit, indem sie der weißen Ader folgen ... vor den Augen eines Aufsehers, der mit Schlägen nicht spart. Die unerwachsenen Knaben kriechen in die ... Stollen, lesen die herabgeschlagenen Brocken ... zusammen und ... übergeben (das Gestein) ... den ... Hauern. Die ... zermalmen es in steinernen Mörsern mit eisernen Keulen und machen daraus erbsengroße Stücke. ... Dies aber ist die Arbeit der Weiber, die mit ihren Männern oder Vätern in Gefangenschaft gekommen sind; es stehen mehrere Mühlen in einer Reihe, auf welche sie das zermalmte Gestein werfen. Dies mahlen sie, indem auf jeder Seite drei an eine Kurbel treten, ... bis ... zur Feinheit des Weizenmehles ... Allen denen, die ein solches Los getroffen hat, ist der Tod erwünschter als das Leben.
(Der Wäscher) reinigt den Goldsand und übergibt ihn den Schmelzern. Diese ... werfen das Gesammelte nach Maß und Gewicht in ein irdenes Gefäß, mischen im Verhältnis zur Menge Bleiklumpen und Salzkörner darunter sowie etwas Zinn (?) und Gerstenkleie, ... erhitzen es in einem Ofen fünf Tage und ... Nächte ohne Unterlaß ... und finden dann in dem Gefäß nichts von den Zusätzen, sondern nur das geschmolzene Gold.« Dieser letzte Teil des Berichtes ist nicht sehr klar, der Zusatz von Blei und Salz hat aber wahrscheinlich die Entfernung von Kupfer und Silber aus dem Gold bewirkt.

Die Römer förderten in Spanien nicht nur Silber[1], sondern auch Gold in sogenannten »arrugiae«, Tagebauen, in denen der Abbau der Gesteinsmassen allerdings auch dadurch erfolgte, daß der Berg durch Schächte unterhöhlt wurde, bis er zusammenbrach. Das Gestein wuschen sie nicht mit der Hand, sondern durch die Kraft des strömenden Wassers. Dadurch stieg zwar die Produktivität, aber die Lage der Sklaven besserte sich (ganz zu schweigen von der enormen

[1] Vgl. S. 230.

Unfallgefahr) in keiner Weise, denn *Plinius* [3] schreibt darüber: »Auf den Schultern fördern sie Nacht und Tag, in der Dunkelheit die Last dem Nächsten übergebend. Das Tageslicht erblicken nur die Letzten.« Diese zeitgenössischen Berichte geben gerade in ihrer Sachlichkeit ein erschütterndes Bild der Sklavenhaltergesellschaft.

## Fälscher, Magier, Laboranten

Anfangs wurde das Gold kalt (durch Treiben und Hämmern) verarbeitet, aber spätestens im 3. Jahrtausend v. u. Z. wurde es in Ägypten auch gegossen [3]. Im zweiten Jahrtausend v. u. Z. konnte man Gold sowohl (nach ähnlichen wie dem von *Agatharchides* beschriebenen Verfahren) von anderen Metallen befreien wie auch mit anderen Metallen, besonders mit Silber, legieren.[1]) Diese und viele andere Prozesse wurden besonders in den Tempelwerkstätten Ägyptens ausgeführt und zum großen Teil geheimgehalten. Dort entstanden durch die Meisterschaft der ägyptischen Handwerker herrliche Kunstwerke.

Spätestens um die Zeitenwende kannte man aber auch Prozesse ganz anderer Art, nämlich Verfahren zur Nachahmung oder Verfälschung edler Metalle und Steine. Die hierzu angewandten Vorschriften kennen wir recht genau durch zwei im Jahre 1828 in einem Gräberfeld bei Theben aufgefundene Papyrusbände, die wahrscheinlich aus dem 3. Jahrhundert v. u. Z. stammen und die heute nach ihren Aufbewahrungsorten als der Leydener und der Stockholmer Papyrus bezeichnet werden.

Wenig wissen wir jedoch über die Menschen, die diese Prozesse ausführten, und über die Geisteshaltung, die sie dazu bewegte. Wollten sie ganz offen knappe oder übermäßig kostbare Stoffe ersetzen? Wollten sie sie in betrügerischer Absicht fälschen? Oder unterlagen sie dem Selbstbetrug, durch magische Kräfte eine Umwandlung der Nachahmungen in die echten Stoffe herbeiführen zu können? Nach Überlegungen von *G. O. v. Lippmann* [7] können wir annehmen, daß es sich bei den Urhebern dieser Vorschriften um Priester handelte, die, von den ihnen unterstellten Handwerkern unbemerkt, Ersatzstoffe produzierten. Sie steigerten sich dabei jedoch allmählich in die Rolle von Magiern hinein, die nicht nur eine Veränderung, sondern eine Verwandlung der Stoffe erzielen konnten. Daneben kamen aber auch zweifellos Fälschungen vor, die ganz eindeutig in betrügerischer Absicht ausgeführt wurden. Nicht umsonst ordnete der römische Kaiser *Diokletian* im Jahre 296 u. Z. an, alle Schriften zu verbrennen, die Anweisungen zum Fälschen von Gold, Silber und Edelsteinen enthielten [8].

Die »Darstellung« von Gold geschah nach dem Leydener Papyrus durch Zusammenschmelzen von Gold mit Asem[2]) und Kupfer; die so erhaltene Legierung wurde evtl. durch Zusatz von Kupfer, Schwefelkies, Zinkoxid und anderen Metalloxiden noch weiter gestreckt. Diesen Prozeß nannte man Diplosis (Verdopplung) oder Pleanesmos (Vermehrung). Andere Vorschriften empfehlen die Vergoldung mit einer wachsdicken Lösung von Gold in Quecksilber oder durch Aufschmelzen eines Gemisches von Gold- und Bleistaub, wobei das Blei (durch Oxydation) verschwindet, das Gold aber zurückbleibt. War eine genaue Nachprüfung nicht zu befürchten, dann begnügte man sich mit dem wiederholten Auftragen von Firnissen, die pulverisierten Zinnober, Schwefelkies, Realgar usw. enthielten [7].

Die Herstellung von Gold aus anderen Metallen erschien nach der Vier-Elementen-Lehre ja nicht ausgeschlossen; man mußte nur die richtige Mischung finden. Je weniger dies aber gelang, desto mehr verbreitete sich die Anschauung, daß noch ein weiterer Bestandteil zugegen sein müßte: die »quinta essentia« (lat., »das fünfte Seiende«, der fünfte Grundstoff), jenes »Besondere«, in dem das eigentliche Wesen der Transmutation (Verwendung der Metalle) beschlossen war. Dieses »Besondere« wurde am häufigsten als der »Stein der Weisen« bezeichnet, obgleich über 600 Namen dafür in Gebrauch waren [9]. Diesen »Stein der Weisen« zu finden war das höchste Ziel zahlreicher Enthu-

[1]) Vgl. S. 30.
[2]) Vgl. S. 25.

siasten, die sich nach einem arabisierten ägyptischen Ausdruck, dessen Bedeutung bis heute unklar ist, Alchimisten nannten.
Dem »Stein der Weisen« wurde auch die Kraft zugeschrieben, alle Krankheiten zu heilen und das Leben zu verlängern. Seine Darstellung aus einem gestaltlosen Urstoff, der »prima materia«[1], war für die Alchemisten ein göttliches Geheimnis, das sie mit der Geburt oder Wiedergeburt eines Gottes verglichen. Wahrscheinlich hatten sich bei ihnen Erinnerungen an den ägyptischen Mythos vom toten und wieder auferstandenen Osiris, dem Gott der Unterwelt, erhalten [9]; dies konnte um so leichter geschehen, als den Menschen des Altertums und Mittelalters jeder chemische Vorgang geheimnisvoll erschien.

## Die »hermetische Hochzeit«

Etwa vom 3. Jahrhundert unserer Zeitrechnung an bis ins 18. Jahrhundert hinein sind eine große Anzahl von Schriften über Alchemie, vor allem über die Herstellung von Gold oder die Darstellung des »Steines der Weisen«, erschienen. Neben Werken, die mehr oder weniger deutlich von der Vier-Elementen-Lehre ausgehen, gibt es darunter auch zahlreiche Schriften, in denen von zwei gegensätzlichen und im Grunde doch zusammengehörigen Naturerscheinungen[2] als dem eigentlichen Wesen der Alchemie gesprochen wird. Diese beiden Prinzipien werden durch die verschiedensten Symbole dargestellt: Feuer und Wasser, Sonne und Mond, Löwe und Lilie, besonders häufig aber als König und Königin, als Bruder und Schwester oder kurz als Mann und Weib [9]. *Szabadvary* [10] vermutet, daß diese Anschauungen gewissermaßen eine Umarbeitung der griechischen Anschauungen durch die Araber darstellen, welche die aristotelische Lehre von den vier Elementen zwar anerkannten, aber annahmen, daß diese primär zwei andere Elemente, nämlich Schwefel (als



Das Brautpaar (Schwefel und Quecksilber), erhöht zu Sonne und Mond (Gold und Silber) dadurch, daß Mercurius als Spiritus zu den Vier (Blumen — Elementen) die Quinta essentia bringt
(Aus: Rosarium philosophorum, Basel 1593)

[1] Für diesen Urstoff wurde vielfach das Blei gehalten [9]; sein häufiger Gehalt an Gold und Silber trug dazu bei, den Glauben an eine mögliche Umwandlung der Metalle zu festigen.
[2] Vgl. S. 39.

Prinzip des Brennbaren) und Quecksilber (als Prinzip des Metallischen) bildeten, aus denen dann sekundär alle übrigen Substanzen entstehen sollten. Ähnliche Anschauungen entwickelte auch die — wahrscheinlich unabhängig davon entstandene — chinesische Alchemie, welche durch Vereinigung der beiden Prinzipien Yin und Yang ein Mittel zur Verlängerung des Lebens zu finden hoffte.

die Umsetzung von Schwefel und Quecksilber, bei der Zinnober (Quecksilbersulfid, HgS) entsteht, wurde von den Alchemisten als mythische Hochzeit aufgefaßt und in immer seltsamer werdenden bildhaften Darstellungen beschrieben.[1])



Das Brautpaar vor der Hochzeit. Die Braut trägt in der rechten Hand einen Zweig mit drei Blüten, auf den der Bräutigam mit drei Fingern deutet (Symbol der alchimistischen Dreiheit?), in der linken Hand einen Pfauenschweif. Rechts Saturnus (Symbol des Bleies) und im Feuer eine Kapelle mit Regulus, links ein Wolf (Symbol des Grauspießglanzes) und ein Tiegel als bildliche Darstellung der Läuterung des Goldes (aus *Basilius Valentinus*, des lapide sapientium)

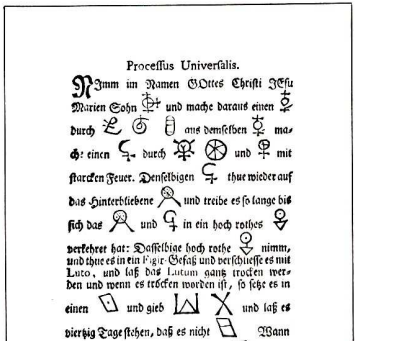
Da das gesuchte Gold aber auch auf diese Weise nicht erhalten werden konnte, griff man wieder auf die Annahme zurück, es sei noch ein weiterer Bestandteil zur Vollendung des »großen Werkes« nötig, eben der schon genannte »Stein der Weisen«. Dieser wurde auch gelegentlich in der Gestalt des »Hermes trismegistos«, des dreimalgroßen Hermes, einer griechischen Gottheit, die von den Alchemisten als Schutzgeist beansprucht wurde, personifiziert. Da dem griechischen Hermes der römische Merkur entspricht und dessen Planet wieder mit dem Quecksilber gleichgesetzt wurde, konnte man dieses gleichzeitig als den Geopferten und den Opferer eines mystischen Auferstehungsvorgangs ansehen [9]. Auch ergaben sich nun Parallelen zwischen diesem »hermetischen«[2]) Prozeß und der christlichen Auferstehungs- und Dreifaltigkeitslehre. (Dadurch zog sich die Alchemie die Feindschaft der christlichen Kirche zu; 1317 wurde sie durch Papst Johannes XXI für längere Zeit verboten [10].) Die neuen Anschauungen über das »große Werk« führten jedoch genau so wenig zum Erfolg wie die vorhergehenden. Die Alchemisten entschuldigten dies mit der Ungunst der Gestirne oder mit der Behauptung, Alchemie sei ein Werk der Frömmigkeit, und wer nur nach Gold strebe, könne das große Geheimnis ohnehin nie erlangen [9]. Einer der besten Kenner der Alchemie, *E. O. v. Lippmann* [7], glaubt zwar kein Wort von diesen Beteuerungen, es ist aber anzunehmen, daß bei

[1]) *Goethe* schildert diese mythische Hochzeit im »Faust« mit den Worten:

»Da ward ein roter Leu, ein kühner Freier,
im lauen Bad der Lilie vermählt,
und beide dann mit offnem Flammenfeuer
aus einem Brautgemach ins andere gequält.«

[2]) Wir sprechen heute noch von einem »hermetischen« (von Hermes) Verschluß, weil diese Reaktion in verschlossenen Gefäßen durchgeführt wurde.

einigen Alchemisten der reine Wunsch nach Naturerkenntnis, gepaart mit tiefer Religiosität, wirklich vorhanden war. (Hierzu könnten u. a. *Roger Bacon* (um 1214 bis 1294) und *Raymundus Lullus* (1235 bis 1315) gehört haben.)


Processus Universalis.

Nimm im Namen GOttes Christi JEsu Marien Sohn ☿ und mache daraus einen ☿ durch ☌ ☉ ☽ aus demselben ☿ ma- che einen ♄ durch ☿ ⊗ und ♀ mit ſtarcken Feuer. Denſelbigen ♄ thue wieder auf das Hinterbliebene ♐ und treibe es ſo lange bis ſich das ♐ und ♄ in ein hoch rothes ♀ verkehret hat: Daſſelbige hoch rothe ♀ nimm, und thue es in ein Figir. Gefaß und verſchlieſſe es mit Luto, und laß das Lutum gantz trocken wer- den und wenn es trücken worden iſt, ſo ſetze es in einen △ und gieb ⩚ und ☓ und laß es vierzig Tage ſtehen, daß es nicht □ Wann vierzig Tage vorbei, ſo laß es im □ ſtehen wieder vierzig Tage, ſo wird es durch das Gähren gantz ſchwartz werden und ausſehen, und laß es in dem □ ſtehen bis es weiß wird, wie Cry- ſtallen, die da Milch-färbig ausſehen, und wann es ſo lange geſtanden als zuvor, ſo wirſt du ſehen daß es wie ein Glaß ausſehen wird, und wird gantz dunckel durchſichtig roth erſcheinen, und halts ſo lang im ☿ biß ſichs nicht mehr verändert, ſo haſt du der Weiſen Tinctur fertig.

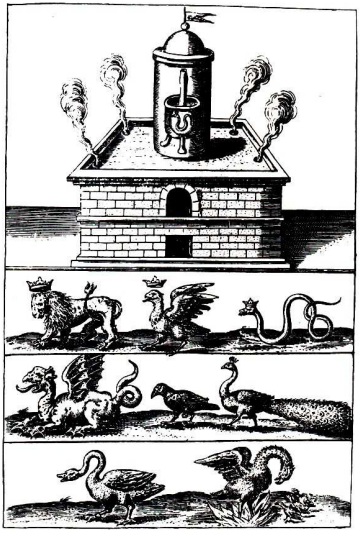
Seite aus: *Basilius Valentinus*, Chymische Schriften Dritter Teil Escherischer Tractätlein. Vorschrift zur Herstellung des Steins der Weisen mit alchimistischen Symbolen.

Übersetzung: Allgemeines Verfahren.

Nimm im Namen Gottes Christi Jesu Marien Sohn Quecksilbererz und mache daraus einen blutroten ‚Geist' durch Alkohol (?), Salpeter- und Salzsäure (Königswasser!). Aus demselben blutroten ‚Geist' mache einen ‚Essig' durch Ammoniak und Kaliumkarbonatlösung mit starkem Feuer. Denselben ‚Essig' tue wieder auf den Rückstand und treibe es so lange, bis sich Rückstand und ‚Essig' in ein hochrotes Öl (oder Schwefel?) aus der Materie der Weisen verkehret hat. Dasselbige hochrote Öl nimm und tue es in einen Kolben und verschließe es mit Lehm und laß den Lehm ganz trocken werden und wenn es trocken worden ist, so setze es in einen Schmelzofen und gib gelindes Feuer vom ersten Hitzegrad, und laß es vierzig Tage stehen, daß es nicht schmelze. Wenn vierzig Tage vorbei, so laß es im Schmelzen stehen wieder vierzig Tage, so wird es durch das ‚Gären' ganz schwarz werden und aussehen, und laß es in dem Schmelzen stehen bis es weiß wird wie Kristalle, die da milchfarbig aussehen, und wenn es so lange gestanden als zuvor, so wirst du sehen, daß es wie ein Glas aussehen wird, und wird ganz durchsichtig rot erscheinen, und halt's so lange im Fließen wie ein Wasser, bis sich's nicht mehr verändert, so hast du der Weisen Tinktur fertig (Übers. nach *V. Cordier*).

Mit der hier wiedergegebenen Vorschrift stimmen mehrere andere weitgehend überein, vor allem in der Angabe der auftretenden Farbänderungen (vgl. nächstes Bild). Der südafrikanische Chemiker *C. J. van Nieuwenburg* nimmt daher an, daß es sich bei der dargestellten Substanz um Silber-tetrachloroaurat, $AgAuCl_4$, gehandelt haben könnte, auf die viele Angaben über den „Stein der Weisen" zutreffen. Der Prozeß konnte jedoch nur gelingen, wenn das Quecksilbererz stark gold- und silberhaltig war (was gelegentlich vorkam). Silber-tetrachloroaurat enthält rd. 44 Ma.-% Gold und kann möglicherweise eine Rolle bei Selbsttäuschungen oder Betrugsmanövern gespielt haben.

In dem Maße, wie die Alchemie sich immer tiefer in mystische Spekulationen verstrickte, zog sie sich die Kritik der ernsthaften Forscher ihrer Zeit zu, so eines *Albertus Magnus*, *Leonardo da Vinci*, *Bernard Palissy*[1]), *Robert Boyle* und vor allem *E.-F. Geoffrey* des Älteren[2]), gleichzeitig mehrten sich unter den Alchemisten die Wirrköpfe und Betrüger [6]. Alchemistische Schriften vorgeblich fabelhaften Alters, aber mit mehr oder weniger sinnlosem Inhalt wurden von betrügerischen Autoren verfaßt und unter wohlklingenden Namen in Druck gegeben (sogar Hermes trismegistos selbst wurden nicht weniger als 36 525 solcher Werke zugeschrieben [9]). Betrügerische »Goldmacher« prellten leichtgläubige Fürsten durch angebliche »Transmutationen« (lat. Umwandlung (von unedlen Metallen in Gold)), indem sie während des Schmelzens Gold in die Tiegel schmuggelten oder Tiegel mit doppelten Böden gebrauchten. Die geschicktesten unter diesen »Goldmachern« benutzten anscheinend auch Goldsalze und waren wahrscheinlich in der Lage, bei geschicktem Arbeiten Legierungen herzustellen, die man mit den damaligen Mitteln nur schwer von Gold unterscheiden konnte [11]. So schreibt *Albertus Magnus* [11]: »Ich habe alchemistisches Gold und Silber, welche mir gebracht wurden, der Prüfung unterworfen. Sechs oder sieben Feuer (!) halten sie aus; wenn man ihnen aber noch öfter mit der Glut zusetzt, so wird ihr Körper zerstört und in Schmutz zurückverwandelt.«



Ofen und „hermetisches" Gefäß, darunter die den Stoffen bzw. Operationsstufen entsprechenden Tiersymbole. Man beachte besonders die „Schwärzung" (Bildung von schwarzem Quecksilbersulfid, Rabe), den „Pfauenschweif" (Anlauffarben von rotem Quecksilbersulfid) und die „Weißung"(Bildung von Quecksilberchlorid ?? Schwan); der vollendete Stein der Weisen ist mit dem Symbol des Pelikans bezeichnet

[1]) 1510 bis 1590, französischer Chemiker, führte als erster systematische Untersuchungen über die Herstellung keramischer Erzeugnisse durch.
[2]) 1672 bis 1731, französischer Chemiker, versuchte eine Ordnung der Elemente nach ihrer chemischen »Verwandtschaft«.

## Alchemie, mach Arcana!



*Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim*, genannt *Paracelsus* (nach einem Ölgemälde eines unbekannten Meisters)

So war die Chemie bis zum 16. Jahrhundert dadurch gefesselt, daß sie sich mit nur einem einzigen Problem beschäftigte, das außerdem unlösbar war, dessen Unlösbarkeit aber mit den damaligen Mitteln nicht nachgewiesen werden konnte. Es war daher ein entscheidender Wendepunkt, daß ihr um die Mitte des 16. Jahrhunderts ein neues und lohnendes Ziel gewiesen wurde, bei dessen Verfolgung die Erfahrungen gesammelt werden konnten, welche Voraussetzung für das Entstehen einer wissenschaftlichen Chemie waren. Diese Reformation entsprach ganz dem Geist jener Zeit, ist aber unlösbar verbunden mit dem Namen des Arztes und Chemikers *Paracelsus*.

*Paracelsus*[1], mit seinem eigentlichen Namen *Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim*, wurde 1493 als Sohn eines Arztes aus schwäbischem Adelsgeschlecht zu Einsiedeln in der Schweiz geboren. Nach dem Studium an verschiedenen Universitäten und der Promotion zum Doktor der Medizin in Ferrara zog er jahrelang als fahrender Wundarzt durchs Land [10], nicht nur heilend, sondern auch unermüdlich beobachtend und lernend (wie er selbst berichtet, von Badern, Schwarzkünstlern und Kräuterweibern). Aus Salzburg mußte er fliehen, weil ihm Verbindung zu den aufständischen Bauern nachgesagt wurde. Er war deswegen auch kurze Zeit in Haft [8]. Durch glückliche Kuren erhielt er um 1525 eine Anstellung als Stadtarzt und Professor in Basel; diese Stellung benutzte er zur Verbreitung seiner medizinischen und chemischen Ideen, die im Widerspruch zu den Autoritäten seiner Zeit standen. Infolge eines Zerwürfnisses mit dem Baseler Magistrat mußte er sein Wanderleben 1527 wieder aufnehmen. Er starb 1541 in Salzburg [6; 10].

In seinen chemischen Anschauungen knüpfte *Paracelsus* an die Zwei-Elementen-Lehre der arabischen Alchemisten an. Zu den Prinzipien des Flüssigen und Brennbaren, Quecksilber und Schwefel, fügte er jedoch an Stelle des hermetischen »Steines« das Salz als Prinzip des Festen und Unbrennbaren. Aus Quecksilber, Schwefel und Salz bestehen alle Stoffe und selbst der Mensch. »Eisen, stahel, bley, smaragd, saphir, kiessling nichts anderes seind, denn Schwefel, Salz und Mercurius. . . . Der Mensch aus Sulphure, Mercurio et Sale, gleich den Metallen seinen Ursprung nehme« [10]. Daneben glaubte er aber auch an eine Lebenskraft, eine Art Verkörperung der Natur, die jedem Lebewesen innewohnt. Seine chemischen Anschauungen schlossen also die Möglichkeit der »Transmutation« keineswegs aus, wenn sie auch auf übernatürliches Beiwerk, insbesondere auf den »Stein der Weisen«, verzichteten. Er lehnte es jedoch ab, weitere praktische Versuche auf diesem Gebiet durchzuführen. »Viele haben sich der Alchemey geeussert, sagen, es mach Silber und Gold: so ist doch solches hie nicht das Fürnemmen, sondern allein die Bereitung zu tractieren, was tugend und krafft in der Artzney sey« [10].

Damit war das neue Programm der Chemie verkündet, nach dem die nächsten zweihundert Jahre ihrer Entwicklung als iatrochemische (griech., iatros, Arzt) Periode bezeichnet werden sollten. Alchemistische Versuche wurden zwar noch bis ins 18., vereinzelt sogar bis ins 19. Jahrhundert fortgeführt, sie traten jedoch neben den Arbeiten, die die Herstellung und Erprobung neuer Heilmittel zum Ziel hatten, mehr und mehr zurück. An die Stelle der phantasievollen Mystiker und Abenteurer zur Zeit der Alchemie traten klardenkende und scharf beobachtende Laboranten, die eine gewerbliche Nutzung ihrer Arbeiten anstrebten.

## Das Metall des Merkur

*Paracelsus* führte einige Krankheiten[2] auf eine Störung des Gleichgewichts der Elemente Schwefel, Quecksilber und Salz im Körper oder in einzelnen Körperteilen zurück. Um dieses Gleichgewicht wiederherzustellen, verordnete er häufig Metallverbindungen, besonders Quecksilberpräparate; bei äußerlicher Anwendung dürfte er damit zweifellos in vielen Fällen Erfolge erzielt haben [6]. Quecksilberverbindungen werden in der Medizin auch heute noch zu Desinfek-

[1] *Paracelsus* (lat. etwa »von der Höhe«) muß nach *F. Strunz* als Latinisierung seines Namens aufgefaßt werden, wie sie bei den Humanisten der Renaissance üblich war.

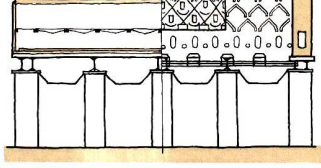
[2] Er vermutete auch noch mehrere andere Ursachen für Erkrankungen, z. B. die »Verdickung der Säfte« (‚Tartarus') [6].

tionszwecken (Sublimat, $HgCl_2$), bei Haut- und Augenkrankheiten, vereinzelt aber auch innerlich gebraucht.

Schon vor den Alchemisten muß das Quecksilber die Phantasie der Menschen stark beschäftigt haben; dafür spricht sein deutscher Name, der von »quick« herkommt, was soviel wie »schnell, lebendig« bedeutet. Er rührt wahrscheinlich daher, daß ein Tropfen Quecksilber in der Hand in ständiger Bewegung ist, da sich die geringen durch den Blutkreislauf hervorgerufenen Erschütterungen auf ihn übertragen. Ob das bläulich glänzende, erst bei — 38,9 °C erstarrende Metall bereits den Ägyptern bekannt war, ist nicht sicher; die Griechen kannten es aber bereits im 4. Jahrhundert v. u. Z. und bezeichneten es als ydrargyros (Wassersilber). Während jedoch die Verknüpfung des leichtbeweglichen Quecksilbers mit dem leichtfüßigen Götterboten Mercurius erst durch die europäischen Alchemisten erfolgte (über den Planeten Merkur[1]), wurde es in Indien direkt zum Metall Schiwas erklärt, das die Kraft hätte, das Leben zu verlängern und andere Metalle in Gold zu verwandeln [12]. Auch der Zinnober (Quecksilbersulfid, HgS), ein schönes rotes Pigment, wurde sehr hoch geschätzt. Er diente in Ägypten und teilweise in Rom zum Bemalen der Götterstandbilder, aber auch der Gesichter von Heerführern, die wegen ihrer Erfolge im Triumphzug in Rom einziehen durften [12].

Die Römer gewannen Quecksilber und Zinnober in den spanischen Bergwerken von Sisapo; sie unterschieden dabei zwischen dem bereits als Metall vorliegenden argentum vivum (lat., »lebendes Silber«) und dem aus Zinnober bereiteten Hydrargyrum, das sie wahrscheinlich durch Erhitzen von Zinnober in einem umgekehrt in ein anderes, eingegrabenes Gefäß gesteckten Krug herstellten. Sie verwendeten es zur Feuervergoldung und zur Extraktion von Gold; das letzte Verfahren scheint dann aber mehrere hundert Jahre in Vergessenheit geraten zu sein. Im Jahre 1168 wurden die Bergwerke von Sisapo von den Mauren erobert und erhielten von ihnen den Namen Almaden (arab., »das Bergwerk«); sie wurden 1212 zurückerobert, behielten aber den Namen bei und sind auch heute noch die wichtigste Fundstätte. Wegen der Giftigkeit des Quecksilbers wurden dort überwiegend Sklaven, später Strafgefangene eingesetzt; da diese nicht immer ausreichten, versprach die spanische Regierung einmal, Männer, die zwei Jahre in Almaden arbeiten würden, vom Militärdienst zu befreien. Die durchschnittliche Lebenserwartung der Quecksilberarbeiter betrug damals drei Jahre [12].

Heute wird Quecksilber als Füllung für Barometer und Thermometer, als Sperrflüssigkeit für Gase, in Quecksilberluftpumpen, Quecksilberdampflampen und -gleichrichtern verwendet. Große Mengen von Quecksilber werden als Katodenmaterial bei der Herstellung von Alkalilauge, Wasserstoff und Chlor durch Chloralkali-Elektrolyse nach dem »*Castner-Kellner*-Verfahren« benötigt; eine derartige Zelle kann über 1000 kg Quecksilber enthalten, von dem etwa 1 % im Jahr durch die Produktion verlorengeht. Man nutzt dabei die Fähigkeit



Anlage zur Quecksilbergewinnung — Schüttofen nach *Cermak-Spirer*

[1]) Vgl. S. 24.

des Quecksilbers, einige andere Metalle (in diesem Fall die Alkalimetalle) unter Bildung von sogenannten »Amalgamen«[1]) zu lösen. Mehrere dieser Amalgame (z. B. Cd-Sn- und Sn-Ag-Amalgam) sind anfangs bzw. bei höheren Temperaturen knetbar, erstarren aber rasch; diese Amalgame werden in der Zahnheilkunde verwendet. Die Gold- und Silbergewinnung nach dem Amalgamverfahren ist heute jedoch praktisch vollständig durch die Zyanidlaugerei ersetzt worden. Quecksilberverbindungen werden u. a. als Pflanzenschutzmittel benutzt; Quecksilberazid (Knallquecksilber, $HgN_3$), dient als Initialzünder[2]) für Sprengstoffe.

## Der »König« der Metalle

Die Verwendung von Gold beschränkt sich dagegen auch heute noch — wie schon zur Zeit der Pharaonen — fast ausschließlich auf die Herstellung von Schmuckstücken. Für diesen Zweck wird es gewöhnlich mit Kupfer, seltener mit Silber legiert. Der »Feingehalt«[3]) der Legierung wird entweder in Promille oder in Karat[4]) angegeben, im letztgenannten Falle wird reines Gold gleich 24 Karat gesetzt; »585er«-Gold ist also rund 14karätig. Zeitweise spielte Gold auch als Währungsmetall eine Rolle. Nachdem schon im 7. Jahrhundert v. u. Z. von den Griechen Lydiens Münzen aus der von ihnen »elektros«[5] genannten natürlichen Gold-Silber-Legierung geschlagen worden waren, brachte ihr König *Kroisos* im 6. Jahrhundert v. u. Z. die ersten reinen Goldmünzen in Umlauf. Die keltischen Stämme am Oberrhein prägten vom 4. Jahrhundert v. u. Z. an Goldmünzen, da der Rhein damals noch recht goldreich war. Nach der Eroberung dieses Gebietes sowie Galliens durch *Caesar* (100 bis 44 v. u. Z.) war auch das ursprünglich goldarme Rom in der Lage, zur Goldwährung überzugehen. Die teils in Kriegszügen zusammengeraubten, teils in Spanien durch Sklavenarbeit gewonnenen Goldschätze flossen aber zur Befriedigung des Luxusbedürfnisses zum großen Teil außer Landes, vor allem nach Indien und China, so daß die Goldwährung in Rom etwa vom 7. Jahrhundert u. Z. ab nicht mehr aufrechterhalten werden konnte [4]. Erst über vierhundert Jahre später wurden in Europa wieder Goldmünzen geprägt, Silber blieb aber das hauptsächliche Währungsmetall bis zum 19. Jahrhundert. Dann veranlaßten das Vorbild Englands, das 1816 die Goldwährung einführte, sowie reiche Goldfunde in Kalifornien, Australien und Südafrika fast alle Staaten, zur reinen Goldwährung überzugehen, d. h. (neben der Ausgabe von Goldmünzen) ein festes Verhältnis ihrer Währungseinheit zum Gold bei unbegrenzt möglichem Kauf und Verkauf von Gold einzuführen. Dies setzte eine Deckung des Banknotenumlaufs durch Goldreserven voraus, die man selbst unter größten Opfern aufrechtzuerhalten versuchte. Im ersten Weltkrieg und der darauf folgenden Weltwirtschaftskrise waren jedoch die meisten Staaten gezwungen, diese Prinzipien durch Reglementierung des Gold- und Devisenhandels mehr oder weniger stark zu durchbrechen, und heute kann man, obgleich gelegentlich noch Goldmünzen geprägt werden, nirgendwo mehr von einer Goldwährung im eigentlichen Sinne sprechen. Trotzdem dient Gold auch heute noch zur Abwicklung internationaler Geschäfte sowie infolge eines Übereinkommens zwischen den kapitalistischen Staaten als Vergleichsmaßstab für deren Währungen.

Die Goldförderung, die um 1500 nur etwa 6000 kg jährlich betrug, ist durch die Entdeckung neuer Fundstätten und verbesserte Arbeitsmethoden auf 1,47 Mill. kg im Jahre gestiegen. Man gewinnt Gold heute durch Zyanidlaugerei, d. h., man behandelt das zerkleinerte goldhaltige Gestein mit Natriumzyanid, wobei das Gold als Komplexverbindung[5]) in Lösung geht. Es wird dann mit Hilfe von Zinkspänen ausgefällt. Der zweitgrößte Goldproduzent (hinter Südafrika) ist die Sowjetunion.

[1]) Legierungen von Quecksilber mit anderen Metallen (griech., malagma, Erweichung).
[2]) (lat., initium, Anfang) Stoffe, die besonders leicht und heftig detonieren und daher zur Auslösung der Explosion reaktionsträgerer Sprengstoffe benutzt werden.
[3]) Gehalt einer Legierung an Gold oder Silber.
[4]) Vgl. S. 76 Fußnote.
[5]) Komplexverbindungen sind nach gewissen räumlichen Gesichtspunkten aus stabilen mehratomigen Gruppierungen aufgebaut.

Gold ist der einzige Rohstoff, der bald nach seiner Gewinnung wieder unter der Erde verschwindet, denn fast $^2/_3$ der Weltgoldbestände befinden sich in den Tresoren der Banken. Allerdings gibt es gegenwärtig auch nur wenige Möglichkeiten zur praktischen Verwendung von Gold — es ist eben nicht nur so prächtig, sondern auch so nutzlos wie ein richtiger König! Von den Alchemisten wurden lösliche Goldsalze (aurum potabile, »trinkbares Gold«) als Heilmittel gegen fast alle Krankheiten und zur »Verlängerung des Lebens« verordnet; heute werden sie nur noch in einigen Herzmitteln verwendet, und auch dort ist ihre Wirkung umstritten. Die jahrzehntelang in der Fotografie üblichen Tonerbäder[1]) sind heute »aus der Mode«, ebenso die Vergoldung von Blitzableitern. Billige Schmucksachen werden häufig galvanisch[2]) vergoldet; bessere stellt man aus sogenanntem Doublé oder Walzgold her, das aus Tombak oder einer anderen goldglänzenden Kupferlegierung besteht, auf die eine dünne Schicht Feingold aufgewalzt ist. Unentbehrlich ist Gold nur für die Sensibilisierung[3]) fotografischer Emulsionen, zur Vergoldung von Porzellan und für die Kontakte von elektronischen Bauelementen. Durch seine extrem hohe Chemikalienbeständigkeit würde sich Gold zwar hervorragend für einen Einsatz in der chemischen Industrie eignen, doch steht dem einstweilen sein hoher Preis im Wege, so daß nur in der Pharmazie ganz vereinzelt vergoldete Geräte (meist aus Walzgold) verwendet werden können. Sollten die Nationen sich jedoch einmal dazu entschließen, den gesellschaftlichen Reichtum an anderen Werten zu messen und die Goldreserven zur Verfügung zu stellen, dann würden sich vor allem auf diesem Gebiet lohnende Einsatzmöglichkeiten dafür finden lassen.

Benutzte Literatur:

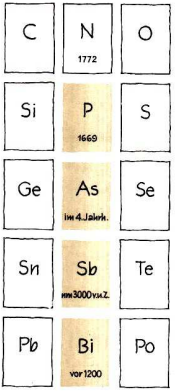

[1] *Schatz, G.*, in: *Ullmanns* Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl. München-Berlin ab 1951, Bd. **8** (1957) S. 253.
[2] *Aitchison, L.*: A History of Metals, London 1960, zit. nach: *Malthauf, R. P.*, The Origins of Chemistry, London 1966, S. 22.
[3] *Agatharchides*: De mare erythraeo, zit. nach: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Weinheim ab 1922, Bd. **62 A**, S. 20; 16; 27; 28; 34.
[4] *Quiring, H.*: in: *Friedensburg, F.*: Gold, Stuttgart 1953, S. 38—43.
[5] *Childe, V. G.*: Der Mensch schafft sich selbst, 1. Aufl. Dresden 1959, S. 161.
[6] *Meyer, E. v.*: Geschichte der Chemie, 3. Aufl. Leipzig 1905, S. 11; 57.
[7] *Lippmann, E. O., v.*: Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, Berlin 1923, S. 23; 6; 41.
[8] *Strube, I.*: Bilder chemischer Vergangenheit, Leipzig/Jena 1960, S. 35; 99.
[9] *Fierz-David, H. E.*: Die Entwicklungsgeschichte der Chemie, Basel-Stuttgart 1952, S. 56; 61; 27; 68; 58; 106—107.
[10] *Szabadvary, F.*: Geschichte der analytischen Chemie, Budapest 1966, S. 25; 35.
[11] *Novak, A.*: Wissenschaft und Fortschritt **15** (1965) 6, S. 264; 265.
[12] *Friend, J. N.*: Man and the Chemical Elements, 2. Aufl. London 1961, S. 219.


[1]) Goldsalzhaltige Bäder zur Erzielung rot- oder schwarzbrauner Bildtöne (vgl. S. 233).
[2]) (nach dem italien. Arzt *Luigi Galvani*, dem Entdecker der Elektrizität, 1737 bis 1798) durch elektrolytische Abscheidung an der Katode.
[3]) Erhöhung der (Licht-)Empfindlichkeit (vgl. S. 233).

# *Ein »Wunderstoff« und seine Verwandten*

*»Dabei erlaubt die Analogie der Verbindungen von Metallen, wie Wismut, Vanadin, Antimon und Arsen, mit den Verbindungen des Phosphors und Stickstoffs . . . schon jetzt nicht mehr, sich . . . an die Unterscheidung in Metalle und Metalloide zu halten.«*
*». . . Hinsichtlich einiger Gruppen von Elementen walten keine Zweifel ob, daß sie ein Ganzes bilden und eine natürliche Reihe ähnlicher Erscheinungen der Materie darstellen.«*

*D. I. Mendelejew* [1]



## Das geheimnisvolle Licht

Es war im Jahre 1669, als der Hamburger Alchemist *Henning Brand* eines Tages auf den Gedanken kam, Urin zur Trockne einzudampfen und den Rückstand in einer Retorte zu destillieren. Als er das Destillat und einen Teil der in der Retorte zurückgebliebenen verkohlten Masse ein zweites Mal destillierte, bemerkte er in der Vorlage eine gelblichweiße Substanz, die im Dunkeln geheimnisvoll grünlich leuchtete und sich an der Luft von selbst entzündete. Wie *Brand* auf den Gedanken gekommen war, ausgerechnet diesen Versuch durchzuführen, ist nicht bekannt. Wir dürfen annehmen, daß ihm ähnliche Versuche des arabischen Alchemisten *Alchid Bechil*, der im 12. Jahrhundert lebte [2], unbekannt waren. Vielleicht hat ihn aber eine Bemerkung des *Paracelsus*, in der einige Forscher eine Vorschrift zur Darstellung von Phosphor sehen [3], zu seinen Versuchen angeregt. Es heißt dort: »Rec. (rektifiziere) den Urinam, distillir jhn gar uber / so gehen die Elementen / Aer, Aqua et Terra (Luft, Wasser und Erde), hinüber / und bleibet Ignis (Feuer) am boden. Dann so nimb und schütt die all wieder zusammen / und distillir auff vier mahl in solcher gestalt / so gehet in der vierdten distillatz (Destillation) herüber am ersten Aqua, danach Aer, und Ignis, und bleibet Terra am boden: So nimb Aerem und Ignem in ein sonder Gefäß / laß kalt stehen / so schießt es Eyßzapfen/ diselbigen seind das Element Fewer: Wiewohl Sie etwann schießen in der Distillatz / doch auch etwann in der Kälty.«
Jedenfalls gehörte *Henning Brand* zu den damals noch relativ zahlreichen



Titelblatt des „Triumph-Wagen Antimonii" des Pseudo-*Basilius Valentinus* (Ausgabe Nürnberg 1676)

»Adepten«, die davon träumten, eines Tages den »Stein der Weisen« zu finden und mit seiner Hilfe Reichtum und ein langes Leben zu erwerben. Soviel wir wissen, war er ein ehemaliger Offizier, der sich mit dem Verkauf von Arzneimitteln befaßte, auch nach den Anschauungen des *Paracelsus* selbst kurierte und sich daher gerne Doktor nennen ließ [4]. In dem »Wunderstoff«, dessen Herstellung ihm hier gelungen war und den er »kaltes Feuer« oder einfach »mein Feuer« nannte, sah er ein Mittel, Geld für seine ziemlich aufwendige Haushaltung zu beschaffen. Er benachrichtigte daher »Kollegen« und andere interessierte Personen von seiner Entdeckung und erbot sich, ihnen das Herstellungsverfahren gegen ein entsprechendes Entgelt mitzuteilen. Im Jahre 1603 hatte nämlich der Schuster *Vincentio Casciorolo* in Bologna eine Substanz entdeckt, die im Dunkeln leuchtete, nachdem sie vorher hellem Licht ausgesetzt gewesen war. Wie wir heute wissen, handelt es sich bei diesem »Litheophosphorus« (Leuchtstein) um unreines Bariumsulfid, einen Vorläufer der heutigen Leuchtfarben. Seitdem waren solche leuchtenden Stoffe als Kuriositäten beliebtes Demonstrationsobjekt an Höfen und bei gelehrten Gesellschaften.

*Brands* erster »Kunde« war der Dresdener Handelsrat, Arzt und Alchemist *Adam Krafft*, der den neuen »Wunderstoff« am 24. 4. 1676 am Hofe des Kurfürsten Friedrich Wilhelm II. von Brandenburg vorführte. Der Leibarzt des Kurfürsten, *J. S. Elsholtz*, gab dem neuen Stoff den Namen »Phosphorus mirabilis« (wunderbarer Lichtträger), und sein Hofalchemist *Joh. Kunckel* brachte es bald zu so großer Fertigkeit in der Darstellung dieser Substanz, daß er sich als ihr eigentlicher Entdecker betrachtete. Er schreibt dazu: »Da ich denn Anfangs, dessen Invention (Erfindung) betreffend, zwar nicht in Abrede seyn kann, daß ich einigen Anlaß hiebevor dazu bekommen, im übrigen aber wird niemand mit Bestand der Wahrheit darthun können, daß ers mich gelehret, weswegen ich es billig vor meine eigene Invention ausgeben kann. ... da ... ichs nicht allein aus einer besonderen materia (Stoff), sondern aus allem was Gott erschaffen hat, als Thieren, Fischen, Vögeln, Kräutern, Bäumen ... machen kann« [4]. (Vgl. Abschn. 6., S. 62.) Tatsächlich wurde in Pflanzen und Tieren durch spätere Untersuchungen das Vorkommen von Phosphor nachgewiesen (u. a. 1688 von *P. Albinus* und 1743 von *A. S. Marggraf*).

Ein anderer »Kunde« von *Henning Brand* war der große englische Chemiker *R. Boyle*[1]). Dieser beschäftigte sich besonders mit der auffälligen Eigenschaft des Phosphors, sich an der Luft von selbst zu entzünden und zu einer weißen Masse zu verbrennen, und stellte 1681 als erster fest, daß die wäßrige Lösung dieses Verbrennungsprodukts saure Eigenschaften hat [5]. Dieser Vorgang, der nach der (summarischen) Gleichung

$$P_4 + 5\,O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$

verläuft, läßt sich ziemlich einfach quantitativ (lat., quantum, Menge) untersuchen, weil alle Beteiligten außer dem Luftsauerstoff fest sind. Die Verbrennung des Phosphors war eine der Reaktionen, an denen *Lavoisier*[2]) seine Theorie der Verbrennungsvorgänge entwickelte. Diese veranlaßte ihn später zur Formulierung seines Elementbegriffs, nach dem auch Phosphor als chemisches Element aufzufassen war.

Die leichte Entzündlichkeit des Phosphors führte sehr früh zu zahlreichen Unfällen, so daß *Kunckel* später mitteilte, er stelle den Phosphor deshalb seit einiger Zeit nicht mehr her [5]. Später sollte der Phosphor als Zusatz zu selbstentzündlichen Massen, die im Zweiten Weltkrieg und danach vor allem bei der USA-Aggression in Korea und Vietnam zahllose Menschenleben und Sachwerte vernichteten, eine traurige Berühmtheit erlangen. Der Einsatz solcher Waffen ist besonders unmenschlich, weil er gewöhnlich die Zivilbevölkerung am schwersten trifft und die Überlebenden oft schreckliche Verletzungen davontragen.

Doch zurück zum 18. Jahrhundert. Damals war der Phosphor eine bestaunte Kuriosität, und *Boyles* Assistent *Hanckewitz* machte gemeinsam mit seinem Sohn *Godfrey* den Verkauf von Phosphor zu einem lohnenden Geschäft. Eine

[1]) Vgl. S. 80.
[2]) Vgl. S. 88.



Abdichten der Stopfbuchse für eine der Söderberg-Elektroden auf dem Deckel des Phosphorofens im VEB Stickstoffwerk Piesteritz

Verbesserung des Darstellungsverfahrens erfolgte aber erst 1743 durch *Marggraf*, der dem abgedampften Harn Bleichlorid und Kohle zusetzte. Etwa im Jahre 1770 entwickelten dann *C. W. Scheele*[1] und *J. G. Gahn* ein Verfahren zur Herstellung von Phosphor aus Knochenasche, indem sie diese mit Salpetersäure aufschlossen, das mitgelöste Kalzium mit Schwefelsäure ausfällten und die so erhaltene Phosphorsäure unter Zusatz von Holzkohle destillierten [3]. Durch die Anwendung dieses Verfahrens fiel der Preis für eine Unze Phosphor, der in England $10^1/_2$, in Holland sogar 16 Dukaten betragen hatte, auf 4 bis 5 Taler [3].

Heute wird Phosphor in Elektroschachtöfen durch Erhitzen von Kalziumphosphat mit Koks und Quarz hergestellt; die für den Prozeß erforderliche Wärmeenergie wird durch den elektrischen Strom infolge von Widerstandsheizung bzw. Lichtbogen beigesteuert:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C \rightarrow 3\,CaSiO_3 + 5\,CO + 2\,P,\ \Delta H = +323\ \text{kcal}$$

Ein solcher Ofen befindet sich z. B. im VEB Stickstoffwerk Piesteritz. Der Phosphor dient vor allem zur Darstellung reiner Phosphorsäure.

## Bekannte Verwandte — oder der »Triumphwagen Antimonii«

Alle Stoffe, die im Dunkeln leuchteten, wurden damals in einer Gruppe zusammengefaßt; es waren dies außer dem »Litheophosphorus« und dem »Phosphor mirabilis« noch der 1674 entdeckte »Balduinsche Phosphor« (geglühtes Kalziumnitrat); dazu kam später noch der 1768 entdeckte »Cantonsche Phosphor« (unreines Kalziumsulfid). Mit diesen »mineralischen Phosphoren« hat der elementare Phosphor aber nichts gemein; auch sein Leuchten beruht auf völlig anderen Ursachen.[2] Dagegen waren bereits *Brand*, *Kunckel* und *Boyle*, ja so-

[1] Vgl. S. 95.

[2] Die »mineralischen Phosphore« werden durch energiereiche Strahlen (kurzwelliges Licht, UV- oder Röntgenstrahlen) in eine angeregte Form übergeführt, die sich unter Abgabe von

gar schon ihren Vorgängern Stoffe bekannt, die in ihren Eigenschaften mit dem »Wunderstoff« weitgehend übereinstimmten; nur fehlte ihnen das auffällige Leuchten.

Einer dieser Verwandten war ein weißgraues »Metall« (Halbmetall, vgl. S. 61), das in China schon um 3000 v. u. Z. bekannt war und auch von den alten Ägyptern gelegentlich hergestellt und verwendet wurde [2]. Viel mehr als das spröde, aber trotzdem nicht sehr harte »Metall« schätzten sie jedoch das Material, aus dem es hergestellt wurde, den Grauspießglanz (Antimontrisulfid), den sie »stimmi« nannten. Er war Ausgangsstoff für eine im ganzen Orient begehrte Schminke zum Nachziehen der Augenbrauen, die bei den Arabern noch im Mittelalter unter dem Namen Kohol verwendet wurde.[1]) Die Römer bezeichneten sowohl den Grauspießglanz wie auch das daraus hergestellte Metall als stibium; später kam für beide Stoffe der Name »antimonium« auf, der sich zuerst bei *Constantinus Africanus* nachweisen läßt und schließlich auf das Metall überging.

*Paracelsus* (1493 bis 1541) und *A. Libavius* (etwa 1550 bis 1616) verwendeten Antimonpräparate für medizinische Zwecke; Grauspießglanz wurde außerdem zur Scheidung von Gold und Silber benutzt. Trotzdem blieb es ziemlich unbeachtet, bis es durch ein eigenartiges Buch mit einem Schlage in den Mittelpunkt des Interesses rückte: den »Triumphwagen Antimonii«, als dessen Verfasser ein Erfurter Benediktinermönch namens *Basilius Valentinus* bezeichnet wurde. Der modernen Forschung ist es nicht gelungen, eine Person dieses Namens nachzuweisen; es war jedoch bisher auch nicht möglich, den Autor, der sich diesen Namen beigelegt hat, zu identifizieren. Wir wissen aber, daß die *Basilius Valentinus* zugeschriebenen Bücher aus der 2. Hälfte des 16. Jahrhunderts stammen und wahrscheinlich von mehreren Verfassern herrühren [6], die alle mehr oder weniger stark von *Paracelsus* beeinflußt worden waren.

Im »Triumphwagen Antimonii«, wahrscheinlich der ersten Monographie über ein Element, wird ausführlich auf die Herstellung von Antimon und mehreren seiner Verbindungen eingegangen und deren Verwendung als Arzneimittel vorgeschlagen; daneben werden auch andere chemische Reaktionen behandelt, insbesondere die der Mineralsäuren. Die angegebenen Vorschriften nennt *Fierz-David* [7] »von einer Klarheit, daß man sie so, wie sie dastehen, in jedes moderne Buch aufnehmen könnte«.

Der große Erfolg des »Triumphwagens« und der anderen Schriften des angeblichen *Basilius Valentinus* brachte es mit sich, daß Antimonpräparate ein Jahrhundert lang so etwas wie »Modeartikel« der Medizin wurden, obgleich ihre Anwendung wegen ihrer Giftigkeit zeitweise sogar verboten wurde. *Kopp* [5] teilt mit, daß das Parlament zu Paris 1566 allen dortigen Ärzten die Anwendung von Antimonpräparaten »bei Strafe des Verlustes ihres Rechts, Heilkunde auszuüben«, untersagte und daß 1603 die medizinische Fakultät zu Paris dasselbe tat. Diese Besorgnis war nicht ganz unbegründet, obgleich Antimonverbindungen durch die Verdauungswege nur schwer aufgenommen werden, weil sie einen starken Brechreiz hervorrufen. (Wein, der in Antimongefäßen gestanden hatte, wurde im Mittelalter als Brechmittel benutzt.) Ein besonders eigenartiges mittelalterliches »Heilmittel« war die »ewige Pille«, ein Kügelchen aus »metallischem« Antimon, das bei Verdauungsbeschwerden verordnet wurde. Man glaubte, daß es durch bloßen Kontakt wirke, und suchte es daher nach jeder Passage des menschlichen Körpers sorgsam heraus, um es wiederzuverwenden.

Nach dem Abflauen seiner medizinischen Anwendung wurde es um das Antimon ziemlich still; es diente lediglich als Legierungsbestandteil, vor allem für die Herstellung von Lettern für den Buchdruck, aber auch von Siegeln, Amu-

Licht in die Ausgangsform zurückverwandelt (Phosphoreszenz), das Leuchten des Phosphors beruht dagegen darauf, daß das bei seiner Oxydation zunächst entstehende Phosphor(III)-oxid ($P_4O_6$) die bei seiner Weiteroxydation zu Phosphor(V)-oxid ($P_4O_{10}$) freiwerdende Energie nicht — wie die meisten Stoffe — als Wärme, sondern in Form von Licht abgibt (Chemilumineszenz).

[1]) Aus der arabischen Bezeichnung al Kohol (al, arab., Artikel) wurde von *Paracelsus* die Bezeichnung Alkohol für den »Weingeist« abgeleitet.



Tastapparatur einer Monotype-Setz- und Gießmaschine

letten, Glocken usw., da seine Legierungen sich beim Erkalten ausdehnen und daher ein besonders genaues Abbild der Gußform liefern. Das sind auch heute noch seine hauptsächlichen Verwendungsmöglichkeiten.

## Das Gift der Borgias

Unheimlicher als das Antimon ist ein anderer Verwandter des Phosphors, in elementarer Form ebenfalls ein sprödes, aber nicht allzu hartes »Metall« (Halbmetall), das bereits in altägyptischen Kupferlegierungen enthalten ist; offensichtlich ist es jedoch nur zufällig in diese hineingelangt. Das »Metall« selbst ist wahrscheinlich im 4. Jahrhundert unserer Zeitrechnung bekannt geworden [2], die genaue Beschreibung seiner Herstellung findet sich aber erst bei dem großen Naturforscher und Theologen *Albertus Magnus* (1193 bis 1280) [5]. Seine Verbindungen waren jedoch viel früher bekannt, vor allem das auffällig goldgelbe Disulfid (»Auripigment«, lat., goldfarben), aus dem der römische Kaiser *Caligula* (37 bis 41) Gold herstellen lassen wollte. Die römischen Frauen verwendeten es dagegen als Schminke und Haarentfernungsmittel. Die unheilvolle Berühmtheit dieses Elementes rührt aber vor allem von seinem weißen Trioxid her, das von *Plinius* (23 bis 56) wegen seiner Fähigkeit, mit anderen Metallen zu reagieren, unter dem Namen »arsenikon« (griech., »kühn, tapfer«) beschrieben wurde und das zunächst Aufsehen erregte, weil es Kupfer »weiß färbte«. Mit einem Zusatz von Silber diente diese Legierung zur Fälschung von Silber; doch wußte schon *Albertus Magnus*, daß der Arsenik sich bei starkem Erhitzen verflüchtigt [5]. Sehr bald stellte man auch fest, daß das harmlos aussehende, fast geschmacklose Trioxid, das im Deutschen als Arsenik bezeichnet wird, ein starkes Gift ist, und benutzte es zur Schädlingsbekämpfung. In vielen Ländern heißt es daher heute noch »Mäusepulver«. Gewissenlosen Menschen diente es aber auch als willkommenes Mittel zur Beseitigung mißliebiger Zeitgenossen. Die meisten aus der Geschichte bekannten Giftmorde sind mit Hilfe von Arsenik durchgeführt worden. Schon am byzantinischen Hof wurden solche Morde durchgeführt, und auch das berüchtigte Adelsgeschlecht der *Borgia*, das in der Renaissance eine Zeitlang Italien tyrannisierte, bediente sich für seine meist politischen Morde des Arseniks [8]. Aber noch in den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts berichtete die Presse von Morden, die mit Arsenik durchgeführt worden waren. Heute allerdings wird Arsenik auch in Ländern mit einer hohen Quote von Straftaten kaum für verbrecherische Zwecke verwendet, da die gerichtliche Chemie selbst geringste Spuren von Arsen (0,0001 mg!) mühelos und sicher nachweisen kann. Jedoch kommen

noch gelegentlich Arsenvergiftungen als Berufskrankheiten vor, besonders bei der Verhüttung arsenhaltiger Erze (*Agricola*[1]) bezeichnete den Arsenik daher auch als »Hüttenrauch«), durch arsenhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel, Farben usw. Arsenverbindungen waren auch einige der im ersten Weltkrieg verwendeten Gaskampfstoffe (»Blaukreuzkampfstoffe«). Auch der gelbe Phosphor und viele seiner Verbindungen sind stark giftig; Ester der Phosphorsäure sind u. a. die Kampfstoffe Sarin, Soman und Tabun, die im zweiten Weltkrieg im Auftrage der faschistischen Regierung von der IG Farben hergestellt wurden, aber nicht mehr zum Einsatz gelangten. Heute verfügt die Menschheit über noch furchtbarere Gifte, und die Möglichkeit eines Einsatzes solcher Stoffe für Kriegszwecke oder mit anderen verbrecherischen Absichten ist eine schreckliche Bedrohung für die ganze Menschheit. Es ist daher eine der wichtigsten Aufgaben der Völker der Welt, die Ächtung nicht nur der Atombombe, sondern aller Massenvernichtungsmittel durchzusetzen. Diese Aufgabe fordert auch unsere ganze Kraft und Wachsamkeit.

## Die Dosis macht es

Man sollte meinen, daß so giftige Substanzen wie das Arsen und seine Verbindungen die Menschen durch die damit verbundene Gefahr vom Umgang mit ihnen abgeschreckt hätten. Schon gar nicht erwartet man die Verwendung dieser Stoffe als — Heilmittel! Und doch verwendete schon der griechische Arzt *Dioskorides* (um das Jahr 50 u. Z.) den Realgar $As_4S_4$ als Räuchermittel gegen Asthma [9], und der arabische Arzt *Abu Bekr el Razi* (850 bis 923) empfahl Arsenik bei Blutarmut, Nerven- und Hautkrankheiten [8]. Auch *Paracelsus* verordnete arsenhaltige Medikamente und verteidigte sich (in seinen »Defensiones«) gegen seine Kritiker mit den Worten: »Alle ding sind gift und nichts on gift, / alein die dosis macht / das ein ding kein gift ist.«
Tatsächlich führen kleine Mengen von Arsenik (0,5 bis 5 mg je Tag, etwa ein Tausendstel der tödlichen Menge) zu Gewichtszunahme und zur Hebung des Allgemeinbefindens [8]. Betrügerische Pferdehändler gaben daher heruntergekommenen Gäulen Arsenik ein, wodurch sie glatteres Haar und ein volleres Aussehen bekamen, und Medikamente gegen Blutarmut enthalten vereinzelt auch heute noch geringste Mengen Arsenik. In einigen Gegenden der Alpen wurde Arsenik sogar als Anregungsmittel bei körperlichen Strapazen verwendet; infolge der Gewöhnung ertrugen diese »Arsenikesser« schließlich Mengen bis zu 0,4 g — ein Mehrfaches der tödlichen Dosis [8]. Heute werden Arsenverbindungen wegen ihrer Giftigkeit nur sehr selten verwendet; einer dieser wenigen Fälle ist die Abtötung schadhafter Zähne in der Zahnheilkunde. Von allen Arsenverbindungen hat sich in der Medizin nur eine einzige durchsetzen können, das 1909 von *Ehrlich*[2]) entdeckte Salvarsan (4,4'-Dihydrox-3,3'-diaminoarsenobenzol-hydrochlorid), bis heute das wertvollste Mittel gegen Erkrankungen, die durch Spirillen und Trypanosomen hervorgerufen werden. Auch das metallische Arsen wird nur ganz vereinzelt als Legierungszusatz verwendet, vor allem bei der Herstellung von Bleischrot.

## Noch »im Kommen«: Wismut

Auch das letzte Element der Phosphorgruppe, das Wismut, war zur Zeit *Henning Brands* bekannt. Es ist ein rötlichweiß glänzendes Metall, das wahrscheinlich von sächsischen Bergleuten entdeckt worden ist; jedenfalls deutet der Name darauf hin, den *Agricola* allerdings zu »bismutum« latinisierte. Schon *Albertus Magnus* soll es gekannt haben [6].
Wismut gehört zu den seltensten Elementen; mit dem 66. Platz in der Häufigkeitsliste ist es z. B. seltener als Argon und Uran. In der Natur kommt es als Oxid, $Bi_2O_3$, (Wismutocker) und Sulfid, $Bi_2S_3$, (Wismutglanz) vereinzelt auch gediegen vor. Die größten Fundstellen liegen in Südamerika (Peru) und Australien, aber auch die DDR besitzt größere Wismutvorkommen. Ebenso wie Antimon dehnen Wismut und seine Legierungen sich beim Erstarren etwas aus, da-

[1]) *Georg Agricola* (1494 bis 1555), deutscher Arzt und Bergbaukundiger.
[2]) *Paul Ehrlich* (1854 bis 1915), deutscher Bakteriologe und Chemiker, Nobelpreis (f. Medizin) 1908.

her wird Wismut z. B. dem Letternmetall zugesetzt. Einige Legierungen des Wismuts haben extrem niedrige Schmelzpunkte; Wood-Metall (Legierung aus 25 % Blei, 12,5 % Kadmium, 50 % Wismut und 12,5 % Zinn) schmilzt z. B. schon bei 60 °C. Solche Legierungen werden als Sicherungen für elektrische Leitungen, zum selbsttätigen Auslösen von Feuerschutzanlagen, zum Biegen dünnwandiger Rohre, zur Herstellung ausschmelzbarer Kerne für Gußformen usw. verwendet. Da sich der elektrische Widerstand von Wismut unter Druck ändert, dient es auch als Regulator für elektrische Kontrollgeräte und Meßapparate; darüber hinaus findet es in Thermoelementen, variablen Gleichrichtern, Metall-Ortungsgeräten (z. B. Minensuchgeräten) usw. Verwendung [10]. Während die Anwendung von Arsen und Antimon seit dem Mittelalter eher zurückgegangen ist, bahnen sich für Wismut in allerneuester Zeit noch weitere Verwendungsmöglichkeiten an, so als Lösungsmittel für Kernbrennstoffe in Atomreaktoren und als Halbleiter[1] [10]. Nur die Verwendung von Wismutverbindungen (basischem Wismutnitrat und -gallat), die jahrhundertelang zu den wichtigsten Hautpflegemitteln gehörten (Dermatol!), aber auch zur Wundbehandlung, bei Verdauungsstörungen u. ä. angewendet wurden, geht seit dem Aufkommen der Antibiotika laufend zurück [10].

## Elemente mit »Doppelleben«

Wir haben es heute leicht, die Verwandtschaft zwischen den vier genannten Elementen festzustellen, weil wir ihre Verbindungen und deren Zusammensetzung lückenlos übersehen können. Dabei fällt es natürlich auf, daß alle diese Elemente flüchtige Wasserstoffverbindungen der Zusammensetzung P(As, Sb, Bi)$H_3$ bilden, daß sie sich mit den Halogenen bevorzugt in den Atomverhältnissen 1:3 und 1:5 verbinden usw. Vergleicht man aber etwa den gelblichweißen, sich an der Luft selbst entzündenden Phosphor mit dem »metallischen«, gegen nicht zu starkes Glühen beständigen Antimon, dann fällt es schwer, an eine Verwandtschaft zu glauben. (Noch mehr weicht das fünfte Element dieser »Familie«, der Stickstoff, von den äußeren Eigenschaften der anderen ab. Zusammen bilden sie die sogenannte 5. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente[2].)

Die Chemiker des Mittelalters, die nicht die Möglichkeit hatten, die Ergebnisse zahlloser früherer Versuche zu vergleichen, tappten daher in bezug auf die chemische Natur gerade der Elemente dieser Gruppe ziemlich im Dunkeln. Das geht schon daraus hervor, daß mit dem Namen »arsenicum« und »antimonium« lange Zeit sowohl die »Metalle« als auch deren Sulfide bezeichnet wurden. Der sogenannte »*Basilius Valentinus*« hielt das Antimon — wie schon die alten Ägypter — für eine Abart des Bleis [5], und *Agricola* bezeichnete das Wismut als »plumbum cinereum«, als »Aschblei«. Allerdings erkannte er, daß es ein echtes Metall ist. *Nicolas Lemery* (1645 bis 1715) verwechselte das Wismut sogar mit dem Zink und glaubte außerdem, es würde in England aus unreinem (arsenhaltigem) Zinn durch Schmelzen mit Weinstein und Salpeter künstlich hergestellt [5]. Diese Unsicherheit war wahrscheinlich zum Teil darauf zurückzuführen, daß das Verhalten dieser Elemente von dem der übrigen damals bekannten Metalle erheblich abweicht. Die alten Chemiker waren sich dessen offensichtlich bewußt, denn der sogenannte »*Basilius Valentinus*« bezeichnete sie als »Bastardmetalle«. So sagt er vom Arsen: »Der Arsenicus ist dem Mercurio und Antimonio gleich einem Banckhard (Bankert, d. h. Bastard) in der Freundschaft zugewandt« [5] und vom Wismut: »Wismuth oder Marcasit ist des Jovis (von Jupiter, alchemist. Bezeichnung für Zinn) Bastard« [5]. Die Oxide des Arsens, in schwächerem Maße auch die des Antimons und fünfwertigen Wismuts verhalten sich in wäßrigen Lösungen zum Teil wie Säuren, während die der anderen Metalle gewöhnlich nur basischen Charakter haben. Heute weiß man außerdem, daß Arsen, Antimon und einige andere, wie Tellur, Polonium, Silizium, Germanium, Bor und das graue Zinn, auch in der Struktur ihrer Kristallgitter sowie in ihren elektrischen Eigenschaften von den »echten« Metallen abweichen. Sie werden daher auch »Halbmetalle« genannt.

[1] Stoffe, die bei Zufuhr von (Licht- oder Wärme-)Energie den elektrischen Strom leiten.
[2] Vgl. S. 122.

War man sich aber der Verwandtschaft zwischen Arsen, Antimon und Wismut vielleicht noch mehr oder weniger bewußt, so hätte wohl niemand den Phosphor mit einbezogen. Selbst *Henning Brand*, der die zu seiner Zeit genauesten Untersuchungen über das Arsen durchführte, kam niemals auf den Gedanken, es mit dem von ihm entdeckten Phosphor zu vergleichen, und zwar wegen der auffälligen äußeren und physikalischen Unterschiede zwischen dem gelblichweißen Phosphor und dem grauschwarzen metallischen Arsen. Später hat sich jedoch gezeigt, daß gerade die Elemente dieser Gruppe dazu neigen, in verschiedenen Kristallisationsformen aufzutreten, die meist auf verschiedenen Bindungszuständen der Atome beruhen und sich daher in ihren Eigenschaften stark unterscheiden. Für diese Erscheinung hat *J. J. Berzelius*[1]) die Bezeichnung Allotropie (von griech., allos = anders und tropos = Weise, Art, also etwa Andersartigkeit) geprägt. Die verschiedenen Formen der Elemente bezeichnen wir heute als »allotrope Modifikationen« (modificatio, lat., Veränderung).

Die erste dieser veränderten Formen entdeckte im Jahre 1847 der Wiener Professor der Medizin *Schrötter*, als er von einem »Hobby-Chemiker« darauf aufmerksam gemacht wurde, daß weißer Phosphor sich im Licht rot färbt. Vorher waren ähnliche Beobachtungen bereits 1743 von *Marggraf* und 1737 von *Hellot*, ja sogar schon von *Boyle* gemacht worden, die sie zwar gewissenhaft aufgezeichnet, aber nicht zu deuten versucht hatten [3]. *Schrötter* stellte fest, daß diese Rotfärbung auch beim Erhitzen unter Luftabschluß eintritt, und konnte die rote Substanz rein darstellen, indem er den weißen Phosphor mit Schwefelkohlenstoff weglöste. Wir sehen diese Umwandlung heute als eine Polymerisation[2]) der im weißen Phosphor vorliegenden $P_4$-Moleküle an. Je nach dem Polymerisationsgrad kann man dabei sogar drei »Unter-Modifikationen« (triklin, hexagonal und tetragonal) unterscheiden [11].

Im Jahre 1867 erhielt *Bettendorf* durch schnelles Abkühlen des zitronengelben Dampfes von metallischem Arsen eine gelbe, regulär kristallisierende Arsenmodifikation, die in ihren Eigenschaften weitgehend dem weißen Phosphor entspricht [3]. Unter anderen Bedingungen kann man auch eine braune Arsenmodifikation erhalten. Im Jahre 1904 stellten *A. Stock* und Mitarbeiter durch Umsetzung von Antimonwasserstoff mit ozonhaltigem Sauerstoff bei −90 °C das sehr unbeständige gelbe Antimon her [3], und schließlich konnte *Bridgman* 1914 durch Erhitzen von weißem Phosphor bei Drücken von über 10 000 at eine schwarze Phosphormodifikation herstellen, die ausgesprochen metallische Eigenschaften aufweist [3]. Sie besteht aus sehr hochpolymeren Zickzackketten von Phosphoratomen, die ein ähnliches Schichtgitter bilden wie das des Graphits. Während Wismut nur in metallischem Zustand bekannt ist, kommen also Phosphor, Arsen und Antimon in je einer weißen oder gelben nichtmetallischen und einer metallischen Modifikation vor. Diese schöne Analogie macht ihre Verwandtschaft schon rein äußerlich erkennbar.

## Im Kreislauf des Lebens

Bereits *Kunckel* hatte darauf hingewiesen, daß Phosphor in allen Lebewesen vorkommt. Die Konsequenzen daraus zog jedoch erst rund 160 Jahre später der deutsche Chemiker *Justus von Liebig* (1803 bis 1873) in seinem 1840 erschienenen Werk »Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie«. Er machte darauf aufmerksam, daß dem Boden durch die Ernten ständig Stoffe entzogen werden, die ihm zur Aufrechterhaltung seiner Fruchtbarkeit wieder zugeführt werden müssen. Als einen dieser Stoffe erkannte er den Phosphor. Als er nach einem anfänglichen Irrtum festgestellt hatte, daß diese Stoffe der Pflanze auch in einer Form angeboten werden müssen, die von ihr aufgenommen werden kann, empfahl er unter anderem, das schon früher als Düngemittel verwendete Knochenmehl mit Schwefelsäure »aufzuschließen«[3]) und die Abwässer der Knochenleimherstellung zur Düngung zu verwenden.

[1]) Vgl. S. 103, 132 u. 201.
[2]) Zusammenlagerung gleicher Grundbausteine zu hochmolekularen Substanzen.
[3]) In lösliche Form zu überführen.

Nachdem sich die Gedanken von *Liebig* allgemein durchgesetzt hatten, reichte natürlich das Knochenmehl als Düngemittel nicht aus. Als Ausgangsstoff für Phosphordüngemittel boten sich vor allem der Apatit, $Ca_5(Cl, F, OH)(PO_4)_3$, und seine feinverteilte Abart, der Phosphorit, an. Sie werden mit Schwefelsäure oder neuerdings mit Salpetersäure nach der Gleichung

$$2\,Ca_5OH(PO_4)_3 + 7\,H_2SO_4 + 10\,H_2O \rightarrow 3\,Ca(H_2PO_4)_2 + 7\,(CaSO_4 \cdot H_2O)$$

aufgeschlossen. Im ersten Fall entsteht, wie die Gleichung zeigt, ein Gemisch von saurem phosphorsaurem Kalk und Gips, das als Superphosphat bezeichnet wird, im zweiten ein wertvoller Stickstoff-Phosphor-Mischdünger. Erfolgt der Aufschluß mit Phosphorsäure, so entsteht Doppel-Superphosphat. Weitere Phosphordüngemittel sind das Thomasmehl, das bei der Gewinnung von Eisen aus phosphorhaltigen Erzen anfällt, und der Guano, der aus dem Kot von Seevögeln besteht.

Phosphorverbindungen spielen eine wichtige Rolle in zahlreichen Lebensprozessen, z. B. bei der Photosynthese[1]) der Pflanzen und im sogenannten Zitronensäurezyklus, dem mit der Atmung verbundenen Abbau der Kohlenhydrate. Der wichtigste Energielieferant für die Muskelarbeit von Mensch und Tier, das Adenosintriphosphat, ist ebenfalls eine Phosphorverbindung. Die Knochen enthalten den Phosphor in Form von Apatit; auch zahlreiche Lipoide[2]) (die Phosphatide), zu denen besonders das Lezithin gehört, sind phosphorhaltig. Daher findet man Phosphor in allen belebten Zellen, und viele Lebewesen reichern ihn in ihrem Organismus stark an. Die heutigen Lagerstätten von Phosphormineralien in Florida (USA), Algerien und auf der Halbinsel Kola (UdSSR) sind zum großen Teil aus Ablagerungen von tierischen Exkrementen und Tierleichen entstanden.

Die Welterzeugung von Rohphosphaten betrug im Jahre 1959 37,1 Mill. t [10], der weitaus größte Teil davon wurde zu Düngemitteln verarbeitet. In der DDR wurden im Wirtschaftsjahr 1964/65 Phosphatdüngemittel eingesetzt, die einer Menge von 324 000 t $P_2O_5$ entsprechen. Phosphorverbindungen werden außerdem als Rostschutzmittel, Wasch- und Textilhilfsmittel verwendet. Kleine Mengen Phosphorsäure setzt man häufig Erfrischungsgetränken zu.

## Feuer in der Tasche

Abschließend soll nun noch eine Anwendung des elementaren Phosphors erwähnt werden, die mengenmäßig nicht sehr ins Gewicht fällt, aber in unserem täglichen Leben eine große Rolle spielt und zeitweilig die industrielle Entwicklung, ja sogar das Leben einzelner Staaten beeinflußte: die Herstellung von Zündhölzern. Nachdem Phosphor leichter zugänglich geworden war, lag eine solche Anwendung nahe; sie erfolgte erstmalig 1786, als dicht verschließbare Fläschchen mit weißem Phosphor in den Handel kamen, in die man ein Schwefelhölzchen stecken konnte, das sich beim Herausziehen entzündete. Diese Schwefelhölzchen waren Holzstäbchen, die an einem Ende in geschmolzenen Schwefel getaucht worden waren; sie wurden mindestens seit 1530 benutzt, um von glimmendem Zunder eine Flamme zu erhalten.

Im Jahre 1790 tauchten die »Turiner Kerzchen« auf, Wachskerzchen, die an einem Ende mit Phosphor präpariert und dann in Glasröhrchen eingeschmolzen worden waren; sie entzündeten sich beim Zerbrechen des Röhrchens. Größere Verbreitung erlangten aber erst die von *Chancel* 1805 in Paris erfundenen und seit 1812 hergestellten Tunkfeuerzeuge. Sie waren jedoch phosphorfrei und bestanden aus Stäbchen, die mit einem Gemisch aus Schwefel und Kaliumchlorat präpariert worden waren und in ein Fläschchen getaucht werden mußten, das mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchteten Asbest enthielt. Die ersten phosphorhaltigen Zündhölzer sollen 1816 von *Cooper* erfunden worden sein; mehr ist von ihnen jedoch nicht überliefert. Wir wissen aber, daß von dem Franzosen Dr. *Ch. Sauria* 1830 Zündhölzer mit einem Gemisch aus Phosphor, Schwefel und Kaliumchlorat entwickelt wurden, die der Engländer *Congreve* ab 1832 in den Handel brachte. Sie wurden noch verschiedentlich ver-

[1]) Aufbau von Kohlenhydraten aus Wasser und dem Kohlendioxid der Luft mit Hilfe von Sonnenenergie.

[2]) Wachsähnliche Naturstoffe.

bessert, u. a. von *Trevany* und *Preshel* [12]. Der Württemberger Fabrikant *J. F. Kammerer* stellte 1833 mit 40 Arbeitskräften über eine Million Zündhölzer her, konnte seinen Betrieb jedoch nicht aufrechterhalten, weil er wegen seiner revolutionären Gesinnung eingekerkert wurde. Er wurde verschiedentlich sogar als der Erfinder der Zündhölzer bezeichnet.

Die typischen Zündhölzer jener Zeit hatten ein Köpfchen aus Schwefel, der evtl. Zusätze von Oxydationsmitteln (Mangan- oder Bleioxid, Salpeter) sowie Bimsstein oder Glaspulver enthielt, mit einem Überzug aus Dextrin und 5 bis 7 % weißem Phosphor. Sie ließen sich durch Reiben an jeder beliebigen Fläche entzünden, hatten jedoch schwere Nachteile. Sie entzündeten sich manchmal explosionsartig (was auch heute gelegentlich vorkommen soll) oder sogar von selbst, so daß der Techniker *H. Dräger* (1847 bis 1917) in seinen Jugenderinnerungen schreibt [12]: »Die Zündhölzer waren freilich schon erfunden, aber jeder scheute sich, und zwar mit Recht, vor den Teufelsdingern. ... Erst nach meiner Konfirmation wurde die alte, ehrwürdige Zunderlade auf Altenteil gesetzt.« Außerdem führte die Giftigkeit des weißen Phosphors zu schweren Gefahren für die bei der Zündholzherstellung beschäftigten Arbeiter. Zwar waren tödliche Vergiftungen selten, aber das ständige Einatmen der Phosphordämpfe verursachte bei über 11 % der Arbeiter (und das waren häufig Frauen und Kinder) sogenannte Phosphornekrosen, schrecklich entstellende Knochenveränderungen, die zum Verlust des Unterkiefers, in schweren Fällen sogar des Oberkiefers führen konnten. In Finnland wurde daher schon 1872 die Herstellung von Phosphorzündhölzern verboten.



Automat (Simplex-Maschine) zur Herstellung von Zündhölzern (Zündholzfabrik Riesa)

Im Jahre 1848 erfand der Frankfurter Professor *R. Böttger* die heute verwendeten Sicherheitszündhölzer, bei denen das Köpfchen aus Kaliumchlorat, Schwefel, Glaspulver und evtl. weiteren Zusätzen (Lein, Farbstoffe, Mangandioxid) besteht und nur die Reibfläche Phosphor enthält, und zwar die ungiftige rote Modifikation. Sie konnten sich jedoch in Deutschland zunächst nicht durchsetzen, weil sie eine besondere Reibfläche brauchten. In Schweden wurden sie jedoch, nachdem *G. Pasch* sie weiter verbessert hatte, in großen Mengen hergestellt und als »schwedische Zündhölzer« in alle Länder der Welt exportiert, besonders nachdem alle europäischen Staaten 1906 durch die »Berner Konvention« die Herstellung von Phosphorzündhölzern verboten hatten. Das große Geschäft mit den Zündhölzern machten jedoch nicht die Erfinder, sondern der Großindustrielle *Kreuger*, der auf der Höhe seiner Macht 75 % der Zündholzproduktion sowie zahlreiche andere Industrieunternehmen beherrschte und sogar mehreren Staaten Anleihen gewährte, darunter Deutschland eine von 125 Millionen Dollar! Er stürzte sich jedoch in immer gewagtere Spekulationen und endete 1932 durch Selbstmord [12].

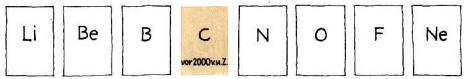
Die Herstellung von Zündhölzern ist heute so stark automatisiert, daß drei Arbeitskräfte in einer Schicht 60000 Schachteln herstellen können [13]. Auch Streichhölzer, die an jeder Reibfläche brennen und trotzdem ungefährlich sind, können heute hergestellt werden; sie enthalten Tetraphosphortrisulfid ($P_4S_3$). Durch die Gewöhnung der Verbraucher an die Zündhölzer mit Reibfläche können sie sich den Markt aber nicht mehr zurückerobern.

Der hier gegebene kurze Abriß der Chemie von nur vier Elementen zeigt, wie vielfältig unsere moderne Gesellschaft mit der Chemie zusammenhängt und wie stark die Entwicklung unserer Technik mit der der Chemie verknüpft ist. *Henning Brand* war einer der ganz wenigen Alchemisten, die zu dieser Entwicklung einen bleibenden Beitrag leisten konnten, weil sie die praktische Verwertung ihrer Untersuchungen anstrebten.

Benutzte Literatur:


[1] *Mendelejew, D. I.*, in: *Ostwalds* Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 68, S. 21 u. 25.
[2] *Ritter, F., Breil, G.*, in *Ullmanns* Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl. München-Berlin ab 1954, Bd. **13** (1961), S. 501; *Rothe, H. J.*, ibid. Bd. **3** (1953), S. 806; *Reissner, H.*, ibid. Bd. **3** (1953), S. 828.
[3] *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Weinheim ab 1922. Bd. **16 A** (1965) S. 2; S. 35; S. 46; Bd. 17 A S. 112; vgl. *Schulze*, Chemiker-Ztg. **61** (1937) S. 87; **90** u. 108; Bd. 18 A S. 31; vgl. *Stock, A.*, u. Mitarb. Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904), S. 899 und 3837.
[4] *Peters, H.*, Chemiker-Ztg. **26** (1902) 100, S. 1190, S. 1193; vgl. auch *Krafft, F.*, Angew. Chem. **81** (1969) 17/18, S. 634.
[5] *Kopp, H.*: Geschichte der Chemie, Nachdruck Leipzig 1931, Bd. **3**, S. 330, 329; Bd. **4** S. 100, 94, 105, 111, 92.
[6] *Fritz, F.*, in: *Bugge, G.*: Das Buch der großen Chemiker, Nachdruck Weinheim 1955, Bd. **1** S. 141; *Johannsen, O.*, ibid. S. 78.
[7] *Fierz-David, H. E.*: Die Entwicklungsgeschichte der Chemie, Basel-Stuttgart 1952, S. 111.
[8] *Römpp, H.*, Chemische Zaubertränke, Stuttgart 1946, S. 54—55.
[9] *Friend, J. N.*: Man and the Chemical Elements, 2. Aufl. London 1961, S. 81.
[10] *Römpp, H.*: Chemie-Lexikon, 5. Aufl. Stuttgart 1962, Bd. 1 Sp. 639, Bd. 3 Sp. 5661.
[11] *Roth, W. L.*: *De Witt, T. N., Smith, A. J., J. Amer.* Chem. Soc. **69** (1947), S. 2881.
[12] *Schulze-Manitius, H.*: Chemiker-Ztg. (1951) S. 333.
[13] *Henglein, F. A.*: Grundriß der chemischen Technik, 11. Aufl. Weinheim 1963, S. 445.

# *Das Element mit den tausend Gesichtern*



## Ein spät erkanntes Element

Von allen chemischen Elementen hat der Kohlenstoff von jeher die engste Verbindung mit dem Menschen gehabt — nicht nur in der Form seiner unzähligen Verbindungen, aus denen letztlich die ganze belebte Natur einschließlich des Menschen besteht, sondern auch als Element. Schon beim Verlöschen der Lagerfeuer der Altsteinzeit entstand Holzkohle, die zu über 80 % aus Kohlenstoff besteht. Die kostbare regulär kristallisierende Modifikation des Kohlenstoffs, die zwar auch noch 2 bis 4 % Verunreinigungen enthalten kann, oft aber auch völlig rein vorkommt, war ebenfalls schon im Altertum bekannt. Die Griechen nannten diesen Stoff wegen seiner großen Härte »adamas«, d. h. den Unbezwinglichen; davon leitet sich unsere Bezeichnung »Diamant« ab. Schon *Plinius* rühmte ihn als den wertvollsten der Edelsteine [1], bis etwa 1770 hielt man ihn jedoch für eine Abart des Bergkristalls. Am spätesten wurde die hexagonale Modifikation des Kohlenstoffs als besonderer Stoff charakterisiert, obgleich sie wahrscheinlich ebenfalls schon im Altertum bekannt war. Man verwechselte sie aber noch bis ins 18. Jahrhundert hinein mit dem Molybdänsulfid (s. S. 193), teilweise auch mit dem Bleisulfid und anderen Bleierzen, ja sogar mit dem Antimonsulfid und bezeichnete sie lateinisch als molybdaena oder plumbago und deutsch als Reißblei [2]. Wir kennen sie heute als Graphit (griech., graphein, schreiben). Daß man den Kohlenstoff trotzdem erst Ende des 18. Jahrhunderts als chemisches Element erkannte, hängt mit der Wandlung des Elementbegriffs zusammen.[1]) Eine besondere Rolle spielten dabei die Untersuchungen über die Kohlensäure, wie im allgemeinen Sprachgebrauch auch das Kohlendioxid und nicht nur dessen wäßrige Lösung bezeichnet wird, auf die diese Bezeichnung zutrifft.

Das Kohlendioxid wurde anscheinend von *Libavius* (um 1540 bis 1616) erstmalig in Mineralwässern bewußt beobachtet. Näher untersucht wurde dieses farb- und geruchlose Gas, das etwas schwerer als Luft ist, besonders von *Van Helmont*[2]). Er erkannte, daß das gleiche Gas bei der Gärung und besonders bei der Verbrennung entsteht. »Kohle und ganz allgemein Körper, welche sich nicht unmittelbar in Wasser verwandeln (schmelzen?), stoßen notwendigerweise einen ‚wilden Geist' (spiritus sylvestris) aus. Aus 62 Pfund Eichenholzkohlen wird ein Pfund Asche erhalten. Also sind die verbleibenden 61 Pfund jener ‚wilde Geist'« [2]. Seine Erkenntnisse, besonders über die kohlensauren Salze, wurden u. a. von *Black* (1728 bis 1799) und *Cavendish* (1731 bis 1810)[3]) vervollständigt; *T. Bergman* (1734 bis 1784) wies Kohlendioxid in der Luft nach.

*Black* und *Cavendish* waren Anhänger der Phlogistonlehre; über die Zusammensetzung der Kohlensäure äußerten sie sich jedoch nicht [2]. *Priestley* (1733 bis 1804), ebenfalls ein »Phlogistiker«, hielt sie für eine Verbindung von Phlogiston mit Sauerstoff. Die Wahrheit erkannte erst *A. L. Lavoisier*, als er kurz nach der Entstehung des Sauerstoffs Quecksilberoxid mit Kohle erhitzte und dabei Kohlendioxid erhielt. Nach dem von ihm neu formulierten Elementbegriff[1]) mußte dann aber Kohlenstoff ein Element sein. Den Schlußstein dieser Beweisführung setzte 1791 *Smithson Tennant*, der beim Überleiten von Phosphordämpfen über glühenden kohlensauren Kalk Kohlenstoff erhielt [2].

Etwa 0,087 % der Erdkruste besteht aus Kohlenstoff; damit steht dieser in der Häufigkeitsreihe der Elemente an 13. Stelle. Der auf und in der Erde insgesamt vorhandene Kohlenstoff wird von *Noddack* [3] auf 29 000 Bill. Tonnen geschätzt; davon sind 14 000 Bill. Tonnen in den Karbonaten der Sedimentgesteine und 800 Bill. Tonnen als elementarer Kohlenstoff in den Schiefern enthalten; 27 Bill. Tonnen entfallen auf das im Meerwasser gelöste Kohlendioxid, 0,6 Bill. Tonnen auf das Kohlendioxid der Atmosphäre und 0,27 Bill. Tonnen auf die heute lebenden Pflanzen und Tiere; von dieser letzten Menge kommen über 99 % in Pflanzen vor, während der Anteil der gesamten Tier- und Menschenwelt weniger als 1 % ausmacht. Schließlich sind 0,6 Bill. Tonnen Kohlenstoff in den Kohlen- und Erdöllagern enthalten [3], und dies sind, obgleich besonders große und schöne Diamanten Preise von über einer Million

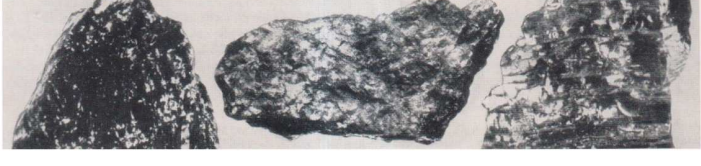
[1]) Vgl. S. 86.
[2]) Vgl. S. 92.
[3]) Vgl. S. 93.

Mark das Stück erreichen können, zweifellos die wertvollsten Kohlenstoffvorkommen auf der Erde.

## Kohle ist nicht gleich Kohle

Wenn wir von Kohlenstoff sprechen, denken wir vor allem an die Steinkohle. Das war nicht immer so, obgleich Steinkohle schon im Altertum bekannt war. *Theophrastos* (etwa 350 bis 287 v. u. Z.), ein Schüler des *Aristoteles*, wies bereits darauf hin, daß Steinkohle die Holzkohle ersetzen kann und daß sie von den Schmieden verwendet wird, und die Römer, welche sie »carbo fossilis« (ausgegrabene Kohle) nannten, haben sie, nach beträchtlichen Aschefunden zu urteilen, in England zur Metallgewinnung eingesetzt. Auch die Chinesen verwendeten schon frühzeitig Steinkohle, u. a. zur Porzellanherstellung [4]. Dann wurde es aber in Europa über 1000 Jahre lang still um die Kohle. Die Menschen zogen anscheinend Holz als Brennmaterial vor. Vielleicht erschien es ihnen leichter zu gewinnen, vielleicht störte sie auch der üble Geruch beim Verbrennen von Steinkohle.[1]) Erst als im 12. und 13. Jahrhundert die Wälder weitgehend abgeholzt waren — Schäden, an denen wir z. T. heute noch kranken — griff man wieder auf die Steinkohle zurück. Die Augustinermönche von Klosterrath im Herzogtum Limburg betrieben bereits 1113 sogenannte »Kolkulen«, und ab 1400 kann man von einem regelmäßigen Abbau in Europa sprechen [4]. Zunächst fand die Kohle noch verschiedentlich Widerstand — so verbot Eduard I. im Jahre 1306, die Öfen in London mit Kohle zu heizen —, aber mit der sprunghaften Entwicklung der Stahlindustrie im 19. Jahrhundert wurde die Kohle endgültig zu einem Attribut der modernen Industrie.

Außer der Steinkohle gibt es noch die erdige bis schiefrige Braunkohle, die nur 65 bis 75 % Kohlenstoff enthält, und den tiefschwarzen, harten Anthrazit (aus griech., »anthrax«, Kohle) mit über 90 % Kohlenstoff. Keine dieser Kohlenarten — nicht einmal die Holzkohle — besteht aber einfach aus verunreinigtem Kohlenstoff. Die Frage nach der chemischen Natur der Kohle ist jedoch sehr schwer zu beantworten, da nicht einmal die Steinkohle eines einzigen Flözes völlig einheitlich ist. Häufig kann man sogar an einem Stück Kohle mit bloßem Auge hellere und dunklere bzw. glänzende und stumpfe Streifen erkennen. Nach ihrem Aussehen werden diese »Streifenarten« als Glanz-, Matt- und Faserkohle bezeichnet; in der Geologie unterscheidet man Vitrit, der etwa der Glanzkohle entspricht, Clarit, der zwischen Glanz- und Mattkohle steht, Durit, der weitgehend mit Mattkohle übereinstimmt, und Fusit, der etwa der Faserkohle gleicht. Die Streifenarten bestehen ihrerseits wieder aus kleinen Teilchen, den sogenannten Gefügebestandteilen; erst diese Teilchen sind einigermaßen homogen [5]. Eine weitere Einteilung der Kohle beruht auf ihrer industriellen Verwendbarkeit. Da ist z. B. die Flammkohle, die mit besonders langer Flamme brennt, weil sie sehr viele Bestandteile enthält, die sich beim Erhitzen verflüchtigen. Sie dient zur »direkten Beheizung«[2]), etwa in der Glasindustrie. Gas-



Verschiedene Kohlensorten. Von links nach rechts: Glanzkohle, Faserkohle (Weichfusit), Streifenkohle

[1]) Dieser üble Geruch beruht auf der Anwesenheit von Schwefelverbindungen (s. Tabelle S. 71).

[2]) Bei der »direkten« Heizung wirkt die Flamme unmittelbar auf das zu erhitzende Material, z. B. die Schmelze, bei der »indirekten« auf die Wandung eines Kessels oder Rohres, in dem sich das Material befindet.

flammkohle und Gaskohle enthalten zwar weniger flüchtige Bestandteile, liefern aber bereits Koks und werden daher für die Leuchtgaserzeugung bevorzugt. Sehr fester Koks, wie er für Hochöfen und Gießereien benötigt wird, wird aus sogenannter Fettkohle hergestellt. Magerkohle und Eßkohle schließlich wird in der chemischen Industrie und zur »indirekten« Heizung verwendet.

## Was ist Kohle?

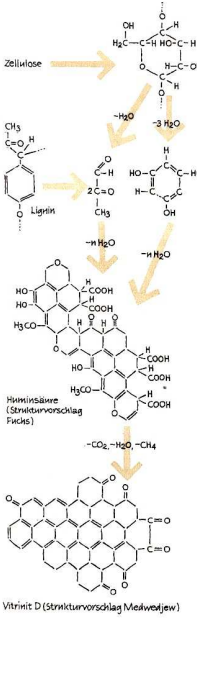
Daß Kohle Wasserstoff enthält, bemerkte schon *Lavoisier* [2], außerdem enthält sie aber auch noch Sauerstoff, Stickstoff und andere Elemente. Bei den genannten Steinkohlenarten sinkt der Wasserstoffgehalt von der Gasflammkohle zum Anthrazit hin ab, und der Kohlenstoffgehalt steigt. Aber selbst magere Steinkohlen können in ihrer Zusammensetzung noch mit den Summenformeln hochkondensierter aromatischer Verbindungen verglichen werden.

Die Vermutung, die Kohlenarten könnten aus hochkondensierten aromatischen Verbindungen bestehen, wird auch dadurch gestützt, daß die Kohlen, wie aus zahllosen Funden inkohlter (in Kohle verwandelter) Pflanzenteile hervorgeht, aus dem Holz urzeitlicher Wälder entstanden sind. Holz besteht aber zu 25 % seiner Trockenmasse aus dem komplizierten aromatischen Körper Lignin. Daneben ist im Holz aber noch Zellulose enthalten, so daß seine chemische Zusammensetzung nur der Summenformel $C_6H_4O_2$ entspricht. Bei der Entstehung der Kohle müssen also Sauerstoff und Wasserstoff abgespalten worden sein.

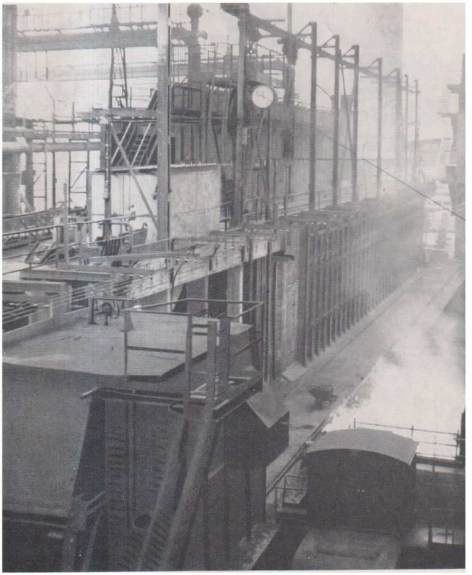
Die Anfänge dieses Prozesses können wir in den Torflagern beobachten. Im Wasser der Torfmoore verläuft bei Luftabschluß und unter der Einwirkung von Bakterien eine Art von Gärungsprozeß, bei dem der Kohlenstoffgehalt in den abgestorbenen Pflanzenteilen deutlich zunimmt. Charakteristisch dafür ist die Bildung von Huminsäuren, dunkelbraunen Verbindungen mit noch nicht restlos aufgeklärter Struktur, die auch im Ackerboden vorkommen. Sie können wahrscheinlich sowohl durch Abbau von Lignin als auch durch Abspaltung von Wasser aus Zellulose entstehen.

In dem bereits »fertigen« Torf laufen die bakteriellen Prozesse weiter, bis der gestiegene Gehalt an Huminsäuren zum Absterben der Bakterien führt. Dann ist etwa die Stufe der Braunkohle erreicht. Damit diese in Steinkohle und womöglich weiter in Anthrazit und Graphit übergeht, müssen noch geochemische Prozesse hinzukommen, bei denen sie hohen Drücken und Temperaturen ausgesetzt wird. Dabei gehen insbesondere die Huminsäuren unter Abspaltung von Wasser, Kohlendioxid und Methan (Grubengas!) in hochpolymere Verbindungen über. Steinkohlen enthalten daher keine Huminsäuren mehr [6].

Im Jahre 1890 wurden auf der Erde 512 Mill. Tonnen Kohle gefördert; im Jahre 1962 waren es schon 2776 Mill. Tonnen, davon 2093 Mill. Tonnen Steinkohle und 638 Mill. Tonnen[1]) Braunkohle [5]. Ein leider viel zu großer Teil dieser Menge (rund die Hälfte) dient immer noch zur Energieerzeugung; im Jahre 1959 deckte Kohle 43 % des Energiebedarfs der Welt. (Nur 6,5 % der in dem genannten Jahr verbrauchten Energie stammten nicht aus Kohlenstoff oder seinen Verbindungen! [7]) Wenn auch neuerdings eingeschätzt wird, daß die Kohlenvorräte der Welt noch für zwei- bis dreihundert Jahre ausreichen, so muß doch eine Verlagerung auf andere Energiequellen erfolgen, weil Kohle bei vielen anderen Prozessen unersetzlich ist. Der mengenmäßig bedeutendste dieser Prozesse ist die Metallgewinnung, bei der die Kohle meist in Form von Koks eingesetzt wird. Koks wird durch Erhitzen von Steinkohlen unter Luftabschluß in gemauerten Kammern, sogenannten »Retorten«, hergestellt. In den Kammern werden die in der Kohle enthaltenen Verbindungen teilweise zersetzt und alle flüchtigen Bestandteile ausgetrieben (trockene Destillation). Bei der Verkokung entstehen neben 68 bis 85 % Koks 4,5 bis 9 % anorganische Verbindungen, sogenanntes »Gaswasser« (Wasser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Blausäure), 2,6 bis 5,5 % Teer und 13 bis 16 % Gase (Methan, Äthan, Kohlenmonoxid, Wasserstoff) [6]. Steinkohlenteer besteht aus über 10000 verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, von denen bisher über 200 identifiziert werden



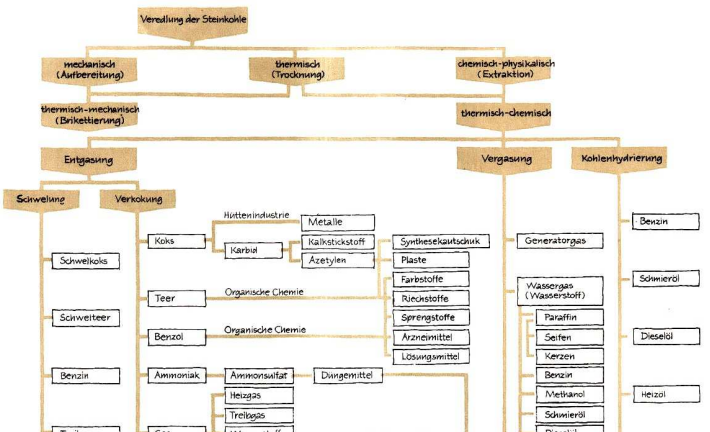

[1]) An dieser Menge war die DDR mit etwa 275 Mill. Tonnen beteiligt; sie steht mit dieser Förderung an der Spitze aller Länder der Erde!



Moderne Koksofenbatterie nach dem Ausdrücken; Blick auf die Koksseite

Zusammensetzung der aschefreien Anteile des Holzes und der natürlichen Kohlearten in Abhängigkeit von der Dauer des Verkohlungsprozesses (nach *F. Klages*)

| | Alter in Mill. Jahren | Zusammensetzung in Ma.-% | | | | | Ungefähres Atomverhältnis*) | Niedermolekulare organische Substanz mit gleichem Atomverhältnis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | H | O | N | S | | |
| Holz | 0 | 48 bis 52 | etwa 6 | 43 bis 45 | 0,1 | 0 | $C_3H_4O_2$ | Methylglyoxal |
| Torf | 0,05 | 49 bis 60 | 6 bis 8 | 28 bis 45 | 3 bis 4 | 0,1 bis 1 | $C_6H_{10}O_3$ | Dihydroxyzyklohexanon |
| Braunkohle | 1 bis 45 | 65 bis 75 | 5 bis 7 | 15 bis 30 | 0,5 bis 2 | 0,5 bis 3 | $C_7H_8O_2$ | Dihydrobenzoesäure |
| Steinkohle | | | | | | | | |
| fett | 100 | 75 bis 85 | 4,5 bis 6 | 10 bis 20 | 1 bis 1,5 | 0,5 bis 1,5 | $C_{10}H_{14}O_2$ | Anthrahydrochinon |
| mager | 100 | 85 bis 94 | 3 bis 5,5 | 3 bis 10 | 1 bis 1,5 | 0,5 bis 1,5 | $C_{34}H_{16}O_2$ | Violanthron |
| Anthrazit | 200 | 94 bis 97 | 1 bis 2,5 | 1 bis 2 | 0,5 bis 1 | 0,5 | $C_{80}H_{20}O$ | |

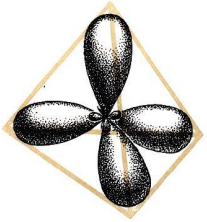



Übersicht der Prozesse zur Veredlung von Steinkohle
und der wichtigsten dabei entstehen den Zwischen- und Endprodukte
(nach *F. A. Henglein*)

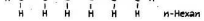
konnten. Bis vor wenigen Jahrzehnten war er das wichtigste Ausgangsmaterial für chemische Synthesen; heute treten dagegen Erdöl und Erdgas immer mehr in den Vordergrund.

## Über 700000 Verbindungen!

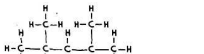
Ehe wir uns jedoch mit dem Erdöl und den aus ihm und der Kohle noch erhältlichen Verbindungen beschäftigen, müssen einige Worte darüber gesagt werden, warum gerade der Kohlenstoff so zahllose Verbindungen bildet — bis jetzt sind es weit über 700000, und jährlich kommen rund 50000 neue hinzu. — Dafür gibt es mehrere Ursachen, die alle damit zusammenhängen, daß der Kohlenstoff in seinen Verbindungen praktisch ausschließlich vierwertig auftritt. Diese Vierwertigkeit beruht darauf, daß der Kohlenstoff in seiner »Außenschale« vier Elektronen hat, die an sich auf zwei verschiedenen Bahnen umlaufen. Die Elektronen haben jedoch das Bestreben, in Verbindungen unter Energiegewinn die günstigste räumliche Lage einzunehmen, und in dieser sind sie nach den vier Ecken eines Tetraeders gerichtet. Dazu müssen ihre Bahnen verformt (»hybridisiert«) werden. Elektronen auf Hybridbahnen neigen aber dazu, bevorzugt Elektronenpaarbindungen (»homöopolare Bindungen«) auszubilden [8], und zwar ebensogut mit elektropositiven wie mit elektronegativen Atomen oder Atomgruppen. Das gleiche Kohlenstoffatom kann sogar nebeneinander elektropositive und elektronegative Teilchen binden. Vor allem aber können sich Kohlenstoffatome in anscheinend unbegrenztem Maße miteinander verbinden. Dabei kommt ihnen wieder die räumlich günstige tetraedrische Anordnung ihrer Bindungen zugute. So entstehen einfache oder verzweigte Ket-



Räumliche (tetraedrische) Anordnung der $sp^3$-Hybridbahnen eines Kohlenstoffatoms



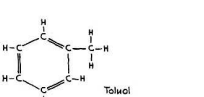
n-Hexan



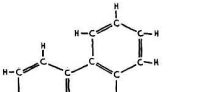
»Isooktan«



Zyklopentankarbonsäure



Toluol



Phenanthren

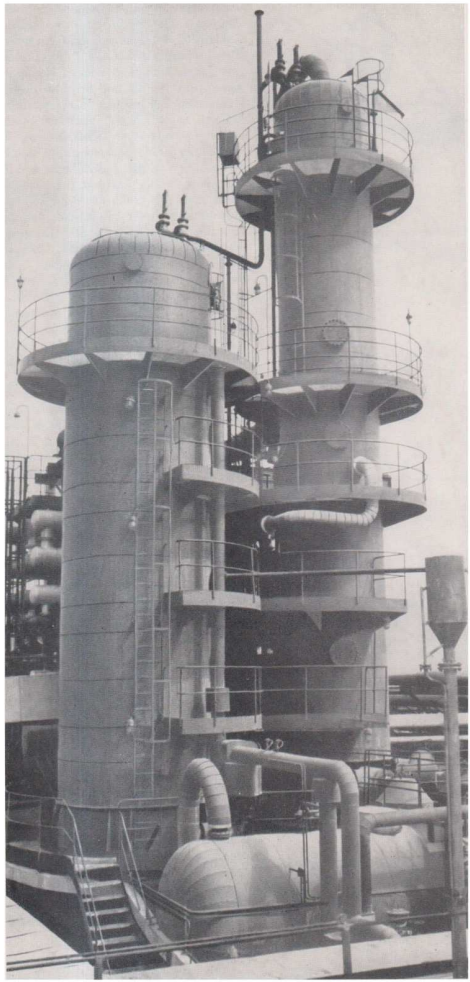
ten, Ringe und sogar räumliche Gebilde, wie wir sie bereits durch die Vermutungen über die Struktur der Kohle kennengelernt haben. Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen (mit Ausnahme der Kohlensäure und ihrer Salze) stellt als »organische Chemie« das umfangreichste Teilgebiet der Chemie dar.

Aus ketten- und ringförmigen Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen der verschiedensten Größe und Struktur besteht das Erdöl, das etwa 80,4 bis 87 % Kohlenstoff, 9.6 bis 13.8 % Wasserstoff und 0 bis 5 % Schwefel sowie geringe Mengen Sauerstoff und Stickstoff enthält; das entspricht etwa dem Atomverhältnis $C_{22}H_{38}O$ (vgl. Tabelle). Seine Entstehungsgeschichte ist nicht so klar wie die der Kohle; wahrscheinlich stammt es aber ebenfalls von fossilen Pflanzen ab [9]. Von den Babyloniern und Sumerern wurde der harzige Rückstand des rohen Erdöls, das dort (im heutigen Irak!) als braune, zähflüssige Masse aus dem Boden quoll, vor rund 5000 Jahren als Mörtel benutzt; die Ägypter verwendeten diesen Rückstand, den Asphalt (griech., »Erdpech«) beim Einbalsamieren von Leichen. Die Griechen lernten das Erdöl durch die Feldzüge Alexanders des Großen (336 bis 323 v. u. Z.) kennen und nannten es »naphtha«, das zu Kriegszwecken verwendete »griechische Feuer« (wahrscheinlich Erdöl, das durch Zumischen von gebranntem Kalk und dessen Reaktion mit Wasser erwärmt und damit leichter entzündlich gemacht worden war) kam aber erst im 7. Jahrhundert unserer Zeitrechnung auf. Bekannt sind auch die »heiligen Feuer« im Kaukasus, brennende Erdöl- und Erdgasquellen, die seit frühgeschichtlicher Zeit bis etwa 1880 als Heiligtümer verehrt wurden.

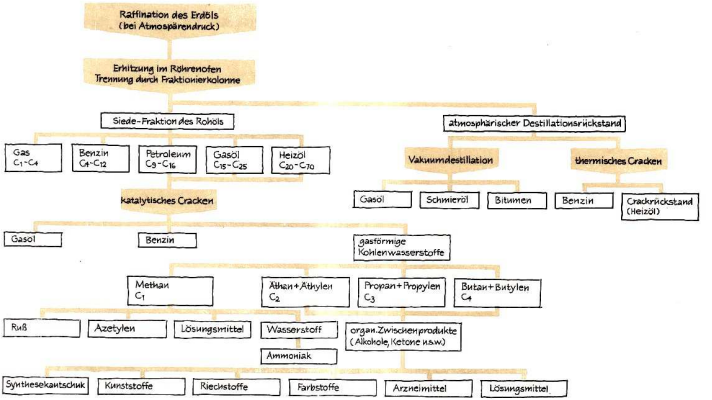
Obgleich in Japan schon im 7. Jahrhundert und in Hannover (bei Wietze, wo auch heute noch Erdöl gefördert wird) im 17. Jahrhundert Erdöl zu Beleuchtungszwecken verwendet worden sein soll [4], wurde es bis zum 19. Jahrhundert nur gelegentlich als Wagenschmiere oder Heilmittel benutzt. Zwischen 1780 und 1850 kamen, anscheinend unabhängig voneinander, rumänische, russische, polnische und tschechische Praktiker darauf, Erdöl zu destillieren und nur den zwischen 150 und 250 °C siedenden Anteil, das Petrolcum (griech.-lat., Steinöl), zur Beleuchtung zu verwenden. Größeren Umfang nahm die Nutzung des Erdöls aber erst an, als die Amerikaner auf Vorschlag des Professors *B. Silliman* aus New Haven etwa ab 1854 begannen, Erdöl in großem Maßstabe zu verarbeiten. Mit der Erfindung der Benzin- und Dieselmotore (1878 bzw. 1897) wurden auch andere Fraktionen[1]) des Erdöls, Benzin (Kp. 40 bis 150 °C), Dieselöl (Kp. 250 bis 350 °C) und Schmieröle (Kp. 300 bis 450 °C), interessant, und die Erdölförderung in der Welt stieg von 70 000 t im Jahre 1860 auf 21 Mill. Tonnen im Jahre 1900. Diese beispiellose Entwicklung vollzog sich auf wirtschaftlichem Gebiet unter brutalsten Konkurrenzkämpfen, die vor allem mit dem Namen des amerikanischen Multimillionärs *Rockefeller*, des Gründers der Standard Oil Co., verbunden sind.

Zu den bereits genannten Nutzungsmöglichkeiten für Erdöl sind inzwischen noch zwei weitere getreten, die Ölheizung und die Petrolchemie [5]. Da Erdöl sich billiger gewinnen und transportieren (Pipelines!) läßt als Kohle und dazu noch einen höheren Heizwert hat, ist seine Heizölfraktion (Kp über 300 °C) das zur Zeit billigste Brennmaterial, und auf petrolchemischem Wege kann man fast alle organischen Produkte leichter und billiger gewinnen als aus Kohle. (Nach *Schirmer* [10] kostet z. B. eine Tonne des als Ausgangsstoff für chemische Synthesen wichtigen Äthylens bei Herstellung aus Kohle über Karbid 1200 M, über Hydriergas 1070 M, aus Erdöl durch Pyrolyse dagegen nur 770 M.) Die Grundprinzipien der Petrolchemie wurden übrigens von *Carl Schorlemmer* (1834 bis 1892), dem Freund und Kampfgefährten von *Karl Marx* und *Friedrich Engels*, erarbeitet; allerdings erkannte er noch nicht ihre wirtschaftliche Tragweite. Produkte der organischen Chemie sind aber heute — unter anderem! — fast alle Farbstoffe, der überwiegende Teil der Arzneimittel, über die Hälfte des Kautschuks und über ein Viertel der Faserstoffe, die jährlich erzeugt werden! Die heute aus unserem Leben nicht mehr wegzudenkende Werkstoffgruppe der Plaste ist überhaupt erst durch die organische Chemie entstanden! Alle diese wichtigen Gebrauchsgüter sind Kohlenstoffverbindungen,

[1]) Fraktion (lat., Teil, Bruchteil) hier: Anteil eines Destillats mit bestimmtem Siedepunkt (abgek.: Kp) oder -bereich.



Fraktioniertürme in einem Erdöl-verarbeitungswerk




Übersicht der Prozesse zur Raffination des Erdöls
und der wichtigsten dabei entstehenden Zwischen- und Endprodukte
(nach *F. A. Henglein*)

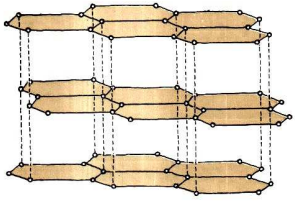
zum überwiegenden Teil werden sie am vorteilhaftesten aus Erdöl hergestellt. Was Wunder, daß die Welt-Erdölförderung auf 1504 Mill. Tonnen im Jahre 1965 stieg! Die DDR trägt dem ständig steigenden Bedarf ihrer Volkswirtschaft an Erzeugnissen der organischen Chemie durch die Einführung einer Kohle-Erdöl-Verbundwirtschaft Rechnung, die vor allem auf Erdöl-Importen aus der Sowjetunion beruht [10].

## »Metallischer« Kohlenstoff und Rußproduktion

Kehren wir jedoch wieder zum elementaren Kohlenstoff zurück. Überall, wo sich Kohlenstoff durch Zersetzung seiner Verbindungen abscheidet, erfolgt dies in der hexagonalen Form, als Graphit. Auch die Lager von Graphit, die sich besonders bei Passau, im Ural, auf Ceylon, in Finnland, Kanada und den USA finden, sind wahrscheinlich durch Zersetzung von Kohlenstoffverbindungen entstanden. Der graue bis grauschwarze, äußerst weiche Stoff glänzt nicht nur metallisch, sondern leitet auch den elektrischen Strom, so daß man ihn als die metallische Modifikation des Kohlenstoffs bezeichnen kann. Diese Eigenschaften kommen dadurch zustande, daß die Kohlenstoffatome im Graphit in Schichten von regelmäßigen Sechsecken vorliegen, in denen jedes Kohlenstoffatom mit den anderen durch drei homöopolare Bindungen (s. S. 71) verknüpft ist, während die vierten Elektronen jedes Atoms in der ganzen Schichtebene frei beweglich sind. Man kann also jede Schicht als ein riesiges zweidimensionales Molekül ansehen. Die Schichten sind untereinander nur schwach gebunden und lassen sich daher gegeneinander verschieben; auch die Leitfähigkeit zwischen den Schichten ist etwa 10000mal schwächer als in Schichtrichtung.
Graphit bildet im Gemisch mit Ton die Minen der Bleistifte; ferner dient er zum leitenden Überziehen der Formen bei der galvanischen Herstellung von Metallgegenständen[1]) und als Zusatz zu Schmiermitteln. Da er die Wärme recht gut leitet und daher nur schwer verbrennt, sind Schmelztiegel aus einer Graphit-Ton-Mischung beständig gegen plötzliche Temperaturwechsel und schützen das Schmelzgut trotzdem gegen Luftsauerstoff. Heute stellt man aus diesem

[1]) Durch elektrolytische Abscheidung von Metall (Galvanoplastik).

Material auch Reaktionsgefäße (oder deren Auskleidungen) für die chemische Industrie, Rohre, Füllkörper und dergleichen her, besonders für das Arbeiten mit starken Säuren. Graphit wird auch zur Herstellung von Elektroden verwendet und Rostschutzanstrichen zugesetzt. Schließlich dient Graphit noch als Moderator in Atomreaktoren.[1])



Kristallgitter des Graphits (hexagonales Schichtengitter)

Für so vielfältige Verwendungszwecke reichen die natürlichen Vorkommen von Graphit nicht aus, so daß nach verschiedenen Verfahren große Mengen davon fabrikmäßig hergestellt werden. Erhitzt man Kohle unter Luftabschluß auf 3000 °C, dann entsteht der sogenannte »*Acheson*-Graphit«. In Leuchtgasfabriken scheidet sich an den Wänden der »Retorten« (Kohle-Entgasungskammern) der »Retortengraphit« ab, der im Gegensatz zum natürlichen Graphit sehr hart ist, weil seine sehr kleinen Kristalle sich mit ihren Schichten verzahnen. Beide werden zur Herstellung von Elektroden verwendet. Durch Zersetzung von Kohlenstoffverbindungen, wie Azetylen, Erdgas, Pech, Naphthalin usw., entsteht Graphit in sehr kleinen, zu Kugeln zusammengeballten Kriställchen, die sich zu großen, lockeren Flocken zusammenlagern. Diese Form des Graphits wird als Ruß (Flammruß, Gasruß usw.) bezeichnet. Im Jahre 1958 wurden etwa 1 Mill. Tonnen Ruß hergestellt. Über 90 % davon werden als sogenannter »Füllstoff« bei der Fertigung von Autoreifen und anderen Gummiartikeln verwendet; die besten Qualitäten dienen zur Herstellung von Tusche und Druckfarben.

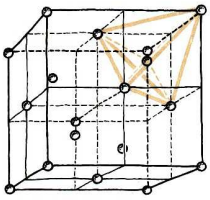
Auch Holzkohle, die heute nicht mehr in Meilern, sondern durch trockene Destillation (s. S. 69) von Holz hergestellt wird, ist zu mehr nütze als zum Grillen von Rostbraten. Durch ihre große Porosität eignet sie sich zum Entfernen (Adsorbieren) unerwünschter Stoffe aus Gasen und Flüssigkeiten. Ein Holzkohlewürfel von 1 cm Kantenlänge adsorbiert z. B. 178 $cm^2$ Ammoniakgas oder die seinem Gewicht gleiche Menge Tetrachlorkohlenstoff. Noch höher ist das Adsorptionsvermögen der sogenannten »Aktivkohlen«, die aus besonderen Rohstoffen, wie Knochen, Blut, Kokosschalen usw., oder nach speziellen Verfahren, z. B. in Gegenwart von Zinkchlorid oder Wasserdampf, hergestellt werden. Ein Gramm einer solchen Aktivkohle hat eine adsorbierende Oberfläche von etwa 800 $m^2$! Verwendet wird Aktivkohle zum Reinigen von Trinkwasser, Entfärben von Zuckersirup und chemischen Präparaten, Anreichern von Penicillin, Streptomycin usw. aus Lösungen, Rückgewinnung von Lösungsmitteldämpfen, z. B. in Lack- oder Kunstseidenfabriken, in den Filtern von Gasmasken sowie als Katalysator bei chemischen Reaktionen.

## Diamanten aus der Presse?

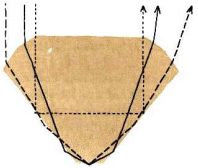
Das wohl am höchsten geschätzte Element überhaupt ist der Diamant, die reguläre Modifikation des Kohlenstoffs. Zwar sind vereinzelt Diamanten mit einer Masse von mehreren hundert Gramm gefunden worden — der größte für Schmuckzwecke verwendbare Diamant der Welt, der »Cullinan«, wog 621,2 g, ein unreiner brasilianischer Stein sogar noch einige Gramm mehr — aber ge-

[1]) Vgl. S. 95, 136 u. 269.

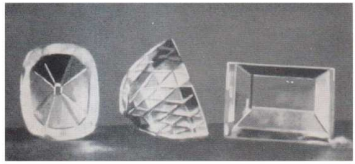
wöhnlich findet man selbst in den »reichen« Diamantminen Süd- und Südwestafrikas, Brasiliens und des Urals auf eine Tonne Gestein 0,01 bis 0,1 g Diamanten, noch dazu meist als winzige Splitter. Die Diamantenproduktion der Welt betrug im Jahre 1935 6,2 Mill. Karat[1]), d. h. 1240 kg; davon waren jedoch nur etwa 5 % als Schmucksteine brauchbar. Diese Steine sind wasserklar, meist schwach bläulich, seltener rosa oder gelb und streuen verschiedenfarbiges Licht verschieden stark, so daß ein prächtiges Farbenspiel entsteht, das man noch durch Anschleifen von total reflektierenden Flächen, den sogenannten »Brillantschliff«, verstärkt. Die meisten Diamanten sind jedoch trübe und bleigrau bis schwarz gefärbt und eignen sich daher nur für die industrielle Verwendung. Diamanten sind nämlich nicht nur Luxusartikel, sondern auch wichtiges industrielles Rohmaterial, und zwar wegen ihrer Härte, die bis heute noch von keinem anderen Stoff erreicht wird. Zum Beispiel ist die Schleifwirkung von Diamantpulver 140mal so groß wie die von Korund[2]). Diamanten werden daher in Werkzeugen zum Bohren, Schneiden und Schleifen besonders harter Materialien, zum Ziehen dünner Drähte, z. B. für die Glühlampenherstellung, als Achslager für Präzisionsinstrumente usw. eingesetzt. Bekannt ist auch die Verwendung kleiner Diamanten zum Glasschneiden; hierzu muß der Diamant so befestigt werden, daß der Schnitt mit einer natürlichen Kristallkante geführt wird, die dann das Glas nicht nur ritzt, sondern wie ein Keil spaltet. Allerdings ist Diamant so spröde, daß man ihn ohne weiteres im Stahlmörser zu Pulver zerreiben kann. Schneiden und schleifen kann man ihn jedoch nur mit Diamantwerkzeugen.



Kristallgitter des Diamants. Jedes Kohlenstoffatom ist von vier anderen tetraedrisch umgeben; links unten ist ein solcher Tetraeder eingezeichnet



Totalreflexion des Lichts bei Brillantschliff



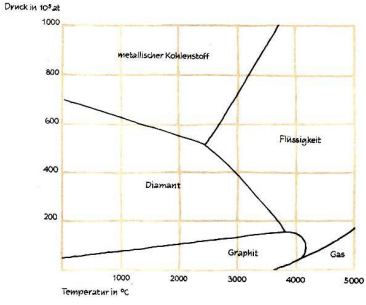
Brillanten

Zur Befriedigung der durch diese vielseitige Verwendbarkeit hervorgerufenen großen Nachfrage haben seit dem vorigen Jahrhundert zahlreiche Wissenschaftler, aber auch moderne Alchemisten und Scharlatane versucht, Diamanten künstlich herzustellen. Man brauchte ja dazu »nur« Kohlenstoff in die Diamantstruktur zu überführen. Wie das Phasendiagramm des Kohlenstoffs jedoch zeigt, ist das Gebiet, in dem der Diamant sich bildet, extrem schwer zu erreichen. Es liegt, wie Versuche von *P. Bridgman* in den vierziger Jahren zeigten, für die notwendigen Temperaturen von 2000 bis 3000 °C oberhalb von 30 000 at! [11]. Selbst die besten Sonderwerkstoffe halten diese Belastung nur aus, wenn sie selbst unter hohem Druck stehen, so daß die Druckdifferenz kleiner als 10 000 at wird.

Den Forschern, die sich vor fast hundert Jahren an die Diamantherstellung wagten, waren diese Gesetzmäßigkeiten unbekannt. Einer der ersten war der Engländer *Hannay* [12], der Paraffin und Knochenöl in beiderseitig verschweißten Flintenläufen erhitzte. Dabei erhielt er Kriställchen, die im Britischen Museum heute noch aufbewahrt werden und die sich bei experimenteller Nachprüfung durch Röntgenstrukturanalyse tatsächlich als Diamanten erwiesen haben. Heute kann nicht mehr entschieden werden, ob es sich dabei um eventuelle Fälschungen oder das Resultat eines glücklichen Zufalls handelt, denn inzwischen erscheint es möglich, durch einen »Trick« auch mit geringen Drücken zum Ziel zu kommen [11]. Allerdings sind alle Versuche, die Ergeb-

[1]) Gewichtseinheit für Edelmetalle und Edelsteine, früher das Gewicht eines Johannisbrotkernes, heute gleich 0,2 g gesetzt (metrisches Karat).

[2]) Aluminiumoxid, Hauptbestandteil des Schmirgels und gebräuchlichstes Schleifmittel.




Phasendiagramm des Kohlenstoffs (nach *P. W. Bridgman*); die Gebiete geben Temperatur- und Druckbereiche an, in denen sich die betreffenden Modifikationen des Kohlenstoffs bilden.

nisse von *Hannay* zu reproduzieren, bisher gescheitert. Der Schriftsteller *Jules Verne* schildert einen solchen Versuch in seinem Roman »Der Stern des Südens«.

Einen anderen Weg ging der Franzose *H. Moissan* im Jahre 1894. Er versuchte, die Bildungsbedingungen in Eisenmeteoriten nachzuahmen, indem er geschmolzenes Eisen mit Kohlenstoff sättigte und rasch abkühlte. Auch diese Versuche waren erfolglos. Entgegen den Angaben in zahlreichen Lehrbüchern hat *Moissan* jedoch nie behauptet, Diamanten erhalten zu haben. Andere Forscher versuchten, den im Kohlelichtbogen verdampfenden Kohlenstoff durch flüssige Luft zur Kristallisation zu bringen (*O. Ruff* 1917, *M. K. Hoffmann* 1931 u. a.). Es entstand jedoch nur Graphit.

Erst in den Jahren 1953 bis 1954 gelang es einer amerikanischen und einer schwedischen Arbeitsgruppe, bei etwa 2000 °C und 53000 at aus Paraffinen in Gegenwart von Metallkatalysatoren Diamanten zu erhalten. Im Jahre 1958 folgte eine sowjetische Arbeitsgruppe, und seit etwa 1961 werden »künstliche« Diamanten in größerem Umfange hergestellt und verwendet. Wenn auch die Verbindungen von Kohlenstoff mit einigen Metallen, z. B. Wolfram-, Titan- und Vanadiumkarbid, dem Diamanten bei der Herstellung von Werkzeugen neuerdings einige Konkurrenz machen, so erscheint doch der Absatz auch in Zukunft gesichert.

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, daß bei höchsten Drücken noch andere Modifikationen des Kohlenstoffs existieren, darunter eine, die noch »metallischer« ist als der Graphit. Jedoch werden diese Modifikationen wohl kaum praktische Bedeutung erlangen.

Benutzte Literatur:

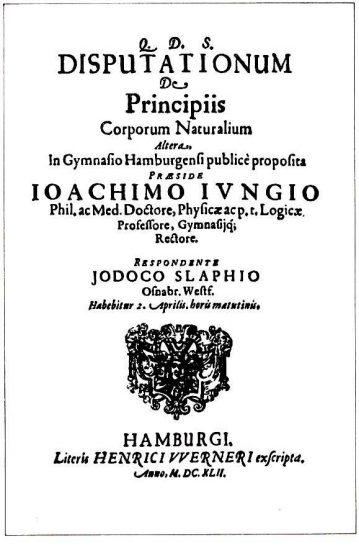
[1] *Friend, J. N.*: Man and the Chemical Elements, 2. Aufl. London 1961, S. 53.
[2] *Kopp, H.*: Geschichte der Chemie, Braunschweig 1875, Bd. 3, S. 259, 280, 285, 285.
[3] *Römpp, H.*: Chemie-Lexikon, 5. Aufl. Stuttgart 1962, S. 2646.
[4] *Semjonow, J.*: Die Güter der Erde, Berlin 1936, S. 326, 362–363.
[5] Brockhaus ABC Chemie, Leipzig 1966, S. 685–691, 1042.
[6] *Nowak, A.*: Wissenschaft und Fortschritt **12** (1962) 11, S. 506.
[7] *Lissitschkin, S. M.*: Wissenschaft und Fortschritt **15** (1965) 9, S. 417.
[8] *Nowak, A.*: Wissenschaft und Fortschritt **11** (1961) 7, S. 263; *Haberditzl, W.*, Wissenschaft und Fortschritt **16** (1966) 6, S. 257, 10, S. 440.
[9] *Wologdin, A. G.*: Wissenschaft und Fortschritt **18** (1968), 1, S. 7.
[10] *Jahn, H.*: (Hrsg.) Chemie heute — Chemie morgen, Leipzig 1967, S. 52, 47–56.
[11] *Heusinger, H., Wiegand, G.*: Wissenschaft und Fortschritt **13** (1963) H. 4, S. 173; *Gisbier, J.*, ibid. **18** (1968) 8, S. 346.
[12] Wissenschaft und Fortschritt **19** (1969) 1, S. 40.

# *Das Element, das es nicht gibt*

## Wie hältst Du's mit dem Elementbegriff?

Durch das Auftreten des *Paracelsus* hatte die Chemie des Mittelalters nicht nur in der Gewinnung von Arzneimitteln eine lösbare und lohnende Aufgabe erhalten, sie war auch zu einem wichtigen Teilgebiet der Medizin geworden und hielt als solches in der Mitte des 17. Jahrhunderts Einzug an den europäischen Universitäten.[1]) Daneben sammelten interessierte Wissenschaftler und tüchtige Praktiker, wie *G. Agricola* (1494 bis 1555), *L. Ercker* und *V. Biringuccio* (1480 bis 1539) für die Metallurgie, *A. Neri* für die Glasmacherei und *B. Palissy* für die Keramik, eine Fülle praktischer Erfahrungen, die häufig zu technischen Verbesserungen führten.

Dadurch, daß ihre maßgebenden Vertreter sich an der Suche nach dem »Stein der Weisen« nicht mehr beteiligten und einige von ihnen sogar im Ornat eines Professors einherschritten, war die Chemie aber noch nicht zu einer Wissenschaft geworden. Es existierte noch kein allgemein anerkanntes System von Tatsachen, Gesetzmäßigkeiten oder Grundvoraussetzungen, das als Ausgangspunkt für weitere Forschungen dienen konnte. Nicht einmal bei einem so wichtigen Gegenstand wie dem Elementbegriff herrschte Übereinstimmung. Ein Teil der Chemiker hielt an der Vier-Elementen-Lehre des *Aristoteles* fest, ein anderer Teil vertrat die Drei-Elementen-Theorie des *Paracelsus*, und einige, wie der niederländische Arzt und Chemiker *J. B. van Helmont* (s. auch S. 92) (1577 bis 1644), bildeten sich eigene Anschauungen zu dieser Frage, die aber weder der Wahrheit näherkamen noch sich allgemein durchsetzen konnten. Der Elementbegriff war also in jener Zeit zu einer Art Gretchenfrage der Chemie geworden, die die verschiedenen, sich erbittert bekämpfenden Richtungen von-


Q. D. S.

DISPUTATIONUM

De

Principiis

Corporum Naturalium

*Altera,*

In Gymnasio Hamburgensi publicè proposita

PRÆSIDE

IOACHIMO IVNGIO

Phil. ac Med. Doctore, Physicæ ac p. t. Logicæ

Professore, Gymnasijq; Rectore.

RESPONDENTE

JODOCO SLAPHIO

Osnabr. Westf.

*Habebitur 2. Aprilis, horis matutinis.*

HAMBURGI,

*Literis HENRICI VVERNERI exscripta.*

*Anno. M. DC. XLII.*

Titelblatt der Thesen zu dem ersten Vortrag von *Jungius* (mit Angabe des Korreferenten)

[1]) In Deutschland wurde die erste Professur für Chemie im Jahre 1683 an der Universität Altdorf eingerichtet [1].

einander schied, ohne zu einer endgültigen Klärung der Anschauungen beizutragen.

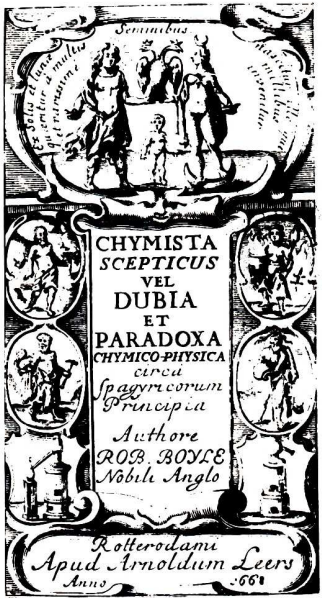
Es war daher eine revolutionäre Tat von größter Bedeutung, als der Hamburger Rektor *Joachim Jungius* (1587 bis 1657) 1642 in zwei öffentlichen Vorträgen eine völlig neue Definition des Begriffs »Element« aufstellte [2]. Er ging dabei von der Atomistik *Demokrits* aus und kam durch erstaunlich modern anmutende Definitionen der Begriffe Gemenge, Gemisch und Verbindung (er nannte die letzteren »synhypostatische Prinzipien« und ihre Bildung (»vernichtende Verwandlung«) und logische Überlegungen zu dem Schluß, daß diejenigen Stoffe als chemische Elemente bezeichnet werden müßten, die sich mit chemischen Mitteln nicht weiter zerlegen ließen. »Denn durchaus wahr ist das Axiom[1]): worin ein jeder Körper zuletzt aufgelöst wird, daraus als ersten Bestandteilen ist er auch zusammengesetzt.« *Jungius* war selbst kein Chemiker, sondern Botaniker, Mathematiker und Philosoph; er baute seine Beweisführung daher aus logischen Überlegungen und Zitaten antiker Philosophen auf; zur Entscheidung der Frage, ob ein bestimmter Stoff ein Element sei oder nicht, wollte er aber nur experimentelle Beweise gelten lassen. In den nach damaliger Sitte gedruckten Thesen zu seinen Vorträgen [2] sprach er dies ganz klar aus: »Den gründlichen Philosophen genügen deshalb nicht jene Chemiker, welche, wenn irgendeine Auflösung (Analyse, d. Verf.) des scheinbar homogenen Körpers zustande gebracht ist und einige Körper daraus hervorgehen, die dem Salz, Öl oder Merkur (Quecksilber) analog sind, alsbald die Beobachtung einstellen; denn nicht allein die Auflösung durchführen, ... sondern auch verschiedene Auflösungen desselben scheinbar homogenen Stoffes vornehmen und dieselben miteinander vergleichen muß derjenige, der die Prinzipien (Bestandteile) eines Dinges ... ergründen will. Welche hypostatischen Prinzipien (Elemente) aber als erste für die homogenen Körper anzunehmen sind, das ist nicht durch Mutmaßungen, sondern durch gewissenhaften ... und unablässigen Fleiß im Beobachten zu ergründen.«

Nicht ganz so weit ging der englische Chemiker *Robert Boyle* (1627 bis 1691), der 1661 ein Buch mit dem Titel »Der skeptische Chemiker« veröffentlichte. *Boyle* war das 14. Kind des Grafen von *Cork* und Erbe eines Vermögens, das immerhin groß genug war, um ihm das Leben eines Privatgelehrten sowie die Bezahlung von Helfern für seine Versuche zu ermöglichen.[2]) Seine wahrscheinlich größte Leistung ist die Entdeckung des Gesetzes über die Kompressibilität der Gase, das heute als *Boyle-Mariottes*ches Gesetz bezeichnet wird. In seinem Buch mit dem bezeichnenden Untertitel »Chemisch-physikalische Zweifel und Paradoxe betreffs der Versuche, wodurch die meisten Scholastiker sich darzulegen bemühen, daß ihr Salz, Schwefel und Quecksilber die wahren Prinzipien der Stoffe seien [3]«, deutete er zwar an, daß »unter Elementen ... gewisse ursprüngliche und einfache oder vollkommen ungemischte Körper, ... aus welchen alle sogenannten vollkommen gemischten Körper direkt zusammengesetzt sind und in welche sie letzthin zerlegt werden« verstanden werden müßten [3], er ließ aber offen, ob es solche Körper überhaupt gebe oder ob nicht vielmehr Materie und Struktur die Grundprinzipien seien, nach denen sich unsere Welt aufbaue. Er vertrat aber nicht nur in allen seinen Veröffentlichungen den Standpunkt, daß »die Menschen ... der Welt bessere Dienste täten, wenn sie alle ihre Kräfte zum Experimentieren und zur Sammlung von Beobachtungen anspannten, als wenn sie ohne experimentelle Grundlage Theorien aufstellen« [4], er handelte auch selber danach, indem er z. B. als Beweise gegen die bisher verwendeten Elementbegriffe nicht — wie noch *Jungius* — philosophische Überlegungen, sondern experimentelle Tatsachen anführte [3].

Besonders die Äußerungen von *Boyle* erregten großes Aufsehen. Der »Skeptische Chemiker« wurde in das damals noch für die meisten europäischen Wissenschaftler verständliche Latein übersetzt und in wenigen Jahren neunmal aufgelegt. Dennoch setzten sich die Ansichten von *Jungius* und *Boyle* zunächst

[1]) Grundsatz, der nicht beweisbar ist, aber auch keines Beweises bedarf.

[2]) Bekannt geworden sind davon insbesondere *Robert Hooke* (1635 bis 1703), ein genialer Experimentalphysiker, der später Kurator bei der Royal Society wurde, und der Chemiker *Hankewitz* (vgl. S. 56).




Titelblatt zur (lateinischen) Ausgabe des „Skeptischen Chemikers", verziert mit allegorischen Darstellungen der alchemistischen und philosophischen Elemente sowie von chemischen Apparaturen




Allegorische Darstellung des Feuers

nur langsam durch. Noch im Jahre 1790 schrieb die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Berlin erneut folgende von ihr bereits einmal gestellte Preisfrage aus: »Ob es wirklich erwiesen sei, daß in der Natur nur fünf elementarische Erden vorhanden wären? Ob sie könnten, die eine in die andere, umgeändert werden, und auf diesen Fall, wie diese Umänderung bewirkt werden könnte?« [3] Die neuen Anschauungen mußten erst vor aller Augen ihre Richtigkeit beweisen, um anerkannt zu werden.

## Die »Feuerprobe«

Wollte man den Ansichten der Aristoteliker folgen, dann mußten sich die von *Boyle* geforderten Experimente vor allem auf das Verhalten der Substanzen im Feuer beziehen, das nach ihrer Meinung nicht nur ein Element, sondern auch das aufschlußreichste Mittel zur Untersuchung der Stoffe war. Die Vertreter der medizinischen Chemie bestritten diese Ansichten zwar nicht direkt, zeigten aber bei der Analyse von Mineralwässern, daß es auch andere Untersuchungsmethoden gab. *Van Helmont* lehnte es schon um 1640 ab, das Feuer als ein Element anzuerkennen, und erklärte, die Verbrennung sei nicht die Ausscheidung einer besonderen Feuermaterie, sondern (die Flamme sei) nur der glühende Zustand eines dampfförmigen Körpers [5]. *Boyle* bestritt schließlich im »Skeptischen Chemiker« auch die große Bedeutung des Feuers als »allgemeiner Analysator« [3]. So wurden die Untersuchungen über das Feuer und die Verbrennung allmählich zu einer Kernfrage der Chemie.

Die Aristoteliker hatten weiterhin behauptet, das Feuer sei absolut leicht; es habe die Eigenschaft, sich nach oben, von unserem Weltkörper weg zu bewegen. Im 16. und 17. Jahrhundert nahmen die Chemiker in Analogie zu den anderen Stoffen und Elementen jedoch an, der »Feuerstoff« sei eine wägbare Substanz [5]. Vielleicht hing dies auch damit zusammen, daß in dieser Zeit immer häufiger eine Gewichtszunahme (Zunahme an Masse) durch Einwirkung des Feuers festgestellt wurde, und zwar besonders beim Erhitzen von »unedelen« Metallen an der Luft. Dieser Vorgang (also ein Oxydationsprozeß) wurde als »Verkalkung« bezeichnet und (völlig zutreffend) einer Verbrennung gleichgesetzt.

Der erste Hinweis auf eine Gewichtszunahme bei der »Verkalkung« findet sich bei einem unbekannten Autor des 13. Jahrhunderts, dessen Schriften uns unter dem Namen *Geber* überliefert sind.[4]) Mit Nachdruck berichtete um 1490 der Alchemist *Paul Eck* von einer Gewichtszunahme bei Versuchen mit Quecksilber und Quecksilberamalgam. Seine Beobachtungen wurden in der Folgezeit von zahlreichen Chemikern bestätigt, z. B. 1553 von *H. Cardanus* für Blei, 1618 von *H. Poppius* für Antimon [5] und 1630 von *J. Rey* für Blei und Zinn. Einer richtigen Deutung dieses Vorgangs stand jedoch im Wege, daß sich dabei auf den »verkalkenden« Metallen ganz offensichtlich etwas abschied, und dieser Augenschein führte zu dem Trugschluß, es müsse sich dabei um einen Bestandteil der Metalle handeln und diese müßten daher zusammengesetzt sein. *Platon* hielt um 400 v. u. Z. den Rost für den erdigen Bestandteil des Eisens, während der schon erwähnte Pseudo-*Geber* beim Quecksilber eine Abscheidung der feuchten Bestandteile vermutete. Diese Auffassung teilten auch *Agricola* und *Libavius*. Dagegen hielt *Paracelsus* die »Verkalkung« für ein Weggehen der schwefligen Bestandteile der Metalle, die er mit deren Seele gleichsetzte; er nannte die Metalloxide daher auch »tote Metalle« [5]. Seine Ansicht war am Ende des 16. und am Anfang des 17. Jahrhunderts zusammen mit der Drei-Elementen-Lehre die vorherrschende, wurde dann aber aufgegeben. Nun stellte man sich den Schwefel selbst als etwas Zusammengesetztes vor, das nur infolge eines hohen Gehalts an einem brennbaren Öl oder Fett brennt. Diese Annahme äußerte schon Pseudo-*Geber;* sie wurde von *F. de le Boë (Sylvius), Kunckel* und besonders von *J. J. Becher* (1635 bis 1682) weiter ausgebaut. *Becher* stellte zur Erklärung der Verbrennung sogar eine neue Theorie über die Elemente auf, die sich von der des *Paracelsus* aber nur wenig unterschied. Er

[4]) *Geber* ist der eingedeutschte Name des berühmten arabischen Alchemisten *Djabir ibn Hajjan* (etwa 720 bis 800); unter seinem Namen veröffentlichte ein Unbekannter eine Anzahl alchemistischer Werke, die bedeutende chemische Kenntnisse verraten.

vermutete nämlich, daß alle Stoffe aus drei Erdarten, der fetten, mineralischen und mercurialischen (metallischen) Erde, zusammengesetzt seien; die erste sei für die Brennbarkeit verantwortlich. Eine Verbrennung sei stets eine Auflösung eines Körpers in seine Bestandteile; daher könnten nur zusammengesetzte Stoffe brennen. Er wandte diese Theorie jedoch nicht zur Deutung konkreter Reaktionen an.

Was die Verbrennung betraf, so kamen andere Forscher zur gleichen Zeit, teilweise sogar schon früher zu wesentlich zutreffenderen Schlüssen. Der bereits erwähnte *J. Rey*, ein französischer Arzt, führte die von ihm beobachtete Gewichtszunahme von Metallen beim »Verkalken« richtig auf die Aufnahme von Bestandteilen der Luft zurück; diese stellte er sich jedoch als eine Art Adsorption an den »Metallkalk« vor [5]. Der englische Physiker *R. Hooke* (1635 bis 1702), ein Mitarbeiter von *Boyle*, erweiterte diese nur auf die Verkalkung der Metalle bezogenen Überlegungen auf alle Verbrennungsvorgänge; er vermutete, daß der an der Verbrennung beteiligte Bestandteil der Luft im Salpeter enthalten sei und daß sowohl feste wie flüssige und gasförmige Verbrennungsprodukte auftreten könnten. Nach Ansicht von *Kopp* [5] sah er in der Luft jedoch mehr ein Lösungsmittel als einen Reaktionspartner. Hiervon ausgehend, erklärte der englische Arzt *J. Mayow* (1645 bis 1679) die Metallkalke bereits richtig als Verbindungen der Metalle mit der »Salpeterluft«, während seine Ansichten über andere Verbrennungsvorgänge weniger schlüssig waren [5]. Ähnliche Auffassungen vertrat auch ein anderer englischer Arzt, *Th. Willis* (1621 bis 1675). Daß diese in ihren Grundzügen zutreffenden Erklärungen der Verbrennung so wenig Aufnahme bei den Chemikern jener Zeit fanden, führte *Kopp* [5] darauf zurück, daß die damaligen Autoritäten, vor allem *Boyle*, andere Ansichten vertraten; ein wesentlicher Grund dürfte jedoch das damals noch unzureichende experimentelle Material gewesen sein, denn noch war ja nicht einmal der Sauerstoff entdeckt.

## Die Lösung: Ein Irrtum

Wie sehr man damals bei chemischen Untersuchungen noch den bloßen Augenschein höher wertete als wägbare Veränderungen der Stoffe, zeigen gerade die Versuche von *Robert Boyle* über die Verbrennung. Bei einem dieser Versuche erhitzte er eine Unze[1]) Blei in einer dicht verschlossenen Retorte und bestimmte die Gewichtszunahme, die er auf die »Aufnahme von Feuermaterie« durch das Blei zurückführte. Dies schien ihm die einzig mögliche Erklärung, da ja während des Versuches außer der zugeführten Wärme nichts in die Retorte hineingelangt war. Er vermerkte in der Versuchsbeschreibung zwar gewissenhaft, daß beim Öffnen der Retorte die Luft zischend hineinströmte, sah aber darin nur den Beweis, daß die Retorte dicht verschlossen war [5]. Aus dem gleichen Versuch sollten später *Lomonossow* und *Lavoisier* völlig andere Schlüsse ziehen.

Eine chemische Theorie, die dieser inneren Einstellung zu den chemischen Vorgängen entsprach, konnte nicht auf die Ansichten von *Hooke*, *Mayow* und *Willis* zurückgehen, sondern mußte an die von *Boyle* und *Becher* anknüpfen. Genau das tat der deutsche Arzt und Chemiker *Georg Ernst Stahl* (1659 bis 1734) mit seiner Phlogistontheorie[2]), deren Rolle häufig mit der des ptolemäischen Weltsystems für die Astronomie[3]) verglichen wird. *Stahl* stammte aus Ansbach und studierte in Jena, wo er vor allem von *G. W. Wedel* nachhaltig beeinflußt wurde und schon früh selbst unterrichtete. Im Jahre 1693 wurde er als Professor der Medizin an die neugegründete Universität Halle berufen. Er ging 1716 als Leibarzt des Königs Friedrich Wilhelm I. nach Berlin und blieb dort bis zu seinem Tode.

Bei seiner Theorie ging es *Stahl* vor allem darum, die beobachtbaren Veränderungen der Stoffe und ihre Gemeinsamkeiten sowie die Unterschiede zwi-

[1]) Englische Gewichtseinheit (28,35 g).

[2]) (von griech., phlox, Flamme) eig. »das Verbrannte«, in der Bedeutung »das Brennbare« bereits von *van Helmont* verwendet [3].

[3]) *Klaudios Ptolemaios* (90 bis 168) vervollkommnete das geozentrische Bild des Planetensystems; das darauf beruhende (unzutreffende) Weltbild wurde erst von *Galilei* (1564 bis 1642) widerlegt.

schen den Gemischen der Ausgangssubstanz und den entstehenden Verbindungen in ein geschlossenes System zu bringen. Grundlage dieses Systems war die Deutung des Verbrennungsprozesses, die *Stahl* folgendermaßen formulierte: »Es ist zwar von dem verbrennlichen Schwefel der Metalle viel Redens, ... doch unwissend und ohne rechten Verstand, welcher wohl darin zu finden wäre, nicht daß der Schwefel, aber wohl in dem Schwefel, eben dasselbige brennende Grundwesen sei, was auch in den Metallen, ja allen verbrennlichen Dingen, das wahre eigentliche und specifique brennliche Hauptwesen ausmachet. ... Es ist ... das vernunftgemäßeste, wenn man es von seinen allgemeinen Wirkungen benennt. Und dieserwegen habe ich es mit dem griechischen Namen ‚Phlogiston', zu deutsch brennlich, belegt.« [5]

Die Phlogistontheorie bot den Chemikern jener Zeit zum ersten Mal die Möglichkeit, eine Reihe grundlegender chemischer Vorgänge in einem System zusammenzufassen. Die Verbrennung, die Verkalkung der Metalle, die Atmung erwiesen sich plötzlich als ganz analoge Vorgänge, die alle mit der Abgabe von Phlogiston verbunden waren. Kurz: Überall, wo wir heute von Sauerstoffaufnahme oder Elektronenabgabe, allgemein also von Oxydation sprechen, wurde damals die Abgabe von Phlogiston angenommen. Umgekehrt wurde die Reduktion, also die Sauerstoffabgabe oder Elektronenaufnahme, als die Aufnahme von Phlogiston angesehen. Die in der Chemie besonders wichtigen und häufigen Redox-Reaktionen waren damit zwar »verkehrt herum«, aber logisch einwandfrei und für die damalige Praxis ausreichend erklärt. Weniger brauchbar waren die Ansichten von *Stahl* über Säuren, Basen und Salze, die er für prinzipiell chemisch gleichartig und für mehr oder weniger verunreinigte Verbindungen des elementaren Wassers und der elementaren Erde hielt [5], obgleich schon *W. Homberg* (1652 bis 1715) die Neutralisation von Säuren und Basen unter Salzbildung bekannt war und auch die Phlogistiker in der Praxis diese Erkenntnis stets berücksichtigten. Aber auch auf dem Gebiet der Redox-Vorgänge wies die Theorie von Stahl zwei wesentliche Schwächen auf. Sie gestattete keine zwanglose Erklärung der Notwendigkeit von Luft bei der Verbrennung, und sie erklärte nicht die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung. *Stahl* beantwortete die eine dieser Fragen dahingehend, daß das Phlogiston immer einen Stoff finden müsse, mit dem es sich beim Entweichen vereinigen könne; daher sei z. B. eine Verbrennung im Vakuum nicht möglich. Zu der zweiten Frage äußerte er, das hinzutretende Phlogiston lockere den Metallkalk auf und machte ihn dadurch leichter [6]. Spätere Chemiker (besonders *Guyton de Morveau*[1]), *F. A. C. Gren* und *J. Ch. Wiegleb*[2]) vertraten deshalb sogar die Ansicht, das Phlogiston habe ein negatives Gewicht [5].

Trotz dieser Schwächen wurde die Phlogistontheorie nicht nur von fast allen Chemikern ihrer Zeit begeistert aufgenommen, sondern sie eröffnete auch Möglichkeiten für zahlreiche neue Entdeckungen und wissenschaftliche Voraussagen. Zu ihren Vertretern gehörten so ausgezeichnete Wissenschaftler wie die Deutschen *A. S. Marggraf* und *J. H. Pott*, die Franzosen *E. F. Geoffroy* und *H. L. Duhamel de Monceau*, die Engländer *J. Black*, *H. Cavendish* und *J. Priestley* und vor allem die Schweden *T. Bergman* und *C. W. Scheele*, welche das chemische Wissen durch eine Unzahl hervorragender experimenteller Arbeiten um ein Vielfaches vergrößerten. Auch die Entdeckung des Sauerstoffs durch *Scheele* und *Priestley* erfolgte auf dem Boden der Phlogistontheorie. Die beiden Forscher glaubten, »dephlogistisierte Luft« in Händen zu haben, und blieben bis an ihr Lebensende der Phlogistontheorie treu.

Bei der inzwischen allgemein anerkannten Bedeutung experimenteller Beweisführung fehlte es natürlich nicht an Versuchen, Phlogiston rein darzustellen oder zu bestimmen. *Stahl* selbst hat dies niemals versucht; er hielt jedoch Kien- und Ölruß für besonders phlogistonreich, gewissermaßen für »technisch reines« Phlogiston [5]. *Macquer* setzte das reine Phlogiston mit dem Licht gleich [5], eine unreine Form glaubte er in dem bei »langsamer« Verbrennung von Kohlen entstehenden Gas (Kohlenmonoxid) vor sich zu haben. Später ver-

[1]) (1737 bis 1816), französ. Jurist (!) und Chemiker, maßgeblich beteiligt an dem Nomenklatursystem von *Lavoisier* (vgl. S. 88).

[2]) (1732 bis 1800), deutscher Chemiker, entschiedener Gegner der Alchemie.

traten sehr viele Chemiker die Ansicht, Phlogiston sei mit dem Wasserstoff identisch [5]. Die analytische Bestimmung von Phlogiston in Metallen versuchte *Bergmann* [5], die von Phlogiston in Mineralwässern *Winterl* und *Östreicher* [4]. All diesen glänzenden Experimentatoren — vielleicht den geschicktesten, die die Chemie je gehabt hat — gelang es jedoch nicht, das Phlogiston einwandfrei nachzuweisen.

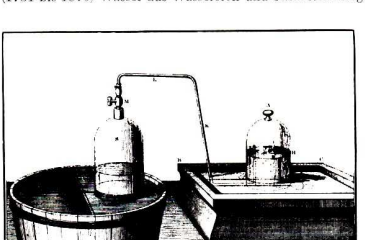
## Der Wendepunkt der Chemie

Zu Lebzeiten *Stahls* und kurz danach hatte die Phlogistontheorie kaum ernsthafte Gegner, wenn auch einige Chemiker, besonders *Stahls* Studienkollege *F. Hoffmann* und der Niederländer *H. Boerhaave*, gewisse Vorbehalte dagegen äußerten, die Metalle als zusammengesetzte Körper (Verbindungen) anzusehen [5]. Diese Vorbehalte waren jedoch ohne große Wirkung, wahrscheinlich aus Gründen, die *Szabadvary* [4] wie folgt charakterisiert: »Im täglichen Leben sieht der Mensch doch viel häufiger Kohle und Holz verbrennen als Metalle. Dabei sieht man nun recht augenscheinlich, daß die Menge der brennenden Materie immer geringer wird, wobei etwas daraus entweicht. War es also nicht ganz natürlich, diese Beobachtung auf die Metalle zu übertragen und das Verbrennen als Entweichen von irgendetwas zu betrachten, als zu denken, daß dabei ... etwas aufgenommen wird?«

Einige Chemiker fanden sich jedoch trotzdem nicht ohne weiteres mit den Widersprüchen der Phlogistontheorie ab. Zu ihnen gehörte der russische Chemiker *Michail Wassiljewitsch Lomonossow* (1711 bis 1765), der in Marburg und Freiberg studiert hatte und später Professor im damaligen Petersburg war. Er wiederholte die Versuche von *Boyle* über die Verkalkung der Metalle, wog jedoch im Unterschied zu ihm seine Gefäße mit eingeschmolzenen und längere Zeit geglühten Metallen auch vor dem Öffnen und stellte dabei keine Gewichtszunahme fest. Die Annahme einer Gewichtszunahme durch Wärme widerlegte er, indem er »Blindversuche« mit leeren Gefäßen durchführte. Damit war bewiesen, was *Mayow* nur vermutet hatte: Die »Metallkalke« waren Verbindungen von Metallen mit Teilchen der Luft [6]. Leider blieben diese wichtigen Untersuchungen seinerzeit fast unbeachtet.

Die Wendung kam aus einer ganz anderen Richtung. Im Jahre 1772 hinterlegte der französische Chemiker *Antoine Laurent Lavoisier* bei der französischen Akademie der Wissenschaften eine Mitteilung, wonach nicht nur die Metalle, sondern auch Schwefel und Phosphor beim Verbrennen schwerer werden. Diese Untersuchungen standen noch durchaus auf dem Boden der Phlogistontheorie und waren aus seinen Arbeiten über die »fixe Luft« (Kohlendioxid) hervorgegangen. Im Jahre 1774 stellte er jedoch fest, daß die Gewichtszunahme bei der »Verkalkung« genau gleich dem Gewicht der absorbierten Luft ist. Im gleichen Jahr gelang dem französischen Chemiker *Pierre Bayen* der Nachweis, daß »Quecksilberkalk« (Quecksilberoxid) sich durch bloßes Erhitzen, also ohne Zuführung von Phlogiston, in Quecksilber und eine »Luft« umwandeln läßt und daß der Gewichtsverlust des Quecksilbers genau dem Gewicht der sich entwickelnden »Luft« entspricht. Er schloß daraus, daß man wahrscheinlich die Lehre vom Phlogiston sehr einschränken müsse [5]. Im gleichen Jahr wurde *Lavoisier* auch die Entdeckung des Sauerstoffs bekannt, und er zögerte nicht, alle diese neuen Ergebnisse in seine Überlegungen einzubeziehen, leider ohne die Autoren dieser Arbeiten zu nennen (s. S. 88). In seinem Vortrag vom 28. 2. 1775 stellte er jedoch zunächst nur fest, daß sich die erhaltenen Versuchsergebnisse ebensogut erklären ließen, wenn man statt der Abspaltung von Phlogiston die Aufnahme von Sauerstoff annahm. Dies war der erste Hinweis überhaupt auf eine Beteiligung des Sauerstoffs an der Verbrennung zu einer Zeit, in der *Priestley* den Sauerstoff noch für dephlogistisierte Luft hielt und *Scheele* die Ansicht vertrat, daß es diese »Feuerluft« sei, mit der sich das Phlogiston brennender Stoffe zu Wärme und Licht verbinde. Obgleich sich *Lavoisier* dabei (wie auch später) die Ergebnisse anderer recht bedenkenlos aneignete, scheint er doch die Grundzüge seiner Theorie schon damals geahnt zu haben. Aber auch in seiner Abhandlung »Über die Verbrennung« (1777) teilte er vorerst nur mit, daß seine Deutung des Verbrennungsprozesses weniger widerspruchsvoll sei als die Phlogistontheorie, und erst 1783 erklärte er in seiner Veröffent-

lichung »Über das Phlogiston« die *Stahl*sche Theorie rund heraus für falsch, nachdem er seine Ansicht durch zahlreiche Versuche überprüft hatte. Im gleichen Jahr gelang es ihm außerdem, das »Element« Wasser durch Überleiten über glühenden Eisendraht in Wasserstoff und (an Eisen gebundenen) Sauerstoff zu zerlegen, nachdem schon vorher der englische Chemiker *H. Cavendish* (1731 bis 1810) Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff hergestellt hatte.



Apparatur *Lavoisiers* zur Verbrennung von Substanzen in verschiedenen Gasen; links ein Laboratoriumsgasometer, rechts eine Glasglocke in einer sogenannten pneumatischen Wanne

Damit stand fest, daß die Verbrennung auf einer Umsetzung mit Sauerstoff beruhte, daß Wasser kein Element war und daß die Metalle keine Verbindungen, die »Metallkalke« dagegen aus Metallen und Sauerstoff zusammengesetzt waren. Es lag nahe, daß diese Feststellungen zu völlig neuen Erkenntnissen über die Zusammensetzung fast aller damals bekannten Stoffe und damit zu einer Umwälzung der gesamten Chemie führen mußten. Solche entscheidenden Veränderungen konnten sich natürlich nicht ohne Widerstand vollziehen, und es war klar, daß *Lavoisier* bei den nun folgenden Auseinandersetzungen und Veränderungen eine führende Rolle zukam. Er unterzog sich dieser ungeheueren Aufgabe mit viel Geschick und Energie, obgleich er wohl wußte, daß »das Gewicht der Autorität jener Väter der menschlichen Philosophie noch spürbar ist und daß sie ohne Zweifel auch in den kommenden Generationen noch (schwer) wiegen wird« [7]. Diesen überkommenen Vorurteilen stellte er die Forderung gegenüber, »die Wahrheit nur in der natürlichen Verknüpfung von Erfahrungen und Beobachtungen zu suchen ... und die (eigene) Überlegung auf so einfache Schritte, so kurze Beweisketten zu beschränken, daß sie sich niemals ... von der Anschauung lösen« [7].
Diesen strengen Forderungen unterwarf er auch seine Definition des Elementbegriffs. »Verbinden wir aber mit der Bezeichnung Elemente oder Grundstoffe den Begriff der letzten Grenze, bis zu der die Analyse vordringen kann, dann sind alle Substanzen, die wir noch auf keine Weise haben zerlegen können, für uns Elemente, ... und wir dürfen sie nicht eher für zusammengesetzt halten, als bis Erfahrung und Beobachtung uns den Beweis dafür liefern«, führte er in einer öffentlichen Sitzung der Akademie am 18. 4. 1787 aus [7]. Gemäß dieser Ansicht führte er in einer später von ihm aufgestellten »Tabelle der einfachen Substanzen« [7], die insgesamt 33 Stoffe umfaßt, auch Kalk, Magnesia, Baryterde, Alaunerde und Kieselerde, also CaO, MgO, BaO, $Al_2O_3$ und $SiO_2$, auf. Auch sonst zeigt diese Tabelle sehr deutlich sowohl seine Größe wie seine Grenzen, denn sie enthält einerseits noch den Licht- und den Wärmestoff, obgleich schon *Lomonossow* (s. auch S. 85) nachgewiesen hatte, daß die Wärme auf der Bewegung der kleinsten Materienteilchen beruht, andererseits aber auch die Voraussage von drei noch unbekannten Elementen, den »Radikalen«[1]) der Salzsäure, Borsäure und Flußsäure, also des Chlors, Bors und Fluors.

[1]) (von lat., radix Wurzel) hier: Grundbestandteil.



*Lavoisier* und seine Frau im Laboratorium.
(Nach einem Gemälde von *J. L. David*)

Die Elemententabelle von *Lavoisier*
(nach: Traité élémentaire de chimie, 2. Aufl., 1793, Teil 2 S. 192)

| | Neue Namen | Entsprechende alte Namen |
|---|---|---|
| Einfache Substanzen, die in den drei (Natur-)Reichen erscheinen (!) und die man als Elemente der Körper betrachten kann | Licht | Licht |
| | Wärme | Wärme |
| | | Prinzip der Wärme |
| | | Feuriges Fluidum |
| | | Feuer |
| | | Feuer- und Wärmestoff |
| | Sauerstoff | Dephlogistisierte Luft |
| | | „Über-Luft“ |
| | | Lebensluft |
| | | Basis der Lebensluft |
| | | Phlogistisches Gas |
| | Stickstoff | Stickluft, mephitische Luft |
| | | Basis der Stickluft |
| | | Unbrennbares Gas |
| | Wasserstoff | Basis des unbrennbaren Gases |
| Einfache, oxydierbare und zu Säuren umsetzbare Substanzen | Schwefel | Schwefel |
| | Phosphor | Phosphor |
| | Kohlenstoff | Reine Kohle |
| | Muriatisches Radikal | Noch unbekannt (Chlor) |
| | Fluor-Radikal | Noch unbekannt (Fluor) |
| | Borat-Radikal | Noch unbekannt (Bor) |
| Einfache, oxydierbare und zu Säuren umsetzbare Substanzen | Antimon | Antimon |
| | Arsen | Arsen |
| | Wismut | Wismut |
| | Kobalt | Kobalt |
| | Kupfer | Kupfer |
| | Zinn | Zinn |
| | Eisen | Eisen |
| | Mangan | Mangan |
| | Quecksilber | Quecksilber |
| | Molybdän | Molybdän |
| | Nickel | Nickel |
| | Gold | Gold |
| | Platin | Platin |
| | Blei | Blei |
| | Wolfram | Wolfram |
| | Zink | Zink |
| Einfache, zu Salzen umsetzbare erdige Substanzen | Kalk | Kalkerde, Kalk |
| | Magnesia | Magnesia, Basis des Epsomsalzes |
| | Baryt | „Schwererde“ |
| | Alumen | Ton, Alaunerde, Basis des Alauns |
| | Silika | Kieselerde, verglasbare Erde |

Als nächsten und vielleicht wichtigsten Schritt bei seiner Reform der Chemie nahm *Lavoisier* die Aufstellung einer neuen Nomenklatur in Angriff, die bereits von *Guyton de Morveau* begonnen worden war. »So richtig die Tatsachen, so zutreffend die Vorstellungen, welche sie erzeugen, auch sein mögen, so würden (doch) aus ihnen immer nur falsche Eindrücke entstehen, wenn wir nicht genaue Ausdrücke verwendeten, um sie wiederzugeben«, hatte *Lavoisier* schon in seinem bereits erwähnten Vortrag ausgeführt [7]. Bei dieser Aufgabe fand er die Unterstützung seiner Akademiekollegen *de Morveau, Berthollet* und *de Fourcroy*. Gemeinsam schufen sie ein System von Begriffsbezeichnungen, das in der anorganischen Chemie mit geringen Änderungen bis heute verwendet wird [8].

»Überzeugt von diesen Wahrheiten«, unternahm *Lavoisier* es schließlich, seine Ansichten über die gesamte Chemie in Form eines Lehrbuches [7] zusammenhängend darzustellen, in dessen Vorwort er sich selbst die Verpflichtung auferlegte, »nur vom Bekannten zum Unbekannten fortzuschreiten, keine Folgerung abzuleiten, die sich nicht unmittelbar aus Erfahrungen und Beobachtungen ergibt, und die chemischen Tatsachen . . . in der Form zu verknüpfen, die am besten geeignet ist, Anfängern das Verständnis zu erleichtern« [7]. Mit diesem Buch, das nicht nur selbst mehrere Auflagen und Übersetzungen erreichte, sondern auch mehreren anderen Lehrbüchern als Vorbild diente, leitete er den Siegeszug seiner Theorie ein. Seine Lehre setzte sich in unverhältnismäßig kurzer Zeit in der ganzen Welt durch, obgleich einige ältere Wissenschaftler, besonders *Priestley*, bis zu ihrem Tode an der Phlogistontheorie festhielten.

Die überragende Bedeutung des Forschers *Lavoisier* rechtfertigt es, auch den Menschen *Lavoisier* kurz zu beschreiben. *Antoine Laurent Lavoisier* wurde 1743 als Sohn eines wohlhabenden Pariser Advokaten geboren, studierte u. a. Chemie bei *Rouelle*[1]) und führte schon frühzeitig in einem auf eigene Kosten eingerichteten Labor interessante experimentelle Untersuchungen durch, auf Grund deren er bereits mit 25 Jahren in die Akademie der Wissenschaften aufgenommen wurde. Gleichzeitig entwickelte er jedoch auch eine beträchtliche geschäftliche Aktivität, zunächst als Teilhaber, später als Leiter der Salpeterfabrikation, die eng mit der Herstellung von Schießpulver verbunden war. Außerdem trat er der »ferme generale«, dem Stand der Generalpächter für indirekte Steuern (auf Tabak, Salz usw.) bei, wodurch sich sein Einkommen noch weiter vergrößerte. Im Jahre 1771 heiratete er die Tochter eines anderen Generalpächters, *Marie-Anne-Pierette Pauze*, die ihm bald eine ausgezeichnete wissenschaftliche Mitarbeiterin wurde. Das Haus von *Lavoisier* war ein Mittelpunkt des wissenschaftlichen und geselligen Lebens von Paris. Nach der Französischen Revolution wurde *Lavoisier* wegen volksschädlichen Verhaltens zum Tode verurteilt und am 8. 5. 1794 hingerichtet.

Diese nüchternen Daten vermögen jedoch nicht, ein Bild von der überragenden und doch so widerspruchsvollen Persönlichkeit des Menschen *Lavoisier* zu geben, die bis heute den verschiedensten Deutungen ausgesetzt ist. Daß dies auch seinen Zeitgenossen nicht anders ging, zeigt die von *Szabadvary* [4] zitierte Äußerung eines von ihnen über seinen Tod: »Ich weiß nicht, ob ich die letzte gründlich vorbereitete Rolle eines Schauspielers gesehen habe, oder ob ein wirklich großer Mann gestorben ist.« *Lavoisier* führte alle seine Versuche auf eigene Kosten durch, er war von höchster wissenschaftlicher Exaktheit, er bekleidete zahlreiche Ehrenämter und zeigte ein starkes Interesse für die Förderung des Gemeinwohls, führte sogar zahlreiche Untersuchungen (z. B. über Trinkwasser, Straßenbeleuchtung u. a.) in direktem öffentlichem Interesse durch. Hierin sowie in der Stellung zu seiner Frau war er seiner Zeit weit voraus. Andererseits war er, ganz abgesehen von seiner Rolle als Generalpächter, eitel und unkollegial und mußte sich schon zu Lebzeiten mehrmals (u. a. gegenüber *Priestley*) gegen den Vorwurf des geistigen Diebstahls verteidigen. So werden wir ihm wahrscheinlich am besten gerecht, wenn wir in ihm einen großen Wissenschaftler ehren, wobei uns weder seine Leistungen darüber hinwegtäuschen sollten, daß er ein Sohn seiner Zeit und seines Standes war, noch seine

[1]) *G. F. Rouelle* (1703 bis 1770) erkannte wahrscheinlich als erster die Entstehung der Salze aus Säuren und Basen.

Schwächen uns hindern sollten, anzuerkennen, daß er sich nicht nur durch Weitblick und Genie, sondern auch durch rastlosen persönlichen Einsatz für den Fortschritt der Wissenschaft und der menschlichen Gesellschaft vor anderen, besser in das »Normalmaß« passenden Charakteren ausgezeichnet hat.

Benutzte Literatur:

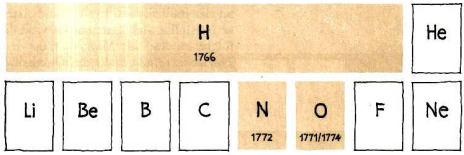

[1] *Kurr, H.:* Geschichte der Chemie, Nachdr., Leipzig 1951, Bd. **2**, S. 19.
[2] *Jungius, J.:* Zwei Disputationen über die Prinzipien der Naturkörper, übers. von *E. Wohlwill*, Nachdr., Hamburg 1928.
[3] *Färber, E.*: in: *Bugge*, Das Buch der großen Chemiker, Nachdr., Weinheim 1955, S. 180 bis 181; 184.
[4] *Boyle, R.:* zit. nach *Szabadvary, F.*, Geschichte der analytischen Chemie, Budapest 1966, S. 48; 62; 111.
[5] *Kopp, H.:* Geschichte der Chemie, Braunschweig 1875, Bd. 3, S. 124—125; 116—118; 131; 104—105; 133—134; 135—136; 113; 76; 149—151; 76; 142; 151—152; 143—144.
[6] *Lomonossow, M. W.:* Physikalisch-chemische Abhandlungen, in: *Ostwalds* Klassiker der exakten Naturwissenschaften, Nr. 178, Leipzig 1910.
[7] *Lavoisier, A. L.:* Traité élémentaire de chimie, 2. Aufl. Paris 1893[1]), Einleitung S. XV; X; XVII—XVIII; Teil 2 S. 192; Einleitung S. VII; IV.
[8] *Engels, S.:* Wissenschaft und Fortschritt **11** (1961) 3, S. 109.


[1]) Vgl. *Lavoisier, A. L.:* System der antiphlogistischen Chemie, Berlin 1792.

# *Das enträtselte Chaos: Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff*

*»Wir leben am Grunde eines Ozeans von Luft.«*

*E. Torricelli* (1608 bis 1647)



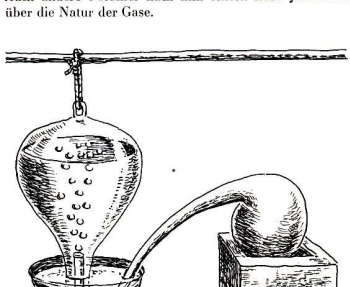
Gase, so möchte der Laie meinen, sind offenbar die am schwersten beschreibbare Form der Materie, wenn wir einmal den vierten Aggregatzustand, das Plasma, »unterschlagen«. Zwar begegnet man den Gasen auf Schritt und Tritt. Sei es die Luft, die wir atmen, das Stadtgas, das auf unseren Kochherden brennt, seien es die vielerlei »Gerüche« der Chemie und manches andere mehr. Doch um all diese Gase zu fassen, sie zu untersuchen und nutzbar zu machen, bedarf es eines besonderen experimentellen Geschicks und mancher phantasiereicher Apparaturen. Feste und flüssige Stoffe dagegen sind für uns etwas Alltägliches, so daß man meinen möchte, sie gehörten zu den am besten untersuchten Stoffen. Doch weder der feste noch der flüssige Aggregatzustand sind — selbst für den Wissenschaftler unserer Tage — die am weitesten erforschten Zustände der Materie. Die Gase sind durch Eigenschaften ausgezeichnet, die man weder bei Flüssigkeiten noch Feststoffen findet. Die Bindungsenergie zwischen den Molekülen — oder, wenn wir an die Edelgase denken, zwischen den Atomen — ist bei den Gasen so gering, daß man nicht nur die gegenseitige Anordnung, sondern auch den Abstand zwischen den Molekülen bzw. Atomen beliebig ändern kann. Diese Tatsache erleichtert in starkem Maße die Erforschung des gasförmigen Zustands der Materie, da sich die Teilchen gegenseitig wenig beeinflussen. Um ein Gas»milieu« selbst quantitativ zu beschreiben, genügen vier Bestimmungsgrößen: Druck, Volumen, Teilchenzahl je Volumeneinheit und absolute Temperatur. Diese Größen sind durch einfache Gesetze miteinander verknüpft, die das physikalische Verhalten der Gase in übersichtlicher und durchaus »einleuchtender« Weise beschreiben. Und trotzdem sind wir immer wieder erstaunt, wenn uns die Physiker von astronomisch hohen Teilchenzahlen je (Gas-)Volumeneinheit, von unvorstellbar kleinen, aber auch schier unendlich großen Werten der »mittleren freien Weglänge« berichten, die bestimmten Drücken entsprechen. Sehen wir uns einige dieser Werte an! Es hat sich eingebürgert, den Bereich vom Atmosphärendruck nach kleineren Drücken hin wie folgt zu unterteilen:

| | |
|---|---|
| Grobvakuum | 760 ... 1 Torr |
| Feinvakuum | 1 ... $10^{-3}$ Torr |
| Gewöhnliches Hochvakuum | $10^{-3}$ ... $10^{-6}$ Torr |
| Sehr gutes Hochvakuum | $10^{-6}$ ... $10^{-9}$ Torr |
| Ultrahochvakuum | ab $10^{-9}$ Torr |

Dem Atmosphärendruck von 760 Torr entsprechen rd. $2{,}5 \cdot 10^{19}$ Teilchen/cm³ (bei 25 °C). Die mittlere freie Weglänge der Teilchen beträgt rd. $10^{-15}$ cm, d. h., diese winzige Strecke muß ein Teilchen zurücklegen, ehe es auf ein anderes trifft. Man sollte annehmen, daß im Bereich des »sehr guten Hochvakuums« so gut wie gar keine Moleküle bzw. Atome mehr zu erwarten sind. Doch weit gefehlt! Bei einem Druck von $10^{-6}$ bis $10^{-7}$ Torr sind noch $10^{10}$ Teilchen (!) je Kubikzentimeter vorhanden, und die freie Weglänge ist nur auf etwa 50 bis 100 m angewachsen. Wir müssen uns schon in den interplanetaren Raum begeben, wo nur noch etwa 3 Teilchen/cm³ anzutreffen sind, damit die mittlere freie Weglänge der Teilchen auf 150 Mill. (!) km anwächst. Hier haben wir praktisch die absolute Leere, das Vakuum, vor dem sich — nach der Ansicht der Aristoteliker — die Natur so fürchtet. Der »horror vacui« war eine ideologische Konsequenz gegenüber den atomistischen Lehren, die die Existenz des »Leeren« voraussetzen mußten.

Es sollten noch 2000 Jahre nach *Aristoteles* vergehen, ehe man mit echten experimentellen Untersuchungen an Gasen begann. Den ersten Schritt hierzu tat der italienische Physiker und Astronom *Galileo Galilei* (1564 bis 1642), als er feststellte, daß Luft ein Gewicht (eine Masse) hat. Sein Schüler und Nachfolger im Amt als Mathematiker des Großherzogs von Toscana, *Evangelista Torricelli*, erfand 1643 das Quecksilber-Barometer, mit dem er den Luftdruck messen konnte. Der Franzose *Blaise Pascal* (1623 bis 1662) stellte fest, daß der Luftdruck eine Wassersäule von etwa 10 m tragen kann. Der Ingenieur und Magdeburger Bürgermeister *Otto von Guericke* (1602 bis 1686) konstruierte die erste Kolbenluftpumpe und führte eindrucksvolle Experimente »mit dem Vakuum« durch. Ein Zeitgenosse all dieser Forscher war der belgische

Physiker und Chemiker *Jan Baptist van Helmont* (1577 bis 1644). Auch er experimentierte mit der Materie, die man »weder in Schüsseln aufbewahren noch in sichtbare Formen verwandeln« konnte. Für diesen »zügellosen Geist« prägte er den Begriff »Gas« nach dem griechischen Wort »chaos«. *Helmont* erkannte als erster, daß es außer Luft auch noch andere luftförmige Stoffe gibt. Sie zu untersuchen gelang ihm nicht, da er die Gase in keinem Gefäß auffangen konnte. Letzteres gelang erst dem englischen Theologen und Naturforscher *Stephen Hales* (1677 bis 1761), der die »pneumatische Wanne« erfand. Er stellte zahlreiche Gase her, die er durch Erhitzen der verschiedensten pflanzlichen, tierischen und mineralischen Stoffe erzeugte. Doch unterzog er keines der Gase einer genauen Untersuchung, da er alle für atmosphärische Luft hielt, die lediglich durch andere Stoffe »abgewandelt« (verunreinigt) sei. Auch andere Forscher nach ihm teilten noch jahrzehntelang seine Ansichten über die Natur der Gase.



Gasometer
von *Hales* aus dem Jahre 1727

Eine wichtige Etappe in der Entwicklung der Chemie zur Wissenschaft wurde erst durch die Entdeckung des Wasserstoffs sowie durch die Aufklärung der physikalischen Zusammensetzung der Luft und der chemischen Zusammensetzung des Wassers eingeleitet. Diese Entdeckungen fielen in die zweite Hälfte des 18. Jahrhunderts; sie sind mit den Namen der bedeutendsten Naturforscher dieser Zeit verknüpft:

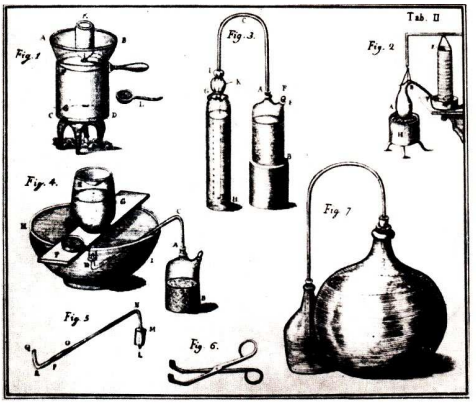
*Henry Cavendish* (1731 bis 1810),
*Carl Wilhelm Scheele* (1742 bis 1786),
*Joseph Priestley* (1733 bis 1804),
*Antoine Laurent Lavoisier* (1743 bis 1794),
*Michail Wassiljewitsch Lomonossow* (1711 bis 1763).

Das Leben dieser Forscher fiel in eine Zeit, in der die fortschrittlichen Kräfte zur Überwindung der absolutistischen bzw. feudalistischen Gesellschaftsordnung aufriefen. In England, dem Heimatland von *Cavendish* und *Priestley*, fanden die Ideen der französischen Aufklärer fruchtbaren Boden. Die Ausstrahlungskraft der französischen bürgerlichen Revolution von 1789 förderte auch die demokratische Bewegung in England und unterstützte diese in ihren Auseinandersetzungen mit dem Adel und Teilen der konterrevolutionären Bourgeoisie. In Schweden, das *Scheele* zur Heimat wurde, entwickelten sich auf der Grundlage des Bergbaus, der Metallurgie und des Schiffbaus erste Formen einer kapitalistischen Wirtschaft.

In Frankreich, dem Geburtsland von *Lavoisier*, bereiteten die Ideen der französischen Aufklärer den Sturz der feudalklerikalen Ordnung vor. *Lomonossow* erlebte in Rußland die Auswirkungen der merkantilistischen Politik des russischen Zaren *Peter des Großen* (1672 bis 1725) sowie dessen eingeleitete Maßnahmen zur Förderung des Bildungswesens. Sie sollten Rußland aus der wirtschaftlichen und kulturellen Rückständigkeit führen.

## Das reinste Phlogiston: Wasserstoff

Als Entdecker des Wasserstoffs gilt *Cavendish*. Zwar hatten auch schon andere Forscher vor ihm dieses Gas bei ihren Experimenten beobachtet, es jedoch nicht als wesensverschieden von der Luft erkannt. So erhielt der englische Naturforscher *Robert Boyle* (1627 bis 1691) im Jahre 1671 den Wasserstoff — ohne dessen Natur zu erkennen — bei der Umsetzung von Eisen(nägeln) mit Schwefelsäure bzw. Salzsäure.




Vorrichtungen zur Gasanalyse nach *Torbern Bergman*. Dem Wirken des Schweden *T. Bergman* (1735 bis 1784) ist es im hohen Maße zu verdanken, daß sich gegen Ende des 18. Jahrhunderts die „Analytische Chemie" zu einem selbständigen Zweig der Chemie entwickelt hat

*Cavendish*, ein Privatgelehrter mit vielseitigen wissenschaftlichen Neigungen, hatte von 1749 bis 1753 in Cambridge Mathematik und Naturwissenschaften studiert und sich anschließend in London niedergelassen. Hier beschäftigte er sich mit Fragen der Chemie, Physik und Astronomie. Seine bedeutendste physikalische Arbeit handelt von der Gravitationskonstante der Erde. Die Ergebnisse der Untersuchungen hierüber veröffentlichte *Cavendish* im Jahre 1790. Mit seinen chemischen Arbeiten hat er wesentlich zur Entwicklung der Gaschemie beigetragen. Seine Experimente führte er mit großer Gründlichkeit durch und sammelte im Laufe der Jahre ein umfangreiches Beobachtungsmaterial. Doch erst 1766 entschloß er sich zur Veröffentlichung eines Teils seiner Untersuchungsergebnisse. Die Arbeiten zur Chemie und Physik der Gase erschienen unter dem Titel »Experiments on Factitious Air« (Experimente mit künstlicher Luft) in den von der Royal Society herausgegebenen »Philosophical Transactions«. In ihnen berichtete *Cavendish* u. a. über die »brennbare Luft«, die später den Namen »Wasserstoff« erhielt. Er erkannte in ihr ein von gewöhnlicher Luft deutlich verschiedenes Gas. Es entstand beim Einwirken von Säuren auf die verschiedensten Metalle. *Cavendish*, ein Anhänger der Phlogistontheorie, war fest davon überzeugt, in der »brennbaren Luft« das

reinste Phlogiston vor sich zu haben. Wie wir bereits gesehen haben, mußte nach der Lehre von *Stahl* das Phlogiston (Wasserstoff) aus den Metallen durch die Säuren freigesetzt worden sein, und die Brennbarkeit des Gases deutete auf einen besonders hohen Phlogistongehalt hin (s. S. 84).
*Cavendish* hat sich zeit seines Lebens zur Phlogistontheorie bekannt, obwohl er die Arbeiten von *Lavoisier* über die Oxydation der Stoffe kennenlernte, Arbeiten, die auch er durch seine Untersuchungen entscheidend vorbereitet hatte.

## Es gibt viele »Sorten« Wasserstoff

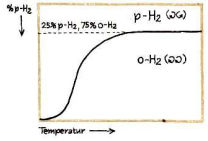
Wollten wir an dieser Stelle von der Verwendung des Wasserstoffs berichten, so müßten viele Seiten gefüllt werden. Die Brennbarkeit dieses Gases benutzt man im »Knallgasgebläse« zur Erzeugung hoher Temperaturen. Das Stadtgas enthält durchschnittlich mehr als 50 Vol.-% Wasserstoff und dient zu Heizzwecken. Da der Wasserstoff das leichteste aller Gase ist, wird er für Ballonfüllungen verwendet. Die Zeppelinluftschiffe enthielten Wasserstoff als Füllgas. Heute ist es durch das unbrennbare Helium ersetzt. Gewaltige Mengen an Wasserstoff werden von der chemischen Industrie bei der Ammoniaksynthese, für zahlreiche Hydrierprozesse und vieles mehr gebraucht. In den letzten Jahren ist mit der Entwicklung der Weltraumfahrt ein neuer Wasserstoffverbraucher entstanden. Flüssiger Wasserstoff wurde zum Raketentreibstoff Nummer 1.
Doch es ist kein »gewöhnlicher« Wasserstoff, der auf rd. −253°C, der Temperatur seines Siedepunkts, abgekühlt, in die Raketentanks gepumpt wird. Es handelt sich hierbei um eine Wasserstoff»art«, die im Jahre 1929 erstmals von den deutschen Physikochemikern *K. F. Bonhoeffer* und *P. Harteck* in reiner Form isoliert wurde [1]. Wir meinen den Parawasserstoff.
Gewöhnlicher Wasserstoff tritt molekular auf. Nun haben die beiden Atomkerne des $H_2$-Moleküls die Eigenschaft, jedes für sich um eine durch ihren Mittelpunkt gelegte Achse zu rotieren. Diese Rotation kann gleichsinnig oder entgegengesetzt zueinander verlaufen. Im ersten Fall spricht man von Orthowasserstoff (o-$H_2$), im zweiten Fall von Parawasserstoff (p-$H_2$). Diese beiden Wasserstoffmodifikationen stehen im Gleichgewicht zueinander:

$$o\text{-}H_2 \rightleftarrows p\text{-}H_2 + \text{Energie}$$

Der Wasserstoff, wie er industriell erzeugt wird, ist ein Gemisch aus 25 % p-$H_2$ und 75 % o-$H_2$. Kühlt man ihn ab, so verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Parawasserstoffs. Jedoch ist für eine beschleunigte Gleichgewichtseinstellung die Anwesenheit von Katalysatoren (u. a. Nebengruppenmetalle, Oxide dieser Metalle, Aktivkohle) erforderlich. Wird »gewöhnlicher« verflüssigter Wasserstoff in Tankbehältern gelagert, so findet — als Folge des Vorhandenseins von o-$H_2$, der ebenfalls als Katalysator fungiert, sowie der katalytischen Wirkung der Gefäßwände — eine Umwandlung des Orthowasserstoffs in die Paraform statt. Dabei entsteht Wärme (s. obige Gleichung), die einen Teil des verflüssigten Wasserstoffs verdampfen läßt. Man hat gefunden, daß nach 100 Stunden Aufbewahrungszeit bis zu 40 % (!) der ursprünglichen Menge des Wasserstoffs auf Grund der freiwerdenden Umwandlungswärme verdampfen. Um dieser Gefahr zu begegnen, wandelt man den Wasserstoff in der Verflüssigungsapparatur gleich in Parawasserstoff um.
Aber auch noch andere »Sorten« Wasserstoff kennen der Physiker und der Chemiker. Wir meinen die Isotope des Wasserstoffs. Gewöhnlicher Wasserstoff ist ein Isotopengemisch, bestehend zu 99,985 % aus $^1_1$H und zu 0,015 % aus $^2_1$H. Letzteres wird als Deuterium, Symbol D, bezeichnet (von to deuteron, griech., das Zweite). Außerdem sind noch zwei — nur auf künstlichem Wege darstellbare — Wasserstoffisotope bekannt, deren Atome die Masse 3 bzw. 4 aufweisen: $^3_1$H (Tritium, Symbol T, nach to triton, griech., das Dritte) und $^4_1$H. Das letztere Isotop wurde erst 1962 von italienischen Physikern aufgefunden. Dieses »überschwerste« Wasserstoffisotop hat eine Halbwertszeit von einer zehnmilliardstel Sekunde [2]. Von den schweren Wasserstoffisotopen ist Deuterium das bei weitem wichtigste. Es findet in elementarer Form, als »schweres« Wasser ($D_2O$) sowie als »Markierung« in zahlreichen organischen Substanzen vielfache technische und wissenschaftliche Verwendung. Beispielsweise dient



*Henry Cavendish*




Temperaturabhängigkeit des Ortho-Parawasserstoff-Gleichgewichts

schweres Wasser in Atomreaktoren zum Abbremsen der schnellen Neutronen, die bei der Kernspaltung des Urans freiwerden. Erst Neutronen mit »thermischer« Geschwindigkeit (weniger als 1 eV) vermögen weitere Urankerne zu spalten und somit die Kettenreaktion weiterzuführen.

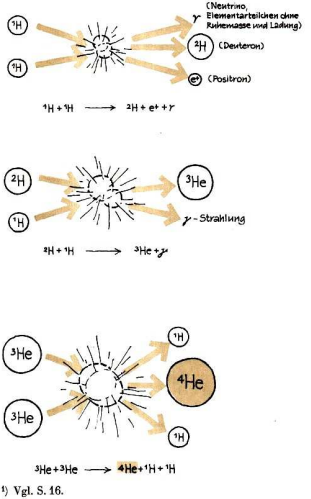
Aber nicht nur auf der Erde spielt Wasserstoff eine wichtige Rolle. Er ist einer der »Rohstoffe« bei der Energieerzeugung in den Sternen. Es leuchtet ein, daß die von den Sternen im Verlauf ihres Bestehens ausgesandten gewaltigen Energiemengen nicht aus dem Wärmeinhalt der Sternmaterie stammen können. Dieser Energievorrat wäre beispielsweise bei der Sonne nach einigen Millionen Jahren erschöpft gewesen. Zu den energieerzeugenden Prozessen der Sterne zählt auch die »Proton-Proton-Reaktion«, bei der — unter Freisetzung von Energie — aus Wasserstoff Heliumatome aufgebaut werden.

Nach diesem kurzen Ausflug in die hochaktuellen Gebiete der Raketen- und Atomtechnik sowie der Sonnenphysik wollen wir zu den Elementen zurückkehren, die als Bestandteile der Luft vor nunmehr fast zweihundert Jahren entdeckt wurden: Sauerstoff und Stickstoff.[1])

## Dephlogistisierte Luft = Feuerluft = Sauerstoff

Ebenso wie der Wasserstoff hat auch der Sauerstoff zahlreiche »Entdecker« gehabt, ohne daß die meisten Forscher seine chemische Natur ermittelt haben [3]. Der eigentliche Entdecker des Sauerstoffs ist *Carl Wilhelm Scheele*, wenngleich wir auch *Joseph Priestley* in einem Atemzug mit ihm nennen müssen.

*Scheele* wurde 1742 in der alten Hansestadt Stralsund geboren, die, ebenso wie das damalige Vorpommern und die Insel Rügen, seit dem Westfälischen Frieden von 1648 zum Königreich Schweden gehörte. Mit 15 Jahren kam *Scheele* nach Göteborg in eine Apotheke. Hier konnte er sich — zuerst als Apotheker-Lehrling, später als »studiosus« — nicht nur mit praktischen Problemen seines Berufes vertraut machen. In seiner wenigen Freizeit, die häufig erst spät abends begann, studierte er mit großem Fleiß zahlreiche pharmazeutische Werke, aber auch die Schriften von *G. E. Stahl*. Er eignete sich ein für




Kernreaktionsfolge beim Proton-Proton-Prozeß. Damit ein derartiger Prozeß überhaupt ablaufen kann, sind Temperaturen von einigen Millionen Grad erforderlich. Derart hohe Temperaturen herrschen in den Sternen, bei denen die Energieerzeugung nach diesem Prozeß erfolgt, nur in unmittelbarer Nähe des Sternzentrums

1) Vgl. S. 16.



*Carl Wilhelm Scheele*

die damalige Zeit großes chemisches Wissen an. *Scheele* verließ nach achtjährigem Aufenthalt Göteborg und wandte sich zuerst nach Malmö, der Hauptstadt Südschwedens. Hier trat er in die Dienste des Apothekers *P. M. Kjellström*. Die Geschichte wüßte längst nicht mehr von diesem Mann zu berichten, hätte er nicht die große Begabung *Scheeles* erkannt und sie gefördert. Aus dieser Zeit sind Notizen von *Scheele* erhalten, denen man u. a. entnehmen kann, daß er die Entwicklung von Wasserstoff auch bei der Einwirkung organischer Säuren auf Eisen und beim Rosten dieses Metalls unter Wasser beobachtet hat.

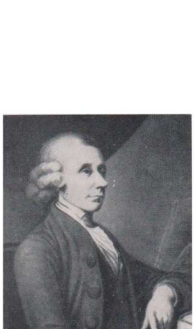
Fast drei Jahre blieb *Scheele* in Malmö. Dann zog es ihn nach Stockholm, wo er wissenschaftliche Anregung und Förderung erhoffte. Auch hier arbeitete er in einer Apotheke, wurde jedoch zu seinem großen Kummer fast ausschließlich mit der Anfertigung von Arzneien beschäftigt. Seine so geliebten Versuche konnte er nur in beschränktem Umfang in einer Fensternische anstellen. So verließ *Scheele* im Sommer des Jahres 1770 Stockholm und fand als »Laboratorius« Anstellung bei *Chr. L. Lokk* in dessen Apotheke in Uppsala, einer Stadt nordwestlich von Stockholm. *Scheele* verdankt *Lokk* ungemein viel. Dieser Apotheker unterstützte in jeder Weise die wissenschaftlichen Neigungen seines jungen Mitarbeiters. In Uppsala blieb *Scheele* bis zum Sommer 1775. Dann verließ er diese Stadt und siedelte nach Köping über. Hier übernahm er anfangs als Provisor eine Apotheke. Jedoch schon ein Jahr später war er Besitzer einer eigenen Apotheke. Endlich hatte er die wirtschaftliche und berufliche Unabhängigkeit erlangt, nach der er sich so gesehnt hatte. Für *Scheele* wurden die Jahre in Köping die Jahre der Vollendung.

Die Grundlagen seines großen wissenschaftlichen Rufes erwarb er sich in den fünf Jahren seines Uppsalaer Aufenthalts. Der Name *Scheele* ist untrennbar mit der Entdeckung der Elemente Sauerstoff, Chlor, Barium, Mangan, Chrom, Molybdän und Wolfram verbunden. Darüber hinaus lieferte *Scheele*, neben seinen organischen Arbeiten, wichtige Beiträge zur Chemie des Flußspats, $CaF_2$, der Flußsäure, des Phosphors, des Arsens und mancher anderer Stoffe. An dieser Stelle sei die Entdeckung des Sauerstoffs gewürdigt.

Die Versuche von *Scheele* hierzu reichen bis in die Jahre 1771/72 zurück. Um diese Zeit beobachtete er das Auftreten der »Vitriolluft« (aer vitriolicus) bei der thermischen Zersetzung von Silberkarbonat:

$$Ag_2CO_3 \rightarrow 2\,Ag + CO_2 + {}^1/_2\,O_2$$

Diese »Vitriolluft«, die er später als »Feuerluft« bezeichnete, stellte er dann u. a. aus Quecksilberoxid, HgO, Braunstein, $MnO_2$, bzw. verschiedenen Nitraten her. Das Ergebnis seiner umfangreichen Untersuchungen auf dem Gebiet der Gase faßte er in einer Arbeit zusammen, die er Ende Dezember 1775 dem Verleger *Magnus Swederus* aus Uppsala übergab. Sie trug den Titel »Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer« und ist *Scheeles* wichtigstes Werk. Die Drucklegung zog sich — hauptsächlich durch die Schuld des Verlegers — über Gebühr hinaus, so daß erst im Sommer 1777 das Buch erschien, zu einer Zeit, als *J. Priestley* mit den Ergebnissen seiner Untersuchungen schon längst an die Öffentlichkeit getreten war [4].



*Joseph Priestley*

*Priestley* hatte ursprünglich Theologie studiert und war Prediger geworden. Seine leidenschaftliche und kritische Natur führte ihn bald in einen Gegensatz zu seinen Vorgesetzten, so daß er 1761 den Predigerberuf vorerst aufgeben mußte. Während der nächsten sechs Jahre hatte er an der Universität in Warrington eine Anstellung als Sprachlehrer gefunden. Hier studierte er auch Chemie. Ab 1767 war er wieder Prediger, von 1773 bis 1780 Bibliothekar, Sekretär und Hauslehrer bei Lord *Shelburne* und schließlich ab 1781 wiederum Prediger. *Priestley* begrüßte — wie zahlreiche andere fortschrittliche Persönlichkeiten Englands — die französische Revolution von 1789. Das trug ihm den Haß gewisser Teile der englischen Bourgeoisie ein, die selbst vor persönlichem Terror nicht zurückschreckte. *Priestley* wanderte 1794 nach Nordamerika aus und starb dort 1804. Ein wechselhaftes Leben eines großen Forschers!

*Priestleys* chemische Arbeiten nehmen zwar nur einen kleinen Raum in seinem Schaffen ein, doch sind sie für die Entwicklung der Chemie von großer Bedeutung. Er beschäftigte sich hauptsächlich mit den Gasen und machte hierbei zahlreiche Entdeckungen, die er einer »einfachen« Verbesserung an der pneu-

matischen Wanne verdankte. Als Sperrflüssigkeit verwendete *Priestley* statt Wasser Quecksilber. Dadurch war es ihm möglich, auch Gasen auf die Spur zu kommen, die sich in Wasser lösen bzw. mit ihm reagieren: Ammoniak, Chlorwasserstoff, Stickstoffmonoxid, Schwefeldioxid sowie Siliziumtetrafluorid. Seine größte Leistung bleibt zweifelsohne die Entdeckung des Sauerstoffs, die er unabhängig von *Scheele* machte. Den entscheidenden Versuch führte er am 1. August 1774 aus, als er mit Hilfe eines Brennglases »Luft« aus dem »kalzinierten Quecksilber« (gemeint ist Quecksilberoxid, HgO) freisetzte:

$$HgO \xrightarrow{\text{Wärme}} Hg + {}^{1}/_{2}O_2\uparrow$$

Zwei Monate später hatte *Priestley* in Paris Gelegenheit, *Lavoisier* von seinen Beobachtungen zu berichten. Letzterer hatte kurz zuvor von *Scheele* einen Brief erhalten, in dem ihn dieser bat, eine genaue Messung der Mengen an »Vitriolluft« vorzunehmen, die beim starken Erhitzen von Silberkarbonat frei werden. So wurde *Lavoisier* gleich von zwei Seiten auf den »Sauerstoff« aufmerksam gemacht. Er erkannte folgerichtig, daß es dieser Stoff sein mußte, der beim »Verkalken« der Metalle zu einer Gewichtszunahme führte. In einem Vortrag, den er am 26. April 1775 in der Pariser Akademie hielt, berichtete er »über die Natur des Prinzips, welches sich mit den Metallen bei ihrer Verkalkung verbindet und ihr Gewicht erhöht«.

*Lavoisier* unterließ es jedoch, hierbei die Namen der Männer zu erwähnen, die so Wesentliches zu seiner Entdeckung beigetragen hatten. Das ändert jedoch nichts an der Leistung *Lavoisiers*, der Phlogistontheorie den endgültigen Todesstoß versetzt zu haben (s. S. 86). Während *Scheele, Priestley* und *Cavendish* Anhänger der von *Stahl* aufgestellten Theorie waren und es auch zeitlebens blieben, überwand *Lavoisier* diese Lehre. Seine Theorie der Verbrennung, d. h. der Oxydation von Stoffen, trat jedoch ihren Siegeszug erst an, als er auch die Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser sowie die Zerlegung des letzteren in Sauerstoff und Wasserstoff erforscht hatte.

Wenngleich in früheren Jahren fast ausschließlich *Lavoisiers* Name im Zusammenhang mit der Deutung der Gewichtszunahme beim Verkalken der Metalle erwähnt wurde, so hat doch schon wesentlich früher *Lomonossow* die richtigen Vorstellungen zum Verbrennungsprozeß entwickelt, und er schrieb 1748 an den schweizerischen Mathematiker *Leonhard Euler* (1707 bis 1783), der lange Jahre auch im damaligen Petersburg gewirkt hatte: »Es ist kein Zweifel vorhanden, daß sich die Partikel aus der Luft, die ununterbrochen über den zu kalzinierenden Stoff fließen, mit ihm vermischen und sein Gewicht erhöhen.« Auch in späteren Jahren, als der Sauerstoff noch nicht entdeckt war, hat *Lomonossow* immer wieder darauf hingewiesen, daß beim Verkalken eine Verbindungsbildung stattfindet (s. S. 86).

Blicken wir auf die Entdeckungsgeschichte des Sauerstoffs zurück, so sehen wir auch hier wieder, daß das Erkenntnisgut vieler Forscher in eine große Entdeckung eingeflossen ist. Dabei war es gar nicht so wesentlich, ob eine vorgetragene Theorie richtig oder falsch war. Wichtig war, daß sie »eine große Zahl von Vorgängen von einem allen gemeinsamen Gesichtspunkt aus verstehen läßt und gleichzeitig einen Ansporn dazu gibt, zu versuchen, sie durch neue Beobachtungen exakt zu beweisen« [5] oder — zu widerlegen.

## »Mephitische Luft« oder die verpaßte Gelegenheit: Stickstoff

Ebenso wie der Sauerstoff hat auch der Stickstoff mehrere (Entdecker-)Väter. *Lomonossow* beobachtete schon 1756 einen Luftrest, der beim Glühen von Metallen in abgeschlossenen Gefäßen zurückblieb. *Cavendish* fand 1772 den Stickstoff, als er Luft über glühende Holzkohle leitete und das gebildete Kohlendioxid durch Ätzkali band. Er erhielt einen Gasrest, dessen spezifisches Gewicht kleiner als das der Luft war. Das Gas nannte er »mephitische Luft«. Seine Beobachtung teilte *Cavendish* zwar *Priestley* brieflich mit, unterließ es jedoch, diese sogleich zu publizieren. Noch im selben Jahr, in dem *Cavendish* seine Entdeckung machte, veröffentlichte der Schotte *Daniel Rutherford* (1749 bis 1819) seine medizinische Doktorarbeit (sie ist vom 12. September 1772 datiert), in der er von der »giftigen Luft« berichtete. Diese erhielt er bei Experimenten mit Mäusen. Er ließ die Tiere einige Tage unter einer Gasglocke,

nahm die dann vorhandenen Gase mit Kalilauge auf und behielt einen Gasrest zurück, eben den Stickstoff. *D. Rutherford* war in späteren Jahren Professor der Botanik an der Universität in Edinburgh, beschäftigte sich aber auch mit chemischen und physikalischen Untersuchungen.
Dem Buchstaben nach gilt *Rutherford* und nicht *Cavendish* als Entdecker des Stickstoffs, da er als erster von beiden seine Untersuchungsergebnisse veröffentlicht hatte. Aber auch *Scheele* und *Priestley* stießen bei ihren Untersuchungen der Luft zwangsläufig auf den Stickstoff. *Scheele* bezeichnete ihn als »verdorbene Luft«, und *Priestley* sprach von »phlogistisierter Luft«. *Lavoisier* schlug 1787 vor, dieses Gas »azote« zu nennen nach dem griechischen Wort azotikos, das Leben nicht unterhaltend. Damit wird auch der in den deutschen Nomenklatur-Richtsätzen stehende Name »Stickstoff« verständlich.

## Lebensnotwendig sind beide

Sauerstoff ist für die Aufrechterhaltung der Lebensvorgänge unumgänglich. Es sind gewaltige Mengen dieses Elements, die uns täglich umgeben.
Schließlich befinden sich in der Erdatmosphäre immerhin $2 \cdot 10^{15}$ t (!) Sauerstoff. Wenngleich uns diese Zahl auch unvorstellbar hoch erscheint, so sei erwähnt, daß die Menge an gebundenem Sauerstoff in der 17 km dicken Erdkruste noch hundertmal größer ist. Sauerstoff spielt in der Industrie eine wichtige Rolle. Er dient als Oxydationsmittel bei der Herstellung von Schwefelsäure und Salpetersäure. Die Eisen- und Stahlindustrie verwendet ihn bei den sauerstoffmetallurgischen Verfahren (Hochofenprozeß, Siemens-Martin-Prozeß usw.). Gemische von Wasserstoff bzw. Äthin (Azetylen) mit Sauerstoff werden zum autogenen Schweißen und Schneiden gebraucht. Man erreicht hierbei Temperaturen bis etwa 3000 °C, so daß selbst Quarz und zahlreiche hochschmelzende Metalle und Legierungen geschmolzen werden können. Flüssigen Sauerstoff (Siedepunkt $-182{,}97$ °C, bei 760 Torr) benutzt man in Weltraumraketen als Oxydationsmittel für den Treibstoff.
Während Sauerstoff in der Erdkruste mit einem Anteil von 466 000 g/t das häufigste Element ist, nimmt Stickstoff in der Liste der Elementhäufigkeit erst den 28. Platz (46 g/t) ein. Trotzdem enthält allein schon die Erdatmosphäre $4 \cdot 10^{15}$ t Stickstoff. Sieht man einmal von seiner Verwendung als chemisch inertes Füllgas bei Glühlampen sowie als »Schutzgas« bei Reaktionen oder Prozessen ab, die ohne Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt werden müssen, so liegt die große Bedeutung des Stickstoffs auf dem Gebiet der Düngemittel. Stickstoff ist — als Bestandteil des tierischen und pflanzlichen Eiweißes — somit unentbehrlicher Bestandteil der Pflanzennährstoffe, da die Pflanzen Luftstickstoff nicht direkt assimilieren können. Eine Ausnahme bilden gewisse Bodenbakterien, die an den Wurzelknöllchen von Leguminosen (z. B. Lupinen) vorkommen.
Der Stickstoff wird den Pflanzen entweder in Form des »Ammoniak«- und/oder »Salpeter«-Düngers bzw. als organisch gebundener Stickstoff zugeführt:

Ammoniakdünger: $NH_{3\,(flüssig)}$, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4Cl$, $CaCO_3$-$NH_4Cl$-Gemisch (Kalkammoniak);

Salpeterdünger: $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $KNO_3$;

kombinierte Ammoniak-Salpeterdünger: $CaCO_3$-$NH_4NO_3$-Gemisch (Kalkammonsalpeter), $2\,NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ (Ammonsulfatsalpeter);

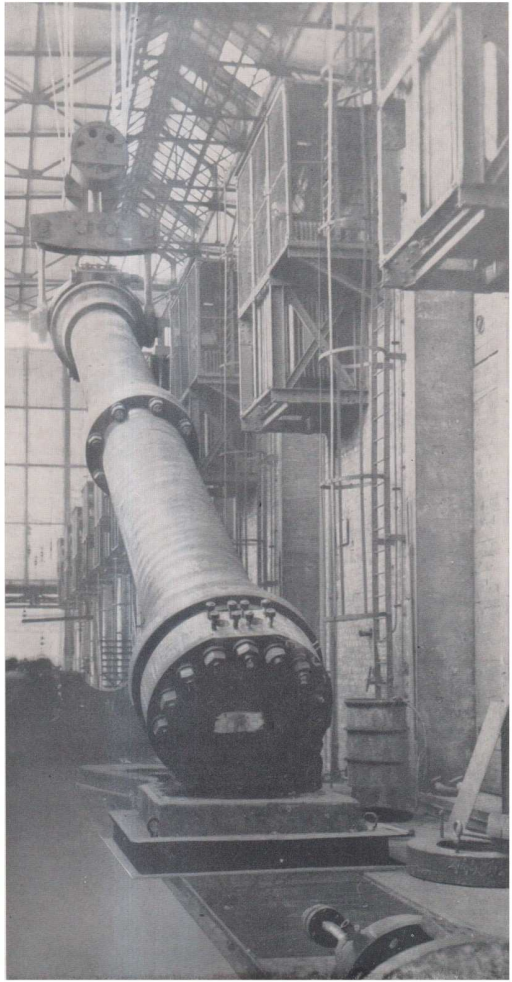
Düngemittel mit organisch gebundenem Stickstoff: $CaCN_2$ (Kalkstickstoff), Harnstoff.

Darüber hinaus tragen in gewissem Maße auch die während der Gewitter entstehenden Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen zur »Stickstoffbilanz« der Böden bei:

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{⚡}} 2\,NO \qquad (1)$$

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \qquad (2)$$

$$2\,NO_2 + {}^1/_2\,O_2 + H_2O\,(\text{Regen}) \longrightarrow 2\,HNO_3 \qquad (3)$$



Die nach der Reaktionsfolge (1) bis (3) gebildete Salpetersäure gelangt in den Boden und bildet somit auch die für die Pflanzenernährung wichtigen Nitrate. Die umfassende Nutzung des in der Atmosphäre vorhandenen Stickstoffs erfolgt vorrangig durch das *Haber-Bosch*-Verfahren.

Benutzte Literatur:


[1] *Bonhoeffer, K. F.,* u. *P. Harteck:* Naturwissenschaften **17**, 182 (1929); S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. 1929, 103; Z. physik. Chem. Abt. B **4**, 113 (1929); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 621 (1929).

[2] *Taube, P. R.,* u. *J. I. Rudenko:* »Vom Wasserstoff bis zu den Transuranen«, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1968, S. 16.

[3] *Zekert, O.:* »Carl Wilhelm Scheele«, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart, 1963.

[4] *Priestley, J.:* »Experiments und Observations on Different Kinds of Air«, J. Johnson, London 1774.

[5] *Thilo, E.:* Wissenschaft und Fortschritt **14**, 197 (1964).


Ansicht eines Ammoniak-Kontaktofens

Die Rohstoffe für die großtechnische Synthese des Ammoniaks nach dem *Haber-Bosch*-Verfahren sind Luft, Wasser und – statt Kohle in zunehmendem Maße – Erdöl oder Erdgas.

1. Katalytische Herstellung des Synthesegases:

$C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + (n + m/2)H_2$

$C_nH_m + 2nH_2O \rightleftharpoons nCO_2 + (2n + m/2)H_2$

2. Katalytische Reinigung des Synthesegases (Konvertierung):

$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

Auswaschen des Kohlendioxids unter Druck

3. Synthesereaktion

$N_2 + 3\,H_2 \overset{500\,°C/250\,at/Katalysator}{\rightleftharpoons} 2\,NH_3,\ \Delta H = -22{,}1\ kcal \cdot mol^{-1}$

# *Metalle, die der Strom uns schenkte*




Stehen zwei Jahreszahlen, so gibt jeweils die erste das Entdeckungsjahr an, die zweite das Jahr, in dem das freie Metall zum ersten Mal erhalten wurde

Zu den hervorragendsten Chemikern, die das 19. Jahrhundert kannte, gehört zweifellos der Engländer *Humphry Davy* (1778 bis 1829). Er hat auf zahlreichen Gebieten der Chemie und — ganz allgemein — der Naturwissenschaften große Leistungen vollbracht. Seine berühmtesten Arbeiten befaßten sich mit den »chemischen Wirkungen der Elektrizität«. *Davy* begann mit den Untersuchungen hierzu im August des Jahres 1800, kurz nachdem der Italiener *Allessandro Volta* (1745 bis 1827) mittels der nach ihm benannten Säule elektrischen Strom von damals »beliebiger« Stärke und Dauer erzeugt hatte.

Als *Davy* seine elektrochemischen Versuche aufnahm, war er Angestellter eines »pneumatischen Instituts« in Bristol. Die Aufgabe dieses Instituts bestand darin, die damals neu entdeckten Gase auf ihre medizinische Wirksamkeit zu prüfen. *Davy* entdeckte durch Versuche, die er an sich selber vornahm, u. a. die berauschende Wirkung des Distickstoffmonoxids, $N_2O$, des Lachgases. Weit wichtiger sollten jedoch seine Versuche mit der Voltaschen Säule werden. Die Arbeiten hierzu mußte er jedoch vorerst unterbrechen, da er mittlerweile an die »Royal Institution« in London berufen worden war. Hier begann *Davy* im April 1801 mit seinen Vorlesungen über den Galvanismus. Schon ab 1. Juni desselben Jahres wurde er zum ordentlichen Professor der Chemie ernannt. Diese ehrenvolle Auszeichnung bedeutete nun keineswegs, daß er ungestört seine elektrochemischen Versuche hätte weiterführen können. Den Professoren des Instituts wurde von seiten des Vorstandes vorgeschrieben, mit welchen Hauptarbeitsrichtungen sie sich zu befassen hätten. So hat sich *Davy* in den ersten Jahren seiner Zugehörigkeit zur »Royal Institution« u. a. ausgiebig mit Fragen des Gerbens sowie der Agrikulturchemie beschäftigt. Doch nutzte er jede freie Minute für die galvanischen Untersuchungen. Die Ergebnisse hierüber teilte er der Royal Society am 20. November 1806 in einem Vortrag mit. Die Vorlesung trug den Titel »Über einige chemische Wirkungen der Elektrizität«. Anfang 1807 wurde das Manuskript in den »Transactions« der Royal Society veröffentlicht. *Davy* berichtete u. a. über seine Versuche, mit Hilfe des galvanischen Stroms Wasser sowie die wäßrigen Lösungen verschiedener Alkalisalze, des Eisens, Zinks und Zinns zu zersetzen. Bei der Elektrolyse von Wasser erhielt er anfänglich immer neben Sauerstoff und Wasserstoff auch »Säure« und »Alkali«. Nach vielen vergeblichen Versuchen stellte er schließlich fest, daß die beiden letzten Stoffe von Verunreinigungen des Wassers sowie aus den verwendeten Glasgefäßen stammten. Aber auch bei Benutzung von Metallgefäßen — *Davy* nahm sogar solche aus Gold — fand er »artfremde« Verbindungen: Ammoniak und Salpetersäure. Auch hierfür konnte er eine Erklärung geben. Die beiden Stoffe stammten letzten Endes aus der im Wasser gelösten Luft. Erst bei Ausschluß aller nur denkbaren Verunreinigungsquellen führte die elektrolytische Zersetzung des Wassers einzig und allein zu Sauerstoff und Wasserstoff. Zu dem gleichen Ergebnis waren *Jöns Jakob Berzelius* (1779 bis 1848) und *Wilhelm von Hisinger* (1766 bis 1852) schon 1802 gekommen. Die von ihnen 1803 publizierten Ergebnisse wurden seinerzeit aber nicht gebührend beachtet. *Davys* Veröffentlichung in den »Transactions« fand dagegen in den naturwissenschaftlich interessierten Kreisen stärkste Beachtung. Die französische Akademie der Wissenschaften verlieh ihm die Medaille, die *Napoleon Bonaparte* für die beste Arbeit gestiftet hatte, die im Laufe eines Jahres auf dem Gebiet des Galvanismus durchgeführt wurde.

Im Herbst 1807 nahm *Davy* seine galvanischen Arbeiten wieder auf, nachdem er sich einige Monate lang mit anderen Fragen beschäftigt hatte. Sein Ziel war es, die »Alkalien« in ihre Bestandteile zu zerlegen. Er nahm dabei an, daß diese Stoffe keine elementaren Körper, sondern die Oxide von Metallen sein müßten. Seine ersten Versuche führte er an hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen durch. Doch erhielt er beim Einwirken des elektrischen Stromes stets nur Wasserstoff und Sauerstoff. Da die reinen Alkalien im festen Zustand Nichtleiter sind, »überlistete« sie *Davy*. Er nahm ein kleines Stück »Kali« und setzte es der feuchten Atmosphäre aus. Dadurch wurde es oberflächlich elektrisch leitend. Dann legte er es auf eine isolierte Platinscheibe, die mit dem negativen Pol einer 250 Plattenpaare enthaltenden Batterie verbunden war. Mit einem Platindraht, der am positiven Batteriepol angeschlossen war, berührte *Davy*



*Humphry Davy* (Nach einem Porträt von *J. Lonsdale*)

die Oberfläche der »Kalis«. Was dann geschah, lassen wir uns von *Davy* selber sagen [1]:

»Das Kali begann an den beiden Punkten, wo es elektrisiert wurde, zu schmelzen. An der oberen Oberfläche sah man heftiges Aufbrausen; an der unteren oder der negativen war kein Entbinden einer elastischen Flüssigkeit wahrzunehmen; ich entdeckte aber kleine Kügelchen, die einen sehr lebhaften Metallglanz hatten und völlig wie Quecksilber aussahen. Einige verbrannten in dem Augenblick, in welchem sie gebildet wurden, mit Explosion und lebhafter Flamme; andere blieben bestehen, liefen aber an und bedeckten sich zuletzt mit einer weißen Rinde, die sich an ihrer Oberfläche bildete. Eine Menge von Versuchen bewies mir bald, daß diese Kügelchen die Substanz waren, nach der ich suchte: ein verbrennlicher Körper eigentümlicher Art und die Basis des Kali.«

Wegen seines Vorkommens in der Pottasche nannte *Davy* das Element »Potassium«. Dieser Name wird noch heute in der angelsächsischen und französischen Literatur für das Kalium verwendet.
Wenig später gelang *Davy* auf gleiche Art auch die elektrolytische Zersetzung des »Natrons«, d. h. des Natriumkarbonats. Allerdings mußte er zur Abscheidung des darin enthaltenen Metalls entweder höhere Stromstärken anwenden oder die Stückchen an Natriumkarbonat wesentlich kleiner bzw. dünner wählen. Von *Davy* wurde für das entdeckte Element der Name »Sodium« (von Soda) vorgeschlagen, der sich bis heute in England und Frankreich erhalten hat. Die Bezeichnung »Natrium« für dieses Element stammt von *Berzelius*.
*Davy* untersuchte binnen kürzester Zeit die Eigenschaften der von ihm isolierten Metalle sowie ihr Verhalten gegenüber einer Vielzahl anderer Stoffe. Schon nach vier Wochen angestrengter Arbeit konnte er in einer am 19. November 1807 vor der Royal Society gehaltenen Vorlesung über die Ergebnisse seiner Untersuchungen berichten. Anfang des darauffolgenden Jahres wurde das Manuskript seines Vortrags in den »Transactions« abgedruckt.
Mit Windeseile verbreitete sich die Nachricht von der Entdeckung der beiden Alkalimetalle. Auch in den Laboratorien anderer Länder wurden die Versuche wiederholt bzw. neue Methoden zur Darstellung dieser Metalle gefunden. So bemühten sich *J. Berzelius* und *M. Pontin* (1781 bis 1858) in Stockholm, die Alkalimetalle auf elektrolytischem Wege herzustellen. Die ihnen zur Verfügung stehende galvanische Batterie war aber zu schwach. Doch gelang ihnen bei Verwendung einer Quecksilberkatode die Abscheidung des Kaliums als Amalgam. Ebenso erreichten die beiden Forscher die elektrolytische Zersetzung eines Gemisches von angefeuchtetem »Ätzkalk« (Kalziumoxid, CaO) bzw. »Baryt« (Bariumoxid, BaO) mit Quecksilber. Sie erhielten dabei die den Oxiden zugrunde liegenden Metalle als Amalgame. Eine Abtrennung des Quecksilbers führten sie nicht durch.




Schematische Darstellung der Versuchsanordnung *Davys* zur Darstellung des Kalziums

*Davy* hatte nach mehrwöchiger Krankheit ebenfalls mit Versuchen zur Zerlegung der »alkalischen Erden« begonnen. Anfangs schickte er den Strom durch die angefeuchteten oxidischen Produkte. Zwar beobachtete er dabei eine geringfügige Zersetzung, doch die sich dabei bildenden Metalle reagierten sofort mit der Eisenkatode [2]. Auch die Versuche, Kalium als »Reduktionsmittel« zu benutzen, schlugen fehl. Im Mai 1808 traf bei *Davy* ein Brief von *Berzelius* ein, in dem ihm dieser von seinen — gemeinsam mit *Pontin* — durchgeführten Versuchen berichtete. *Davy* griff die Anregung mit der Quecksilberkatode auf, und in kürzester Zeit gelang ihm die Darstellung einer größeren Menge des im

Ätzkalk enthaltenen Metalls als Amalgam. Nach Abdestillieren des Quecksilbers blieb schließlich das silberweiße Metall zurück. *Davy* nannte es »Calcium«. Ebenso erhielt er auf diesem Wege auch die den anderen alkalischen Erden zugrunde liegenden Metalle, allerdings in stark verunreinigter Form: »Magnium«, das später Magnesium genannt wurde, »Strontium« und »Baryum«.

Die eigentliche »Entdeckung« all dieser Elemente begann jedoch schon viel früher. So beschrieben die griechischen Philosophen *Aristoteles* und *Dioskorides* eine Substanz »nitron«, und der römische Schriftsteller *Plinius* benutzte die Bezeichnung »nitrium«. Beide Bezeichnungen wurden für die Soda (chemisch Natriumkarbonat, $Na_2CO_3$) gebraucht, zum Teil auch für die Pottasche (chemisch Kaliumkarbonat, $K_2CO_3$), da man zu damaliger Zeit beide Substanzen noch nicht unterscheiden konnte. Auch in den Büchern des Alten Testaments wird von der Soda (hier als »neter« bezeichnet) gesprochen. Aus dem »nitrum« entstand dann bei den arabischen Alchemisten der Name »natron«.

Die Bezeichnung »alkali« für das Natrium- (und Kalium-) karbonat tauchte erstmals in den dem Alchemisten *Geber* (13. Jahrhundert) zugeschriebenen Schriften auf. 1702 sprach *Georg Ernst Stahl* (1659 bis 1734) die Vermutung aus, daß »Natron« und »Kali« (letzteres wurde damals gewöhnlich in Form des Karbonats aus Holzasche gewonnen) zwei verschiedene Verbindungen sind. Dies konnte aber erst 1736 durch den Franzosen *Henri-Louis Duhamel de Monceau* (1700 bis 1782) experimentell bestätigt werden. Im Jahre 1758 unterschied der deutsche Chemiker *Andreas Sigismund Marggraf* (1709 bis 1782) diese Verbindungen durch ihre verschiedene Flammenfärbung.

Verbindungen des Magnesiums, Kalziums, Strontiums und Bariums waren zum Teil schon lange vor *Davy* bekannt geworden. So benutzte man seit Ende des 17. Jahrhunderts Magnesiumsulfat unter dem Namen »Bittersalz« als Heilmittel. Magnesiumoxid (»Bittererde«) kannte man seit Anfang des 18. Jahrhunderts. Der durch Brennen von Kalkstein oder Marmor erhaltene Ätzkalk (Kalziumoxid, $CaO$) sowie Gips (Kalziumsulfat, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$) wurden schon im Altertum zur Bereitung von Baumörtel verwendet. Ende des 18. Jahrhunderts, im Jahre 1793, hatte der deutsche Chemiker und Apotheker *Martin Heinrich Klaproth* (1743 bis 1817) nachgewiesen, daß dem einige Jahre zuvor bei Strontian in Schottland entdeckten Mineral Strontianit (Strontiumkarbonat, $SrCO_3$) eine neue »Erde« (d. h. ein Metalloxid) zugrunde liegt. Und schließlich hatte der schwedische Apotheker und Chemiker *Carl Wilhelm Scheele* (1742 bis 1786) im Jahre 1774 das Bariumoxid im Schwerspat entdeckt.

Mit der Isolierung der Metalle Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium war — aus unserer heutigen Sicht — der »linke« Flügel des Periodensystems der Elemente entdeckt worden. Nur wenige Jahre vergingen, bis man auch dem Lithium auf die Spur kam (s. unten). Bereits 1828 wurde erstmals metallisches Beryllium dargestellt (s. S. 136), und schließlich fand man 1860/61 Rubidium und Zäsium (s. S. 158). Damit war bei den »Alkalien« und »Erdalkalien« ein vorläufiger Abschluß erreicht. Die Entdeckung des Radiums im Jahre 1898 (s. S. 250) und die des Franziums 1939 (s. S. 256) brachte dann die noch ausstehende »Komplettierung« auch in diesem Bereich des Periodensystems.

## Ein Fehlbetrag von vier Prozent: Lithium

Um das Jahr 1817 übergab *Berzelius* seinem Schüler *Johan August Arfwedson* (1792 bis 1841) ein neues Mineral zur quantitativen Analyse. Es handelte sich um den Petalit, ein — wie wir heute wissen — lithiumhaltiges Alumosilikat mit der Formel $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8\,SiO_2 = LiAlSi_4O_{10}$. *Arfwedson* war ein gewissenhafter Analytiker. Er hatte zu dieser Zeit gerade eine umfangreiche Untersuchung über verschiedene Manganoxide abgeschlossen. Ihm war klar, daß er im Petalit Aluminium und Silizium finden müsse. Entsprechend richtete er den »Analysengang« ein. Die Probe wurde durch Schmelzen mit Kaliumkarbonat aufgeschlossen, die »Kieselerde« (Siliziumdioxid) durch Abrauchen mit Säure entfernt und im Filtrat schließlich Aluminiumhydroxid ausgefällt. Nach Auswägen der Kieselerde und der durch Glühen des Aluminiumhydroxids entstandenen Tonerde blieb — zur großen Überraschung *Arfwedsons* — eine Differenz von 4 Ma.-% zwischen Ein- und Auswaage. Er wiederholte dann die Analyse

unter Anwendung von Bariumkarbonat als Aufschlußmittel. Nach Abtrennen der Kiesel- und Tonerde sowie nach dem Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäure untersuchte er das Filtrat des Trennungsgangs. Hier fand er ein leicht lösliches Sulfat, das er anfangs für Natriumsulfat hielt. Doch diese Annahme erwies sich als falsch. So verdichtete sich bei *Berzelius* und *Arfwedson* der Verdacht, im Petalit ein neues Element gefunden zu haben. Weitere Untersuchungen erbrachten die Richtigkeit dieser Annahme. Obwohl *Berzelius* verständlicherweise an der Entdeckung des neuen Elements beteiligt war, veranlaßte er *Arfwedson*, die Publikation über die Entdeckung nur unter dessen Namen zu veröffentlichen [3]. Dieses wahrhaft selbstlose Verhalten von *Berzelius* seinem Schüler gegenüber war keine Ausnahme bei ihm. Auch im Fall der Entdeckung des Vanadins, die ihm gemeinsam mit *N. G. Sefström* rund 13 Jahre später gelang, nahm *Berzelius* die gleiche Haltung ein. Es ging ihm nie darum, sich in den Vordergrund zu schieben oder gar die Leistung anderer zu seiner eigenen zu machen.

Das neue Element wurde Lithon genannt. *Arfwedson* schreibt hierzu:

»Ich fand ein eigenes, feuerfestes Alkali von bisher unbekannter Natur, für welches Herr Professor *Berzelius* den Namen Lithon vorschlug, weil dieses Alkali im Gegensatz zu Soda und Pottasche zuerst im Steinreich (lithos, griech., Stein) gefunden wurde.«

Die Versuche *Arfwedsons*, »Lithon« oder — wie es dann genannt wurde — Lithium durch Schmelzflußelektrolyse des Lithiumhydroxids abzuscheiden, scheiterten an der zu geringen Kapazität der galvanischen Batterie, die ihm zur Verfügung stand. *Davy* hatte mit seiner stärkeren Batterie etwas mehr Glück. Ihm gelang es, bei der Zersetzung von geschmolzenem Lithiumkarbonat geringste Mengen des neuen Metalls zu erhalten, das sich jedoch nach »wenigen Momenten« wieder in das »Alkali« zurückwandelte. Erst 1855 haben dann *Robert Wilhelm Bunsen* (1811 bis 1899) und dessen Schüler *Augustus Matthiessen* (1831 bis 1871) durch Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumchlorid, LiCl, größere Mengen des reinen Metalls dargestellt, so daß auch eine gründliche Untersuchung seiner Eigenschaften möglich wurde [4].

## Unterschiede und Gemeinsamkeiten

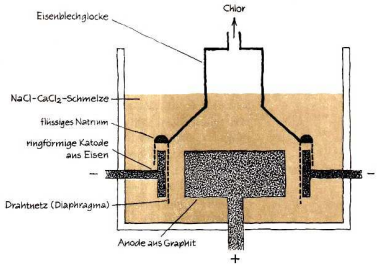
Ehe wir uns im folgenden Abschnitt u. a. einem weiteren Metall aus der Gruppe der Erdalkalien — dem Beryllium — zuwenden, soll kurz auf die Eigenschaften, die technische Darstellung und die Verwendung der bisher behandelten Alkali- und Erdalkalimetalle eingegangen werden.

Unter der Bezeichnung »Erdalkalimetalle« wollen wir — neben dem Beryllium — die Metalle Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium und Radium verstehen, obwohl die »strengen« Nomenklaturvorschriften der Chemiker nur für die letzten vier Metalle (Kalzium bis Radium) den Sammelnamen »Erdalkalimetalle« vorschreiben.

Wegen ihres unedlen chemischen Charakters findet man keines der zuvor erwähnten Metalle in elementarem Zustand in der Natur. Natrium, Kalium, Magnesium und Kalzium gehören zu den zehn häufigsten Elementen der etwa 17 km dicken Erdkruste. Aber auch noch das Lithium mit seinem Anteil von 65 g/t ist weitaus häufiger vertreten als solche Elemente wie Stickstoff (46 g/t), Zinn (40 g/t), Blei (16 g/t), Quecksilber (0,5 g/t) und Gold (0,005 g/t).

Die Alkalimetalle zeigen — bis auf das Zäsium — einen silberweißen Metallglanz, Zäsium ist in reinem Zustand goldgelb. An feuchter Luft überziehen sich diese Metalle sofort mit einer Hydroxidkruste, so daß sie unter Petroleum aufbewahrt werden müssen. Aber auch bei den Erdalkalimetallen laufen die frischen Schnitt- und Bruchflächen an der Luft mehr oder weniger schnell an.

Die Darstellung von Lithium, Natrium, Kalzium und Strontium erfolgt praktisch nur mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse. Eine einfache Abscheidung aus wäßriger Lösung kommt wegen des stark elektronegativen Charakters dieser Metalle nicht in Frage. So gewinnt man reinstes Lithium durch Elektrolyse eines Gemisches aus 85 bis 90 % Lithiumbromid und 15 bis 10 % Lithiumchlorid bei etwa 520 °C. Natrium wird technisch fast ausschließlich durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid nach dem Downs-Verfahren ge-




*Downs*-Zelle zur Schmelzfluß-elektrolyse von Natriumchlorid

wonnen. Der hohe Schmelzpunkt des Kochsalzes (801 °C) wird dabei durch Zusatz von etwas Kalziumchlorid auf ungefähr 600 °C herabgesetzt. Die elektrolytische Abscheidung des Kaliums aus Kaliumhydroxid- oder -chloridschmelzen dagegen ist schwierig. Deshalb bedient man sich bei der Kaliumgewinnung thermischer Verfahren, wobei industriell am häufigsten die Umsetzung von Kaliumfluorid mit Kalziumkarbid durchgeführt wird:

$$2\,KF + CaC_2 \longrightarrow 2\,K + CaF_2 + 2\,C$$

Die Reaktion verläuft bei 1000 bis 1100 °C, der entweichende Kaliumdampf wird anschließend kondensiert und das Kalium unter Petroleum aufbewahrt.
Magnesium gewinnt man durch Schmelzflußelektrolyse von Magnesiumchlorid oder auf elektrothermischem Wege bei der Umsetzung von Magnesiumoxid mit Kohle bei 2000 °C. Kalzium und Strontium lassen sich wiederum am besten mittels Elektrolyse der betreffenden Chloridschmelzen gewinnen, während Barium vorteilhaft »aluminothermisch« aus Bariumoxid bei 1200 °C erhalten werden kann:

$$3\,BaO + 2\,Al \longrightarrow 3\,Ba + Al_2O_3$$

Die Verwendungszwecke sowie der Umfang des Einsatzes der in diesem Abschnitt behandelten Metalle sind sehr unterschiedlich. Sieht man einmal von der Verwendung des Strontiums und Bariums als Getterwerkstoff zur Erzeugung von Hochvakua ab, so ist die Bedeutung dieser beiden Metalle in der modernen Technik noch sehr gering. Das gleiche gilt praktisch auch für Kalium. Da es wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit schwierig zu handhaben ist, wird es zumeist durch das billigere und gefahrlosere Natrium ersetzt. Dem Natriummetall kommt jedoch eine große Bedeutung zu. Einmal ist es das Ausgangsprodukt für die Gewinnung der technisch wichtigen Verbindungen Natriumamid, $NaNH_2$, Natriumzyanid, NaCN, und Natriumperoxid, $Na_2O_2$. Weiterhin verwendet man Natrium als Katalysator bei Polymerisations- und Kondensationsreaktionen, zur Füllung von Natriumdampflampen und zur Herstellung von Blei-Natrium-Legierungen. Letztere dienen der Gewinnung von Bleitetraäthyl, $Pb(C_2H_5)_4$, das als »Antiklopfmittel« den Vergaserkraftstoffen zur Erhöhung der Oktanzahl zugesetzt wird. Flüssiges Natrium kann als Kühlmittel in Kernreaktoren eingesetzt werden. In der Medizin benutzt man das durch Neutronenbeschuß aus Natrium-23 entstandene Natriumisotop $^{24}Na$ u. a. zur Krebsbekämpfung.
Die große Bedeutung des Magnesiums liegt vor allen Dingen auf dem Gebiet der Legierungen mit Aluminium, Mangan, Zink, Zer und Zirkonium. Wegen der geringen Dichte und der Korrosionsbeständigkeit eignen sich Magnesiumlegierungen als Konstruktionsmaterial hervorragend im Kraftfahrzeug-, Flugzeug-, Schiff- und Maschinenbau. In der organischen Chemie verwendet man Magnesium bei bestimmten Synthesen; bekannt ist der Gebrauch von Magnesiumpulver im Gemisch mit Oxydationsmitteln für Blitzlichtpulver.

Wenngleich Lithium zu den »Seltenen Metallen« gerechnet wird [5], spielt es doch in der modernen Technik eine große Rolle. So eignet es sich als Desoxydationsmittel für Kupfer und seine Legierungen. Ein Zusatz bis zu 10 Ma.-% Lithium erhöht die Korrosionsbeständigkeit von Magnesiumlegierungen. Lithiumhaltige Aluminiumlegierungen zeigen sehr gute mechanische Eigenschaften und werden deshalb u. a. in der Luftfahrtindustrie eingesetzt. Eine große Bedeutung hat Lithium in der Kerntechnik. Lithium ist ein »Mischelement«, das zu 92,5 % aus dem Isotop $^{7}_{3}$Li und zu 7,5 % aus dem Isotop $^{6}_{3}$Li besteht. Das leichtere Isotop dient zur Gewinnung von Tritium, dem »schwersten« Wasserstoffisotop, $^{3}_{1}$H. Tritium ist gewissermaßen die Schlüsselsubstanz der Wasserstoffbombe. Bei der technisch »unbefriedigenden« Variante wird durch eine Plutoniumbombe ein Tritium-Deuterium-Gemisch gezündet. Dabei kommt es zu einer Kernverschmelzung; als Folge hiervon treten gewaltige Energiemengen auf:

$$^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 2\mathrm{n} + \text{Energie}$$

$$^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \mathrm{n} + \text{Energie}$$

Deuterium und Tritium liegen bei diesem Bombentyp flüssig vor. Deshalb muß die »nasse« Wasserstoffbombe tief gekühlt werden. Die »trockene« Bombe dagegen enthält das feste Lithiumdeuterid, $^{6}$LiD, als Explosivstoff. Dieses läßt sich sehr leicht herstellen und kann beliebig lange gelagert werden. Die bei der Zündung von Lithiumdeuterid mittels einer Plutoniumbombe ablaufenden Vorgänge sind folgende:

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow 2\ {}^{4}_{2}\mathrm{He} \qquad (1)$$

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + \mathrm{n} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \qquad (2)$$

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + \mathrm{n} \qquad (3)$$

In diesem Fall wird das Tritium bei der Explosion nach Reaktion (2) erzeugt. Die dafür erforderlichen Neutronen stammen aus der Spaltung der Plutoniumatome (s. S. 272). Das so entstandene Tritium reagiert dann mit Lithium-6 weiter zu Helium.

Die bei der Kernverschmelzung freigesetzten Energiemengen sind wesentlich größer als die bei der Kernspaltung. Hier bietet sich der Forschung eine große, verantwortungsvolle Aufgabe an. Wenn es gelingt, die bei der Kernverschmelzung ablaufenden Vorgänge über längere Zeiträume hinweg kontrolliert zu steuern, so können der Menschheit gewaltige Energiereserven erschlossen werden. Um dieses Ziel zu erreichen, bedarf es jedoch noch großer Anstrengungen. Sie liegen einmal auf wissenschaftlich-technischem Gebiet. Andererseits gilt es alles zu unternehmen, um dem verbrecherischen Mißbrauch der Kernenergie als Massenvernichtungsmittel in den Händen Gewissenloser zu begegnen.

Benutzte Literatur:


[1] *Prandtl, W.:* »Humphry Davy, Jöns Jacob Berzelius«, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart 1948, S. 46; vgl. auch *Davy, H.:* »The decomposition of the fixed alkalies and alkaline earths« in Sci. News Letters **14**, Nr. 390 (1928).
[2] *Davy, H.:* Nicholsons J. **21**, 366 (1808); **22**, 54 (1809).
[3] *Arfwedson, J. A.:* Afh. i Fysik, Kemi och Min., **6**, 145 (1818).
[4] *Bunsen, R.:* Ann. **94**, 107 (1855).
[5] *Schreiter, W.:* Seltene Metalle, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1961, Bd. II.

# *Vom Ursprung der Salze: Die Halogene*



## Von »sauren« Oxiden

»Salze sind heteropolare Verbindungen, die ein aus Kationen (positiv geladene Metall-, Halbmetall- oder Komplexionen) und Anionen (negativ geladene Nichtmetall-, Halbmetall- oder Komplexionen) bestehendes Kristallgitter bilden.«

»Neutrale oder normale Salze entstehen bei den Umsetzungen von Säuren mit den äquivalenten Mengen Basen, d. h. bei vollständiger Neutralisation.«

Soweit die nüchterne Definition einer Stoffgruppe, wie wir sie einem Chemielexikon entnommen haben [1]. Doch muß auch hier wieder daran erinnert werden, daß all das, was uns heute so selbstverständlich erscheint, keineswegs immer so klar gewesen ist. Noch zu Anfang des 19. Jahrhunderts herrschte die Theorie von *Lavoisier*, wonach *alle* Säuren und Basen Sauerstoff enthielten. Das Wasser, das bei einer Vereinigung von Säuren und Basen frei wurde, sollte nach der Lehre des großen Franzosen ursprünglich mit dem »sauren Oxid«verbunden gewesen und aus dieser Verbindung durch das basische Oxid verdrängt worden sein. Diese Auffassung galt auch für das »salzsaure Gas« (gemeint ist der Chlorwasserstoff, HCl), das als die Verbindung des sauren Oxids eines noch nicht isolierten Grundstoffs mit Wasser angesehen wurde.

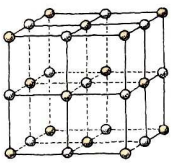
Gerade die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen dem »salzsauren Gas« und dem ihm zugrunde liegenden Grundstoff trug wesentlich zum Verständnis einer Stoffklasse bei, die unter dem Namen »Halogene« bekannt ist. Der Name »Halogen« (Salzbildner) wurde von dem Herausgeber des »Journals für Chemie und Physik«, dem deutschen Physiker, Mathematiker und Chemiker *Johann Salomo Christoph Schweigger* (1779 bis 1857), geprägt. Diese Bezeichnung war ursprünglich für das Chlor wegen seiner Fähigkeit zur Salzbildung vorgeschlagen worden und hat sich als Gruppenname für die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod und Astat erhalten.

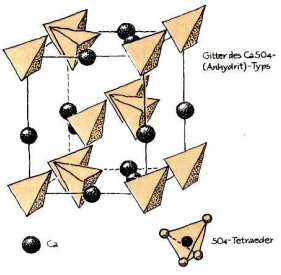
Und Chlor war auch das erste Element, das aus der Gruppe der Halogene entdeckt wurde.

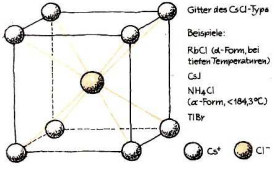
## Von »muriatischer Säure« und »dephlogistisierter Salzsäure«

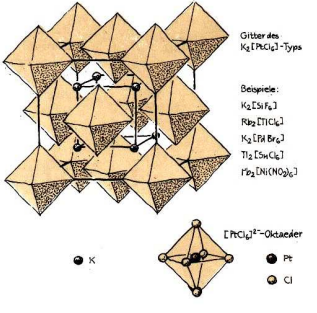
Am 12. Juli 1810 hielt der englische Chemiker *Humphry Davy* vor der Royal Society in London einen Vortrag, der den langen Titel trug »Über das oxygeniert-salzsaure Gas, dessen Natur und Verbindungen, und über die Grundstoffe der Salzsäure: mit einigen Versuchen über Schwefel und Phosphor, aus dem Laboratorium der Royal Institution«. *Davy*, der wenige Jahre zuvor eine Reihe von Alkali- und Erdalkali-Metallen auf elektrochemischem Wege erstmals dargestellt hatte (s. S. 104), berichtete u. a. über Versuche, die das Ziel verfolgt hatten, den in der Salzsäure verborgenen Grundstoff näher kennenzulernen. Dieser »Grundstoff« war schon reichlich 35 Jahre früher entdeckt worden (s. a. S. 196). *Carl Wilhelm Scheele* hatte 1774 den Braunstein untersucht, der hauptsächlich aus Mangan(IV)-oxid, $MnO_2$, besteht. Seine Untersuchungen führten ihn auf die Spur von drei Elementen, und zwar von Barium, Mangan und — Chlor! Beim Behandeln von Pyrolusit, einer Ausbildungsform des Braunsteins, mit »muriatischer Säure« (so nannte man zur damaligen Zeit meistens die Salzsäure, von muria, lat., Salzlake) beobachtete er ein gelbgrünes Gas von erstickendem Geruch. *Scheele* nahm an, daß der Braunstein aus der muriatischen Säure das »brennbare Prinzip«, das Phlogiston freigesetzt habe, und nannte das Gas »dephlogistisierte Salzsäure« oder »dephlogistisierte muriatische Säure«. Wenngleich die Deutung der Oxydation von Salzsäure zu Chlor durch *Scheele* auch auf den Ansichten der Phlogistontheorie beruhte, so traf sie doch den Kern der Wahrheit.

Die Aufklärung der elementaren Natur des neuen Gases blieb jedoch *H. Davy* vorbehalten. In dem bereits erwähnten Vortrag setzte er sich an Hand seiner Untersuchungsergebnisse kritisch mit den Ansichten vorrangig der führenden französischen Chemiker (*Gay-Lussac, Thénard, Berthollet*) auseinander, wonach das neue Gas eine Verbindung von Salzsäure mit Sauerstoff sei. Sie sahen es als »oxydierte Salzsäure« (nicht als Oxydationsprodukt der Salzsäure) an. Von *Berthollet* stammt auch die Bezeichnung »acide muriatique oxygènè«. *Davy* hatte eine große Zahl von Versuchen durchgeführt, die ihm eindeutig die Abwesenheit von Sauerstoff in dem von *Scheele* entdeckten Gas zeigten. Er erhitzte u. a. vorher ausgeglühte Holzkohle in einer Atmosphäre von »dephlo-




Kristallgitter von Salzen

1774:
$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_4 + 2\,H_2O$
$MnCl_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow$

Heute:
Alkalichlorid-Elektrolyse –
Großtechnisches Verfahren zur Gewinnung von
Chlor, Alkalilaugen und Wasserstoff

wäßrige Kochsalzlösung: $Na^+$, $Cl^-$, $H^+$, $OH^-$, $H_2O$

**1888: Diaphragma-Verfahren**

Eisenkatode: $2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2\uparrow$

Graphitanode: $2\,Cl^- - 2\,e \rightarrow Cl_2\uparrow$

$Na^+ + OH^- =$ Natronlauge

**1892: Quecksilber-Verfahren**

Quecksilberkatode: $2\,Na^+ + 2\,e \rightarrow 2\,Na$

Natrium + Quecksilber = Amalgam

Zersetzer: Amalgam + Wasser $\rightarrow$ $Na^+ + OH^- + H_2\uparrow$

Natronlauge

Graphitanode: $2\,Cl^- - 2\,e \rightarrow Cl_2\uparrow$

gistisierter Salzsäure« auf Weißglut. Wäre das Gas »sauerstoffhaltig« gewesen, so hätte er zweifellos eine Veränderung der Kohle feststellen müssen. Da die »dephlogistisierte Salzsäure« auch bei Anwendung sehr drastischer Methoden keine chemischen Veränderungen zeigte (beispielsweise hatte *Davy* elektrische Funken durch das Gas schlagen lassen), folgerte er die elementare Natur dieses Stoffes und schlug für ihn — an Stelle der von *Scheele* vorgenommenen Bezeichnung — den Namen Chlor (engl. chlorine) vor. Dabei bezog er sich auf die gelbgrüne Farbe des Gases (chloros, griech., gelbgrün).
Auch in der Folgezeit beschäftigte sich *Davy* mit dem Chlor, wobei er einmal seine Untersuchungen zur Aufklärung der chemischen Natur dieses Gases fortsetzte und zum anderen zahlreiche Umsetzungen des Chlors mit anderen Stoffen durchführte. Bei diesen Untersuchungen entdeckte er auch das Phosphor(III)- und das Phosphor(V)-chlorid, $PCl_3$ bzw. $PCl_5$. Durch »Zersetzung« des ersteren mit Wasser erhielt er phosphorige Säure. Wenngleich gerade diese Reaktion erst in letzter Zeit restlos aufgeklärt werden konnte, so hat doch auch die Phosphorchemie *Davy* einiges zu danken.
*Davys* Lehre von der Natur des Chlors setzte sich vielerorts zwar schnell durch, wurde jedoch anfangs von den Pariser Chemikern nicht übernommen. Es mußte erst ein zweites — dem Chlor analoges — Element entdeckt werden, ehe man sich auch in Frankreich zu den Ansichten von *Davy* bekehrte.

## Der »Umweg« über die Algen: Jod

Im Jahre 1813 erschien von den Franzosen *Nicolas Clément* und *Charles-Bernard Desormes* eine Arbeit, in der sie über die Entdeckung einer neuen Substanz durch ihren Landsmann und Freund, *Bernard Courtois*', berichteten [2]. Diese Art der Veröffentlichungen war, so möchte man meinen, recht ungewöhnlich. Wie kam es dazu, daß *Courtois* nicht selbst über seine Untersuchungen und Beobachtungen berichtete, die ihn ein neues Element entdecken ließen?



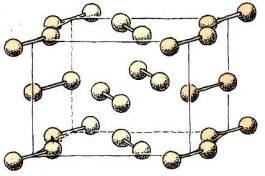
Am Ostseestrand angeschwemmter Blasentang

*B. Courtois* (1777 bis 1838) beschäftigte sich zu der Zeit, als er auf das Jod stieß, in Paris mit der Seifen- und Salpeterfabrikation. Damals wurde noch ein großer Teil der Soda aus der Asche mancher Meerespflanzen gewonnen, die im Gegensatz zu den meisten Landpflanzen statt des Kaliums das Natrium anreichern. Die von *Courtois* verarbeiteten Pflanzen waren hauptsächlich Braunalgen, wie sie an der Nordseeküste in den verschiedenen Laminaria-Arten vorkommen. Der wäßrige Auszug solcher verascht en Pflanzen enthält neben Soda noch eine Reihe weiterer Salze, so die Chloride, Bromide und Jodide von Natrium, Kalium, Magnesium und Kalzium. Beim Eindampfen derartiger

Lösungen scheiden sich die einzelnen Salze entsprechend ihrer Löslichkeit ab. Die zurückbleibenden Mutterlaugen enthalten jeweils nur noch die Salze mit der größten Löslichkeit. Beim Behandeln derartiger Mutterlaugen mit einem Überschuß an Schwefelsäure beobachtete *Courtois* im Jahre 1811 violette Dämpfe, die sich an kalten Gegenständen zu glänzenden schwarzen Kristallen verdichteten. Der Franzose untersuchte in bescheidenem Umfang die neue Substanz und vermutete auch bald richtig, in ihr ein neues Element vor sich zu haben. *Courtois* war jedoch nicht reich mit Gütern gesegnet. Deshalb mußte er den größten Teil seiner Zeit dem Broterwerb widmen und konnte sich somit nicht in einer breit angelegten Untersuchung der flüchtigen Kristalle annehmen. Deshalb bat er *Clément* und *Desormes*, daß sie seine Versuche weiterführen sollten, und stellte ihnen dafür auch das erforderliche Untersuchungsmaterial zur Verfügung.

Die wissenschaftliche Öffentlichkeit erfuhr von der Entdeckung *Courtois* erstmals am 29. November 1813, als *Clément* darüber in einer Sitzung vor der Französischen Akademie berichtete. Schon vorher waren *Louis-Joseph Gay-Lussac* (1778 bis 1850) und *André-Marie Ampère* (1775 bis 1836), beide waren Professoren an der École Polytechnique in Paris, von *Courtois* informiert worden. Ersterer nahm sogleich eine eingehende Untersuchung des neuen Stoffes vor und stellte auch dessen große Ähnlichkeit mit dem Chlor fest. Doch ehe *Gay-Lussac* am 1. August 1814 in einem umfangreichen Vortrag über das von ihm wegen seiner violetten Dämpfe als Jod (iodos, griech., veilchenfarbig) bezeichnete Element berichten konnte, hatte schon *H. Davy* eine allgemeine Charakteristik über das Jod geliefert.

Wie war es dazu gekommen? *Davy* hatte im Oktober 1813 England verlassen, um eine längere wissenschaftliche Reise durch Europa anzutreten. Seine erste Station wurde Paris. Zwar befanden sich zu dieser Zeit England und Frankreich noch im Kriegszustand, doch war *Davy* auf Grund seines großen wissenschaftlichen Rufes von Napoleon I. die Erlaubnis zur Einreise und Durchquerung



Molekülgitter des Jods
Jod tritt — ebenso wie seine Homologen — unter normalen Bedingungen zweiatomig auf

Frankreichs erteilt worden. *Davy* wurde von den Pariser Gelehrten herzlich aufgenommen und mit zahlreichen Ehrungen bedacht. Von *Ampère* und *Clément* erhielt er dann in der letzten Novemberwoche ein wenig Jod. Mit der ihm eigenen Schnelligkeit untersuchte er binnen 14 Tagen die wesentlichen Reaktionen der neuen Substanz und kam — völlig unabhängig von *Gay-Lussac* — zu der Ansicht, daß hier ein elementarer Stoff vorliege. Seine Untersuchungsergebnisse faßte *Davy* in einem vom 10. Dezember 1813 datierten Bericht zusammen, der sofort nach London abgesandt und hier am 20. Januar des folgenden Jahres vor der Royal Society verlesen wurde. Die große Eile, mit der *Davy* seine Jod-Arbeit betrieben hatte, ist sicher auch darin zu suchen, *Gay-Lussac* auf diesem Teilgebiet der Chemie unbedingt den Rang abzulaufen. *Davy* hatte dem Franzosen noch nicht »verziehen«, daß dieser sich kurz nach der geglückten Darstellung der Metalle Natrium und Kalium auf elektrochemischem Wege im Jahre 1807 ebenfalls mit den Alkalimetallen zu beschäftigen begann. So gelang es *Gay-Lussac* und *Louis-Jacques Thénard* (1777 bis 1857) schon kurze Zeit nach *Davys* großem Erfolg, Natrium und Kalium durch Reduktion der Alkalien mit Eisenfeilspänen bzw. Kohle wohlfeiler darzustellen, als es seinerzeit auf elektrochemischem Wege möglich gewesen war.

Die Handlungsweise von *Davy* erregte in der Pariser Gelehrtenwelt beträchtliches Aufsehen, zumal er behauptete, die elementare Natur des Jods habe nicht *Gay-Lussac*, sondern er ermittelt.
Trotz dieser für die französischen Chemiker unerfreulichen Episode sollte ihnen bald »Genugtuung« widerfahren. Abermals war es ein Franzose, der dem nächsten Element der Halogene auf die Spur kam.

## Das Dritte im Bunde: Brom

Man schrieb mittlerweile das Jahr 1826. Da erschien in der französischen Fachzeitschrift »Annales de chimie et de physique« eine Mitteilung über die Entdeckung eines neuen Elements [3]. Autor dieser Arbeit war der erst 23jährige *Antoine-Jérôme Balard* (1802 bis 1876), Assistent an der École de Pharmacie in Montpellier. Dieser hatte sich ursprünglich mit der Flora der französischen Marschlandschaften befassen wollen, war also keineswegs auf Element»erkundung« ausgezogen. Seine Studienobjekte waren auch die wäßrigen Auszüge von verschten Algen. Versetzte er diese nach Zugabe von Stärke portionsweise mit Chlorwasser, so konnte er zwei gefärbte Schichten beobachten. Die untere Schicht war blau und rührte von der Einschlußverbindung des Jods mit der abgesetzten Stärke her:

$Cl_2 + 2\,J^- \rightarrow 2\,Cl^- + J_2$;

$J_2$ + Stärke → Jodeinschlußverbindung (blau).

Die darüber befindliche wäßrige Schicht hatte eine orange Färbung angenommen, die sich *Balard* anfangs nicht erklären konnte. So bezog er in seine Untersuchungen auch die Mutterlaugen von Salzlösungen ein, die aus Meerwasser gewonnen wurden. Hier zeigte sich bei einer Chlor»behandlung« das gleiche Bild. *Balard* gelang die Abtrennung der die orange Färbung hervorrufenden Substanz durch Ausschütteln der wäßrigen Schicht mit Äther. Nach Abdestillieren des Äthers verblieb eine dunkelrote Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 58,8 °C. Der Franzose war sich nicht sicher, ob er in ihr ein neues Element vor sich habe oder eventuell eine Verbindung des Jods mit Chlor. Sollte letzteres der Fall sein, so müßte sich die Substanz zersetzen lassen, schlußfolgerte *Balard*. Die angestellten Versuche erbrachten jedoch den eindeutigen Beweis für die elementare Natur des neuen Stoffes. Zugleich zeigten sie dessen große Ähnlichkeit mit Chlor und Jod. Gerade dieser Sachverhalt ermöglichte *Balard*, in kurzer Zeit zahlreiche Verbindungen der neuen Substanz darzustellen. Er nannte das Element »murid«. Dieser Namensvorschlag fand jedoch keine »Gnade« vor der Kommission der Französischen Akademie, die eine Begutachtung und Nachprüfung der von *Balard* erzielten Ergebnisse vorzunehmen hatte. Das neue Element erhielt schließlich den Namen Brom, der auf seinen beißenden Geruch (bromos, griech., Gestank) anspielt.
Mit der Entdeckung des Broms waren nunmehr drei Elemente bekannt, die auf Grund ihrer Eigenschaften »irgendwie« zusammengehörten. *Balard* hatte auch schon richtig erkannt, daß das Brom »seinen Platz zwischen Chlor und Jod finden wird«, wenngleich zu dieser Zeit der »Gruppen»begriff im Sinne einer Systematisierung der Elemente noch nicht formuliert war. Den Anfang hierzu machte *Johann Wolfgang Döbereiner* (1780 bis 1849) erst im Jahre 1829, als er den Begriff der Triade schuf. Und noch weitere 40 Jahre mußten vergehen, bis durch den großen russischen Chemiker *Dmitri Iwanowitsch Mendelejew* (1834 bis 1907) und den deutschen Chemiker *Lothar Meyer* (1830 bis 1895) auch den Halogenen ihr Platz in der Elementenfamilie zugeordnet wurde.

## Das »Radical« des Fluorwasserstoffs: Fluor

Sehen wir einmal von dem radioaktiven Astat ab, so war es aus der Gruppe der Halogene zweifellos das Fluor, an dessen Isolierung sich die Forscher die meisten Zähne ausgebissen haben. Erst im Jahre 1886 gelang dem französischen Chemiker *Henri Moissan* (1852 bis 1907) die Gewinnung des freien Fluors. Zu jener Zeit hatte dieses schon seinen Namen, da man ihm seit langer Zeit auf der Spur gewesen war.
So richtig begann es hiermit um das Jahr 1768, als *A. S. Marggraf* in Berlin in

einer gläsernen Retorte Flußspat (Kalziumfluorid, $CaF_2$) mit Schwefelsäure destillierte. Dabei beobachtete er, daß die Innenwände der Glasapparatur stark angegriffen wurden. Dies war das Werk des Fluorwasserstoffs, dessen wäßrige Lösung 1771 von *C. W. Scheele* als »eigentümliche« Säure — er sprach von Flußspatsäure — beschrieben wurde [4]. *Scheele* hatte für seine Versuche auch Glasgefäße verwendet, so daß die »Flußspatsäure« siliziumhaltig war. Heute sind die Reaktionen längst bekannt, die sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Flußspat in Glasgefäßen abspielen:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\ HF\uparrow \quad (1)$$

$$SiO_2 \text{ (aus dem Glas)} + 4\ HF \rightleftharpoons SiF_4\uparrow + 2\ H_2O \quad (2)$$

$$SiF_4 + 2\ HF \longrightarrow H_2SiF_6 \quad (3)$$

$$3\ SiF_4 + 2\ H_2O \longrightarrow SiO_2\downarrow + 2\ H_2SiF_6 \quad (4)$$

Das nach Gleichung (2) gebildete Siliziumtetrafluorid gelangt bei der Destillation mit dem Fluorwasserstoff (und dem Wasser) in die Vorlage und setzt sich hier zur Hexafluorokieselsäure, $H_2SiF_6$, und $SiO_2 \cdot aq$ um (Gleichungen (3) und (4)). Letzteres fällt anfänglich als Gel an.




Gitter des Fluorit-(Flußspat-)Typs

Siliziumfreie Flußsäure stellte *Scheele* erstmals 1781 her, nachdem er von dem Botaniker *F. Ehrhart* aus Hannover darauf aufmerksam gemacht worden war, daß der siliziumhaltige Niederschlag in der überdestillierten Flußsäure ausbleibt, wenn man an Stelle der Glasgefäße solche aus Blei verwendet. Auch von anderen Forschern wurde diese Beobachtung gemacht.

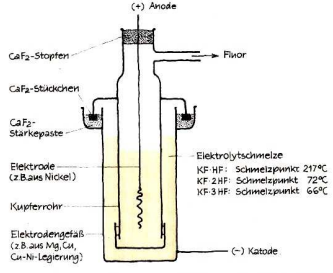
Die dem Flußspat zugrunde liegende Säure beschäftigte in den kommenden Jahrzehnten zahlreiche Forscher. *Davy* versuchte 1808 mittels Kaliums die Flußsäure zu zerlegen, um somit das »Radical« dieser Säure zu erhalten. Dieselbe Umsetzung nahmen wenig später auch *Gay-Lussac* und *Thénard* in Paris vor. Als Ergebnis der sehr heftig (!) verlaufenden Reaktion entstanden dabei Wasserstoff und Kaliumfluorid, wobei letzteres mit überschüssiger Flußsäure zu Salzen vom Typ $KF \cdot nHF$ ($n = 1{,}2{,}3$) reagierte:

$$2\ K + 2\ HF \longrightarrow 2\ KF + H_2$$

$$KF + HF \longrightarrow KF \cdot HF = K[HF_2]$$

Eine Freisetzung des Fluors ist auf diesem Wege nicht möglich. Trotz dieses »Mißerfolgs« setzten *Davy* sowie *Gay-Lussac* und *Thénard* ihre Untersuchungen fort. Es galt ja noch den Nachweis von der genauen Zusammensetzung des Fluorwasserstoffs anzutreten. Wir erinnern uns des eingangs Gesagten, wonach zahlreiche führende Chemiker in allen Säuren Sauerstoffverbindungen sahen. Auf eine sicher vorhandene Analogie zwischen der »Chlorwasserstoffsäure« und der »Fluorwasserstoffsäure« verwies erstmals *A. M. Ampère*, und *Davy* konnte durch eine Reihe von Versuchen diese Hypothese beweisen, worüber er im Juli 1813 vor der Royal Society in London berichtete [5]. *Davy* schlug — einer Anregung *Ampères* folgend — für den in der Flußsäure an Wasserstoff gebundenen Grundstoff den Namen »fluorine« (analog »chlorine«) vor, wie er auch heute noch in der angelsächsischen Fachliteratur gebraucht wird. Die Versuche von *Davy*, Fluor durch Einwirken von Chlor auf Fluoride freizusetzen, mußten wegen der zu geringen Oxydationswirkung des elementaren Chlors scheitern.

Es mußte schon ein sehr starkes Oxydationsmittel angewandt werden, um das Fluor seinen Verbindungen zu »entreißen«. Die Lösung des Problems hieß: Anodische Oxydation des Fluorid-Ions. Auf diesem Wege gelang *H. Moissan* — nach zahlreichen vergeblichen Versuchen — am 26. Juni des Jahres 1886 endlich der große Wurf. Bei der Elektrolyse einer Lösung von peinlichst getrocknetem Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff in einem U-förmigen Platingefäß beobachtete er an der Anode ein Gas, in dem er das Fluor vermutete. Anfängliche Bedenken, daß es sich bei dem Gas eventuell um ein Wasserstoffperfluorid oder um ein Gemisch von Ozon und Fluorwasserstoff handeln könne, konnten bald zerstreut werden [6]. Wegen der ungewöhnlich großen Reaktionsfreudigkeit des Fluors hatte *Moissan* Elektroden aus einer Platin-Iridium-Legierung verwandt, die durch fest anliegende Dichtungen aus Flußspat in das U-Rohr eingeführt waren. Dadurch wurden selbst Spuren von Luftfeuchtigkeit im Elektrolysegefäß vermieden, die ein Mißlingen des Versuchs bedeutet hätten. *Moissan* hatte nämlich bei früheren Experimenten gefunden, daß die elektrolytische Zersetzung von wasserhaltigem Fluorwasserstoff — d. h. also von Flußsäure — nur zu Wasserstoff, Sauerstoff und Ozon führte.




Schematische Darstellung einer Apparatur zur Fluordarstellung durch Schmelzflußelektrolyse

Anoden- und Katodenraum sind durch das Kupferrohr getrennt, damit eine explosionsartige Vereinigung des katodisch gebildeten Wasserstoffs mit dem anodisch erzeugten Fluor vermieden wird. Alle verwendeten Gefäß-, Elektroden- und Dichtungsmaterialien sind gegenüber dem sehr reaktionsfähigen Fluor relativ beständig

Mit der geglückten Darstellung des Fluors durch *Moissan* war somit ein weiteres Halogen durch einen französischen Chemiker isoliert worden. Zwar waren vor ihm auch schon andere Forscher nahe dem Ziel gewesen. Doch hatten sie bei ihren Elektrolyseversuchen das Fluor entweder nicht beobachtet oder es hatte sich mit dem Elektrodenmaterial umgesetzt und war so der Beobachtung entgangen. Das große experimentelle Geschick von *Moissan* sowie das Ausschalten aller nur denkbaren Fehlerquellen beim Experiment hatten diese Leistung ermöglicht. Und schließlich wollen wir daran erinnern, daß wegen der großen Giftigkeit des Fluorwasserstoffs das Arbeiten mit dieser leicht flüchtigen Substanz (Siedepunkt 19,5 °C!) gefährlich war — und ist. Fluorwasserstoff erzeugt auf der Haut starke Verätzungen und greift die Schleimhäute der Atmungsorgane an. Auch hierin erweist er sich — wenn auch weit tückischer — als echtes Analogon zum Chlorwasserstoff.

## Vom Nutzen der Halogene

Die Entdeckung bzw. Isolierung der Halogene erschloß der Chemie eine Stoffklasse, die von Anbeginn nicht nur das rein akademische Interesse beanspruchte. Zwar ist der unmittelbare Einsatz der reinen Halogene im täglichen Leben auf relativ wenige Gebiete beschränkt. Es sei an die Verwendung von Chlor zum Entkeimen von Trinkwasser, zur Desinfektion von Wasser ganz all-

gemein und an den Gebrauch von Jod in der Medizin als antiseptisches Mittel erinnert. Die Halogene werden jedoch vielfältig zur Gewinnung zahlreicher anorganischer und organischer Verbindungen benötigt. Deren segensreiche Anwendung geschieht oftmals, ohne daß wir davon unmittelbar Notiz nehmen. Zwar hat man beim Kauf eines Haushaltskühlschrankes erfahren, daß als Arbeitsmittel ein Sicherheitskältemittel dient, durch dessen Verdampfungswärme Kälte erzeugt wird. Doch wer weiß schon, daß sich beispielsweise hinter dem DDR-Warenzeichen Fri-dohna Fluorkohlenwasserstoffe, wie das Trifluormethan, $CHF_3$, Trifluormonochlormethan, $CClF_3$, Difluormonochloräthan, $CH_3CF_2Cl$, usw. verbergen?

Anorganische Fluorverbindungen, wie Natriumhexafluorosilikat, $Na_2SiF_6$, und Natriumfluorid, NaF, werden manchenorts dem Trinkwasser zugesetzt, da in Gegenden mit fluoridarmen Trinkwässern besonders bei Kindern und Jugendlichen ein verstärkter Zahnkariesbefall auftritt. Diese »Fluorspritze« ist weiterhin notwendig, da der junge Mensch auch zum Aufbau des Knochenskeletts täglich eine bestimmte Fluoridmenge zu sich nehmen muß, die durch die Nahrungsaufnahme allein nicht immer gedeckt wird. Bei uns in der DDR wandte man sich schon frühzeitig diesem Problem zu. So werden die an das Trinkwassernetz von Karl-Marx-Stadt angeschlossenen 300 000 Einwohner seit 1959 mit fluoridiertem Trinkwasser versorgt.

Elementares Fluor braucht man zur Synthese des leicht flüchtigen Uran(VI)-fluorids, $UF_6$, aus Uran(IV)-fluorid. Über das Hexafluorid ist eine Trennung der Uranisotope Uran-235 und Uran-238 in Gasdiffusionsanlagen möglich. Fluor-Wasserstoff-Flammen erreichen wegen der starken Oxydationswirkung des Fluors Temperaturen von maximal 3700 °C. Noch höhere Temperaturen werden mittels Hydrazin-Fluor- bzw. Ammoniak-Fluor-Gemischen erzeugt:

$$N_2H_4 + 2\,F_2 \rightarrow N_2 + 4\,HF$$

$$2\,NH_3 + 3\,F_2 \rightarrow N_2 + 6\,HF$$

Derartige Kombinationen sind als Treibstoffe in Flüssigkeitsraketen interessant geworden.

Auch der industrielle Bedarf an Chlor steigt ständig an, denn groß ist die Palette an Chlorverbindungen, die von der anorganischen und organischen Chemie gebraucht werden. Aber auch zur Herstellung von reinstem Chlorwasserstoff durch Synthese aus den Elementen, zum Entzinnen von Weißblechabfällen sowie für die Produktion von Bleichmitteln werden große Mengen an Chlor benötigt. Das Brom findet eine breite Anwendung auf dem Gebiet der organischen Synthesen. Organische Jodverbindungen werden in der Medizin als Röntgenkontrastmittel ebenso eingesetzt wie das radioaktive Jodisotop Jod-131, letzteres vornehmlich bei der Diagnose und Behandlung von Schilddrüsenerkrankungen.

Mögen auch manche der angeführten Beispiele nur Spezialgebiete herausstellen, so zeigen sie uns doch den großen Nutzen der Halogene und ihrer Verbindungen. Aber die Geschichte — und gerade wieder die unserer Tage — weiß auch über ihren Mißbrauch zu berichten. Im Ersten Weltkrieg wurde Chlor als chemischer Kampfstoff angewandt, und der Einsatz von »Tränengas« — es handelt sich um Stoffe wie Bromazeton und Chlorazetophenon — in westlichen Ländern gegen friedliche Demonstranten ist bestürzende Gegenwart. Darüber hinaus zeigen der von den USA in Vietnam geführte Giftkrieg sowie die in Westdeutschland und anderen westlichen Staaten betriebene Produktion von Giftgas für kriegerische Zwecke in aller Deutlichkeit, daß es der ständigen Wachsamkeit und des Kampfes aller verantwortungsbewußten Menschen bedarf, um den Mißbrauch naturwissenschaftlicher Erkenntnisse zu verhindern.

Benutzte Literatur


[1] Brockhaus ABC Chemie in zwei Bänden, VEB F. A. Brockhaus Verlag, Leipzig 1965.
[2] *Clément, N., u. C.-B. Desormes:* Ann. chim. phys. [1], **88**, 304 (1813).
[3] *Balard, A.-J.:* Ann. chim. phys. [2], **32**, 337 (1826).
[4] *Scheele, C. W.:* Kongl. Vetenskaps-Akademiens handlinger 1771, 120.
[5] *Davy, H.:* Philos. Trans. **103**, 263 (1813).
[6] *Moissan, H.:* Compt. rend. **102**, 1543 (1886); **103**, 202, 256 (1886).

# *Ordnung in den Dingen: Das Periodensystem der Elemente*

*»Die Aufstellung des Periodensystems gehört zu den einflußreichsten Ergebnissen naturwissenschaftlichen Wirkens. Indem es erlaubte, die große Zahl an Fakten und experimentellen Ergebnissen chemischer Forschungen zu ordnen, wurde es zur bedeutsamsten Verallgemeinerung auf dem Gebiet der Chemie und begründete die Chemie als einheitliche Wissenschaft.«*

Auszug aus der Grußadresse der Chemischen Gesellschaft in der DDR an die Allunions-Mendelejew-Gesellschaft für Chemie der UdSSR anläßlich des 100jährigen Jubiläums der Aufstellung des Periodensystems

## Zwei Forscher und ihr System: D. I. Mendelejew und L. Meyer

Im Jahre 1955 erschien in der amerikanischen Fachzeitschrift »Physical Review« eine Mitteilung über die Entdeckung von Atomen des Elements 101 [1]. Es war der Arbeitsgruppe um *G. T. Seaborg* am Radiation Laboratory der Universität von Kalifornien gelungen, Atome dieses Elements beim Beschuß von Einsteinium mit Helium-Kernen (α-Strahlen) aufzubauen (s. S. 278):

$$^{253}_{99}\mathrm{Es} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{256}\,\text{Element 101} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

Die Entdecker nannten das neue Element »Mendelevium«, zu Ehren des großen russischen Chemikers *Dmitri Iwanowitsch Mendelejew*, der als erster das von ihm und dem deutschen Chemiker *Lothar Meyer* aufgestellte Periodensystem der Elemente benutzt hatte, um eine Reihe chemischer und physikalischer Eigenschaften nichtentdeckter Elemente vorauszusagen.

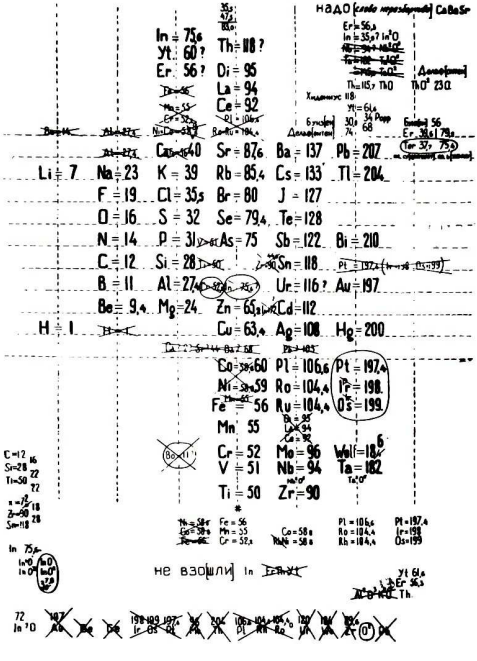
Wer war dieser Forscher, der weit vorausblickend schrieb: »Es wäre sehr interessant, wenn man experimentelle Angaben gewinnen könnte, die die gegenseitige Umwandlung der Elemente beweisen; denn dann könnte ich hoffen, daß die Ursachen des Periodensystems der Elemente aufgefunden und verstanden werden«?

*D. I. Mendelejew* wurde am 27. 1. 1834 in Tobolsk (Sibirien) als vierzehntes und letztes Kind des dortigen Gymnasialdirektors geboren und starb am 20. 1. 1907 im damaligen Petersburg. Schon frühzeitig verlor er den Vater. Damit lag die ganze Last der Erziehung bei der Mutter *Dmitris*, die »in geradezu heldenhafter Weise ihren Hausstand und ihre Mutterpflichten ausübte« (*P. Walden*). So war es auch der Wunsch der Mutter, daß sich *Dmitri* einem gelehrten Beruf zuwenden sollte. Die besten Aussichten hierzu konnten sich, so meinte die Mutter, in Moskau bieten. Sie verließ Tobolsk und reiste mit dem sechzehnjährigen *Dmitri* in das ferne Moskau. Doch mußte man hier erfahren, daß eine Immatrikulation an der Moskauer Universität für einen auswärtigen Abiturienten nicht möglich war. So setzte man alle Hoffnungen auf Petersburg. Für eine vorgesehene medizinische Laufbahn schien *Dmitri* nicht geeignet, da er bei einer Obduktion in Ohnmacht fiel. So sollte er Lehrer werden. Wegen der ständigen Studentenunruhen war jedoch die Aufnahme neuer Studenten an der Petersburger Universität eingestellt worden. Erst nach Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten wurde *Dmitri* im Herbst 1850 als Stipendiat der physikalisch-mathematischen Fakultät des »Pädagogischen Instituts« immatrikuliert. Kurze Zeit danach starb seine Mutter. Es war nun das Pädagogische Institut, das dem noch nicht siebzehnjährigen *Dmitri* nicht nur Lehrstätte, sondern auch Vaterhaus wurde. In späteren Jahren hat sich *Mendelejew*, der jeglichen Schulzwang haßte, immer wieder lobend über die Ausbildung am Pädagogischen Institut geäußert.

Mit besten Noten bestand er 1855 das Abschlußexamen. Zwar sollte er an der Universität verbleiben, doch seine angegriffene Gesundheit erlaubte dies vorerst nicht. Nach kurzer Zwischenstation in Simferopol wurde er im Winter 1855 nach Odessa versetzt, um am dortigen Gymnasium zu wirken. Hier stellte er in erstaunlich kurzer Zeit seine Magisterdissertation »Über spezifische Volumina« von 224 Seiten Umfang (!) fertig. Wieder in Petersburg, legte er das Examen als Mag. chem. ab und wurde im Herbst 1856 zum Privatdozenten der Chemie ernannt. Seine Tätigkeit an der dortigen Universität erfuhr im Januar 1859 eine Unterbrechung. Zu diesem Zeitpunkt trat *Mendelejew* eine zweijährige Studienreise an. Sein Weg führte ihn nach Heidelberg, wo er auch im Laboratorium von *Bunsen* arbeitete. Ungemein wichtig wurde für *Mendelejew* der Deutschlandaufenthalt jedoch dadurch, daß er 1860 in Karlsruhe an dem ersten Chemikerkongreß überhaupt teilnahm. Dieser war eigens dazu einberufen worden, »um die damalige Verwilderung auf dem Gebiet der Atom- und Äquivalent-, sowie der Molekulargewichte zu beseitigen« (*P. Walden* [2]). Die namhaftesten Vertreter der chemischen Wissenschaft, wie *Cannizzaro*, *Kekulé*, *Odling* und *Wurtz*, um nur einige zu nennen, hatten sich eingefunden. Der Kongreß brachte — besonders durch den Beitrag von *Cannizzaro* — eine volle Klärung des bis dahin »chaotischen« Zustands in der Anwendung und Auslegung der Atom- und Äquivalentgewichte. Damit war auch der Weg frei geworden für alle Versuche, eine umfassende Systematisierung der Elemente vorzunehmen.

Im Februar 1861 kehrte *Mendelejew* nach Petersburg zurück. Mit Beginn des Jahres 1864 wurde er Professor der Chemie am Technologischen Institut der Universität, zwei Jahre später ordentlicher Professor. Ab Herbst 1867 wirkte er als Lehrstuhlinhaber für reine (anorganische) Chemie an der Petersburger Universität.

Wenngleich *Mendelejew* auch auf anderen Gebieten der Chemie Großes geleistet hat, bleibt sein Name jedoch vorrangig mit der Aufstellung und weitgehenden Ausdeutung des Periodensystems der Elemente verbunden.




Von *B. M. Kedrov* angefertigte Übertragung einer undatierten handschriftlichen Aufzeichnung *Mendelejews*



*Dmitri Iwanowitsch Mendelejew*

Die Erkenntnis *Mendelejews*, daß die Eigenschaften der Elemente in einer periodischen Abhängigkeit von ihren Atommassen stehen, fand ihren ersten Niederschlag in einer Arbeit, die er 1869 der Russischen Chemischen Gesellschaft unterbreitet hatte. Das Manuskript wurde auf einer Sitzung dieser Gesellschaft am 6. März 1869 von Professor *N. A. Menšutkin* verlesen und beschäftigte sich mit »dem Zusammenhang zwischen den Eigenschaften und dem Atomgewicht der Elemente«. Schon kurz zuvor hatte *Mendelejew* an die führenden Chemiker Rußlands eine Arbeit mit dem Titel »Versuch eines Systems der Elemente, begründet auf deren Atomgewicht« versandt. Die auf der Sitzung vorgetragenen Ergebnisse erschienen noch im April 1869 im Journal der

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Ti = 50 | Zr = 90 | ? = 180 | | |
| | | | | V = 51 | Nb = 94 | Ta = 182 | | |
| | | | | Cr = 52 | Mo = 96 | W = 186 | | |
| | | | | Mn = 55 | Rh = 104,4 | Pt = 197,4 | | |
| | | | | Fe = 56 | Ru = 104,4 | Ir = 198 | | |
| | | | | Ni=Co = 59 | Pd = 106,6 | Os = 199 | | |
| H = 1 | | | | Cu = 63,4 | Ag = 108 | Hg = 200 | | |
| | Be = 9,4 | Mg = 24 | | Zn = 65,2 | Cd = 112 | | | |
| | B = 11 | Al = 27 | | ? = 68 | U = 116 | Au = 197? | | |
| | C = 12 | Si = 28 | | ? = 70 | Sn = 118 | | | |
| | N = 14 | P = 31 | | As = 75 | Sb = 122 | Bi = 210? | | |
| | O = 16 | S = 32 | | Se = 79,4 | Te = 128? | | | |
| | F = 19 | Cl = 35,5 | | Br = 80 | J = 127 | | | |
| Li = 7 | Na = 23 | K = 39 | | Rb = 85,4 | Cs = 133 | Tl = 204 | | |
| | | Ca = 40 | | Sr = 87,6 | Ba = 137 | Pb = 207 | | |
| | | ? = 45 | | Ce = 92 | | | | |
| | | ?Er = 56 | | La = 94 | | | | |
| | | ?Yt = 60 | | Di = 95 | | | | |
| | | ?In = 75,6 | | Th = 118? | | | | |

Von *Mendelejew* angefertigte Tabelle (März 1869)

Russischen Chemischen Gesellschaft. Die publizierte Tabelle war zwar noch unvollkommen, sie enthielt jedoch die chemischen Elemente geordnet unter Berücksichtigung des Periodizitätsprinzips. Danach kamen jeweils Elemente mit ähnlichen Eigenschaften in der Tabelle nebeneinander zu stehen.[1]) Diese Tabelle wurde von *Mendelejew* ständig verbessert. So unterbreitete er im Dezember 1870 der Russischen Chemischen Gesellschaft die Ergebnisse seiner weiteren Untersuchungen zu diesem Thema. Der Titel dieser Arbeit lautete: »Natürliches System der Elemente und seine Anwendung zur Angabe der Eigenschaften von unentdeckten Elementen«. Diese Arbeit wurde zu einer wahren »Fundgrube« für die Chemiker. Ihre herausragende Bedeutung wurde besonders sichtbar, als eine Reihe von Elementen, die *Mendelejew* vorausgesagt und charakterisiert hatte, in den folgenden Jahren entdeckt wurde:

1875

das Eka-Aluminium (Gallium) durch den Franzosen *Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran* (s. S. 139),

1879

das Eka-Bor (Skandium) durch den Schweden *Lars Fredrik Nilson* (s. S. 212),

1886

das Eka-Silizium (Germanium) durch den Deutschen *Clemens Alexander Winkler* (s. S. 172).



*Lothar Meyer*

Die Einteilung der Elemente nach »Gruppen« und »Perioden« spiegelt die Periodizität wider, die *Mendelejew* der Einordnung der Elemente nach steigenden Atommassen zugrunde gelegt hatte. Dabei ging er nicht von einer rein formellen Anwendung dieses Schemas aus, sondern betrachtete die Gesamtheit der Beziehungen zwischen den wichtigsten qualitativen und quantitativen Merkmalen der Elemente. Als wichtigste quantitative Größe der Elemente hob *Mendelejew* bei all seinen Überlegungen die (relative) Atommasse heraus, so daß diese für das ordnende Prinzip maßgebend wurde.
Fast gleichzeitig und unabhängig von *Mendelejew* kam *Lothar Meyer* zur Aufstellung des Periodensystems der Elemente.
*Lothar Meyer* wurde am 19. 8. 1830 in Varel (Oldenburg) als Sohn eines Arztes geboren. Er studierte vorerst Medizin und promovierte 1854 in Würzburg zum Dr. med. Die Stationen seiner wissenschaftlichen Wanderjahre waren zunächst Heidelberg und das damalige Königsberg. Auch an den Universitäten dieser Städte beschäftigte sich *Meyer* vorwiegend mit medizinischen und physiologischen Untersuchungen. Erst nach seiner Übersiedlung nach dem damaligen Breslau wendete er sich der Chemie zu. Anfang des Jahres 1859 habilitierte

[1]) *D. I. Mendelejew* — und ebenso *L. Meyer* — ordneten die Elemente nicht, wie heute üblich, untereinander, sondern waagerecht an.

er an der dortigen Universität für die Fächer Chemie und Physik mit der Arbeit »Die chemischen Lehren von *Berthollet* und *Berzelius*«. In Breslau war er Assistent am Physiologischen Institut der Universität und hielt als Privatdozent eine Reihe von Vorlesungen über die verschiedensten Gebiete der Chemie.

Ebenso wie *Mendelejew* hatte auch *Meyer* 1860 an der berühmt gewordenen Chemikertagung in Karlsruhe teilgenommen. Die dort erörterten Probleme und ihre Klärung trugen auch bei *Meyer* wesentlich dazu bei, daß er sich eingehend mit den seinerzeit vertretenen chemischen Hypothesen und Theorien auseinandersetzte. Das Ergebnis seiner Untersuchungen legte er 1864 in dem Büchlein »Die modernen Theorien der Chemie« der chemischen Fachwelt vor. Dadurch wurde der Name *Lothar Meyers* auch einem größeren Kreis von Fachgelehrten bekannt. Im Mai 1866 erhielt er eine Dozentur an der Forstakademie Neustadt-Eberswalde. Doch hier blieb er nur kurze Zeit, da er schon 1868 als ordentlicher Professor der Chemie an das Polytechnikum zu Karlsruhe berufen wurde. Von 1876 bis zu seinem Tode am 11. 4. 1895 schließlich lehrte er an der Tübinger Universität.

Genau wie *Mendelejew* hat auch *Meyer* auf zahlreichen Gebieten der Chemie erfolgreich gearbeitet. Seine größten Verdienste erwarb er sich jedoch einmal mit dem erwähnten Büchlein, das in ständig verbesserter und erweiterter Form mehrere Auflagen erlebte und das die Chemikergeneration seiner Zeit erheblich beeinflußt hat. Zum anderen waren es die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Periodisierung der chemischen Elemente, die seinen Namen berühmt machten. Im Dezember 1869 veröffentlichte *Meyer* in »Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie« eine Arbeit über »Die Natur der chemischen Elemente als Funktion ihrer Atomgewichte«. Darin verweist er u. a. auf die Periodizität der Atomvolumina der Elemente in Abhängigkeit von den (relativen) Atommassen. Das von ihm veröffentlichte System der Elemente hat viel Gemeinsames mit der ersten *Mendelejew*schen Tabelle. Ja, in der Einordnung einiger Elemente ist die Tabelle von *Meyer* der von *Mendelejew* überlegen. Beispielsweise wurde von *Meyer* das Blei richtig in die Gruppe Kohlenstoff-Silizium-Zinn, das Quecksilber entsprechend in die Zink-Kadmium-Gruppe und das Gold in die Reihe Kupfer-Silber eingeordnet. Wertet man diese Sachverhalte kritisch, so kann man sagen, daß die Leistung *Meyers* der *Mendelejews* soweit durchaus ebenbürtig war. Doch zog *Meyer* aus dem aufgestellten System bei weitem nicht die umfassenden Schlußfolgerungen wie *Mendelejew*. So warnte *Meyer* vor den »höchst anziehenden Spekulationen über Existenz und Eigenschaften von Elementen, welche bis jetzt noch nicht entdeckt sind«. Diese Meinung vertrat er auch noch in seinem Todesjahr 1895, also zu einer Zeit, da die Entdeckung der vorausgesagten Elemente Gallium, Skandium und Germanium schon »Historie« war. Im Gegensatz zu *Meyer* hatte *Mendelejew,* wie er selbst über sich sagte, kraft der »Dreistigkeit des Gedankens« eine für die damalige Zeit tiefe Ausdeutung des Periodensystems der Elemente gegeben. So konnte *Friedrich Engels* in seinem Buch »Dialektik der Natur« schreiben: »Vermittels der — unbewußten — Anwendung des *Hegel*schen Gesetzes vom Umschlagen der Quantität in die Qualität war *Mendelejew* eine wissenschaftliche Tat gelungen, die sich der *Leverriers* in der Berechnung der Bahn des noch unbekannten Planeten Neptun kühn an die Seite stellen darf.« [3]

## Die Vorgänger

Selbstverständlich hatten schon andere Forscher vor *Mendelejew* und *Meyer* gewisse Zusammenhänge zwischen der Größe der (relativen) Atommasse und bestimmten chemischen Eigenschaften gefunden. So entdeckte *Johann Wolfgang Döbereiner* (1780 bis 1849), seit 1810 in Jena als Professor der Chemie, Pharmazie und Technologie tätig, im Jahre 1817, daß die Elemente Kalzium, Strontium und Barium außer ihren Gemeinsamkeiten im chemischen Verhalten auch eine Regelmäßigkeit in der Größe ihrer jeweiligen (relativen) Atommasse aufweisen. Zum Beispiel ist die relative Atommasse von Strontium (87,62) annähernd genau das arithmetische Mittel aus den Atommassen von Kalzium (40,08) und Barium (137,34). In seiner dann 1829 erschienenen Abhandlung »Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer

Analogie« nannte *Döbereiner* eine derartige Gruppe eine Triade (Dreiheit). Weitere Triaden, die von ihm aufgefunden wurden, sind die Gruppen Lithium — Natrium—Kalium, Schwefel—Selen—Telur sowie Chlor—Brom—Jod.
Um das Jahr 1850 fand dann der deutsche Arzt *Max v. Pettenkofer* (1818 bis 1901), daß zu derartigen natürlichen Elementgruppen auch mehr als nur drei Elemente zusammengefaßt werden können. Als Beispiel nannte er u. a. die Gruppe Stickstoff—Phosphor—Arsen—Antimon.
*William Odling* (1829 bis 1921), Professor der Chemie in Oxford, veröffentlichte 1865 eine Tafel der bis dahin bekannten Elemente, in der die natürlichen Verwandtschaftsverhältnisse schon deutlich zum Ausdruck kamen [4]. So waren z. B. die Elemente Kohlenstoff, Silizium, Zinn und Blei, weiterhin Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut, Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, Fluor, Chlor, Brom und Jod sowie Kalium, Rubidium und Zäsium schon zu Gruppen zusammengefaßt.

It may suffice, however, to remark in this place that very many of the elements seem to be associated in groups formed of three terms, and that the difference in atomic weight between any two proximate terms is always very nearly 40, or 44, or 48; and, consequently, that the difference between the first and third terms is nearly 84, or 88, or 92, or 96. Moreover, to several of these groups of three, there is appended a fourth term, in which case the difference in atomic weight between the third and fourth terms is the same as that between the first and third terms, namely 88, and in one instance 92. Lastly, to several of the groups of three or four, there is prefixed an initial term, in which case the difference in atomic weight between the initial term and the first of the remaining terms is approximately 16. Allowing chromium and manganese to stand proxy for the iron metals, and palladium and platinum for their respective congeners, the following table, slightly modified from one published by the author a few months back (*Quart. Journ. of Science*, i. 643) contains a list of all the well-known elements arranged in the order of their generally received groups, and almost in the order of their several atomic weights.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | | ~~Mo~~ 96 | ~~W~~ 184 |
| | | | — | Au 196·5 |
| | | | ~~Rd~~ 106·5 | ~~Pt~~ 197 |
| L 7 | Na 23 | — | Ag 108 | — |
| ~~G~~ 9 | ~~Mg~~ 24 | Zn 65 | ~~Cd~~ 112 | ~~Hg~~ 200 |
| B 11 | ~~Al~~ 27·5 | — | — | Tl 203 |
| C 12 | Si 28 | — | Sn 118 | ~~Pb~~ 207 |
| N 14 | P 31 | As 75 | Sb 122 | Bi 210 |
| O 16 | S 32 | Se 79·5 | Te 129 | — |
| F 19 | Cl 35·5 | Br 80 | I 127 | — |
| | K 39 | Rb 85 | Cs 133 | — |
| | ~~Ca~~ 40 | Sr 87·5 | ~~Ba~~ 137 | — |
| | Ti 48 | Zr 89·5 | — | Th 231 |
| | ~~Cr~~ 52·5 | — | ~~V~~ 138 | — |
| | ~~Mn~~ 55 &c. | | | |

It is observable that the difference in atomic weight of 16 subsists, not only

Ausschnitt aus einem von *W. Odling* korrigierten Fahnenabzug für seinen Artikel in "Watts Dictionary of Chemistry"

In den Jahren von 1863 bis 1866 formulierte der Engländer *John Alexander Reina Newlands* (1838 bis 1898) das »Gesetz der Oktaven« [5]. Er ordnete als erster die Elemente nach steigender (relativer) Atommasse, wobei er die von *Cannizzaro* berichtigten Atommassenwerte benutzte. Dabei fand *Newlands*, daß sich die Eigenschaften der chemischen Elemente nach jedem achten Element periodisch wiederholten. Sein System enthielt jedoch nur sieben Oktaven. Somit bot es keinen Platz für die in der Folgezeit neu entdeckten Elemente. Die Leistung *Newlands'* wurde von seinen Zeitgenossen wenig verstanden. Beispielsweise erhielt *Newlands* nach einem Vortrag vor der Londoner Gesellschaft von einem Zuhörer den »Rat«, die Elemente doch einmal alphabetisch zu ordnen (!), vielleicht würde sich dann auch ein gesetzmäßiger Zusammenhang finden lassen. Gerade an dieser Begebenheit sehen wir deutlich, wie wenig Chemiker doch eigentlich darauf »vorbereitet« waren, den gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den Elementen nachzuspüren.

## Erste Bewährungsproben

Erst *Mendelejew* und *Meyer* gaben das enge Oktavenschema auf und ordneten die bis dahin bekannten Elemente in dem System so an, daß auch noch zu entdeckende Elemente darin Platz finden konnten. Gerade diese Tatsache sollte für die weitere Forschung ungemein wichtig werden. Aus den sich bei der Anordnung ergebenden Lücken konnte man sofort darauf schließen, welche Elemente noch zu entdecken waren.

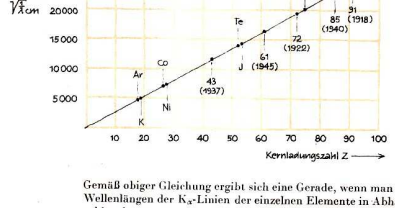
In den nachfolgenden Abschnitten wird noch genauer dargelegt, daß das Periodensystem alsbald seine ersten »Bewährungsproben« zu bestehen hatte. So führte die Entdeckung der Elemente Gallium, Skandium und Germanium allen die große Bedeutung des Systems vor Augen. *L. de Boisbaudran*, *L. F. Nilson* und *Cl. Winkler*, die Entdecker des Galliums, Skandiums bzw. Germaniums, wurden »zu den wahren Befestigern des periodischen Gesetzes« (*Mendelejew*). Ein weiterer »Bestätiger der Wahrheit« wurde der Engländer *William Ramsay* (1852 bis 1916) durch seine Entdeckung der Edelgase in den Jahren 1894 bis 1898 (s. S. 238 ff.).

Damit war wiederum ein wichtiges Kapitel der Elementgeschichte geschrieben.

## Ein wenig Physik: Die atomphysikalischen Grundlagen des Periodensystems der Elemente

Die folgenden Jahre waren von dem Bemühen der Wissenschaftler gekennzeichnet, die tieferen Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems aufzufinden. Schon die Tatsache, daß das Argon — trotz seiner höheren Atommasse — vor das Kalium eingeordnet werden mußte, ließ erkennen, daß die Größe der Atommasse nicht allein für die Einordnung der Elemente entscheidend sein konnte. In immer stärkerem Maße wurde die Frage nach dem Bau der Atome laut. Anstoß dazu lieferten im wesentlichen die Entdeckung der Radioaktivität durch *Henry Becquerel* (1852 bis 1908) im Jahre 1896 (s. S. 248) und die Aufklärung des radioaktiven Zerfalls, vornehmlich durch *Frederic Soddy* (1877 bis 1956) und *Ernest Rutherford* (1871 bis 1937) (s. S. 253).

Das Jahr 1913 war eine weitere wichtige Etappe auf dem Weg zu einem tieferen Verständnis des Periodensystems der Elemente. Der Engländer *Henry Gwyn Jeffreys Moseley* (1887 bis 1915) entdeckte in diesem Jahr beim Studium der charakteristischen Röntgenspektren der Elemente, daß die reziproke Wellenlänge $\lambda$ der $K_\alpha$-Röntgenlinie aller Elemente dem Quadrat der um 1 verminderten Ordnungszahl proportional ist. Dadurch wurde die Bestimmung der Anzahl der Elemente möglich, die im Periodensystem noch »fehlten«. Zu dieser Zeit setzte sich auch die Auffassung durch, daß Ordnungszahl und Kernladungszahl identisch sind, zumal *Rutherford* 1911 das Kern-Hülle-Modell des Atoms entwickelt hatte. Die Formulierung der radioaktiven Verschiebungssätze durch *Alexander Smith Russell*, *F. Soddy* und *Kasimir Fajans* (geb. 1887) war ein weiterer Schritt, die Beziehungen radioaktiver Elemente auf der Grundlage des




*Moseleysches* Gesetz

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} R (Z-1)^2$$

(R: Rydberg-Konstante)

Gemäß obiger Gleichung ergibt sich eine Gerade, wenn man die Wurzeln aus den reziproken Wellenlängen der $K_\alpha$-Linien der einzelnen Elemente in Abhängigkeit von der Kernladungszahl aufträgt und die erhaltenen Punkte miteinander verbindet.

Aus der Geraden konnte man einmal erkennen, ob an irgendeiner Stelle des Periodensystems noch ein Element fehlte; zum anderen wurde mit dem *Moseley*schen Gesetz der Beweis angetreten, daß für die Einordnung der Elemente in das Periodensystem nicht die relative Atommasse, sondern die Kernladungszahl maßgebend ist

Periodensystems zu verstehen. Und schließlich konnte durch die endgültige Fassung des Isotopiebegriffs durch *F. Soddy* im Jahre 1913 auch den Atomen unterschiedlicher Massenzahlen, aber gleicher Kernladungszahl ein Platz im Periodensystem eindeutig zugewiesen werden. Damit waren ferner die »Ausnahmen«, die bei der Einordnung von Elementen in das System berücksichtigt werden mußten (Ar-K, Co-Ni, Te-J), endgültig erklärt.

Die Situation im Jahr 1914 war folgende: Uran (Ordnungszahl 92) bildete den Schluß des Periodensystems. Die Elemente mit der Ordnungszahl 43, 61, 72, 75, 85, 87 und 91 waren noch unbekannt. Ihre Entdeckung erfolgte z. T. alsbald (Protaktinium (s. S. 255), Hafnium (s. S. 152) und Rhenium (s. S. 197)) bzw. gelang in den darauffolgenden Jahrzehnten. Hierbei leistete das Periodensystem wiederum unschätzbare Dienste.

In diese Zeit fallen weitere Entdeckungen der Physik zum Bau der Atome und damit zu einer tieferen Einsicht der Beziehungen zwischen Atombau und Periodensystem. *Nils Bohr* (1885 bis 1962) entwickelte 1913 das Planetenmodell des Atoms unter Postulierung kreisförmiger Bahnen mit genau definiertem Energieinhalt (Einführung der Hauptquantenzahl). *Arnold Sommerfeld* (1868 bis 1951) ermöglichte durch die Annahme ellipsenförmiger Elektronenbahnen auch eine Interpretation der Bahndrehimpulsquantenzahl. *Pieter Zeeman* (1865 bis 1943) fand, daß die Linien des Spektrums mancher Elemente unter der Wirkung eines Magnetfeldes aufspalten. Diese Beobachtung bedingte die Einführung der magnetischen Quantenzahl. Weiterhin erkannte man im Spin des Elektrons eine Elementareigenschaft auch dieses Teilchens.

Damit waren eigentlich alle Größen vorgegeben, die für den Einbau der Elektronen in die Atomhülle maßgebend waren. Das ordnende Prinzip hierfür wurde von *Wolfgang Pauli* (1900 bis 1958) 1925 formuliert. Grundlage für seine Arbeiten war die Untersuchung und Sichtung der Atomspektren der Elemente, die vielfach relativ kompliziert sind. Man ist jedoch in der Lage, jedes dieser Spektren nach bestimmten Gruppen (Serien) zu ordnen. In Verbindung mit der beobachteten Aufspaltung der Spektrallinien in einem Magnetfeld war es möglich, die Quantenzahlen aller Elektronen eines Atoms zu bestimmen. Bei der Untersuchung einer Vielzahl von Spektren fiel auf, daß bestimmte Linien, die man ursprünglich erwartet hatte, fehlten. Das führte W. *Pauli* zu der Annahme, daß „in der Natur nur solche Elektronenanordnungen vorkommen, in denen sich sämtliche Atomelektronen hinsichtlich mindestens einer ihrer vier Quantenzahlen unterscheiden". Damit war in der atomtheoretischen Ausdeutung des Periodensystems ein weiterer Schritt vollzogen. Die Anwendung des *Pauli-Prinzips* bei der Einordnung der Elektronen in die Atomhülle ermöglichte in übersichtlicher Weise auch eine Erklärung für die maximalen Besetzungszahlen der einzelnen Schalen (und damit Perioden).

## Grenzen des Systems?

Mit der Entdeckung des Astats (s. S. 257) im Jahre 1940 durch *Emilio Gino Segré* und seine Mitarbeiter waren alle Lücken des Periodensystems geschlossen worden. Doch waren »alle« Elemente damit entdeckt? Die Atomphysiker glaubten nicht an das plötzliche Abbrechen des Periodensystems beim Element 92, dem Uran. Welche zwingenden Gründe sollte es auch dafür geben? Warum sollten nicht »Transuran-Elemente« ebenso existieren wie die Elemente vor dem Uran? Eine Antwort auf diese Fragen suchten in den 30er Jahren vorrangig *Enrico Fermi* und seine Mitarbeiter in Rom sowie *Otto Hahn, Lise Meitner* und *Fritz Straßmann* in Berlin (s. S. 267 ff.). Die Anstrengungen schienen nicht vergebens: Beide Forschergruppen waren der Meinung, beim Beschuß von Uran mit Neutronen Transurane entdeckt zu haben. Doch handelte es sich — wie *O. Hahn* und *F. Straßmann* 1939 dann fanden — bei den »neuen Elementen« um Bruchstücke von Atomkernen des Urans. Die Kern*spaltung* war entdeckt, obwohl man eigentlich einen Kern*aufbau* angestrebt hatte (s. S. 267). 1940 war es dann aber so weit. Das erste Transuran-Element wurde entdeckt (s. S. 271). In rascher Folge konnten die weiteren Glieder der »Transuran-Familie« gefunden werden. Heute ist die Grenze des Periodensystems bis zum Element 105 vorgeschoben. Doch auch die Atome des »Eka-Tantals« werden nicht den Abschluß des Periodensystems bilden. In einem späteren

Abschnitt werden wir von den wissenschaftlich exakt begründeten Möglichkeiten erfahren, Atome noch höherer Elemente aufzubauen (s. S. 286). Zwar mögen uns manche Gedankengänge der Kernphysiker dabei abenteuerlich erscheinen, doch beruhen alle Synthesevorschläge auf einer tiefen Ausdeutung der Gesetzmäßigkeiten der Materie. Und noch etwas werden wir erfahren: Das Periodensystem der Elemente hat auch die weiteren Bewährungsproben glänzend bestanden. Es ist mit der unentbehrliche Helfer der Kernphysiker und Chemiker, wenn es darum geht, Atome der Elemente 106, 107 usw. aufzubauen und ihre Identität zu bestimmen.

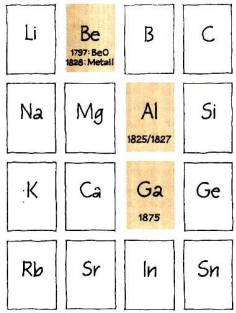

Benutzte Literatur:

[1] *Ghiorso, A., B. G. Harvey, G. R. Choppin, S. G. Thompson* u. *G. T. Seaborg:* Physic. Rev. **98**, 1518 (1955).
[2] *Walden, P.*, in *G. Bugge:* Das Buch der großen Chemiker, Verlag Chemie, GmbH, Berlin 1929, Bd. II, S. 245.
[3] *Engels, F.:* Dialektik der Natur, Dietz Verlag, Berlin 1952, S. 60.
[4] *Odling, W.:* in Watts Dictionary of Chemistry, Bd. III, S. 975 (1865).
[5] *Newlands, J. A. R.:* Chem. News **1863**, S. 70.

Allgemeine Literatur:

*Cassebaum, H.:* »Hundert Jahre Periodensystem der Elemente«, Z. Chem. **9**, 81 (1969).

# *Von Kronjuwelen, Smaragden und einem Eka-Element: Aluminium, Beryllium und Gallium*



## Silber aus Lehm: Aluminium

Blättert man ein wenig in statistischen Büchern, so findet man, daß die Jahresweltproduktion an Aluminium gegenwärtig die Grenze von 8 Millionen Tonnen überschritten hat. Diese Zahl mag dem Laien unvorstellbar hoch erscheinen, und doch ist sie nur eine Sprosse auf der steilen Leiter, die in den kommenden Jahren von der Aluminiumerzeugung erklommen wird. Seit 1910 hat sich nämlich die Aluminiumproduktion alle 7,62 Jahre verdoppelt. Damit liegt die Wachstumsrate von Aluminium höher als die des Stahls! Wurden z. B. 1956 auf der Welt 11,4 kg Aluminium je Tonne Stahl erzeugt, so waren es 1966 schon 16 kg Aluminium je Tonne Stahl. Verfolgt man die Aluminiumproduktion über die Jahre von 1910 bis 1967, so läßt sich die jeweils erzeugte Menge mittels der einfachen Potenzfunktion $P = P_0 \cdot q^n$ errechnen. Hierbei bedeuten:

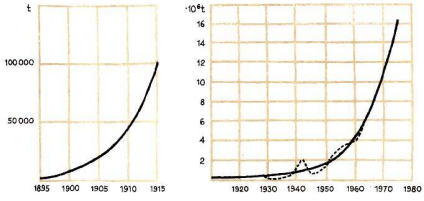
$P_0$ — Produktion in Tonnen im Jahr 1910,

$P$ — Produktion in Tonnen n Jahre später,

$q$ — $1 + p/100$ und

$p$ — Wachstumsprozentsatz.

Daß es sich bei dieser Betrachtung nicht um eine sehr großzügige Auslegung der wirklichen Verhältnisse handelt, zeigt die Gegenüberstellung der tatsächlichen Produktionshöhen mit der nach der angegebenen Formel berechneten (gemittelten) Kurve.




Jahresweltproduktion von Aluminium (Gestrichelte Kurve: tatsächliche Produktionshöhe)

Eigentlich sprechen keine zwingenden Gründe dagegen, daß auch in den kommenden Jahren die Steigerung der Aluminiumproduktion nach der angegebenen Potenzfunktion erfolgen wird. Somit muß man 1975 auf der Welt mit einer Jahresproduktion von 16,5 Mill. Tonnen Aluminium und 1980 mit einer solchen von 26 Mill. Tonnen rechnen! Eine derart starke Ausweitung wird verständlich, wenn man an die vielfältigsten Anwendungsmöglichkeiten des Aluminiums denkt. Diese beruhen vor allem auf seiner geringen Dichte und den guten mechanischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften dieses Metalls. Allen vertraut ist z. B. die Verwendung des Aluminiums im Fahrzeug-, Flugzeug- und Schiffsbau. Die hohe mechanische Widerstandsfähigkeit des Aluminiums ermöglicht seinen häufigen Einsatz im Apparate- und Behälterbau. Die Elektrotechnik wäre ohne das — im Vergleich zum Kupfer — billigere Aluminium in arger Verlegenheit. Und wer heute durch unsere Neubauviertel geht, entdeckt auf Schritt und Tritt den Gebrauch des Aluminiums als Bauelement und bei der architektonischen Gestaltung. Diese Aufzählung erfaßt keineswegs all die Anwendungsmöglichkeiten eines Metalls, das vor wenig mehr als hundert Jahren noch mit etwa 2000 Mark/kg gehandelt wurde.

Aluminium erhielt seinen Namen von dem lateinischen Wort alumen, das im Altertum zur Bezeichnung des Alauns diente. Und im Alaun entdeckte 1754 der deutsche Chemiker *A. S. Marggraf* auch die »Alaunerde«, d. h. das Aluminiumoxid, $Al_2O_3$. Ebenso konnte er die »Tonerde« aus Tonen und gewissen Schiefersorten gewinnen [1].

Doch mußten noch mehrere Jahrzehnte vergehen, bis einigen Forschern die Isolierung des »Radicals der Thonerde« in mehr oder weniger reiner Form



*Hans Christian Oersted*

gelang. So versuchte 1808 der Engländer *H. Davy* im Anschluß an seine elektrochemischen Arbeiten zur Herstellung von Natrium und Kalium sowie der Erdalkalimetalle Magnesium bis Barium (s. S. 104 ff.), auch das Aluminium u. a. »durch Einwirkung der elektrischen Säule auf ein schmelzendes Gemische von Thonerde und Kali« abzuscheiden [2]. Zweifellos bildete sich auch dabei Aluminium. Doch gelang es *Davy* nicht, dieses Metall aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen.

Wesentlich mehr Erfolg war dem Dänen *Hans Christian Örsted* (1777 bis 1851) beschieden, der 1825 wasserfreies Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, mit Kaliumamalgam umsetzte. Dabei entstand »ein Amalgam von Aluminium, das sich in der Luft sehr schnell oxydierte und bei der Destillation in Quecksilber und zurückbleibendes Aluminium zerlegt werden konnte« [2]. *Örsted* beschrieb das Aluminium als ein dem Zinn an Farbe und Glanz ähnliches Metall. Er verzichtete auf weitere Versuche und teilte seine Ergebnisse *Friedrich Wöhler* mit, der sich nun mit Zustimmung *Örsteds* der Abscheidung des Aluminiums annahm.

*Friedrich Wöhler* wurde am 31. 7. 1800 in Eschersheim bei Frankfurt am Main geboren und starb am 23. 9. 1882. Knapp zwanzigjährig, begann er in Marburg mit dem Medizinstudium, das er in Heidelberg am 2. 9. 1823 mit der Promotion abschloß. Doch schon während seiner Schulzeit hatte sich *Wöhler* erfolgreich mit allerlei chemischen Experimenten beschäftigt, die er auch während seines Studiums fortgesetzt hatte. Deshalb war es allzu verständlich, daß der junge *Wöhler* dem Rat seines Lehrers und väterlichen Freundes, des Professors der Medizin und Chemie *Leopold Gmelin*, folgte, Chemiker zu werden. *Wöhler* ging für ein Jahr zu *Berzelius* nach Stockholm. Hier lernte er »die tausend einfachen Handgriffe, um das Arbeiten zu erleichtern, und die sinnreichen analytischen Methoden, die *Berzelius* ersonnen hatte und mit erstaunlicher Vollendung handhabte« [3]. Nach Deutschland zurückgekehrt, bot sich *Wöhler* an der neugegründeten Städtischen Gewerbeschule in Berlin eine Anstellung als Chemiker. Er ließ deshalb den Plan, sich in Heidelberg als Privatdozent niederzulassen, fallen und siedelte im März 1825 nach Berlin über. Hier fand er ein bescheidenes Laboratorium vor, das sehr bald zum Ort grundlegender Entdeckungen wurde. Eine von ihnen war die Darstellung des reinen Aluminiums. Bei der Nacharbeit der Versuche *Örsteds* fand *Wöhler*, daß ersterer nur ein mit Kalium stark verunreinigtes Aluminium erhalten hatte. *Wöhler* reduzierte im Herbst 1827 wasserfreies Aluminiumchlorid mit Kalium. Die Heftigkeit der Reaktion zwang ihn zur Abänderung der ursprünglichen Versuchsanordnung, bei der er »in einer Glasröhre ein kleines Stückchen Chloraluminium mit Kalium« erwärmt hatte. Dabei wurde »die Röhre durch die heftige, von starkem Erglühen begleitete Einwirkung zerschmettert«. Die nächsten Versuche führte er in einem verschlossenen Platintiegel durch, wobei »die Einwirkung immer so heftig war, daß man den Deckel mit einem Draht befestigen mußte, wenn er nicht abgeworfen werden sollte« [2]. Um »vor einer möglichen Beimengung von abgelöstem Platin zu dem entstandenen Aluminium ganz sicher zu sein«, benutzte er schließlich nur noch Porzellantiegel. Lesen wir, was *Wöhler* weiter über das Ergebnis seiner Reduktionsversuche schrieb [2]: »Die entstandene Masse ist in der Regel völlig geschmolzen und schwarzgrau. Man wirft den völlig erkalteten Tiegel in ein großes Glas voll Wasser, worin sich die Salzmasse auflöst. Dabei scheidet sich ein graues Pulver ab, das bei näherer Betrachtung, besonders im Sonnenschein, aus lauter kleinen Metallflittern zu bestehen scheint. Nachdem das Pulver sich abgesetzt hat, gießt man die Flüssigkeit ab, bringt das Pulver auf ein Filter, wäscht es mit kaltem Wasser aus und trocknet es. Es ist Aluminium.«

*Wöhler* untersuchte genauestens das chemische Verhalten des Aluminiums. Liest man heute seine Veröffentlichungen hierüber, so ist man immer wieder von dem Reichtum der Ergebnisse überrascht, die zur Grundlage der Aluminiumchemie wurden [2, 4].

Die Abscheidung des Aluminiums in regulinischer Form gelang *Wöhler* erst im Jahr 1845 [5]. Es handelte sich bei dem dargestellten Aluminium um Kügelchen von der Größe kleiner Stecknadelköpfe.

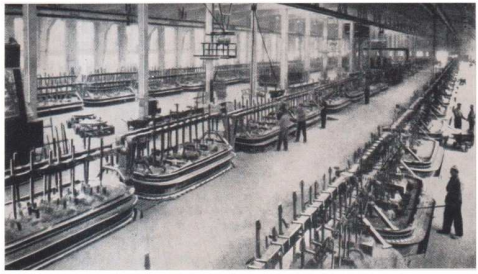


*Friedrich Wöhler*

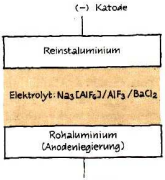
In Frankreich beschäftigte sich der Chemiker *Henri Sainte-Claire Deville* (1818

bis 1881) — angeregt durch *Wöhlers* Arbeiten — seit 1854 mit der Darstellung des Aluminiums. An Stelle des teuren Kaliums verwendete er als Reduktionsmittel Natrium, dessen Gewinnung er entscheidend verbesserte, so daß letzteres wohlfeil zu haben war [6]. Der Preis des Aluminiums wurde durch die Arbeiten von *Deville* von etwa 2000 Mark/kg auf rund 200 Mark/kg gesenkt. Schon ein Jahr nach Aufnahme seiner Versuche konnte er auf der Pariser Weltausstellung kleine Aluminiumblöcke zeigen, die unter der Bezeichnung »Silber aus Lehm« beträchtliches Aufsehen erregten.

Noch im Jahr 1854 fanden *R. W. Bunsen* in Heidelberg und *Deville* unabhängig voneinander, daß reguläres Aluminium auch dann entsteht, wenn man das leicht schmelzende Salz Natriumaluminiumchlorid ($NaCl \cdot AlCl_3 = Na[AlCl_4]$) elektrolytisch zersetzt [7]. Fünf Jahre später wurde von dem Franzosen der Vorschlag gemacht, Aluminium durch Elektrolyse eines Gemisches von Natriumaluminiumchlorid und Kryolith, $Na_3AlF_6$, zu gewinnen. *Deville* beobachtete auch die Löslichkeit von Aluminiumoxid in geschmolzenen Fluoriden. Diese Tatsache sollte mit der entscheidende Schlüssel zur technischen Lösung der Aluminiumelektrolyse werden.



Aluminium-Elektrolysezellen




Schematische Darstellung der Dreischichtenelektrolyse zur Gewinnung von Reinstaluminium

Das zu reinigende Aluminium ist als Anode geschaltet, über der sich der Elektrolyt befindet. Darüber wiederum wird das Reinstaluminium katodisch abgeschieden. Die angewandte Badtemperatur liegt so hoch, daß Anodenmaterial, Elektrolyt und Reinstaluminium flüssig sind

Doch an eine technische Aluminiumgewinnung mit Hilf des teuren elektrischen Stromes war vorerst nicht zu denken. Erst mit der Erfindung der Dynamomaschine durch *Werner von Siemens* (1816 bis 1892) im Jahre 1867 wurde auch der Grundstein für eine billige Aluminiumgewinnung gelegt. Das technische Verfahren der Schmelzflußelektrolyse eines Gemisches von Aluminiumoxid und Kryolith wurde um das Jahr 1886 — unabhängig voneinander — durch den damals erst 21jährigen amerikanischen Studenten *Charles Martin Hall* (1863 bis 1914), den fast gleichaltrigen Franzosen *Paul-Louis Toussaint Héroult* (1863 bis 1914) und den Würzburger Chemiker *M. Kiliani* gelöst.

*Hall* führte seine Versuche mit Hilfe einer selbstgebauten elektrischen Batterie in einem Holzschuppen durch. Die ersten von ihm am 23. Februar 1886 erhaltenen Aluminiumproben gehören mit zu den »Aluminium-Kronjuwelen«, die die Aluminium Company of America in Pittsburgh/USA noch heute aufbewahrt. Zwei Jahre nach seinen ersten »Labor«versuchen begann *Hall* in der von ihm gegründeten Pittsburgh Reduction Co. mit der Aluminiumgewinnung im technischen Maßstab.

In Deutschland wurde 1897 die erste Aluminiumhütte in Rheinfelden (Baden) errichtet, deren Jahresproduktion 800 Tonnen im Jahre 1898 betrug. Schon vorher hatte die Schweizerische Metallurgische Gesellschaft gemeinsam mit der deutschen Edison-Gesellschaft eine Versuchsanlage in Neuhausen/Schweiz errichtet, da durch den Rheinfall billige Wasserkraft für die energieintensive Schmelzflußelektrolyse zur Verfügung stand. Hier arbeitete *Héroult* 1888 an der Herstellung von Aluminiumbronze (Aluminium-Kupfer-Legierungen) und Ferroaluminium. Noch im gleichen Jahr wurde in Frankreich die Société

électrométallurgique Française in Forges/Nordfrankreich gegründet, deren Leiter dann *Héroult* wurde. *Kiliani* stellte schließlich das Verfahren in Neuhausen auf die Gewinnung von Reinaluminium um, so wie es im Prinzip auch heute noch großtechnisch betrieben wird.
Weitere wichtige Etappen der »Aluminium-Geschichte« sind das Jahr 1906, in dem der Deutsche *A. Wilm* die erste aushärtbare Aluminiumlegierung, das Duraluminium, fand, und das Jahr 1919, in dem der Amerikaner *Hoopes* mittels der Dreischichtenelektrolyse erstmals Reinstaluminium herstellte. Dieses besteht mindestens zu 99,99 % aus Aluminium und wird u. a. in der Elektrotechnik, der chemischen Industrie sowie in der Nahrungs- und Genußmittelindustrie vielfältig eingesetzt.

## Smaragde, Aquamarine und — Kernreaktoren: Beryllium

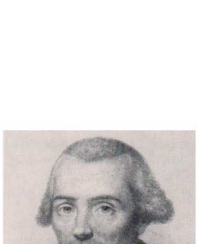
Zu den bekanntesten Schätzen des »Grünen Gewölbes« der Staatlichen Kunstsammlungen in Dresden gehört der Mohr mit der Smaragdstufe. Viele Besucher haben vor dieser etwa 63 cm hohen, lackierten Holzskulptur gestanden, die auf einer Schildpattschale Smaragde in natürlichem Urgestein zeigt. Und einige Vitrinen weiter kann man eine Smaragdgarnitur bewundern, zu der u. a. eine goldene, mit Smaragden verzierte Tabatière gehört sowie drei große halbeiförmige Smaragde. Auch kostbaren Aquamarinen begegnet man in dieser einmaligen Sammlung. Alle diese wertvollen Edelsteine sind, mit den nüchternen Augen des Chemikers betrachtet, gefärbte Abarten des Berylls, eines silikatischen Beryllium-Aluminium-Minerals der Formel

$$3\,BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \longrightarrow Be_3Al_2[Si_6O_{18}].$$

Obwohl diese Edelsteine schon im Altertum bekannt waren, kannte lange Zeit niemand auch nur annähernd ihre wichtigsten Bestandteile. Zwar waren mancherlei Versuche unternommen worden, um ihre quantitative Zusammensetzung zu ermitteln. Doch mußten alle Analysen so lange zu falschen Ergebnissen führen, wie man das Beryllium in seinem chemischen Verhalten nicht von Aluminium unterscheiden konnte. Der eigentliche Anstoß zu einer gewissenhaften Analyse von Beryll und Smaragd ging von dem französischen Mineralogen *René-Just Haüy* (1743 bis 1822) aus, dessen breit angelegte Untersuchungen über die Symmetrie der Kristalle zur Grundlage der modernen Kristallographie wurden. *Haüy* war die große Ähnlichkeit zwischen einem Beryll aus Limoges (Frankreich) und einem peruanischen Smaragd aufgefallen. Sowohl die ausgebildeten Kristallformen als auch Härte und Dichte stimmten bei beiden Mineralien überein. Diese Beobachtung veranlaßte *Haüy* im Jahre 1797, *Louis-Nicolas Vauquelin* (1763 bis 1829) um die chemische Analyse der Proben zu bitten. *Vauquelin* war zu dieser Zeit in Paris Professor der Chemie an der École des mines. Zugleich unterrichtete er an der École Polytechnique. Seit 1791 war er Mitglied der Pariser Akademie.
*Vauquelin* hatte mit 13 Jahren in Rouen eine Lehre als Apotheker begonnen. Doch bald ging er nach Paris. Durch Vermittlung eines Apothekers erhielt der mittellos dastehende Junge eine Dienerstelle bei dem angesehenen Chemiker *Antoine-François de Fourcroy* (1755 bis 1809). Dieser bemerkte bald das große Interesse, das *Vauquelin* der Chemie entgegenbrachte. So machte er ihn zu seinem Schüler. Neun Jahre war *Vauquelin* bei *Fourcroy*, zuletzt als dessen Mitarbeiter. Sie führten über 50 Untersuchungen gemeinsam durch.
*Vauquelin* analysierte nun zuerst den von *Haüy* erhaltenen Beryll, den er durch Schmelzen mit Alkalikarbonat aufschloß. Dieser Aufschluß entspricht dem üblichen Silikataufschluß der analytischen Chemie, der vereinfacht durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$3\,BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 + 6\,Na_2CO_3 \longrightarrow 3\,BeO \cdot Al_2O_3 + 6\,Na_2SiO_3 + 6\,CO_2$$

Nach Abtrennen des Silikats durch Behandeln des Schmelzgutes mit Säure gelang *Vauquelin* die Beryllium-Aluminium-Trennung. So beobachtete er u. a., daß sich Berylliumhydroxid — im Gegensatz zu Aluminiumhydroxid — in einer Ammoniumkarbonat-Lösung auflöst. Außerdem bemerkte er den süßen Geschmack der Berylliumsalze. Diese Eigenschaft stand Pate bei der Namens-



*Louis Nicolas Vauquelin*



Der Mohr mit der Smaragdstufe, Holzskulptur von *B. Permoser* mit Schmuck von *J. M. Dinglinger*

gebung für das neue Element. Auf Vorschlag der Herausgeber der Zeitschrift, in der *Vauquelin* seine Entdeckung veröffentlichte, nannte er die »Erde des Berylls« (gemeint ist das Berylliumoxid, BeO) wegen ihres süßen Geschmacks nach dem griechischen Wort glycos (süß) Glucinium [8]. Diesen Namen trägt Beryllium auch heute noch in Frankreich. Der Name »Beryllium« stammt von *M. H. Klaproth*, der darauf hinwies, daß auch Yttrium süß schmeckende Salze bildet.

Weiterhin fand *Vauquelin* die praktisch genaue Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung zwischen Beryll und Smaragd. Letzterer enthält gegenüber dem Beryll lediglich 0,3 % Chromoxid.

Im Jahre 1828 gelang es dann *F. Wöhler* und dem französischen Chemiker *A.-A.-B. Bussy* (1794 bis 1882) unabhängig voneinander, metallisches Beryllium durch Reduktion von Berylliumchlorid mit Kalium herzustellen [9]:

$$BeCl_2 + 2\,K \rightarrow Be + 2\,KCl$$

Dabei handelte es sich um die gleiche Methode, die *Wöhler* kurz zuvor bei der Herstellung des Aluminiums erfolgreich angewandt hatte. Drei Jahre später

bediente sich *Bussy* ebenfalls dieser Methode zur Darstellung größerer Mengen metallischen Magnesiums.

Weitere 70 Jahre mußten aber noch vergehen, ehe 1898 dem französischen Chemiker *P. Lebeau* erstmals die elektrolytische Darstellung des Berylliums glückte [10]. Er unterwarf ein schmelzendes Gemisch von Beryllium-fluorid und Natrium- bzw. Kaliumfluorid der Elektrolyse und erhielt dabei hexagonale Plättchen von Beryllium mit einer Reinheit von etwa 99,7 %.

Die Ausbildung des ersten technischen Verfahrens zur wirtschaftlichen Berylliumherstellung stammt von den deutschen Chemikern *Alfred E. Stock* und *Hans Goldschmidt* aus den Jahren nach 1920. Sie elektrolysierten das Oxidfluorid $2\,BeO \cdot 5\,BeF_2$ im Gemisch mit Bariumfluorid bei Temperaturen oberhalb des Berylliumschmelzpunktes von 1285 °C. Wegen der großen Schwierigkeiten, die mit der Hochtemperaturelektrolyse verbunden sind, konnte sich dieses Verfahren schließlich doch nicht durchsetzen. Deshalb wurde die Schmelzflußelektrolyse von Berylliumchlorid ausgearbeitet (Gemisch von 50 bis 60 % wasserfreiem Berylliumchlorid und 50 bis 40 % Natriumchlorid), die bei wesentlich tieferen Temperaturen abläuft. Daneben hat die Reduktion des Berylliumfluorids durch Magnesium bei hohen Temperaturen im Hochfrequenzofen zunehmend an Bedeutung gewonnen:

$$BeF_2 + Mg \longrightarrow Be + MgF_2$$

Obwohl seinerzeit durch das Stocksche Verfahren kompaktes Beryllium in größerer Menge zugänglich geworden war, blieb bis zum Anfang der 40er Jahre die Nachfrage nach Beryllium sehr gering. Diese Situation änderte sich schlagartig, als sich herausstellte, daß Beryllium sehr wertvolle nukleare und physikalische Eigenschaften hat. Es eignet sich u. a. wegen seines geringen Wirkungsquerschnitts für Neutroneneinfang als Hülsenmaterial der Brennstoffstäbe von gasgekühlten Atomreaktoren. Beryllium wurde ein »strategisches« Metall. Seine Produktion stieg in einigen Ländern, so in der UdSSR und in den USA, sprunghaft an. Schon 1959 wurden in den Vereinigten Staaten etwa 7500 t Beryll aufbereitet. Verschiedene Staaten schränkten die Ausfuhr von Beryllium und seinen Erzen ein bzw. verboten sie, so u. a. Indien und die Südafrikanische Union.

Wegen seiner kleinen (relativen) Atommasse ist Beryllium auch als Moderatormaterial geeignet, das zur Abbremsung der bei der Kernspaltung gebildeten Neutronen auf eine kleine Geschwindigkeit dient; denn bekanntlich können nur Neutronen mit thermischer Geschwindigkeit (in der Größenordnung von 2000 m/s) eine Spaltung weiterer Urankerne herbeiführen.

Um zu verhindern, daß ein Teil der für die Weiterführung der Kettenreaktion notwendigen Neutronen durch Austritt aus dem Kernmaterial verlorengeht, müssen sie reflektiert werden. Auch dafür eignet sich Beryllium sehr gut.

Trotz seiner günstigen kernphysikalischen Eigenschaften ist die Verwendung des Berylliums im Reaktorbau z. Z. aus ökonomischen Gründen noch problematisch: Für die Gewinnung des nuklearreinen Metalls gibt es bisher kein billiges Verfahren. Man rechnet mit dem Einbau von 100 t Beryllium (!) für einen 100 000-kW-Reaktor mit angereichertem Uran als Brennstoff.

Obwohl die industrielle Ausnutzung des Werkstoffs Beryllium in der Hauptsache den Bedürfnissen der Kerntechnik zuzuschreiben ist, stehen der Verwendung des Metalls noch eine Vielzahl anderer Möglichkeiten offen.

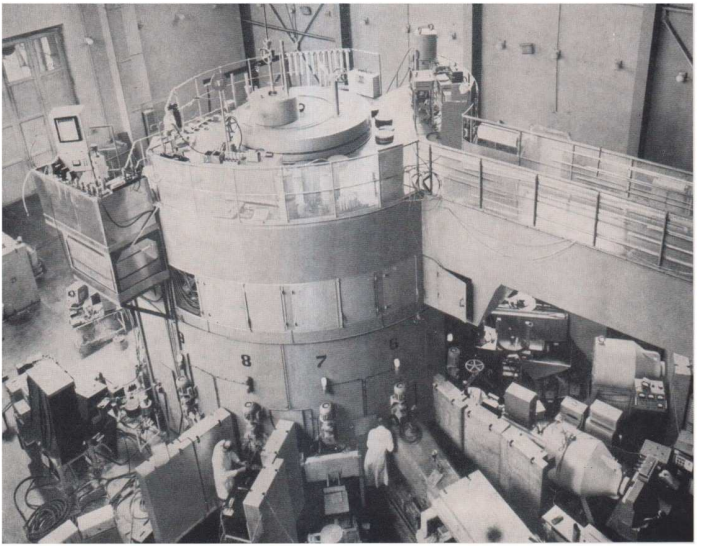
So wird wohl auch jetzt noch der überwiegende Teil des Berylliums für Legierungen verbraucht, in erster Linie für die Kupfer-Beryllium-Legierungen. Schon der Zusatz von 2 bis 3 % steigert die Härte des Kupfers auf das Fünffache, die Streckgrenze auf das Siebenfache. Legierungen mit 6 bis 7 % Be sind so hart wie gehärteter Stahl.

Wegen seiner großen Affinität zum Sauerstoff wird es als hervorragendes Desoxydationsmittel verwendet. Aus diesem Grund sind auch seine Legierungen frei von Sauerstoff. Sie eignen sich gut als Hochvakuumwerkstoffe.

Wenn Beryllium nicht so spröde wäre, würde es sich auf Grund seiner außerordentlich geringen Dichte (1,85 g/cm³) und der relativ hohen Festigkeit auch ausgezeichnet für die Flugzeugindustrie eignen.

Von den Verbindungen des Berylliums sollen besonders das Oxid und das

Kernreaktor des Zentralinstituts für Kerntechnik, Rossendorf bei Dresden



Karbid hervorgehoben werden. Bemerkenswert ist ihre Hochtemperaturbeständigkeit. Tiegel aus BeO lassen sich im Hochvakuum bis 2000 °C verwenden. Ebenso scheint der Einsatz des Oxids in Raketenverbrennungskammern lohnend zu sein. Auch als Konstruktions-, Moderator- und Reflektormaterial für Kernreaktoren bietet sich Berylliumoxid an. Gleiches gilt für das Karbid.

Ob und in welchem Umfang sich der Verbrauch an Beryllium zukünftig erhöhen wird, ist vor allem eine Frage des Preises. Andererseits könnte das Metall billiger werden, wenn mehr produziert wird. Voraussetzung dafür sind allerdings noch größere Kenntnisse über seine Eigenschaften und die sorgfältige Beachtung seiner Giftigkeit. Die starke Giftwirkung des Berylliums muß bei seiner Darstellung aufs peinlichste beachtet werden. Gefährlich ist nicht das Berühren des festen Stoffes, sondern das Einatmen kleinster Teilchen, weil dies zu einer akuten Reizung der Atmungsorgane und anschließender Lungenentzündung führen kann. Außerdem kennt man eine durch Beryllium verursachte chronische Lungenerkrankung, die Berylliose, die oft erst Jahre nach dem letzten Kontakt mit Beryllium auftritt. Die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen beim Arbeiten mit Beryllium werden dadurch erschwert, daß man zur Darstellung größerer, kompakter Stücke das Metall pulverisieren muß und daß Beryllium sehr spröde ist. Um bei der Verarbeitung das Metall nicht zu verunreinigen, muß ohne Schmiermittel gearbeitet werden. Die Folge ist das Auftreten größerer Mengen feinverteilten Materials.

Der Metallforschung wie auch der Medizin erwachsen somit durch das Beryllium weitere lohnende Aufgaben. Wir sehen also, daß auch die »Geschichte des Berylliums« keineswegs abgeschlossen ist.

Jahresproduktion: 90 kg Gallium

Gallium ist zwar sehr verbreitet, kommt aber nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Man schätzt, daß etwa $5 \cdot 10^{-4}$ % der 17 km dicken Erdkruste aus Gallium bestehen. An reinen Galliummineralien ist nur der »Gallit« ($CuGaS_2$) bekannt, der erst vor wenigen Jahren in einigen Minen Südafrikas gefunden wurde. Der Germanit, ein schwefelhaltiges Germaniumerz, enthält neben Kupfer, Zink, Blei, Eisen, Arsen und weiteren Elementen etwa 0,5 bis 0,8 % Gallium. Da die Ionenradien von Aluminium und Gallium sehr ähnlich sind, ist das Aluminium in seinen Mineralien oft durch Gallium ersetzt. Interessant ist das Vorkommen von Gallium in bestimmten Kohlensorten. So erreicht der Galliumgehalt des Flugstaubs nordenglischer Kohlen maximal 0,75 %.

Dem Vorkommen in einer Zinkblende aus den Pyrenäen verdankt Gallium seine Entdeckung durch den französischen Chemiker *Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran* (1838 bis 1912) im Jahre 1875.

Dieser Forscher hatte an der École Polytechnique in Paris eine hervorragende Ausbildung, hauptsächlich in den Fächern Physik und Chemie, erhalten. Durch die finanzielle Hilfe eines Onkels war es ihm möglich, ein bescheidenes Privatlaboratorium zu unterhalten. *Boisbaudran* hatte sich lange Zeit mit den Spektren der Elemente beschäftigt. Sein großes Wissen und Können auf dem Gebiet der Spektralanalyse wollte er zur Auffindung noch unbekannter Elemente nutzen.

Sein Augenmerk richtete sich dabei auch auf die Lücke im Periodensystem der Elemente zwischen Aluminium und Indium. Ihm war eine Unterbrechung in gewissen periodischen Eigentümlichkeiten der Spektren beim Übergang vom Aluminium zum Indium aufgefallen. Diese Beobachtung deutete er als Hinweis auf ein noch unbekanntes Element!

Für seine Untersuchungen wählte er eine Zinkblende, die aus einem Bergwerk von Pierrefitte in den Pyrenäen stammte. Anfang 1874 begann er mit den Experimenten, die ihm ein reichliches Jahr später die Gewißheit brachten, ein neues Element entdeckt zu haben.

*Boisbaudran* schied aus der sauren Aufschlußlösung des Erzes mit Hilfe eines eingetauchten Zinkbleches winzige Mengen eines Niederschlags ab, der bei starkem Erhitzen im Spektroskop zwei Linien zeigte, die keinem der damals bekannten Elemente zugeordnet werden konnten [11].

Mit dieser Entdeckung hatte die rund 15 Jahre zuvor von *Gustav Robert Kirchhoff* (1824 bis 1887) und *Robert Wilhelm Bunsen* (1811 bis 1899) entwickelte

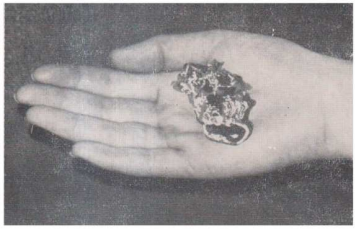
Methode der Spektralanalyse (s. S. 157) eine weitere Bewährungsprobe bestanden, nachdem auf diese Art 1861 das Thallium und 1863 das Indium entdeckt worden waren. Dem neuen Element gab *Boisbaudran* nach seinem Heimatland Frankreich den Namen Gallium.
In der Folgezeit widmete sich *Boisbaudran* sehr intensiv der Darstellung größerer Mengen an Gallium, das er bislang nur als äußerst geringen Niederschlag auf Zinkblechen abgeschieden hatte. Zu diesem Zweck arbeitete er mehrere hundert Kilogramm an galliumhaltiger Zinkblende auf. Noch am Ende des Jahres 1875 gelang ihm durch Elektrolyse einer alkalischen Galliumhydroxid-Lösung die Darstellung von etwa einem Gramm des Metalls. Eine Probe hiervon legte er der Französischen Akademie der Wissenschaften am 6. Dezember 1875 vor. Wenig später konnten *Boisbaudran* und dessen Mitarbeiter *E.-C. Jungfleisch* aus etwa 4000 kg Zinkblende 75 g Gallium isolieren, so daß eine umfassende Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Metalls erfolgen konnte.

## Das Eka-Aluminium

Und noch eine zweite Bewährungsprobe wurde mit der Entdeckung des Galliums geliefert. Als der russische Chemiker *D. I. Mendelejew* von den Ergebnissen *Boisbaudrans* Kenntnis erhielt, erkannte er im Gallium das von ihm vor fünf Jahren vorhergesagte »Eka-Aluminium« [12]. *Mendelejew* hatte nämlich im Dezember 1870 unter dem Titel »Natürliches System der Elemente und seine Anwendung zur Angabe der Eigenschaften von unentdeckten Elementen« der Russischen Chemischen Gesellschaft eine Arbeit unterbreitet, die die direkte Fortsetzung seiner im März 1869 derselben Gesellschaft vorgelegten ersten Arbeit zum Periodensystem der Elemente war (s. S. 124). In ihr hatte *Mendelejew* u. a. auf »das Fehlen einer großen Zahl der Analoga des Bors und Aluminiums, d. h. der Elemente, die zur III. Gruppe gehören«, hingewiesen und die wichtigsten Eigenschaften der zu erwartenden Elemente vorausgesagt. Zu diesen »Eka-Elementen« zählte neben dem Ekabor (Skandium, entdeckt 1879) und Eka-Silizium (Germanium, entdeckt 1886) das Eka-Aluminium. Die von *Mendelejew* vorausgesagten Eigenschaften des Galliums und seiner Verbindungen stimmten, ebenso wie bei den anderen beiden Elementen, ausgezeichnet mit der Wirklichkeit überein. Somit konnte *Mendelejew* neben *Lars Fredrik Nilson* (1840 bis 1899), dem Entdecker des Skandiums (s. S. 212), und *Clemens Alexander Winkler* (1838 bis 1904), dem Entdecker des Germaniums (s. S. 172), auch *P.-É. Lecoq de Boisbaudran* »zu den wahren Befestigern des periodischen Gesetzes« rechnen.

## Gallium; ein Metall mit großer Zukunft?

Gallium ist ein glänzend weißes, weiches, dehnbares Metall mit einem Schmelzpunkt von 29,78 °C (Gallium schmilzt also in der Hand!). Sein Siedepunkt liegt bei über 2300 °C.
Reine Galliumerze stehen, wie bereits erwähnt wurde, für eine Verhüttung praktisch nicht zur Verfügung; man ist auf eine Aufarbeitung von Galliumkonzentraten aus anderen Prozessen angewiesen. So wurden Verfahren zur Galliumgewinnung aus Zinkblenden und aus Kohlenflugasche ausgearbeitet. Viele der eingeschlagenen Wege erwiesen sich jedoch als sehr kostspielig. Da Aluminium in seinen Mineralien (z. B. im Bauxit $Al_2O_3 \cdot H_2O \longrightarrow 2\,AlOOH$) vielfach mit Gallium vergesellschaftet vorkommt, bieten sich bei der Aluminiumproduktion Möglichkeiten zur Galliumgewinnung. Von Interesse ist die Gewinnung des Galliums als Nebenprodukt bei der Darstellung von Reinstaluminium (99,99 % Al) mit Hilfe der »Dreischichtenelektrolyse«. Im Verlauf der Elektrolyse reichert sich neben anderen Verunreinigungen auch Gallium in der Anodenlegierung an. Die Menge schwankt je nach dem Galliumgehalt des ursprünglich eingesetzten Bauxits zwischen 1 bis 4 kg je Tonne Legierung. Durch geeignete Lösungsprozesse, fraktionierte Kristallisation usw., kann das Gallium dann von Aluminium und den anderen Elementen abgetrennt werden.



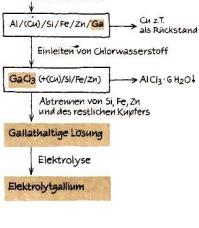
Gallium schmilzt bei Körpertemperatur

Ursprünglich benutzte man Gallium im wesentlichen als Thermometerfüllung zum Messen hoher Temperaturen. In den letzten Jahren hat es sich aber in zunehmendem Maße viele Anwendungsgebiete erobert. Gallium wird auf Grund seiner großen Benetzungsfähigkeit sowie seiner hohen Reflexionswirkung für die Herstellung optischer Spiegel gebraucht. Statt Quecksilber kann es als ungiftige Sperrflüssigkeit für Gasvolumenmessungen bei höheren Temperaturen benutzt werden. Weiterhin eignet es sich wegen des niedrigen Schmelzpunktes für Verschlüsse an automatischen Feuerlöschgeräten. Gallium bildet mit einigen Metallen tiefschmelzende Legierungen. Eine Legierung aus 62 Teilen Gallium, 25 Teilen Indium und 13 Teilen Zinn hat einen Schmelzpunkt von 5 °C.

Für all diese Anwendungszwecke ist jedoch die Menge des gebrauchten Galliums nur gering, so daß eine Nachfrage höchstens in der Größenordnung von einigen Kilogramm liegt. Bisher hat die Galliumproduktion in den einzelnen Ländern keine großen Ausmaße angenommen. Die deutsche Erzeugung betrug im Jahre 1939 50 Kilogramm, die bei der Aufarbeitung von Hüttenrückständen des Mansfelder Kupferschiefers anfielen. In den USA waren es 1951 ebenfalls nicht mehr als 90 Kilogramm. Auch in der Deutschen Demokratischen Republik existiert eine Galliumproduktion. Die Untersuchungen der Forschungs- und Entwicklungsstelle des VEB Chemiewerk Greiz-Dölau hatten zum Ergebnis, daß ab 1961 der Galliumbedarf der DDR durch eigenes Aufkommen gedeckt werden konnte.

Eine wesentliche Ausdehnung der Galliumproduktion könnte in den einzelnen Ländern durch die Entwicklung geeigneter Legierungen beschleunigt werden, die gegen Gallium bei höheren Temperaturen beständig sind. Da es in einem sehr großen Temperaturbereich flüssig ist und andererseits auch bei hohen Temperaturen nur einen kleinen Dampfdruck hat, würde es sich als ideales Kühlmittel in Kernreaktoren eignen. Dem steht allerdings einmal entgegen, daß es im Vergleich zum Natrium, das auch für diesen Zweck verwendet wird, mehr Neutronen absorbiert, die damit der Kernreaktion verlorengehen. Ein weiterer Nachteil ist die große Legierungsfreudigkeit des Galliums, so daß nur wenige Werkstoffe als Rohrleitungsmaterial in Frage kämen.

Auf dem Gebiet der Halbleiter gewinnt Gallium auch zusehends an Bedeutung. Hochgereinigtes Gallium (99,999 % Ga) dient zur Dotierung von n-p-n-Transistoren. Von geeigneten Galliumverbindungen, die Halbleitercharakter haben, sind das Galliumphosphid, GaP, das Galliumarsenid, GaAs, und das Galliumantimonid, GaSb, zu nennen. Galliumarsenid eignet sich auch als Bauelement für Sonnenbatterien, die sichtbares Licht direkt in elektrische Energie verwandeln können. Somit kann es für die Weltraumfahrt von starkem Interesse sein. All diese Anwendungsgebiete lassen es als sicher erscheinen, daß auch für die Zukunft des Galliums „gesorgt" ist.




Schema zur Gewinnung von Gallium aus der Anodenlegierung der Dreischichtenelektrolyse

Benutzte Literatur:


[1] *Marggraf, A. S.*: Abh. königl. Akad. Wiss. Berlin 1754; Chemische Schriften, 1. Teil («Neue verbesserte Auflage»), Berlin 1768, S. 187–233; Crells Neues chem. Archiv **6**, 216 (1787).

[2] *Wöhler, F.*: Pogg. Ann. **11**, 146 (1827).

[3] *Bugge, G.*: Das Buch der großen Chemiker, Verlag Chemie, GmbH., Berlin 1929, Bd. II, S. 33.

[4] *Wöhler, F.*: Ann. chim. phys. [2], **37**, 66 (1828); Briefwechsel zwischen *J. Berzelius* und *F. Wöhler* im Auftrage der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, hrsg. von O. Wallach, Leipzig 1901, Bd. I, S. 200.

[5] *Wöhler, F.*: Liebigs Ann. Chem. **53**, 422 (1845); Aus *Justus Liebigs* und *Friedrich Wöhlers* Briefwechsel in den Jahren 1829 bis 1873. Hrsg. von *A. W. v. Hofmann*, Braunschweig 1888. Bd. I, S. 251.

[6] *Sainte-Claire Deville, H.*: Ann. chim. phys. [3], **43**, 7 (1855).

[7] *Bunsen, R. W.*: Pogg. Ann. **92**, 648 (1854); *Sainte-Claire Deville, H.*: Compt. rend. **39**, 325 (1854).

[8] *Vauquelin, N.-L.*: Ann. chim. phys. [1], **26**, 155 (1798).

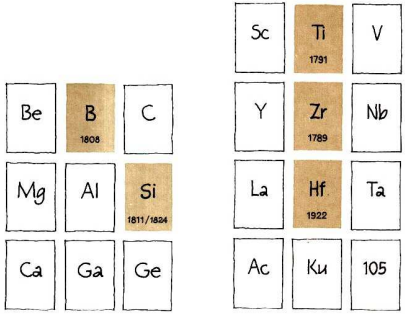
[9] *Wöhler, F.*: Pogg. Ann. 13, 577 (1828); Ann. chim. phys. [2], 39, 77 (1828); *Bussy, A.-A.-B.*: J. chim. médicale **4**, 453 (1828).

[10] *Lebeau, P.*: Ann. chim. phys. [7], **16**, 457 (1899).

[11] *de Boisbaudran, P.-É.-L.*: Compt. rend. **81**, 493 (1875); Am. Chemist **6**, 146 (1875); Compt. rend. **82**, 168 (1876).

[12] *Mendelejew, D. I.*: Compt. rend. **81**, 969 (1875).

# *Der Sand verwandelt sich: Silizium, Bor; Titan, Zirkonium und Hafnium*



## Von »Fluorkieselgas« und dem Element »Kiesel«: Silizium

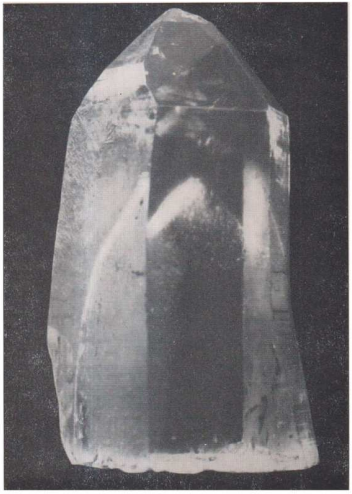
Silizium ist — nach dem Sauerstoff — das zweithäufigste Element der Erdkruste. Diese besteht zu etwa 90 % aus Silikaten und Siliziumdioxid. So wird uns auch verständlich, daß ungefähr ein Viertel aller bekannten Minerale Silikate sind. Das freie Siliziumdioxid bildet in Form von Quarz einen der Gemengebestandteile des Granits und mancher anderer Gesteine. Quarz ist — neben anderen silikatischen Materialien — schon im Altertum zur Glasherstellung benutzt worden. In Ägypten, Syrien, Phönizien und an den Küsten des Schwarzen Meeres stand schon vor etwa drei- bis viertausend Jahren die Glasmacherkunst in hoher Blüte. Doch erst im 17. Jahrhundert u. Z. setzte sich allmählich die Auffassung durch, daß ein besonderer Stoff in den Materialien enthalten sei, die sich zur Glasfabrikation eigneten. Es vergingen jedoch noch viele Jahrzehnte, bis man durch Zufall auf eine der »Schlüsselsubstanzen« für die Siliziumdarstellung stieß.

Bei seiner »Untersuchung über den Flußspat und dessen Säure« erhielt *Scheele* 1771 (da er in Glasgefäßen gearbeitet hatte) neben der »Fluß(spat)säure«, HF, zwangsläufig auch Siliziumtetrafluorid, $SiF_4$ [1]. Das Gas hydrolysierte in der Vorlage zu Siliziumdioxid und bildete mit dem dabei freiwerdenden Fluorwasserstoff die Hexafluorokieselsäure (s. S. 116):

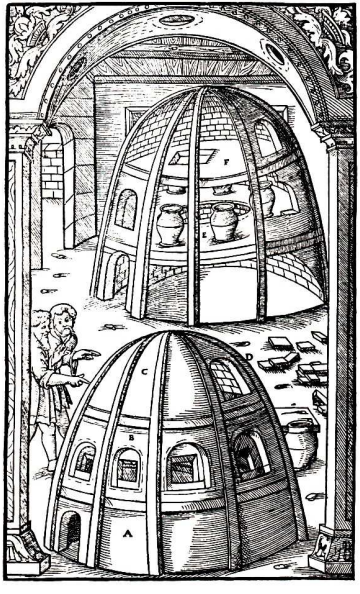
$$3\ SiF_4 + 2\ H_2O \rightarrow SiO_2\downarrow + 2\ H_2SiF_6$$

Zahlreiche Forscher versuchten, das »Fluorkieselgas«, wie es von *Berzelius* bezeichnet wurde, in die Bestandteile zu zerlegen. *Gay-Lussac* und *Thénard* erhitzten 1811 Siliziumtetrafluorid mit Kalium und erhielten dabei ein rotbraunes Pulver. Bei diesem dürfte es sich um ein — allerdings stark mit Kaliumhexafluorosilikat und Kaliumfluorid — verunreinigtes, amorphes Silizium gehandelt haben:

$$SiF_4 + 4\ K \rightarrow Si + 4\ KF$$
$$SiF_4 + 2\ KF \rightarrow K_2[SiF_6]$$
$$\overline{2\ SiF_4 + 4\ K \rightarrow Si + 2\ KF + K_2[SiF_6]}$$



Natürlicher Bergkristall (Geisterquarz aus Brasilien)



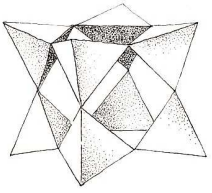
Mittelalterlicher Brenn- und Schmelzofen (aus *G. Agricola* „De Re Metallica")

Derartige Öfen dienten vor allem zur Herstellung von Töpferwaren. Als Rohstoff für die keramischen Erzeugnisse wird auch heute noch gewöhnlicher, mit Eisenoxid, Kalziumkarbonat und anderen Mineralien verunreinigter Töpferton verwendet. Die Hauptbestandteile des Tons sind Tonmineralien, die strukturell zu den Schichtsilikaten gehören. Die wichtigsten Tonmineralien sind Kaolinit, Montmorillonit und Illit

Im Jahre 1824 wiederholte *Berzelius* den Versuch und kam zum gleichen Ergebnis wie die beiden Franzosen. Allerdings wusch er die Reaktionsprodukte ausgiebig mit Wasser und entfernte sowohl Kaliumfluorid als auch das schwerlösliche Fluorosilikat. Dadurch gelangte er zu einem schon merklich reineren Silizium [2]. *Berzelius* erkannte auch, daß Silizium an der Luft zu »Kieselerde« verbrennt. Deshalb nannte er dieses Element »Kiesel«. Der Name »Silizium« (von silex, lat., Kiesel) kam erst später auf. Auch durch Erhitzen des »Chlorkiesels« (Siliziumtetrachlorid, $SiCl_4$) mit Kalium konnte *Berzelius* amorphes Silizium darstellen. Diese Methode wandelte der russische Wissenschaftler *N. N. Beketow* 1865 dahin gehend ab, daß er als Reduktionsmittel dampfförmiges Zink benutzte:

$$SiCl_4 + 2\,Zn \rightarrow Si + 2\,ZnCl_2$$

Dieses Verfahren ist im Prinzip auch heute noch gebräuchlich, wenn es darum geht, hochreines Silizium herzustellen.
Aber auch andere Wege wurden zur Abscheidung des Siliziums eingeschlagen. *Davy* versuchte, jedoch vergebens, Siliziumdioxid mittels des elektrischen Stromes zu zerlegen. Ebenso führte die Reduktion des erhitzten Oxids mit Kaliumdampf nicht zum erhofften Erfolg. Grobkristallines Silizium erhielt erstmals *Sainte-Claire Deville* im Jahre 1854, als er eine »kieselsäure«haltige Schmelze von Natriumaluminiumchlorid elektrolysierte. Das abgeschiedene Aluminium enthielt Silizium, das beim Auflösen des Aluminiums in Salzsäure in kristallisierter Form anfiel [3]. Der gleiche Gedanke lag auch dem Verfahren



Modell einer aus acht Tetraedern zusammengesetzten Alumosilikat-Struktur

In Alumosilikat-Lösungen können sich bei bestimmten $SiO_2$: $Al_2O_3$-Verhältnissen $SiO_4$- und $AlO_4$-Tetraeder — in Abhängigkeit von Temperatur, Druck- und Reaktionszeit — zu verschiedenen Elementarzellen zusammenfinden. Dabei entstehen definierte Kristallstrukturen mit entsprechend ausgebildeten Hohlräumen („Molsiebe")

von *Wöhler* zugrunde, der 1855 technisch erzeugtes Aluminium mit Kaliumhexafluorosilikat und Natrium zusammenschmolz und dabei ein mit Silizium verunreinigtes Aluminium gewann. Das Silizium blieb nach dem Weglösen des Aluminiums mit Salzsäure in Form graphitähnlicher Blättchen zurück.

Siliziumhaltiges Eisen, sogenanntes Ferrosilizium, wurde zuerst von *Berzelius* gewonnen, als dieser ein Gemisch von Quarzsand, Eisenspänen und Koks bis zur Schmelztemperatur des Eisens erhitzte. Die industrielle Erzeugung des als hervorragendes Desoxydationsmittel bei der Stahlerzeugung verwendeten Ferrosiliziums setzte aber erst um die Jahrhundertwende ein. Wenige Jahre zuvor war von dem Amerikaner *E. G. Acheson* die auch technisch akzeptable Lösung zur Gewinnung von Siliziumkarbid, SiC, gefunden worden [4]. Er hatte bei der Schmelzflußelektrolyse eines Gemisches von Ton und Koks an Kohleelektroden die Bildung von glänzend schwarzen, äußerst harten Kristallen beobachtet und sogleich deren große Bedeutung als hervorragendes Schleifmittel erkannt. Im Laufe der Jahre wurden für das Siliziumkarbid weitere wichtige Anwendungsgebiete erschlossen. Wegen seiner hohen thermischen Widerstandsfähigkeit dient es zur Herstellung feuerfester Stoffe, und wegen seines Vermögens, den elektrischen Strom zu leiten, eignet es sich vorzüglich für den Bau von elektrischen Widerständen und als Heizelement in elektrischen Widerstandsöfen.

Silizium findet aber nicht nur in Form vielfältiger Legierungen und als Karbid eine breite technische Anwendung. Von größter Bedeutung sind zahlreiche keramische und sonstige Produkte, die das Silizium als einen wesentlichen Bestandteil enthalten, z. B. Porzellan, Emaille, Glas, Zement, Wasserglas, Silikone usw. Und schließlich sei der Einsatz hochreinen Siliziums als Halbleitermaterial bei der Herstellung von Gleichrichtern, Transistoren, Fotoelementen usw. erwähnt. Mit dieser Aufzählung sind keineswegs alle Anwendungsgebiete des Siliziums und seiner Verbindungen erfaßt. Doch schon diese wenigen Beispiele mögen genügen, um uns die große Bedeutung eines Elements vor Augen zu führen, das als »Sand« in unerschöpflicher Menge zur Verfügung steht.

## al Kaja und das Radikal bore oder boracium: Bor

Wenn wir die Entdeckungsgeschichte des Elements Bor verfolgen, dann begegnen uns auch die Namen der Forscher, die sich um die Isolierung des Siliziums verdient gemacht haben.

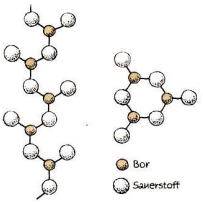
Während Bor in elementarer Form erst Anfang des 19. Jahrhunderts dargestellt werden konnte, war eine seiner wichtigsten Verbindungen, der Borax, ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$), den arabischen Alchemisten schon im frühen Mittelalter bekannt gewesen. Allerdings unterschied man damals noch nicht zwischen solchen Stoffen wie Soda, Pottasche und Borax, sondern bezeichnete sie alle als »al Kaja« (Alkali). Unter dem Namen »Tinkal« gelangte Borax von Zentralasien, wo man ihn aus den dortigen Salzseen gewann, auch nach Europa.

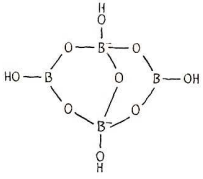
In einer während des 13. Jahrhunderts in Europa auftauchenden und dem Alchemisten *Geber* zugeschriebenen Schrift »Summa perfectionis magisterii« (Die Lehre von der hohen Kunst der Metallveredlung) wird die Verwendung von Borax als Schmelzmittel beschrieben. Der Naturforscher und Arzt *Wilhelm Homberg* (1652 bis 1715) erhielt 1702 durch Erhitzen von Borax mit einer (sauren) wäßrigen Lösung von Eisen(II)-sulfat die Borsäure [5]:

$$B_4O_7^{2-} + 2\ H^+ + 5\ H_2O \rightarrow 4\ H_3BO_3.$$

Diese fand bald als »sal sedativum« (Beruhigungsmittel) in der Medizin weite Verwendung. Der Franzose *Théodore Baron de Hénouville* (1715 bis 1768) stellte 1748 den Borax aus Borsäure und Soda her [6]. Damit war auch die chemische Beziehung zwischen zwei der uns heute geläufigsten Borverbindungen bekannt geworden.

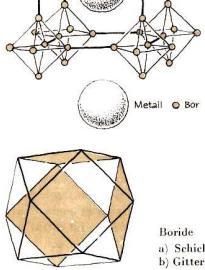
Die Darstellung der Alkalimetalle Natrium und Kalium mittels des elektrischen Stromes durch *Davy* im Jahre 1807 (s. S. 104) sowie die von ihm sogleich erkannte reduzierende Wirkung dieser Elemente war auch der Anstoß für Versuche, das den Borverbindungen zugrunde liegende »Metall« zu isolieren. Dies gelang erstmals *Thénard* und *Gay-Lussac* im Jahre 1808 [7]. Unmittelbar nach *Davys* großem Erfolg war es nämlich den beiden Franzosen geglückt, Natrium



Verknüpfungsmöglichkeiten von $BO_3$-Gruppen sowie Boraxstruktur




und Kalium wesentlich billiger und in größerer Ausbeute durch Glühen der »Alkalien« mit Eisenspänen zu gewinnen (s. S. 115). Somit stand ihnen in reichlicher Menge ein wirksames Reduktionsmittel zur Verfügung. Beim Erhitzen von »glasiger« Borsäure mit Kalium in einem Kupferrohr erhielten sie ein olivgraues, pulverförmiges Produkt, das sich als Gemisch aus Kalium, Kalium-»borat« und dem »Radikal« der Borsäure (gemeint ist das Bor) erwies. Durch Behandeln mit Wasser konnten die Begleitprodukte abgetrennt werden. Das neue »Radikal« erhielt den Namen »bore«. Es erwies sich als sehr oxydabel. Durch Schmelzen des »bore« mit Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat, beim Erhitzen an der Luft oder durch Eindampfen seiner salpetersauren Lösung entstand wieder die Borsäure.

Auch *Davy* war bei seinen elektrochemischen Versuchen auf das Bor gestoßen. Bei der Elektrolyse von geschmolzener Borsäure hatte er schon im Jahre 1807 die Abscheidung einer brennbaren Substanz an den Katoden beobachtet, war jedoch dieser Erscheinung nicht weiter nachgegangen [8]. Im darauffolgenden Jahr gelang *Davy* ebenfalls die Darstellung des von ihm als »boracium« bezeichneten »Radicals« der Borsäure durch Reduktion derselben mit Kalium [9]. Auch er erhielt nur ein pulverförmiges Produkt.

Gemeinsame Versuche zur Darstellung von kristallisiertem Bor wurden erstmals von *Sainte-Claire Deville* und *Wöhler* 1856 in Göttingen unternommen. In Anlehnung an die schon beim Silizium beschriebene Methode schmolzen sie Bortrioxid, $B_2O_3$, oder amorphes Bor mehrere Stunden lang mit Aluminium bei Weißglut in einem Hessischen Tiegel zusammen. Den jeweils erhaltenen Regulus behandelten sie mit Säuren und erhielten als Rückstand neben graphitähnlich aussehenden Blättchen sehr harte, starkglänzende schwarze bis braungelbe Kristalle. Erstere hielten sie für graphitähnlich kristallisierendes Bor, und letztere beschrieben sie als diamantförmig kristallisierendes Bor. Später stellte sich jedoch heraus, daß alle Produkte reine bzw. kohlenstoffhaltige Boride des Aluminiums ($AlB_2$, $AlB_{12}$ bzw. $3\,AlB_{12} \cdot 2\,B_4C$) gewesen waren. Reines kristallisiertes Bor wurde erst im Jahre 1909 von dem Amerikaner *E. Weintraub* durch Reduktion von Bor(III)-chlorid mit Wasserstoff im Hochspannungslichtbogen gewonnen [10]:

$$2\,BCl_3 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,B + 6\,HCl.$$

Das zur Zeit wirtschaftlichste Verfahren der Darstellung von Bor ist die Schmelzflußelektrolyse von Kalium-tetrafluoroborat, $K[BF_4]$, in geschmolzenem Kaliumchlorid mit oder ohne Zusatz von Bortrioxid. Amorphes Bor mit einem Reinheitsgrad von etwa 99,6 % wird heute durch Reduktion von Bortrioxid mit Magnesiumpulver erzeugt:

$$B_2O_3 + 3\,Mg \rightarrow 2\,B + 3\,MgO.$$

Das Interesse der neuzeitlichen Technik an Bor wächst ständig. Wegen seines hohen Neutronen-Einfangquerschnittes dient das Bor-Isotop $^{10}B$ in elementarem Zustand bzw. in Form von Verbindungen (z. B. $H_3BO_3$, $BF_3$, $B_4C$) als Werkstoff für die Steuer-, Havarie- und Abschirmeinrichtungen von Kernreaktoren. Bor ist ein begehrtes Desoxydationsmittel bei der Gewinnung zahlreicher Legierungen von Nichteisenmetallen. In Form des Ferrobors, einer Bor-Eisen-Legierung, spielt es bei der Vergütung von Stählen eine große Rolle. Die Boride zahlreicher Nebengruppenmetalle sind wegen ihrer guten Temperaturwechselbeständigkeit und Korrosionsfestigkeit Ausgangsmaterialien für Formstücke bei Raketendüsen, Strahltriebwerken usw. Borkarbid ist nach dem Diamant mit der härteste Stoff. Es wird vorwiegend als Schleifmittel benutzt. Von den zahlreichen Borverbindungen sind besonders die Borate hervorzuheben, die beim Glasieren keramischer Materialien, als Weichmacher in Reinigungsmitteln, zur Herstellung temperaturbeständiger Glassorten usw. Verwendung finden.

Boride
a) Schichten von Metall- und Boratomen in $MeB_2$-Verbindungen;
b) Gitterbau zahlreicher $MeB_6$-Verbindungen; c) Kubische Struktur der $MeB_{12}$-Verbindungen

## Von den Ursöhnen der Erde: Titanium

Die Entdeckungsgeschichte der Elemente kennt zahlreiche Fälle von »Doppelentdeckungen«. Diese Tatsache ist aus mehreren Gründen verständlich. Einmal war das Publikationswesen in früheren Jahrhunderten bei weitem nicht so ausgedehnt, als daß es alle »Interessenten« sofort erfaßt hätte. Weiterhin war die Charakterisierung der »entdeckten« Stoffe oft sehr lückenhaft oder auch zu ungenau, um einen Vergleich mit den eigenen Arbeitsergebnissen zu erlauben. Hinzu kam, daß einzelne Forscher ihre Entdeckungen oft jahrelang zurückhielten oder, wie beispielsweise im Falle von *Cavendish*, die Veröffentlichung mancher Untersuchungsergebnisse erst nach dem Tode des betreffenden Forschers erfolgte.

Auch Titan ist ein Element, das (in Form seines Dioxids) zweimal entdeckt wurde. Im Jahre 1791 erschien in *Crell's* »Chemischen Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen« eine (ins Deutsche übersetzte) Arbeit von *William Gregor* unter dem Titel »Beobachtungen und Versuche über den Menakanite, einen in Cornwall gefundenen magnetischen Sand«. *Gregor* (1761 bis 1817) war ein englischer Geistlicher, der sich neben seinem eigentlichen Beruf mit naturwissenschaftlichen Untersuchungen, hauptsächlich mit der Mineralanalyse, beschäftigt hatte. Er fand 1791 in dem cornwallischen Eisensand (der zu einem Großteil aus dem heute als Ilmenit bezeichneten »Titaneisenerz« $FeTiO_3$ besteht) das Oxid eines neuen Metalls. Nach dem Fundort des Minerals, »einem Thale des Kirchspiels Menakan in der Grafschaft Cornwall«, erhielt das Metall den Namen »Menachine«.

Dasselbe Oxid entdeckte wenige Jahre später der deutsche Chemiker und Apotheker *Martin Heinrich Klaproth* (1743 bis 1817) aus Berlin.

Dieser war zuerst Apothekerlehrling in Quedlinburg, dann Apothekergehilfe in Hannover gewesen. Weitere Stationen *Klaproths* wurden Berlin und das damalige Danzig. 1771 trat er in den Dienst des Berliner Apothekers *Valentin Rose d. Ä.* (1735 bis 1771), der auch ein angesehener Chemiker war. Schließlich übernahm *Klaproth* eine eigene Apotheke und widmete sich in großem Umfang chemischen Studien. Er hat sich besonders um die quantitative Analyse der Mineralien verdient gemacht. Sein Name ist mit der Entdeckung der Elemente Uran, Zirkonium, Cer sowie Titan, Strontium und Tellur verbunden. Seit 1787 lehrte *Klaproth* als Professor der Chemie am kgl. Feldartillerie-Corps und seit 1791 an der kgl. Artillerie-Akademie. 1810 wurde er der erste Professor der Chemie an der Universität Berlin.

*Klaproth* war nun 1795 bei der Untersuchung des »hungarischen rothen Schörls« auf eine weiße »Erde« gestoßen, die er als das Oxid eines bis dahin unbekannten Metalls ansah. Da sich wegen des »normalen« chemischen Verhaltens der Verbindung keine Anknüpfungspunkte für eine geeignete Namenswahl ergaben, hielt es *Klaproth* »für besser, eine solche Benennung auszuwählen, die an sich gar nichts sagt, und folglich auch zu keinen unrichtigen Begriffen Anlaß geben kann«. Und weiter fuhr er fort: »Diesem zufolge will ich den Namen für die gegenwärtige metallische Substanz, gleichergestalt wie bei dem Uranium geschehen, aus der Mythologie, und zwar von den Ursöhnen der Erde, den Titanen, entlehnen, und benenne also dieses neue Metallgeschlecht Titanium« [11].



*Martin Heinrich Klaproth*

Bald darauf erkannte *Klaproth*, daß das von *Gregor* aus dem Menakanit isolierte Oxid identisch war mit der Erde, die er aus dem »hungarischen rothen Schörl« (Rutil, $TiO_2$) abgeschieden hatte. Sofort billigte er die Priorität der Entdeckung dem Engländer zu.

Zahlreiche Chemiker beschäftigten sich in den folgenden Jahrzehnten mit den Verbindungen des Titans. *F. Wöhler* untersuchte 1826 ein kubisch kristallisiertes Mineral, das aus Laurvig in Norwegen stammte. In diesem fand er neben »Kalk« und Zererde, Eisen- und Uranoxid sowie Wasser und Fluor relativ viel Titan»säure«. Das Mineral erhielt von *Wöhler* den Namen Pyrochlor. Es sollte 13 Jahre später bei der Entdeckung des Elements Niob eine bedeutsame Rolle spielen (s. S. 204). Schon 1822 hatte der Engländer *William Hyde Wollaston* (1766 bis 1828) in Hochofenschlacken das metallartig aussehende »Kohlenstoffstickstofftitan« ($Ti_{10}C_2N_8 = Ti(CN)_2 \cdot 3\,Ti_3N_2$) gefunden und es für reines Titan gehalten. Dieser Meinung schlossen sich viele Chemiker an, unter ihnen auch *Berzelius*. Erst im Jahre 1849 konnte *Wöhler* zeigen, daß die kup-

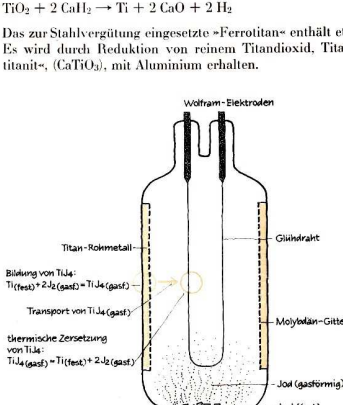
ferroten »Hochofenwürfel« neben Titan auch Kohlenstoff und Stickstoff enthielten [12]. In metallischer Form wurde Titan 1825 erstmals von *Berzelius* durch Reduktion von Kaliumhexafluorotitanat, $K_2[TiF_6]$, mit Kalium dargestellt [13]. Allerdings waren die Produkte noch stark verunreinigt. Titan mit einer Reinheit von etwa 95 % erhielten 1887 die Schweden *Lars Fredrik Nilson* und *Sven Otto Petterson* durch Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit Natrium in einem luftdicht abgeschlossenen Stahlzylinder. Diese Methode verbesserte der Amerikaner *M. A. Hunter* und erreichte 1910 eine Steigerung der Reinheit des Titans auf 99,9 % [14]. Jetzt war es auch schon möglich, das Metall im warmen Zustand zu walzen. Ein weiteres Absenken des Fremdstoffgehalts gelang den Holländern *A. E. van Arkel* und *J. H. de Boer* ab 1925 durch Anwenden einer Methode, die auf dem »chemischen Transport« flüchtiger Verbindungen und ihrer anschließenden thermischen Zersetzung beruht [15]. Das zur Zeit gebräuchlichste Herstellungsverfahren für Titan ist die Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit Magnesium bei etwa 800 bis 950 °C unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon oder Helium (*Kroll*-Verfahren, 1937):

$$TiCl_4 + 2\,Mg \rightarrow Ti + 2\,MgCl_2$$

Ein wesentlich unreineres Titan entsteht bei der Reduktion von Titandioxid mit Kalziumhydrid:

$$TiO_2 + 2\,CaH_2 \rightarrow Ti + 2\,CaO + 2\,H_2$$

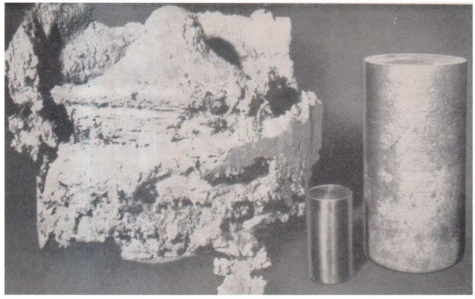
Das zur Stahlvergütung eingesetzte »Ferrotitan« enthält etwa 10 bis 40 % Titan. Es wird durch Reduktion von reinem Titandioxid, Titaneisenerz und »Kalktitanit«, ($CaTiO_3$), mit Aluminium erhalten.



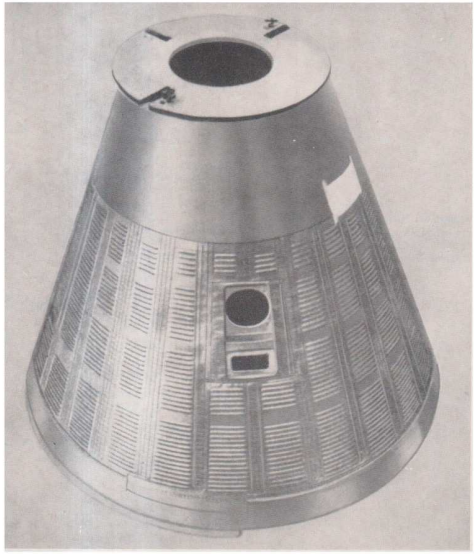

Laboratoriumsanordnung zum Titantransport über die Gasphase nach *van Arkel* und *de Boer* (schematisch)

Titan gehört zu den Metallen, die in den letzten Jahrzehnten »Karriere« gemacht haben [16]. In jüngster Zeit wurde auch die breitere Öffentlichkeit auf dieses wertvolle Element aufmerksam gemacht, als die Analysen des Mondgesteins einen außergewöhnlich hohen Titan-Gehalt (rd. 10 % $TiO_2$ als Ilmenit $FeTiO_3 \triangleq FeO \cdot TiO_2$) ergaben.[1]) In erster Linie eignet es sich als ausgezeichneter Konstruktionswerkstoff. Es dürfte die moderne Technik in genau dem gleichen Maße beeinflussen, wie es seinerzeit der rostfreie Stahl und das Aluminium getan haben. Vergleichsweise viel Titan wird in der Flugzeug- und Rake-

[1]) Die Hauptkomponenten der Gesteinsproben sind Ilmenit, Augite (Gruppe wichtiger gesteinsbildender Mineralien) und Feldspäte. Relativ groß ist der Anteil von Chrom, Yttrium und Zirkonium, während z. B. Blei- und Wismut-Verbindungen selten sind und Silber, Gold sowie Platin fast gänzlich fehlen.



Titanschwamm und Titanblöcke



Innenschale der „Mercury"-Raumkapsel aus Titanblech

tenindustrie gebraucht, da es sich durch große Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit bei hohen und tiefen Temperaturen auszeichnet. Im chemischen Anlagenbau ist es — ebenfalls wegen seines inerten chemischen Verhaltens — sehr gefragt. Ferrotitan-Legierungen sind ausgezeichnete Desoxydations- und Denitrierungsmittel für die Stahlindustrie. Aber auch zahlreiche Nichteisenmetall-Legierungen mit Titan als Komponente haben weite Anwendungsgebiete (Konstruktionswerkstoffe, Veredlungswerkstoffe) gefunden. Von den technisch wichtigen Titanverbindungen wollen wir nur das Titandioxid erwähnen, das der zur Zeit beste weiße Pigmentfarbstoff ist. Es übertrifft die Deck- und Färbkraft aller anderen handelsüblichen weißen Pigmente um ein Vielfaches. Während 1920 die Jahresproduktion an Titandioxid in der Welt bei etwa 1000 t lag, stieg sie im Jahre 1940 auf 100000 t und betrug 1957 bereits 800000 t.

## Stets gemeinsam: Zirkonium und Hafnium

Zirkonium ist ein Kind des Atomzeitalters. Wegen seines hohen Korrosionswiderstands gegenüber einer Reihe von Stoffen, seiner guten Warmfestigkeit sowie Verformbarkeit und wegen seines sehr niedrigen Absorptionsquerschnitts für thermische Neutronen ist Zirkonium in der Kerntechnik unentbehrlich geworden. Es kann schon heute als klassischer Reaktorwerkstoff angesprochen werden [17].

Das Zirkonium wurde (in Form seines Dioxids, $ZrO_2$) 1789 von dem deutschen Apotheker und Chemiker *Martin Heinrich Klaproth* (1743 bis 1817) entdeckt, der im gleichen Jahr auch das Uran fand (s. S. 248). Bei der Untersuchung eines aus Ceylon stammenden und als »Jargon« bezeichneten Edelsteins konnte er ein neues Oxid isolieren, das er »Zirkonerde« nannte [18]. Den Namen leitete er von dem Mineral »Zirkon« ab, zu dessen Abart eben der farblos bis blaßstrohgelb aussehende »Jargon« gehört. *Klaproth* verdankte diese Entdeckung seiner großen Meisterschaft im analytischen Arbeiten. Denn schon mehrere Forscher vor ihm hatten den Zirkon analysiert, ohne jedoch das neue Metall bemerkt zu haben. Wenige Jahre später fand *Klaproth* die Zirkonerde auch in dem Edelstein Hyazinth, der ebenfalls eine Abart des Zirkons (chemisch: Zirkoniumorthosilikat, $ZrSiO_4$) ist.

Metallisches Zirkonium wurde erstmals durch *Berzelius* im Jahre 1824 als schwarzes Pulver erhalten, als er das von ihm aufgefundene Kaliumhexafluorozirkonat, $K_2[ZrF_6]$, mit Kalium erhitzte [19]. Allerdings war das Metall — vorwiegend durch Zirkoniumdioxid — verunreinigt.

Ein Absenken des Fremdstoffgehalts im Zirkonium wurde praktisch mit den gleichen Methoden erreicht, die wir beim Titan kennengelernt haben. Dazu gehört das Verfahren von *D. Lely*, jr., und *L. Hamburger*, die 1914 ein genügend reines Metall durch Erhitzen von gereinigtem Zirkonium(IV)-chlorid mit reinstem Natrium in einer Stahlbombe erhielten [20]. Zirkonium höchster Reinheit stellten *van Arkel, de Boer* und *J. D. Fast* in den Jahren 1925 und 1926 durch thermische Zersetzung von Zirkonium(IV)-jodid, $ZrJ_4$, her. Dieses »Jodid-Verfahren« wurde auch in die Technik übertragen. Für die Gewinnung des Zirkoniums aus seinen Verbindungen kommen im wesentlichen drei Verfahren in Frage:

— Reduktion des Tetrachlorids mit Magnesium oder Natrium (*Kroll*-Verfahren),

— Schmelzflußelektrolyse eines Gemisches von $K_2[ZrF_6]$ und NaCl,

— Reduktion von $K_2[ZrF_6]$ mit Natrium (Methode nach *Berzelius*).

Die Technologie der Zirkoniumgewinnung wird jedoch noch von einem weiteren Verfahrensschritt gekennzeichnet. Wir meinen die Abtrennung des ständigen Zirkoniumbegleiters, des Hafniums. Auf Grund seines hohen Einfangquerschnitts für thermische Neutronen verschlechtert selbst ein geringer Gehalt an Hafnium im Zirkonium die kerntechnischen Eigenschaften des letzteren. Da der Radius des Hafnium(IV)-ions als Folge der »Lanthanidenkontraktion« nahezu mit dem des Zirkonium(IV)-ions übereinstimmt[1]), wird die Trennung der

[1]) Vgl. S. 211.

beiden Metalle zu einem Hauptproblem der Gewinnungsverfahren nuklearreinen Zirkoniums. Man nutzt bei der Zirkonium-Hafnium-Trennung gewisse Unterschiede in der Löslichkeit, in den Siedepunkten, den Verteilungskoeffizienten usw. entsprechend zusammengesetzter Verbindungen aus und gelangt so nach vielfacher Wiederholung der Prozesse zu den reinen Zirkonium- bzw. Hafnium-Verbindungen.

Die Entdeckung des Elements 72 im Jahre 1922 durch den ungarischen Chemiker *Georg von Hevesy* (1885 bis 1966) und den holländischen Physiker *Dirk Coster* (geb. 1889) war durch die moderne Physik vorbereitet worden. Kurz vor Ausbruch des ersten Weltkriegs veröffentlichte der junge englische Physiker *H. G. J. Moseley* einige Arbeiten, die sich mit dem gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Ordnungszahl und Röntgenspektren der Elemente beschäftigten (s. S. 127) [21]. Auf Grund des nach ihm benannten Gesetzes wurde es überhaupt erst möglich, die Zahl der im Periodensystem noch unbekannten Elemente exakt vorauszusagen. Eines dieser Elemente mußte die Ordnungszahl 72 haben. Doch unter welchen der damals bekannten Mineralien sollte man es suchen? Der französische Chemiker *Georges Urbain* (1872 bis 1938), dem in den Jahren von 1905 bis 1907 (unabhängig von *Auer von Welsbach* (1858 bis 1929)) die Entdeckung des Lutetiums gelungen war (s. S. 215), glaubte im Jahre 1911 das Element 72 in den löslichen Anteilen seiner Lutetiumfraktionen spektralanalytisch nachgewiesen zu haben. Er nannte das neue »Element« Celtium [22]. Durch den Ausbruch des Weltkriegs wurden seine Arbeiten für längere Zeit unterbrochen. Erst 1922 wandte sich *Urbain* wieder dem Celtium zu.

Um diese Zeit hatte aber *Niels Bohr* gerade seine Deutung des Periodensystems der Elemente auf Grund der Quantentheorie des Atombaus veröffentlicht. Aus ihr folgt auch, daß Element 72 nicht zu der Gruppe der »Seltenerdmetalle« gehöre, sondern ein Homologes des Zirkoniums sein mußte. Demnach sollte sich das neue Element in Zirkoniummineralien aufspüren lassen. Da zu vermuten war, daß das Element 72 nur in geringer Menge vorkommen würde, mußte für die »Spurensuche« eine empfindliche Methode herangezogen werden. Was lag näher, als sich der Röntgenspektroskopie zu bedienen? *Bohr* beauftragte *von Hevesy* und *Coster*, die damals in seinem Kopenhagener Institut arbeiteten, mit der Suche nach dem Element 72 in einem norwegischen Zirkon zu beginnen. Die von *Bohr* vermutete Annahme wurde vollauf bestätigt. In seinem Nobel-Vortrag am 10. Dezember 1922 konnte *Bohr* mitteilen, daß es *von Hevesey* und *Coster* gelungen war, Element 72 röntgenspektroskopisch in Zirkoniummineralien nachzuweisen. Wenig später folgten auch die ersten Mitteilungen hierüber in der englischen Fachzeitschrift »Nature« [23]. Das neu entdeckte Element erhielt zu Ehren der Stadt Kopenhagen den Namen »Hafnium« (von Hafniae, lat., Kopenhagen).

Aus der Intensität einzelner Röntgenlinien des Hafniums konnten die beiden Forscher auch auf den ungefähren Hafniumgehalt der Zirkoniummineralien schließen. Sie fanden weiterhin, daß durch fraktionierte Kristallisation der

| Mineral | | Formel | $ZrO_2$ | $HfO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Baddeleyit | | $ZrO_2$ | 97,7 | 1,2 |
| Zirkon aus: | | $ZrSiO_4$ | | |
| Frankreich | | | 64,8 | 1,2 |
| Indien | | | 64,0 | 1,2 |
| Norwegen | | | 63,2 | 1,0 |
| Brasilien | | | 64,0 | 0,4 |
| Malakon (Madagaskar) | Abarten des Zirkons | | 53,2 | 3,4 |
| Cyrtolith (USA) | | | 52,4 | 5,5 |
| Thortveitit (Madagaskar) | | $(Sc,Y)_2Si_2O_7$ | 1,3 | 1,0 |

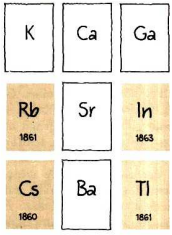
Kalium- und Ammonium-Doppelfluoride vom Typ $M_2^I[ZrF_6]$ bzw. $M_2^I[HfF_6]$ eine Anreicherung und (bei vielfacher Wiederholung) auch eine völlige Abtrennung des Hafniums von seinem »Wirtsmetall« Zirkonium möglich ist.

Zwischen *Urbain* und den beiden Entdeckern des Hafniums kam es noch zu einem Prioritätsstreit, der eindeutig zugunsten von *von Hevesy* und *Coster* entschieden wurde. Trotzdem ist es nicht abwegig, auch in den Mineralien der Seltenerdmetalle das Hafnium zu vermuten, weil diese fast immer von Zirkonium begleitet werden.

Benutzte Literatur:

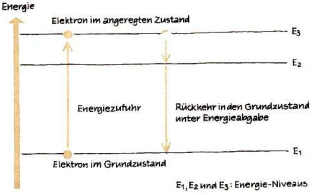

[1] *Scheele, C. W.:* Kongl. Vetenskaps-Akademiens handlinger **1771**, 120.
[2] *Berzelius, J. J.:* Annals of Phil. [1], **24**, 121 (1824).
[3] *Sainte-Claire Deville, H.:* Compt. rend. **39**, 321 (1854); J. pharm. chim. [3], **26**, 285 (1854); J. prakt. Chem. **63**, 113 (1854).
[4] DRP 76 629 (1892); 85 197 (1894), AP 542 982, 654 284 (1894), EP 1222 (1894).
[5] *Homberg, W.:* Mém. Acad. (Paris) **33**, 50 (1702).
[6] *de Hénouville, Th.:* Mém. de math. et de phys. **1**, 295 (1748).
[7] *Gay-Lussac, L.-J.,* u. *L.-J. Thénard:* Ann. chim. phys. [1], **68**, 169 (1808).
[8] *Davy, H.:* Philos. Trans. **98**, 43 (1808).
[9] *Davy, H.:* Philos. Trans. **98**, 343 (1808); ibid. **99**, 75 (1809).
[10] *Weintraub, E.:* Trans. Amer. electrochem. Soc. **16**, 165 (1909).
[11] *Bugge, G.:* Das Buch der großen Chemiker, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1929, S. 337.
[12] *Wöhler, F.:* z. B. in Ann. chim. phys. [3], **28**, 382 (1850); ibid. [3], **29**, 166 (1850); Ann. **73**, 34 (1850).
[13] *Berzelius, J. J.:* Pogg. Ann. **4**, 3 (1825).
[14] *Hunter, M. A.:* J. Amer. chem. Soc. **32**, 330 (1910).
[15] *van Arkel, A. E.,* u. *J. H. de Boer:* Z. anorg. allg. Chem. **148**, 345 (1925); vgl. allgemein zur Methode: Schäfer, H., »Chemische Transportreaktionen«, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.
[16] *Heusinger, H.,* u. *G. Wiegand:* Wissenschaft und Fortschritt **13**, 349 (1963).
[17] *Schreiter, W.:* »Seltene Metalle«, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962, Bd. III, S. 362.
[18] *Klaproth, M. H.:* Crell's Ann. **11**, 7 (1789); Ann. chim. phys. [1], **1**, 6 (1789).
[19] Ann. chim. phys. [2], **26**, 43 (1824) — Auszug eines Briefes von *Berzelius* an *Dulong.*
[20] *Lely, D.,* u. *L. Hamburger:* Z. anorg. Chem. **87**, 209 (1914).
[21] *Moseley, H. G. J.:* Philos. Mag. [6], **26**, 1024 (1913); ibid. **27**, 703 (1914).
[22] *Urbain, G.:* Compt. rend. **152**, 141 (1911).
[23] *Coster, D.,* u. *G. von Hevesy:* Nature **111**, 79, 182, 252 (1923).

# *Auf der Spur des Lichts: Rubidium, Zäsium; Indium, Thallium*



## Die »äußeren« Spektren der Atome

»Die Emissionsspektralanalyse gestattet den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung aller metallischen Elemente und vieler Nichtmetalle. Ihre Vorzüge liegen in der Schnelligkeit und Empfindlichkeit der Bestimmung bei äußerst geringem Materialverbrauch.«
So steht es in einem Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie geschrieben [1]. Dem Laien mag die »Spektralanalyse« als eine Untersuchungsmethode neben manchen anderen erscheinen; dem analytisch arbeitenden Chemiker ist sie dagegen in vielen Fällen die Methode der Wahl, zumal sich der Nachweis einiger Elemente relativ einfach gestaltet.
Man überführt etwas Analysensubstanz — beispielsweise durch Erhitzen mit Hilfe einer Gasflamme — in den gasförmigen Zustand und beobachtet das dabei ausgesandte Licht in einem Spektralapparat. Jedes Element sendet bei »Anregung« Licht *bestimmter* Wellenlängen aus und kann somit an seinem »Spektrum« eindeutig identifiziert werden.
Die Deutung dieses Sachverhalts verdanken wir der modernen Atomphysik. Danach werden bei nicht zu starker Energiezufuhr nur die in den Atomhüllen befindlichen äußeren Elektronen von energieärmeren Zuständen in energiereichere Zustände »gehoben«. Jetzt befinden sich die Atome nicht mehr im »Grundzustand«, sondern in einem oder in mehreren »angeregten« Zuständen. In diesen verweilen die Atome nur äußerst kurze Zeit. Nach weniger als einer milliardstel Sekunde »springen« die energiereichen Elektronen wieder auf die ursprünglichen, zumindestens aber auf energieärmere Zustände zurück. Die dabei von den Elektronen abgegebene Energie wird in Form von Licht frei.




Das Zustandekommen der Atomspektren

Soweit die »einfache« Deutung der Spektren durch die Physiker. Und ein Physiker war es auch, der vor mehr als hundert Jahren in gemeinsamer Arbeit mit einem Chemiker die Spektralanalyse begründete.

## Bunsen + Kirchhoff und — ein Römer: caesius und rubidus

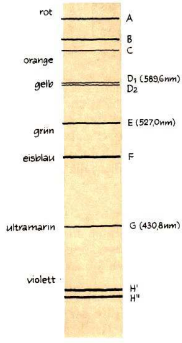
Man schrieb das Jahr 1859. In Heidelberg arbeitete *Robert Wilhelm Bunsen* (1811 bis 1899), der seit Oktober 1852 an der dortigen Universität den Lehrstuhl für Chemie inne hatte. Zu dieser Zeit konnte *Bunsen* schon auf eine ganze Reihe wissenschaftlicher Leistungen zurückblicken. Während seiner Tätigkeit als Lehrer an der Höheren Gewerbeschule in Kassel war ihm die Isolierung des Alkarsins, einer arsenorganischen Verbindung, gelungen. Von 1839 bis 1851 hatte er dann als Professor an der Universität Marburg eine vielseitige wissenschaftliche Tätigkeit entfaltet. So konstruierte er u. a. das »Bunsenelement«, eine galvanische Batterie mit Zink und Kohle als Elektroden. Als ausgezeichneter Analytiker verwandte er einen Großteil seiner Zeit auf die quantitative Untersuchung zahlreicher Mineralien. Viele Bestimmungsmethoden, die dem Chemiker heute geläufig sind, gehen auf *Bunsen* zurück. Drei Semester, vom April 1851 bis September 1852, lehrte er im damaligen Breslau. Hier wurden die Arbeiten über die Zink-Kohle-Batterie weitergeführt. Konstruktive Verbesserungen an der Kohleelektrode ermöglichten es *Bunsen*, durch Elektrolyse geschmolzenen Magnesiumchlorids erstmals Magnesium in größeren zusammenhängenden Stücken herzustellen. Auf analytischem Gebiet entwickelte er die Jodometrie, eine vielseitig anwendbare oxydimetrische Methode der Maß-



*Robert Wilhelm Bunsen*



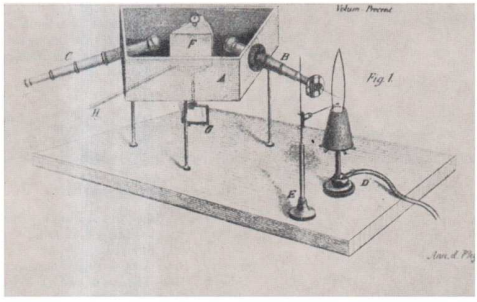
*Gustav Kirchhoff*




analyse, zu höchster Vollendung. Allen bekannt ist der aus dem Laboratorium nicht wegzudenkende »Bunsenbrenner«, der 1855, also während der Heidelberger Zeit, entstanden war [2].

Dadurch, daß sich *Bunsen* intensiv mit den durch verschiedene Metallsalze hervorgerufenen Färbungen der nichtleuchtenden Gasflamme beschäftigt hatte, war er auf ein weiteres zukunftsträchtiges Arbeitsgebiet gestoßen. Von diesen Untersuchungen hatte er seinem Freunde, *Gustav Robert Kirchhoff* (1824 bis 1887), erzählt. Dieser war auf Veranlassung von *Bunsen* 1854 als Professor der Physik nach Heidelberg berufen worden. *Kirchhoff* schlug *Bunsen* die Ausdehnung dieser Versuche auf das Studium der Spektren vor, da er sich als Physiker hiervon eine bessere Unterscheidung der einzelnen Stoffe erhoffte, als es die einfache Betrachtung der Flammenfärbungen jemals ergeben konnte. Zugleich erklärte sich *Kirchhoff* bereit, die Versuche gemeinsam mit *Bunsen* durchzuführen. Diese Zusammenarbeit sollte die schönsten Früchte tragen! In kürzester Zeit gelang *Kirchhoff* die Deutung der *Fraunhofer*schen Linien im Sonnenspektrum. Damit war auch das Verständnis für die mit der Emission und Absorption von Licht verbundenen Vorgänge bei der »Spektralanalyse« gegeben. *Bunsen* — als dem Chemiker — oblag es mehr, die Spektren der verschiedenen Elemente näher zu erforschen. Mit größter Gründlichkeit untersuchte er die Halogenide, Oxide, Sulfate und Karbonate der damals bekannten Alkali- und Erdalkalimetalle; er benutzte Gase verschiedener Zusammensetzung und Temperatur, um daran einen eventuellen Einfluß dieser Größen auf die Lage der Spektrallinien feststellen zu können. Seine Untersuchungen ergaben, »daß die Verschiedenheit der Verbindungen, in denen die Metalle angewandt wurden, die Mannigfaltigkeit der chemischen Prozesse in den einzelnen Flammen und der ungeheure Temperaturunterschied dieser letzteren keinen Einfluß auf die Lage der den einzelnen Metallen entsprechenden Spektrallinien ausübt« [3].

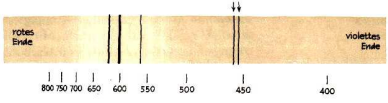
Die neue Nachweismethode erwies sich als überaus empfindlich. Unvorstellbar kleine Mengen an Alkali- und Erdalkalisalzen, getrennt oder im Gemisch miteinander, waren jetzt der Analyse zugänglich geworden.




Der erste Spektralapparat von *Bunsen* und *Kirchhoff*

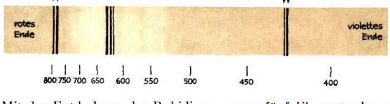
Im kontinuierlichen Spektrum der Sonne beobachtet man dunkle, zumeist sehr schmale Streifen, die nach ihrem Entdecker, *Joseph von Fraunhofer* (1787 bis 1826) Fraunhoforsche Linien genannt werden. Diese Linien sind Absorptionslinien. Sie kommen zustande, indem die die Sonne umgebenden kühleren Gase Licht bestimmter Frequenzen absorbieren. Da jeder Stoff nur Licht der gleichen Frequenzen absorbieren kann, die er selbst zu emittieren vermag (Kirchhoffsches Gesetz der Absorption und Emission), verdanken die einzelnen Linien ihre Existenz der Anwesenheit verschiedener Elemente auf der Sonne. So rühren die Linien $D_1$ und $D_2$, E bzw. G von den Elementen Natrium, Eisen bzw. Kalzium her.

Doch damit nicht genug. Bei den Untersuchungen der Mutterlaugen verschiedener Solwässer war *Bunsen* auf ein der Alkalimetallgruppe angehöriges Metall gestoßen, »welches ein ebenso charakteristisches und einfaches Spectrum gibt wie das Lithium«. Es ließ sich »mit größter Leichtigkeit« an zwei blauen Spektrallinien nachweisen, die keinem der bis dahin bekannten Elemente zugeordnet werden konnten [4, 5]. *Bunsen* war es nämlich gelungen, aus 44 000 kg Dürkheimer Solwasser — nach Abtrennung der Hauptmenge des Lithiums sowie vollständiger Entfernung der Kalzium-, Strontium- und Magnesiumsalze — wenige Gramm des neuen Stoffes zu erhalten. Die herrlich leuchtend blaue Flammenfärbung, die das neue Element hervorrief, veranlaßte *Bunsen* und *Kirchhoff*, als Namen »Caesium mit dem Symbol Cs vorzuschlagen, von caesius, welches bei den Alten vom Blau des heiteren Himmels gebraucht wird«. Als Beleg für die Namenswahl gab *Bunsen* ein Zitat des römischen Schriftstellers *Aulus Gellius* an, der im zweiten Jahrhundert n. d. Zeitenwende lebte und der »caesius« in der oben erwähnten Bedeutung gebraucht hatte.




Charakteristische Spektrallinien von Zäsium (schematisch); Wellenlängen in nm

War die Entdeckung des Zäsiums schon ein außergewöhnlicher Erfolg, so sollte *Bunsen* mit Hilfe der Spektralanalyse noch ein weiteres Element finden. Am 23. Februar 1861 konnte er der Berliner Akademie darüber Näheres berichten. Bei der Untersuchung des Dürkheimer Solwassers hatte er im Spektralapparat auch zwei besonders deutliche violette Linien beobachtet, die er einem weiteren, bis dahin noch unbekannten Element zuordnete. Durch chemische Aufarbeitung von etwa 150 kg Lepidolith, einer Glimmerart, erhielt er eine für seine Untersuchungen notwendige Menge des neuen Elements, vorerst als »Platindoppelsalz«. Neben den schon erwähnten violetten Spektrallinien traten noch zwei weitere im roten Teil des Spektrums auf. Diese Tatsache war der Anlaß, das neue Element Rubidium, Symbol Rb, zu nennen, »von rubidus, welcher von den Alten für das dunkelste Roth gebraucht wird«. Auch in diesem Fall bezog sich *Bunsen* bei der Namensgebung auf ein Zitat des römischen Schriftstellers *Aulus Gellius*.




Charakteristische Spektrallinien von Rubidium (schematisch); Wellenlängen in nm

Mit der Entdeckung des Rubidiums waren fünf Elemente der »Alkaligruppe« bekannt. Vier von ihnen — Natrium, Kalium, Rubidium und Zäsium — waren mit »Hilfe der Physik« isoliert bzw. entdeckt worden: Natrium und Kalium erhielt *H. Davy* 1807 bei der Schmelzflußelektrolyse der betreffenden Hydroxide (s. S. 104), Rubidium und Zäsium »verrieten« sich durch ihr charakteristisches Spektrum. Sie sollten nicht die beiden einzigen bleiben, die mit Hilfe der Spektralanalyse gefunden wurden (s. a. S. 239).

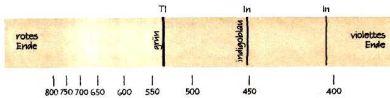
## Wenig später: Thallium und Indium

Die spektralanalytische Methode wurde von den Fachgelehrten mit großem Interesse aufgenommen. Allerorts begann man selber Untersuchungen durchzuführen. So konnte es auch nicht ausbleiben, daß schon nach kurzer Zeit weitere Erfolge gemeldet wurden.

*William Crookes* (1832 bis 1919), ein englischer Privatgelehrter, hatte als erster eine glückliche Hand. Im Jahre 1861 fand er mit Hilfe der Spektralanalyse ein neues Element, das er Thallium nannte [6]. Die Geschichte dieser

Entdeckung begann jedoch schon elf Jahre früher. In dieser Zeit besuchte *Crookes* noch das Royal College of Chemistry in London. Sein Lehrer, der deutsche Chemiker *August Wilhelm von Hofmann* (1818 bis 1892) hatte ihm etwa 5 kg selenhaltiger Rückstände übergeben, die aus der Schwefelsäurefabrik Tilkerode am Harz stammten. Diese arbeitete *Crookes* auf Selen auf, das 1817 von *Berzelius* entdeckt worden war (s. S. 168). Die Rückstände bewahrte er glücklicherweise die kommenden Jahre auf. Als er dann reichlich zehn Jahre später, man schrieb das Jahr 1861, für seine Untersuchungen etwas Tellur benötigte, vermutete er dieses in den »alten« Selenrückständen. Doch seine Versuche, aus ihnen Tellur abzutrennen, verliefen ergebnislos. *Crookes* hatte mittlerweile von der neuen Methode der Heidelberger Forscher erfahren und wollte dem Tellur spektralanalytisch auf die Spur kommen. Zu seiner größten Überraschung beobachtete er im Spektrum eine stark ausgeprägte grüne Linie, die man bei keinem der bisher bekannten Elemente gefunden hatte. Nach der intensiv grünen Flammenfärbung, die von Verbindungen des entdeckten Elements erzeugt wurde, erhielt es den Namen Thallium von thallos (griech. grüner Zweig).

Unabhängig von *Crookes* war, etwa zur gleichen Zeit, auch dem Franzosen *Claude Auguste Lamy* (1820 bis 1878) die Entdeckung des Thalliums geglückt [7]. Der teilweise sehr heftig geführte Prioritätsstreit wurde jedoch eindeutig zugunsten von *Crookes* entschieden, der sich in den darauffolgenden Jahren intensiv mit diesem Element beschäftigt hat. So wurde von ihm u. a. das Atomgewicht (relative Atommasse) mit großer Sorgfalt bestimmt.




Charakteristische Spektrallinien von Thallium und Indium (schematisch); Wellenlängen in nm

Im Jahre 1863 konnte mit Hilfe der Spektralanalyse ein weiteres Element entdeckt werden. In einer gemeinsamen Veröffentlichung gaben der Freiberger Professor *Ferdinand Reich* (1799 bis 1882) und dessen Assistent *Hieronymus Theodor Richter* (1824 bis 1898) die Entdeckung eines Elements bekannt, das im Spektrum eine deutliche indigoblaue Linie zeigte [8]. Sie nannten es daher Indium. In späteren Jahren hat *Richter* erklärt, daß ihm eigentlich die Ehre der Entdeckung allein zukäme. Doch wie war es wirklich? *Reich*, der in Freiberg von 1827 bis 1860 Professor für Physik, von 1842 bis 1856 auch Professor für theoretische Chemie war, leitete seit 1860 das Hüttenlaboratorium in Freiberg. Bei einem Besuch seines ehemaligen Schülers, *Clemens Winkler*, zeigte er diesem einen gelben Niederschlag, der seiner Meinung nach das Sulfid eines unbekannten Elements sein mußte. Die Verbindung stammte aus einer bei Freiberg (Sa.) vorkommenden Erzprobe, die u. a. auch Zinkblende, chemisch Zinksulfid, enthielt. Bei seinen Untersuchungen wollte *Reich* dem kurz zuvor von *Crookes* entdeckten Thallium nachspüren. Da *Reich* farbenblind war, bat er seinen Assistenten *Richter*, die Probe spektralanalytisch zu untersuchen. Im Spektrum fand *Richter* dann die oben bereits erwähnte indigoblaue Linie.

*Reich* und *Richter* isolierten in kleinen Mengen das Chlorid und Hydroxid des neuen Elements. Durch Erhitzen eines Gemisches aus Indiumoxid und Soda mit Kohle erhielten sie auch das unreine Metall. Wenig später gelang ihnen dann die Reduktion des Indiumoxids mit Wasserstoff, wobei das Metall wesentlich reiner anfiel.

## Seltene Metalle?

Die in diesem Abschnitt behandelten Elemente verdanken ihre Entdeckung der Anwendung einer empfindlichen Nachweismethode. Kann man daraus schließen, daß sie in der Natur nur in verschwindend kleinen Mengen vorkommen? Betrachtet man die Angaben zur Durchschnittsmenge der einzelnen Elemente in der Erdkruste, so findet man einiges Erstaunliche. Rubidium ist mit einem

Antil von 300 g t wesentlich häufiger anzutreffen als solche bekannten Metalle wie Nickel (80 g t), Kupfer (70 g t) oder Blei (16 g t). Auch das Zäsium läuft mit einem Vorkommen von 7 g t anderen Elementen, wie beispielsweise Uran (4 g t) oder Brom (1,6 g t), noch den Rang ab. Gleiches gilt für Thallium (0,6 g t) und Indium (0,1 g t), die an Häufigkeit u. a. Palladium (0,01 g t), Platin und Gold (beide 0,005 g t) übertreffen.

Den Grund für ihren »Ruf« als seltene Metalle verdanken Rubidium, Zäsium, Indium und Thallium der Tatsache, daß sie — von wenigen Ausnahmen einmal abgesehen — keine eigenen Mineralien bilden. Aber auch an diesen Metallen stark angereicherte Mineralien sind wenig bekannt. Andererseits findet man beispielsweise aber Rubidium und Zäsium in den ausgedehnten Salzlagerstätten im Raum Halle, und Thallium kommt u. a. in Glimmern und zahlreichen sulfidischen Erzen vor, so auch im Pyrit, $FeS_2$. Beim Abrösten von Pyriten gelangt das Thallium in den Flugstaub und somit bei der Schwefelsäureproduktion in den »Bleikammerschlamm«. In diesem wurde es ja auch entdeckt.

Und ein weiteres sei zur »Ehrenrettung« dieser vier »seltenen« Metalle noch gesagt. Sie gehörten lange Zeit zu den Metallen, die nur ein mehr oder weniger großes »akademisches« Interesse beanspruchten. Die neuzeitliche Technik jedoch hat ihnen sowie zahlreichen anderen Metallen viele Anwendungsgebiete erschlossen, die sie zu »modernen« Metallen machen [9].

So finden Rubidium und Zäsium in Fotozellen Verwendung; bekannt geworden ist die Zäsium-Atomuhr, bei der die außergewöhnlich hohe Konstanz der Schwingungen von Zäsiumatomen zur Zeitmessung ausgenutzt wird. Die Bedeutung des Indiums liegt u. a. auf dem Legierungssektor. So erhöht ein Zusatz von 4 % Indium die Korrosionsbeständigkeit und Lebensdauer von Bleilagermetallen bedeutend. Der größte Teil der Indiumproduktion wurde während des letzten Weltkrieges wohl zur Erzeugung korrosionsverhindernder Überzüge auf Kadmium-Nickel- und Kupfer-Blei-Lagermetallen bei Flugzeugen und Kriegsschiffen verwendet. Weiterhin wird Indium in Magnetwerkstoffen als Legierungspartner eingesetzt. In den letzten Jahren hat hochgereinigtes Indium in der Halbleitertechnik große Bedeutung erlangt. Es dient hier als Dotierungsmetall zur Erzeugung von p-n-Übergängen bei Germaniumtransistoren. »Halbleiterreines« Indium wird in der DDR im VEB Spurenmetalle Freiberg erzeugt. Wachsende Bedeutung gewinnen auch die intermetallischen Halbleiter Indiumarsenid, InAs, und Indiumantimonid, InSb. Auch die Kerntechnik bedient sich — u. a. zum Nachweis von Neutronen — des Indiums. Durch Neutronenbeschuß entsteht das $\beta$-aktive Indium-116 (natürliches Indium enthält zwei stabile Isotope: $^{115}$In: 95,8 %, $^{113}$In: 4,2 %), dessen Strahlung zum indirekten Neutronennachweis genutzt werden kann.

Ebenso wie Indium wird auch Thallium in der modernen Technik vielseitig verwendet, wenngleich die erforderlichen Mengen noch nicht sehr hoch liegen. Thallium wird als Legierungszusatz verwendet, z. B. bei Lagermetallen. Man hat hier Legierungen entwickelt, die in ihren Eigenschaften vielfach die zinnreichen Lagermetalle übertreffen, so daß wertvolles Zinn eingespart werden kann. Quecksilber-Thallium-Legierungen haben tiefe Schmelzpunkte. Eine Legierung mit 8,5 % Tl schmilzt bei −60 °C. Sie kann somit als Füllmaterial für Tieftemperaturthermometer dienen. Vielseitig ist die Verwendung von Thalliumisotopen. So dient das $\beta$-aktive $^{205}$Tl als Strahlungsquelle in der Materialforschung. Es ermöglicht z. B. die einfache Dickenmessung von Zinn- und Bleiüberzügen auf Eisen nach dem Rückstrahlverfahren. In der Papierindustrie kann das Isotop in Profilmeßgeräten verwendet werden, die durch Dickenmessungen an Papierbahnen Rückschlüsse auf die Arbeit der Papiermaschinen zulassen.

Thallium-205 wurde als Kühlmittel für Kernreaktoren vorgeschlagen. Bekannt ist die Verwendung des Selens in Photoelementen und Photowiderständen. Hierfür eignet sich auch gut das Thalliumsulfid, $Tl_2S$, das durch geeignete Behandlung mit Sauerstoff die gewünschten elektrischen Eigenschaften erhält. In den Selentrockengleichrichtern kann als Sperrschicht zwischen dem Halbleiter (Selen) und der Gegenelektrode eine auf die freie Oberfläche des Halbleiters aufgebrachte Schicht aus Thallium dienen. Auch in der Leuchtstoffindustrie

hat das Thallium Eingang gefunden. So kennt man mit Thallium und Mangan aktivierte Kalziumpyrophosphatleuchtstoffe, die lange mit roter Farbe nachleuchten.

All die angeführten Verwendungszwecke verbrauchen nur einen geringen Prozentsatz der zur Verfügung stehenden Thalliummenge. Der allergrößte Teil dient in Form des giftigen Thalliumsulfats zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln. Wie lange das noch so bleibt, ist schwer zu sagen, da eine zielgerichtete Forschungsarbeit auch dem Thallium neue Anwendungsgebiete erschließen wird. Wir haben ja schon oft genug gesehen, daß man in der Wissenschaft vor »Überraschungen« nicht sicher ist.

Benutzte Literatur:


[1] Anorganikum, herausgegeben von *L. Kolditz*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 3. Auflage, Berlin 1970, S. 1050.
[2] *Bunsen, R.*, u. *H. Roscoe:* Poggendorfs Annalen **100**, 43 (1857).
[3] *Kirchhoff, G.*, u. *R. Bunsen:* ibid. **110**, 161 (1860).
[4] *Bunsen, R.:* Monatsber. Königl. Akad. Wiss. Berlin 1860, 221.
[5] *Kirchhoff, G.*, u. *R. Bunsen:* Poggendorfs Annalen **113**, 337 (1861).
[6] *Crookes, W.:* Chem. News **3**, 193 (1861).
[7] *Lamy, C.-A.:* Compt. rend. **54**, 1255 (1862); **55**, 836 (1862); Ann. chim. phys. [3], **67**, 385 (1863).
[8] *Reich, F.*, u. *H. T. Richter:* J. prakt. Chem. **89**, 441 (1863); Chem. News **8**, 123 (1863).
[9] *Schreiter, W.:* Seltene Metalle, Bd. I–III, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1960–1962.

# *Was noch in den Erzen steckt: Die Chalkogene*



## Es gibt mehr Mineralien als Gesteine

Die sechste Hauptgruppe des Periodensystems umfaßt die »Chalkogene« (Erzbildner) Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Polonium. Dieser Name leitet sich von dem griechischen Wort »chalkos« ab, das im Altertum sowohl die Bezeichnung für Kupfer als auch für Erz war, besonders im Sinne von Bronze. Den Sammelnamen »Chalkogene« verdanken die fünf Elemente hauptsächlich dem Sauerstoff und dem Schwefel, da eine ganze Reihe von Erzmineralien oxidischer und sulfidischer Natur ist.

Unter dem Begriff »Mineralien« versteht man die chemisch und physikalisch homogenen, natürlichen Teile der Erdkruste. Sieht man von ganz wenigen Ausnahmen einmal ab, so sind die Mineralien feste Stoffe, die überwiegend im kristallinen Zustand auftreten. Und schließlich sind die meisten von ihnen anorganischer Natur. Zu den Mineralien gehören also die Oxide, Sulfide, Halogenide, die Karbonate, Silikate, Sulfate, Phosphate und viele andere Verbindungen. Wir kennen heute weit mehr als 2000 Mineralien, so daß eine Einteilung nach ihrer geologischen Entstehung, nach ihrer »Funktion« in der Erdkruste und anderen Gesichtspunkten sinnvoll ist. Zu den gesteinsbildenden Mineralien gehören Quarz, Feldspat, Glimmer, Kalzit, Dolomit, Gips, Steinsalz, Talk, Graphit u. a. m. Diese Verbindungen und Elemente finden wir in der Natur vielfach als Mineraliengemenge von annähernd gleichbleibender mineralischer und chemischer Zusammensetzung. Sie bilden dann die Gesteine, d. h. geologisch selbständige Teile der festen Erdrinde.

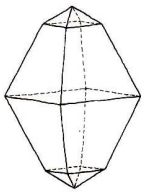
Von den Mineralien wollen wir an dieser Stelle die große Gruppe der »Blenden«, »Glanze« und »Kiese« erwähnen. Unter dieser sowohl bergmännischen als auch mineralogischen Bezeichnung faßt man viele sulfidische und oxidische Erze zusammen. Zu den bekanntesten Vertretern der »Blenden« zählen Zink- und Manganblende (ZnS bzw. MnS), Pechblende ($UO_2$) und Samtblende ($FeO(OH)$). Von den »Glanzen« seien Blei-, Silber- und Grauspießglanz (PbS, $Ag_2S$ bzw. $Sb_2S_3$) sowie Eisen- und Weißspießglanz ($Fe_2O_3$, $Sb_2O_3$) angeführt, und zu den »Kiesen« gehören solche Mineralien wie der Eisen- und Kupferkies ($FeS_2$ bzw. $CuFeS_2$).

Schon aus dieser kleinen Aufzählung können wir erkennen, daß die Chalkogene Sauerstoff und Schwefel ein gewichtiges Wort in der großen Gruppe der technisch wertvollen Mineralien mitzureden haben.

## Die Geschichte einer Säure

Das Element Schwefel steht mit der Durchschnittsmenge von 520 g/t Erdgestein an 13. Stelle in der Häufigkeitsliste der Elemente. Neben den zuvor aufgezählten sulfidischen Mineralien findet man Schwefel in großer Menge in Form von Sulfaten, so z. B. als Gips (Kalziumsulfat), Bittersalz und Kieserit (Magnesiumsulfat), Schwerspat (Bariumsulfat) und Glaubersalz (Natriumsulfat). Auch die nicht unbeträchtlichen Vorkommen an gediegenem Schwefel müssen erwähnt werden. Das elementare Vorkommen ist auch der Grund, weshalb Schwefel schon im Altertum bekannt war. Seine gelbe Farbe, die Brennbarkeit und auch der stechende Geruch seiner Verbrennungsprodukte mußten ein allgemeines Interesse an diesem Stoff hervorrufen. Schon vor 4000 Jahren wurde Schwefel in Ägypten zum Bleichen von Geweben benutzt. *Homer* beschreibt die Verwendung des brennenden Schwefels zur Desinfektion, die alten Römer brauchten Schwefel zur Herstellung pharmazeutischer Präparate. Es ist verständlich, daß sich auch die Alchemisten sehr intensiv mit diesem Element beschäftigt haben. Doch erst mit der Erfindung des Schießpulvers in Europa am Anfang des 14. Jahrhunderts rückte Schwefel in den Mittelpunkt eines größeren Interesses. Seine technische Bedeutung als wichtiger Rohstoff erlangte dieses Element mit Beginn der industriellen Revolution zum Ausgang des 18. Jahrhunderts. Es war hauptsächlich die Nachfrage nach Schwefelsäure, wodurch auf dem Schwefel»sektor« eine Bewegung einsetzte, die sich in ständig steigenden Produktionsziffern dieser Verbindung niederschlug.

Als erster größerer Verbraucher trat die Textilindustrie auf. Ab 1864 kam dann die Superphosphat-Industrie hinzu. Um das Jahr 1880 betrug die Schwefelsäureproduktion in Europa rund 1 Mill. t, wovon etwa 600 000 t auf England und rund 112 000 t auf Deutschland kamen. Der enorme Aufschwung der chemischen Industrie brachte in den folgenden Jahrzehnten eine gewaltige Steige-



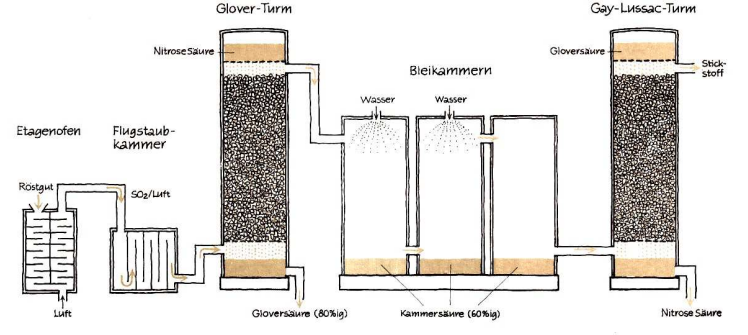


Kristall des rhombischen bzw. monoklinen Schwefels

rung der Schwefelsäureproduktion. Heute gehört die Schwefelsäure zu den wichtigsten Produkten der chemischen Großindustrie.

Die Darstellung der Schwefelsäure durch Erhitzen von Alaun wird in alchemistischen Schriften des 13. Jahrhunderts erstmals erwähnt, ohne daß man damals die besondere Natur dieser Verbindung erkannt hatte. Eine »gezielte« Synthese erfolgte nachweislich erst im 15. Jahrhundert, als man Gemische von Antimon(III)-sulfid ($Sb_2S_3$) und Schwefel mit Salpetersäure erhitzte. Bis zum 18. Jahrhundert deckten die Apotheker ihren kleinen Schwefelsäurebedarf dadurch, daß sie Schwefel in feuchten Glasgefäßen verbrannten. Durch Zugabe von Salpeter konnte die Ausbeute an Säure merklich verbessert werden. Im Jahre 1746 ist Schwefelsäure — wenn auch in bescheidenem Maße — erstmals industriell dargestellt worden. Die Engländer *John Roebuck* (1718 bis 1794) und *Samuel Garbett* benutzten dabei statt der Glasgefäße schon »6 Fuß im Quadrat« messende Bleikammern.[1]) Weitere Verbesserungen des Verfahrens ergaben sich dadurch, daß man den Kammern während der Verbrennung des Schwefels ständig Luft und auch Wasserdampf zuführte. Mit steigendem Bedarf an Schwefelsäure mußten die Kammern zwangsläufig vergrößert werden. Anfangs waren die Wände feste Steinmauern, die mit Bleiplatten ausgelegt waren. Nachdem man 1845 das Löten von Blei mit Hilfe der Wasserstoffflamme gelernt hatte, stand einer Vergrößerung der Kammern nichts mehr im Wege. Da sich mittlerweile die Oxydation des Schwefeldioxids mit Stickstoffoxiden durchgesetzt hatte, mußte man auch auf eine Rückgewinnung der Stickstoffoxide bedacht sein. Dieses Problem wurde teils von dem Franzosen *L.-J. Gay-Lussac* im Jahre 1827, teils von dem Engländer *J. Glover* rund zwanzig Jahre später gelöst. Die Absorption der Stickstoffoxide erfolgte danach im »Gay-Lussac-Turm« mittels 80%iger Schwefelsäure, die mit »Kammersäure« vermischt als »Nitrose Säure« dem »Glover-Turm« zugeführt und hier mit Hilfe

[1]) 1 englisches Fuß = 30,48 cm.




Schematische Darstellung des Bleikammer-Verfahrens der Schwefelsäuregewinnung (vereinfacht)

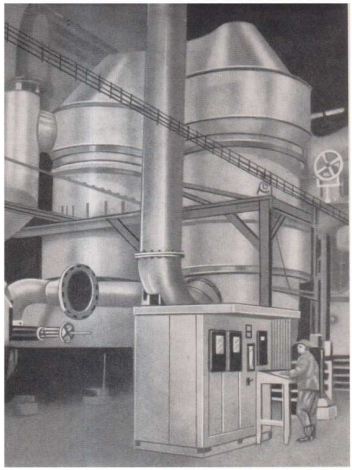
Chemische Reaktionen

*Glover*-Turm: $2\,HSO_4 \cdot NO + 2\,H_2O + SO_2 \rightarrow 3\,H_2SO_4 + 2\,NO$

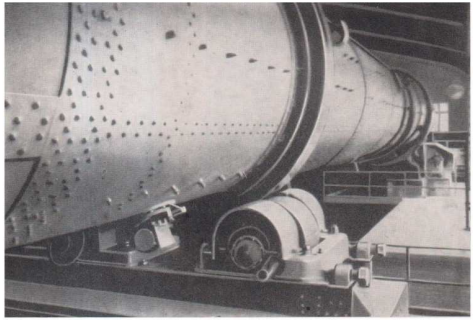
Bleikammern:
$$1/2\,O_2 + NO \rightarrow NO_2$$
$$NO_2 + SO_2 \rightarrow NO + SO_3$$
$$1/2\,O_2 + SO_2 \rightarrow SO_3$$

*Gay-Lussac*-Turm: $2\,NO_2 + H_2O + SO_3 \rightarrow HSO_4 \cdot NO + HNO_3$

(Nitrosylschwefelsäure: $HSO_4 \cdot NO$; Nitrose Säure: Nitrosylschwefelsäure + konzentrierte Schwefelsäure)



Kontaktofen



Drehrohrofen

Im Weltmaßstab sind Pyrit, $FeS_2$ und elementarer Schwefel die wichtigsten Ausgangsstoffe für die Schwefelsäureerzeugung. Der Pyrit wird in Etagen- oder Drehrohröfen abgeröstet:

$2\,FeS_2 + 5^1/_2\,O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4\,SO_2$.

Das gebildete Schwefeldioxid wird anschließend zu Schwefeltrioxid oxydiert.

heißer Röstgase denitriert und zugleich konzentriert wurde. Dieses Verfahren setzte sich in seiner Gesamtheit jedoch erst ab 1871 allgemein durch.
Während anfangs das für die Darstellung der Schwefelsäure benötigte Schwefeldioxid ausschließlich durch Verbrennen von Schwefel gewonnen wurde, griff man ab etwa 1840 in zunehmendem Maße auf die Röstgase der »Kiesöfen« zurück. Parallel mit der zuvor geschilderten Entwicklung verlief die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure (Oleum vitrioli), die zwar schon vor dem Dreißigjährigen Krieg in Böhmen betrieben wurde, dann aber aufhörte. Das Verfahren beruhte auf einer Aufarbeitung des Böhmer Alaun- oder »Vitriolschiefers« zu Eisensulfat und dessen thermischer Zersetzung:

$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3\,SO_3$$

Alle genannten Prozesse verdrängte jedoch das Kontakt-Verfahren, bei dem Schwefeldioxid katalytisch oxydiert wird. Sein eigentlicher Erfinder war der englische Essigsäurefabrikant *Peregrine Phillips* aus Bristol, der bereits im Jahr 1831 die Umsetzung von schwefeldioxidhaltigen Gasen mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Platin vorschlug und dieses Verfahren auch zum Patent anmeldete. Eine großtechnische Nutzung dieser Möglichkeit wurde jedoch erst durch die Arbeiten des deutschen Chemikers *Clemens Winkler* erreicht, der im Jahre 1875 über Versuche berichtete, wonach reines Schwefeldioxid mit Sauerstoff durch Platin-Trägerkontakte in Schwefeltrioxid übergeführt werden konnte [1]. Drei Jahre später gelang *Winkler* die Umsetzung schwefeldioxidhaltiger Röstgase mit Sauerstoff. Schon im Jahre 1876 wurde das *Winkler*-Verfahren von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik übernommen und in der darauffolgenden Zeit von *Rudolf Knietsch* (1854 bis 1906) verfahrenstechnisch so ausgebaut, wie es im Prinzip auch heute noch betrieben wird [2].
Da die DDR sehr reich an Sulfatmineralien ist, bilden diese einen Großteil unseres Rohstoffvolumens für die Gewinnung von Schwefelsäure. Besonders häufig findet man Anhydrit, $CaSO_4$, und Kieserit, $MgSO_4 \cdot H_2O$. Mehr als 60 % der in unserer Republik erzeugten Schwefelsäure werden aus Anhydrit gewonnen. Dabei wird meistens das *Müller-Kühne*-Verfahren (1926) angewandt, das auf der Reduktion von Kalziumsulfat mit Koks bei Temperaturen um 1200 °C beruht:

$$2\,CaSO_4 + C \longrightarrow 2\,CaO + 2\,SO_2 + CO_2,\ \Delta H = +\,130\ \text{kcal}$$

Das Verfahren ist erst rentabel, wenn man das entstehende Kalziumoxid zu Zement verarbeitet. Deshalb werden dem Anhydrit-Koks-Gemisch noch Ton, Sand und eine kleine Menge Eisenoxid als Zementbildner zugesetzt. Das schwefeldioxidhaltige Gas wird gereinigt und in Gegenwart von Vanadinoxid-Katalysatoren bei 420 °C mit einem Luftüberschuß zu Schwefeltrioxid umgewandelt. Letzteres löst man in konzentrierter Schwefelsäure, die durch gesteuerte Wasserzugabe auf die gewünschte Konzentration gebracht wird. Erfolgt die Wasserzugabe nicht, so bildet sich „Rauchende Schwefelsäure".
Die Schwefelsäure spielt in vielen Industriezweigen als Zwischenprodukt und Hilfsstoff eine große Rolle. Die nebenstehende Graphik vermittelt einen Überblick über die wichtigsten Verwendungsgebiete dieser Säure.



Verwendung der Schwefelsäure

## Die Geschwister unter den Elementen: Selen und Tellur

Der schwedische Chemiker *Jöns Jakob Berzelius* (1779 bis 1848) gehört zu den Forscherpersönlichkeiten, deren Namen mit der Entdeckung einer ganzen Reihe von Elementen verbunden ist. *Berzelius* studierte von 1797 bis 1802 an der Universität in Upsala Medizin. Während seines Studiums beschäftigte er sich vielfach mit Fragen und Problemen der Chemie. Nach Beendigung seiner Studien wurde er vorerst unbesoldeter Adjunkt am Collegium Medicum in Stockholm. 1807 erhielt *Berzelius* die Professur für Chemie und Medizin an dem neuerrichteten karolinischen medico-chirurgischen Institut in Stockholm. Doch bald widmete er sich ausschließlich der Chemie.
Es ist hier nicht der Ort, um die umfassenden Leistungen von *Berzelius* auf dem Gebiet der Chemie auch nur annähernd darstellen zu können. Wir wollen an dieser Stelle lediglich auf die großen Verdienste hinweisen, die sich *Berzelius*

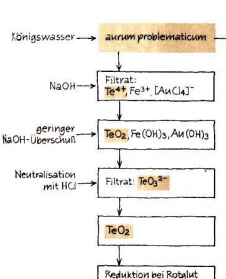
um die Entdeckung zahlreicher chemischer Elemente erworben hat. Gleich zu Beginn seiner wissenschaftlichen Laufbahn fand er 1804 — unabhängig von *Martin Heinrich Klaproth* (1743 bis 1817) — die »Zeriterde« (s. S. 213). Im Jahre 1817 entdeckte er das Selen (s. unten), zwölf Jahre später das Thorium (s. S. 248). In den Jahren 1824 und 1825 stellte *Berzelius* erstmals Silizium, Titan, Zirkonium und Tantal in metallischer Form her. Und schließlich kam er — gemeinsam mit seinem Schüler *Nils Gabriel Sefström* (1787 bis 1845) — Ende des Jahres 1830 auch noch dem Vanadin auf die Spur (s. S. 202).

Das Selen wurde von *Berzelius* im Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm entdeckt. *Berzelius* hatte mit noch zwei Teilhabern diese Fabrik gekauft und untersuchte dort im Sommer des Jahres 1817 u. a. auch den Produktionsprozeß der Schwefelsäure. Dabei fiel ihm die rötliche Farbe des Abfallschlamms auf, die weder von Eisenoxid noch von Arsensulfid herrühren konnte, wie sogleich angestellte Versuche ergaben. *Berzelius* nahm einige Proben dieses Schlamms in sein Stockholmer Labor mit und untersuchte sie eingehend. Dabei fand er einen ihm unbekannten Stoff, der beim Erhitzen einen Geruch nach faulem Rettich verbreitete. Derselbe Geruch war schon früher *Klaproth* bei der Untersuchung einiger Tellurerze aufgefallen, als er sich mit der Chemie des im Jahre 1782 aufgefundenen Tellurs beschäftigt hatte. *Berzelius* konnte in seinen Proben aber kein Tellur nachweisen. Es gelang ihm jedoch, aus der salpetersauren Lösung des unbekannten Stoffes mit Zink ein kupferfarbenes Pulver abzuscheiden, das schon bei gelindem Erhitzen schmolz. Nach dem Erkalten erhielt er eine graue, metallisch glänzende Masse von glasigem Bruch. In der Flamme verbrannte diese mit azurblauer Farbe und entwickelte dabei den zuvor erwähnten Rettichgeruch. *Berzelius* war anfangs der Meinung, in dem neu entdeckten Element ein Metall vor sich zu haben. Dieses nannte er nach dem griechischen Namen für Mond (selene) »Selenium« und unterstrich damit dessen Ähnlichkeit mit Tellur (tellus, lat., Erde). Andererseits betonte *Berzelius*, daß Selen in seinem chemischen Verhalten mehr mit Schwefel als mit Tellur vergleichbar wäre. Anfang des Jahres 1818 veröffentlichte er eine umfangreiche Arbeit über Gewinnung, Eigenschaften und Verbindungen des Selens sowie über dessen Vorkommen [3]. Zwar war er noch der Meinung, daß in dem bei der Verbrennung von Selen entstehenden Oxid (es handelt sich hierbei um das Selen(IV)-oxid, $SeO_2$) die höchste Oxydationsstufe des neuen Elements ausgebildet wird. Erst sein Schüler *Eilhard Mitscherlich* (1794 bis 1863) fand 1827 in Berlin das Selen(VI)-oxid, $SeO_3$, dessen wäßrige Lösungen die Selensäure ($H_2SeO_4$) bilden.

*Berzelius* hat sich auch um die eingehende Untersuchung des Tellurs und zahlreicher Verbindungen dieses Elements verdient gemacht. Auf das Tellur war im Jahre 1782 der Leiter des Berg- und Hüttenwesens in Siebenbürgen, *Franz Joseph Müller* (*Baron Müller von Reichenstein*, 1740 bis 1825) aufmerksam geworden. Es war ihm gelungen, aus dem »in der Grube Mariahilf in dem Gebirge Fazebay bei Salantna« vorkommenden goldhaltigen Erz »einen vermeintlichen gediegenen Spießglanzkönig« abzuscheiden. Das Mineral war schon seit längerer Zeit unter dem Namen »aurum problematicum«, »aurum paradoxum« bzw. »aurum album« bekannt gewesen. Der von *Müller* abgeschiedene Stoff hatte zwar Ähnlichkeit mit Antimon, konnte jedoch als solches nicht identifiziert werden. Auch der schwedische Chemiker, Pharmazeut und Mineraloge *Torbern Bergman* (1735 bis 1784), Professor an der Universität Upsala, bestätigte an einer ihm von *Müller* übersandten Probe, daß es sich bei dem isolierten Stoff nicht um Antimon handeln könne. Eine weitergehende Untersuchung konnte *Bergman* nicht vornehmen, da ihm nur eine kleine Substanzmenge zur Verfügung gestanden hatte.

*Müllers* Entdeckung schien in Vergessenheit geraten zu sein. Da berichtete *M. H. Klaproth* am 25. Januar 1798 vor der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin über seine Untersuchungen an einer Probe des ihm von *Müller* zugeschickten siebenbürgischen Golderzes. *Klaproth* teilte seinen Zuhörern mit, daß der von *Müller* rund 15 Jahre früher isolierte Stoff ein neues Element sei, dem er den »von der alten Mutter Erde entlehnten Namen« Tellurium gab [4]. Ebenso wie im Fall der »Titansäure«, die *Klaproth* 1795 unabhängig von dem Engländer *W. Gregor* entdeckt hatte, erkannte er die Prio-

rität der Entdeckung des Tellurs voll und ganz *Müller von Reichenstein* zu. *Klaproth* beschäftigte sich eingehend mit der Chemie des Tellurs und dessen Verbindungen sowie mit den tellurhaltigen Mineralien. Wäre er dem beim Erhitzen des »Tellurs« auftretenden rettichartigen Geruch nachgegangen, dann hätte er sicher auch das Selen entdeckt.




*Klaproths* Trennungsgang

Unabhängig von *Müller* und *Klaproth* glückte im Jahre 1789 dem Ungarn *Paul Kitaibel* (1757 bis 1817), Professor für Botanik und Chemie an der Universität Pest, die Entdeckung des Tellurs in einem silberhaltigen Molybdänerz. Ebenso fand er es im »aurum problematicum«. Da er jedoch die Veröffentlichung von *Müller* nicht kannte, kam es auch zu keinem Gedankenaustausch zwischen den beiden Entdeckern.

*Berzelius* führte im Jahre 1832 eine umfangreiche Untersuchung über das Tellur durch und bewies die vollkommene Analogie dieses Elements mit Selen und Schwefel. Er stellte zahlreiche Tellurverbindungen her und legte somit die Tellur-Chemie in ihren Grundzügen fest.

## Wertvolle Nebenprodukte

Selen und Tellur gehören zu den seltenen Elementen der 17 km dicken Erdkruste. Mit einem durchschnittlichen Gehalt von 0,09 g/t (Selen) bzw. 0,002 g/t (Tellur) stehen sie erst an 69. bzw. 74. Stelle der Häufigkeitsliste der Elemente. Die Art des Vorkommens von Selen und Tellur ähnelt der des Schwefels. In elementarer Form finden sich kleinste Mengen beider Elemente z. B. im japanischen »Tellurschwefel«. Die Selenide, wie der Clausthalit (PbSe), Naumannit ($Ag_2Se$) und der Crookesit ($(Tl,Ag,Cu)_2Se$), sind mit den entsprechenden Sulfiden isomorph und kommen deshalb mit ihnen gemeinsam vor. Auch einige Pyrite sind selenhaltig. Selen findet sich oft als Beimengung in Blei-, Kupfer-, Nickel- und Golderzen und wird aus diesen bei der Verhüttung gewonnen. Reine Telluride sind z. B. Sylvanit ($(Au,Ag)Te_2$), Calaverit ($AuTe_2$) und Tellursilber ($Ag_2Te$). Sie sind ständige Begleiter des Goldes. Die am längsten bekannten tellurhaltigen Goldlagerstätten finden sich im siebenbürgischen Raum in Rumänien. Während früher der Bleikammerschlamm das billigste Ausgangsprodukt für die Gewinnung von Tellur war, dienen heute die tellurhaltigen Flugstäube der Verhüttungsverfahren, tellurhaltige Wismut-, Kupfer- und Golderze als hauptsächliche Rohstoffquelle.

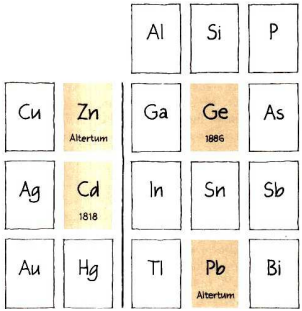
Selen und Tellur sind aus dem Bereich der neuzeitlichen Technik und Chemie nicht mehr fortzudenken [5]. Wegen seiner Halbleitereigenschaften findet Selen ein großes Anwendungsgebiet in der Elektrotechnik und Elektronik. Die ältesten und größten Verbraucher von Selen sind die Glas- und die keramische

Industrie, die sich sowohl der entfärbenden als auch der färbenden Wirkung des reinen Selens und seiner Verbindungen bedienen. Kleine Selenzusätze zu nichtrostenden Stählen verbessern deren maschinelle Bearbeitbarkeit. Auch auf den Gebieten des Korrosionsschutzes, der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung, der Herstellung von Leuchtstoffen, der Gummiindustrie, der Arzneimittelherstellung u. a. m. sind Selen und seine Verbindungen begehrte Rohstoffe. Tellur wird in Form des »Ferrotellurs« in der Eisen- und Stahlindustrie verwendet, da schon Gehalte von maximal 0,1 % Te außerordentlich karbidstabilisierend wirken. Kleine Tellurmengen verbessern die maschinelle Bearbeitbarkeit des Kupfers. Tellur bewirkt auch eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit des Bleis und seiner Legierungen. Die Telluride von Kupfer, Quecksilber, Kadmium, Blei usw. sind wegen ihrer Halbleitereigenschaften gefragt. Und schließlich sei der Einsatz von Tellur in der Gummi-, Glas-, Keramik- und Leuchtstoffindustrie erwähnt. Damit ist auch das Tellur in die Reihe der begehrten Rohstoffe gerückt.

Benutzte Literatur:


[1] *Winkler, Cl.:* Dinglers polytechn. J. **218**, 128 (1875).
[2] *Knietsch, R.:* Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4079 (1901).
[3] *Berzelius, J. J.:* Ann. chim. phys. **9**, 160 (1818).
[4] *Klaproth, M. H.:* Ann. chim. phys. **25**, 273, 327 (1798).
[5] *Schreiter, W.:* »Seltene Metalle«, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1961/62, Bd. II, 307 (Selen), Bd. III, 50 (Tellur).

# *Im Schatten der Großen: Germanium, Zink, Kadmium und Blei*



## Ein »experimentum crucis« für das Periodensystem: Germanium

Im Jahre 1869 veröffentlichte der russische Chemiker *D. I. Mendelejew* die Ergebnisse seiner Untersuchungen über das Periodensystem der Elemente (s. S. 123). Knapp zwei Jahre später unterbreitete er der Russischen Chemischen Gesellschaft eine weitere Arbeit, in der er sich auch mit der Vorhersage der chemischen und physikalischen Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente beschäftigte. Neben »Eka-Bor« und »Eka-Aluminium« war es das höhere Silizium-Homologe, auf das *Mendelejew* hinwies. Überzeugt von den gesetzmäßigen Zusammenhängen zwischen den Eigenschaften der Elemente und damit überzeugt von der Richtigkeit seines Systems, sagte er auch für das »Eka-Silizium« eine Reihe von Eigenschaften voraus, die rund 15 Jahre später mit der Entdeckung des Germaniums ihre glänzende Bestätigung fanden. Es war dies die dritte »Bewährungsprobe«, die das Periodensystem so überzeugend bestanden hatte. Die ersten beiden großen Erfolge waren die Entdeckung des »Eka-Aluminiums« (Gallium) durch den Franzosen *P.-É. Lecoq de Boisbaudran* im Jahre 1875 (s. S. 139) und die des »Eka-Bors« (Skandium) durch den Schweden *L. F. Nilson* vier Jahre später (s. S. 212). Die Auffindung des »Eka-Siliziums« verdanken wir dem deutschen Chemiker *Clemens Alexander Winkler* (1838 bis 1904). Als dieser im Februar des Jahres 1886 als Professor der Chemie an der Bergakademie Freiberg/Sa. das Germanium entdeckte, war er schon ein hochangesehener Wissenschaftler.

*Winkler* hatte von 1857 bis 1859 in Freiberg Chemie studiert und anschließend eine Tätigkeit beim königlichen sächsischen Blaufarbenwerk in Oberschlema angenommen. Von hier aus wechselte er im Spätsommer 1862 als Hüttenmeister zum Blaufarbenwerk Pfannenstiel bei Aue über. Hier blieb er bis zum Herbst des Jahres 1873. Während seiner 14jährigen Praxis erwarb er sich große Kenntnisse auf den Gebieten der anorganischen und analytischen Chemie sowie der Technologie. Neben seiner eigentlichen Arbeit fand er auch die Zeit zur Promotion und zu zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen, die weit über das im Betrieb täglich Geforderte hinausgingen. Man wurde auf den »unbekannten kleinen Hüttenmeister« aus dem Erzgebirge aufmerksam und berief ihn 1873 auf den freigewordenen Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Bergakademie Freiberg/Sa. Damit war *Winkler* zu seiner ehemaligen Studienstätte zurückgekehrt. Hier in Freiberg entwickelte er in den folgenden drei Jahrzehnten eine umfangreiche, überaus fruchtbare Tätigkeit als Forscher und Hochschullehrer. *Winkler* leistete hervorragende Beiträge zur Chemie und Analyse unzähliger Mineralien sowie zur Gasanalyse und bearbeitete zahlreiche praktische und hochaktuelle Probleme, wie z. B. seine »Versuche über die Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Contaktwirkung behufs Darstellung rauchender Schwefelsäure« beweisen [1] (s. S. 167). Mit dieser Arbeit wies *Winkler* den Weg zum Schwefelsäure-Kontaktverfahren, das dann 1897 von *Rudolf Knietsch* bei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur großtechnischen Reife entwickelt wurde.

Die eigentliche Entdeckungsgeschichte des Germaniums begann damit, daß im September des Jahres 1885 in einer Grube bei Freiberg/Sa. in 459 m Tiefe ein silberkiesähnliches Mineral gefunden wurde. *H. T. Richter,* der Mitentdecker des Indiums, untersuchte es vor dem Lötrohr, fand jedoch nur Silber, Schwefel und ein wenig Quecksilber. Auf letzteres war man bislang in den Freiberger Gruben nicht gestoßen. So stellte dieser neue Mineralfund etwas Besonderes dar. Man zog den Mineralogen *Albin Weisbach,* einen Vetter *Cl. Winklers,* hinzu, der in der Probe ein neues Mineral erkannte. Er übergab das Erz an *Winkler* mit der Bitte, es quantitativ zu untersuchen. Die Analyse ergab einen Gehalt von 74 % Silber, 17 bis 18 % Schwefel und geringe Mengen an Eisen- und Zinkoxid sowie Quecksilber. Trotz der großen Gewissenhaftigkeit, mit der *Winkler* die Analyse ausgeführt hatte, blieb ein Fehlbetrag von etwa 7 %. Das machte den erfahrenen Analytiker stutzig. Weitere Untersuchungen ließen *Winkler* schließlich zu der Überzeugung kommen, daß sich hinter der Differenz in seinen Analysenwerten ein neues Element verstecken mußte. So verdoppelte er seine Anstrengungen und arbeitete »fast bis zum Zusammenbrechen seiner körperlichen Kräfte« an der Lösung dieses Problems. Am 6. Februar 1886 hatte er die Gewißheit, ein neues Element entdeckt zu haben, das er auf Anraten seines Vetters Germanium nannte. Noch am gleichen Tage schickte

er die Veröffentlichung an die Redaktion der »Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft« [2].

Diese Nachricht ließ zwar noch manche Frage offen, erregte jedoch in wissenschaftlichen Kreisen großes Aufsehen. Zu den ersten Fachkollegen, die *Winkler* beglückwünschten, gehörte *Mendelejew*. Dieser nahm in einem Brief vom 16. Februar auch zu der Frage der Einordnung des Germaniums in das Periodensystem Stellung. *Winkler* hatte in seiner ersten Veröffentlichung davon gesprochen, daß »das neue Element berufen ist, die zwischen dem Antimon und dem Wismut befindliche Lücke im periodischen System auszufüllen«. *Mendelejew* vermeinte nun das Germanium auf Grund der bis dahin vorliegenden Ergebnisse »als Ekakadmium zu definieren«. Die Entscheidung über den richtigen Platz für das neue Element konnten jedoch nur weitere Untersuchungen erbringen.

In diesem Zusammenhang sollte noch ein Brief von *Victor von Richter* (1841 bis 1891), Professor der Chemie im damaligen Breslau, an *Winkler* erwähnt werden, der *Winkler* am 25. 2. 1886 mitteilte, daß es eigentlich keinen Zweifel geben sollte, im Germanium »das von *Mendelejeff* prognosticirte Element Ekasilicium, Es = 72, das niedrigste Homologe des Zinn's, in der ersten großen Periode zwischen Gallium (69,8) und Arsen (74,9) stehend« zu sehen [3]. Und weiter schrieb v. *Richter:* »Das Ekasilicium ist das von uns mit größter Spannung erwartete Element, und wird jedenfalls die nähere Untersuchung des Germaniums das prägnanteste experimentum crucis für das periodische System abgeben«.

Die weiteren Untersuchungen *Winklers* bestätigten diese Zeilen in überzeugender Weise [4]: Das Germanium war das Eka-Silizium!

Wie weit die Eigenschaften des neu entdeckten Elements mit den Voraussagen von *Mendelejew* aus dem Jahre 1871 übereinstimmten, mag nachfolgende Tabelle veranschaulichen.

Vorausgesagte und gefundene Eigenschaften des Germaniums und einiger seiner Verbindungen

| | Eka-Silizium, Es<br>*D. I. Mendelejew*, 1871 | Germanium, Ge<br>*Cl. Winkler*, 1886 |
|---|---|---|
| Relative Atommasse | 72 | 72,6 |
| Dichte in $g \cdot cm^{-3}$ | 5,5 | 5,35 |
| Atomvolumen in $cm^3$ | 13 | 13,6 |
| Oxid: Formel | $EsO_2$ | $GeO_2$ |
| Dichte in $g \cdot cm^{-3}$ | 4,7 | 4,70 |
| Chem. Verhalten | hat überwiegend sauren Charakter, ist leicht reduzierbar | bestätigt |
| Chlorid: Formel | $EsCl_4$ | $GeCl_4$ |
| Dichte in $g \cdot cm^{-3}$ | 1,9 | 1,88 |
| Siedepunkt in °C | 57…100 | 83 |
| Sulfid | ist in Ammoniumsulfid löslich | bestätigt |
| Fluorid | bildet ein Kaliumsalz: $EsF_4 + 2\ KF \rightarrow K_2[EsF_6]$; dieses ist leichter löslich als $K_2[SiF_6]$ | bestätigt |



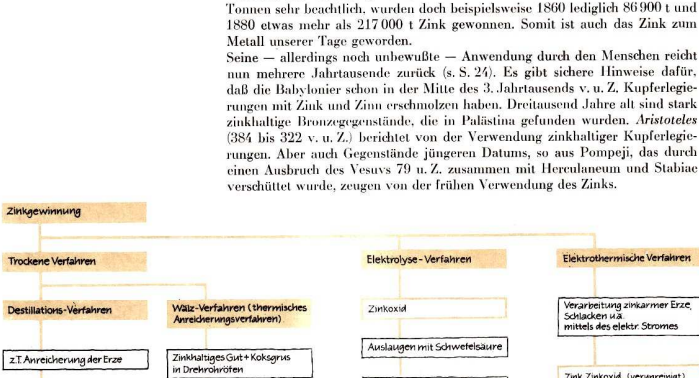
*Clemens Winkler*

Die Übereinstimmung ist so vollständig, daß man von einem Triumph des großen russischen Chemikers sprechen kann. »Die kühne Idee *Mendelejeffs* war endgültig bestätigt« ([3], S. 42). *Mendelejew* hielt die Entdeckung des Germaniums für so wertvoll, daß er für den Sommer 1887 seinen Besuch in Freiberg ansagte. Äußere Umstände brachten es mit sich, daß der russische Gelehrte erst im Mai 1894 *Winkler* aufsuchen konnte. Diese Zusammenkunft wurde ein

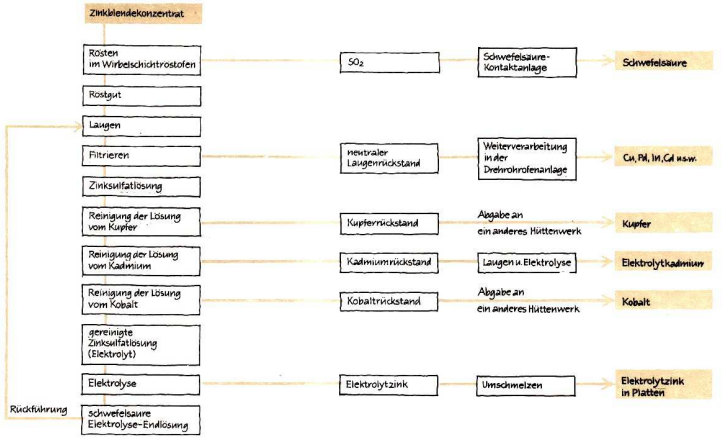
Treffen zwischen Freunden. *Winkler* hat sich immer wieder geäußert, daß der Besuch von *Mendelejew* mit zu den schönsten Erinnerungen seines Lebens gehörte.
Nachdem die »Hauptarbeit« am Germanium getan war, legte *Winkler* die Hände keineswegs in den Schoß. Er entwickelte ein Verfahren zur Gewinnung von Germanium aus Argyrodit und gelangte so schließlich in den Besitz von etwa 150 g des neuen Elements. Den weitaus größten Teil ließ er Fachkollegen für weitere Untersuchungen zukommen und sicherte mit dieser wahrhaft noblen Haltung eine umfassende Untersuchung des neuen Elements: Germanium trat seinen Weg in die Zukunft an.

## Das achte Metall: Zink

Zwar ist jedem von uns das Zink ein vertrautes Metall, findet es doch in Form von Blechen, Rohren, Drähten, beim Verzinken anderer Metalle und als Legierungselement weiteste Anwendung. Doch wissen wir auch, daß Zink unter den sechs vorherrschenden Nichteisenmetallen (Aluminium, Blei, Kupfer, Nickel, Zink und Zinn) in der Höhe der Hüttenerzeugnisse in der Welt gegenwärtig — nach Aluminium und Kupfer — den dritten Platz einnimmt? 1966 betrug die (Welt)-Zinkproduktion über 4,2 Mill. t, 1957 waren es »nur« 3 Mill. t. Verglichen mit der Erzeugung früherer Jahrzehnte sind aber auch die 3 Millionen Tonnen sehr beachtlich, wurden doch beispielsweise 1860 lediglich 86 900 t und 1880 etwas mehr als 217 000 t Zink gewonnen. Somit ist auch das Zink zum Metall unserer Tage geworden.
Seine — allerdings noch unbewußte — Anwendung durch den Menschen reicht nun mehrere Jahrtausende zurück (s. S. 24). Es gibt sichere Hinweise dafür, daß die Babylonier schon in der Mitte des 3. Jahrtausends v. u. Z. Kupferlegierungen mit Zink und Zinn erschmolzen haben. Dreitausend Jahre alt sind stark zinkhaltige Bronzegegenstände, die in Palästina gefunden wurden. *Aristoteles* (384 bis 322 v. u. Z.) berichtet von der Verwendung zinkhaltiger Kupferlegierungen. Aber auch Gegenstände jüngeren Datums, so aus Pompeji, das durch einen Ausbruch des Vesuvs 79 u. Z. zusammen mit Herculaneum und Stabiae verschüttet wurde, zeugen von der frühen Verwendung des Zinks.




Verfahrensschritte bei der Zinkgewinnung (vereinfacht)




Die komplexe Nutzung der Freiberger Zinkblende (nach *A. Heyroth*)

Die Geschichte des Zinks ist auch die Geschichte der Zinkverhüttung. Eine planmäßige Zinkgewinnung wurde in China und in Indien schon früher als in Europa betrieben. So wird berichtet, daß die Chinesen um das Jahr 600 u. Z. Zink zur Herstellung von Münzen und Spiegeln verwendet haben. In Indien kannte man dieses Metall wohl schon um 1200 v. u. Z., obwohl eine regelrechte Verhüttung erst im 14. Jahrhundert u. Z. einsetzte. In der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts wurde in China das Zink durch Erhitzen von Erzen und Kohle in luftdicht verschlossenen Gefäßen hergestellt.

Auf den Handelswegen über den Orient wurde Zink auch in Europa bekannt. Erste schriftliche Nachrichten über dieses Metall im europäischen Raum stammen von dem bedeutenden Arzt, Naturforscher und Philosophen *Paracelsus* (1493 bis 1541), von *Georgius Agricola* (1494 bis 1555) und *Andreas Libavius* (1545 bis 1616). *Agricola*, der Begründer der modernen Mineralogie und Bergbaukunde, erwähnt es in seinem Werk »De Re Metallica«, und der Chemiker, Mediziner und Schulmann *Libavius* reihte es als achtes Metall zu den bereits im Altertum bekannten sieben Metallen (s. S. 25): Kupfer, Gold, Silber, Blei, Zinn, Eisen und Quecksilber.

Anfangs war das Zink mehr ein Zufallsprodukt bei der Verhüttung von Erzen. Nachdem man seinen Wert als Metall und Legierungszusatz zu Kupfer (Messing!) allmählich erkannte, setzte auch eine zielgerichtete Zinkverhüttung ein. Diese begann in einigen Ländern etwa in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts. Wesentliche technologische Verbesserungen an den Reaktionsgefäßen, wie der Einbau von Kondensationseinrichtungen für das leichtflüchtige Zink, führten zu einer höheren Ausbeute. Die erste schlesische Zinkhütte begann 1808 ihren Betrieb. Ihr folgten in den nächsten Jahren zahlreiche weitere, so daß bereits 1825 die Zinkproduktion in Schlesien auf 12 000 t je Jahr angewachsen war. Etwa um die gleiche Zeit begann man auch im Harz, Rheinland und in anderen Gegenden mit Versuchen zur Verhüttung von Zinkerzen, und etwa ab Mitte des vorigen Jahrhunderts gab es zahlreiche Produktionsstätten, die 1860 schon die stattliche Menge von 86 900 t Zink erzeugten.

Heute ist das Zink, wie seine Produktionshöhen es beweisen, aus dem täglichen Leben nicht mehr fortzudenken. Da es zahlreiche Zinkerze gibt, ist es auch

ein wohlfeiles Metall. Mit einem durchschnittlichen Gehalt von 65 g/t ist Zink in der 17 km dicken Erdkruste etwa so häufig wie Kupfer (70 g/t), Wolfram (69 g/t) und Lithium (65 g/t).

Wichtige Zinkerze

| | |
|---|---|
| Zinkblende (Sphalerit) | $ZnS$ |
| Zinkspat (Smithsonit) | $ZnCO_3$ |
| Zinkit (Rotzinkerz) | $ZnO$ |
| Zinkblüte | $Zn_5[(OH)_3CO_3]_2$ |
| Kieselzinkerz (Hemimorphit) | $Zn_4[(OH)_2Si_2O_7] \cdot H_2O$ |
| Franklinit | $(Zn,Mn)Fe_2O_4$ |
| Willemit | $Zr_2SiO_4$ |
| Zinkosit | $ZnSO_4$ |
| Goslarit | $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ |

Die Gewinnung des Zinks erfolgt entweder auf »trockenem«, elektrolytischem oder elektrothermischem Wege und ist keineswegs so einfach, wie man als Laie vielleicht annehmen möchte.
Ein weiteres Merkmal der Zinkgewinnung ist die *umfassende* Aufarbeitung der Zinkerze, da diese teilweise zahlreiche andere wichtige Metalle und — wie beispielsweise die Freiberger Zinkblende — auch noch den kostbaren Schwefel (als Sulfid) enthalten. Durch derartige Verfahren läßt sich selbst die Verhüttung metallarmer Erze ökonomisch gestalten.

## plumbum nigrum: das gewöhnliche Blei

Blei gehört zu den sieben Metallen, die den Menschen im Altertum bekannt waren (s. S. 24). So kannte man es im alten Ägypten, in Griechenland, in Indien, bei den Hebräern und Phöniziern.
Die Gewinnung des Metalls geschah hauptsächlich durch einfaches »Ausschmelzen« des in der Natur am häufigsten vorkommenden Bleiminerals, des Bleiglanzes (PbS), in Erdgruben. Nebenbei erhielt man durch Kupelation das in diesem Mineral vorkommende Silber. Das »Ausbringen« der beiden Metalle war jedoch sehr unvollkommen, so daß mit der Schlacke zugleich größere Mengen an Blei und Silber auf die Halden wanderten. Derartige Schlacken fand man später in Laurion (Attika), wo zur Blütezeit Athens an Stelle der früheren selbständigen Bergleute etwa 20 000 Sklaven in harter und gesundheitsschädigender Arbeit eine umfangreiche Blei- (und Silber)-Produktion betrieben. Die Schlacken enthielten durchschnittlich noch 6 bis 12 kg Blei (!) und etwa 30 g Silber je 100 kg Haldenprodukt. Sie wurden wegen dieses Metallgehalts später von den Römern und schließlich im 19. Jahrhundert noch einmal verhüttet. Die Römer unterhielten in Spanien zahlreiche Bleierzgruben, die von griechischen und phönizischen Kolonisten angelegt worden waren. Zeitweilig waren hier bis zu 40 000 Arbeitskräfte beschäftigt. In Deutschland wurden von den Römern die Fundstätten in der Eifel, an der Sieg und Lahn ausgebeutet.
*Cäsar* und später auch *Plinius* unterschieden das »gewöhnliche« Blei, das *plumbum nigrum*, vom Zinn, das sie *plumbum album* oder *candidum* nannten.
In frühgeschichtlicher Zeit hat das Blei nur eine äußerst bescheidene Rolle gespielt. Das änderte sich zum ersten Mal im Altertum, wenngleich es auch dann noch hinter den damals bekannten Metallen merklich zurücktrat. Die wohl bekannteste Verwendung des Bleis durch die Römer erfolgte beim Bau von Wasserleitungsrohren. *Herodot* erwähnt das Befestigen von eisernen und bronzenen Klammern in steinernen Quadern durch Ausgießen der Öffnungen mit Blei. Vielfältig wurde es für Münzen, Gewichte, Siegelabdrücke, Schüsseln usw. gebraucht. Durch Behandeln des Metalls mit Essigsäure (und Kohlendioxid) gewann man die »Cerussa«, ein basisches Bleikarbonat (»Bleiweiß«, $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), das als Heilmittel, Schminke und Malerfarbe Verwendung fand.
Eine zweite »Blütezeit« erlebte Blei im Mittelalter, also zu einer Zeit, in der im mitteleuropäischen Raum eine rege Bergbautätigkeit einsetzte. Im Jahre 968 begann man mit dem Bergbau in Rammelsberg/Harz, um das Jahr 1160 ent-

stand der Bergbau bei Freiberg/Sa., im folgenden Jahrhundert kamen die Gruben und Hütten des Oberharzes hinzu. Die Buchdruckerkunst. die Verwendung von Pistolen- und Flintenkugeln als Folge der Entdeckung des Schießpulvers in Europa, eine gewisse Bevorzugung von Bleidächern bei Palästen und Kirchen sowie zahlreiche Bleiverglasungen bei weltlichen und kirchlichen Gebäuden sicherten dem Blei einen guten Absatz.
Erst im 19. Jahrhundert wurde in Belgien, Frankreich und vor allem in den USA mit der Bleierzförderung und Verhüttung begonnen. Mit dem Aufkommen der Motorisierung, dem Anwachsen des Maschinenbaus und der chemischen Industrie erlebt das Blei nach 1900 seine dritte »Blütezeit«, die bis in unsere Tage anhält und sich auch weiter fortsetzen wird.

## Von der Entdeckung eines »Arsenik«gehaltes: Kadmium

Obwohl Kadmium ein steter Begleiter vieler Zinkerze ist, blieb es dem Menschen viele Jahrtausende verborgen. Erst vor gut 150 Jahren gelang dem deutschen Apotheker und späteren Pächter der Königlich-Preußischen Chemischen Fabrik in Schönebeck a. d. Elbe, *Carl Hermann* (1765 bis 1846), die Entdeckung des Kadmiums [6]. Die Auffindung dieses Elements war aus einer Art »Notwehr« *Hermanns* entstanden.
Bei einer Überprüfung der Apotheken in Magdeburg war eine Kommission unter Leitung des Kreisphysikus und Medizinalrates *R. Roloff* im Herbst 1817 auf ein Zinkoxid gestoßen, aus dessen schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ein gelbes Sulfid gefällt werden konnte. Was lag näher, als in diesem ein *Arsen*sulfid zu vermuten! Sofort wurde der Verkauf des beanstandeten Zinkoxids, das von *Hermann* geliefert worden war, gestoppt. Obwohl dieser und *Roloff* übereingekommen waren, dem vermeintlichen Arsenikgehalt der Zinkoxidproben vorerst ohne Aufsehen nachzuspüren, setzte *Roloff* im Januar 1818 seinen Vorgesetzten, den königlich-preußischen Staatsrat *C. W. Hufeland,* von der Beanstandung in Kenntnis.
Dieser veröffentlichte die Meldung unter der Überschrift »Wichtige Nachricht für Ärzte und Apotheker, von der Entdeckung eines Arsenikgehaltes in der Zinkblume und des Zinkvitriols in Tartarus vitriolatus« [7]. Damit war *Hermann* in arge Bedrängnis gekommen. Um den Vorwurf, ein arsenikhaltiges Präparat ohne Kennzeichnung in den Handel gebracht zu haben, entkräften zu können, nahm er eine genaue Untersuchung des beanstandeten Zinkoxids vor. Er fand darin jedoch *kein* Arsen, dafür aber ein neues Element! [8]
Hinweise auf die Anwesenheit eines weiteren Stoffes im Zinkoxid hatte u. a. auch schon im Herbst 1817 Professor *Friedrich Stromeyer* (1776 bis 1835) aus Göttingen erhalten, als er — ebenfalls bei einer Apothekeninspektion — ein Zinkkarbonat prüfte, das sich beim Erhitzen gelb bzw. braun färbte. Wie wir heute wissen, wurde diese Färbung durch einen geringen Gehalt an Kadmium (Bildung des braunen Oxids, CdO) hervorgerufen. *Stromeyer* verfolgte diese Beobachtung anfangs wohl nicht weiter. Nachdem er aber im April des darauffolgenden Jahres von *Hermann* Proben des neuen Sulfids und Karbonats zur Nachprüfung erhalten hatte, teilte auch er in einer Arbeit mit, daß er ein neues Element dargestellt habe, das er »Cadmium« (von cadmeia fornacum, lat., Ofenbruch) nannte [9]. In einer weiteren Veröffentlichung erwähnte er aber, daß es ihm erst durch die von *Hermann* übersandten Proben möglich gewesen war, die Untersuchungen auszuführen [10].
Ein kleines Nachspiel hatte die Entdeckung des Kadmiums noch insofern, als sich *Roloff* — an den *Hermann* ebenfalls Proben des Sulfids und Karbonats geschickt hatte — als Entdecker des neuen Elements ausgab. Sein »Anspruch« konnte jedoch leicht entkräftet werden. Aber auch die Anteile von *Stromeyer* bei der Entdeckung des Kadmiums wurden im Laufe der Jahre in richtige Relationen zu den Verdiensten von *Hermann* gesetzt, so daß letzterer als eigentlicher Entdecker des Kadmiums galt. In der Chemie-Geschichtsschreibung wurden schließlich aber wieder *Hermann* und *Stromeyer* als Entdecker des Kadmiums genannt. In diesem Zusammenhang ist es zu begrüßen, daß aus Anlaß der Entdeckung des Kadmiums vor 150 Jahren in einer kritischen Arbeit die Leistungen von *Hermann* gebührend herausgestellt worden sind [6]. Andererseits dürfte aber auch der Anteil *Stromeyers* an der Auffindung des Kadmiums



*Carl Hermann*



*Friedrich Stromeyer*

## VIII.

### *Entdeckung zweier neuen Metalle in Deutſchland.*

1. Ueber das ſchleſiſche Zinkoxyd, und über ein darin gefundenes ſehr wahrſcheinlich noch unbekanntes Metall,

von

Hermann, Beſitzer der chemiſchen Fabrik zu Schönebeck.

(An den Profeſſor Gilbert.)

Bei dem Ausſchmelzen des Zinks wird in Schleſien ein Zinkoxyd als Nebenprodukt in bedeutender Menge gewonnen. Man forderte mich auf, von dieſem Oxyd Debit zu verſchaffen. Ich ließ es durch mechaniſche Mittel reinigen, und nahm es in meinen Preiscourant, als zum äuſserlichen Gebrauch anwendbar auf. Bei den neuerlich ſtatt gehabten Apotheker-Viſitationen in Magdeburg wurde dieſes Zinkoxyd als arſenikhaltig confiscirt, und mir der Debit deſſelben unterſagt. Ich nahm es ſogleich in Unterſuchung, und fand darin nicht eine Spur Arſenik, wohl aber in ziemlich bedeutender Menge ein anderes Metall, das ich nach allen Erſcheinungen, welche es zeigt, für noch *unbekannt* halten muſs.

Vorläufig kann ich Ihnen über dieſes Metall nur Folgendes ſagen:

Aus der Auflöſung in Säuren wird es durch Schwefel-Waſſerſtoff, als eine ſchöne gelbe Farbe



niedergeſchlagen, welches die Veranlaſſung gab, Arſenik darin zu vermuthen. In Säuren iſt es ſehr auflöslich, und wird aus ihnen durch kohlenſaure Alkalien blendend weiſs gefällt. Wird es in dieſem Zuſtande geglüht, ſo nimmt es ſogleich eine dunkelbraunrothe Farbe an, und verflüchtigt ſich in Geſtalt gelbrother Dämpfe. Mit Kupfer verbindet es ſich zu einer, dem Scheel'ſchen Grün ähnlichen Farbe, doch iſt ſolche blauer. Blauſaures Kali fällt daſſelbe weiſs. Aus der Auflöſung in Säuren ſchlägt Zink es metalliſch nieder; es iſt daher ſehr wahrſcheinlich, daſs es ſich werde leicht reduciren laſſen.

So bald ich meine Verſuche mit dem erwähnten ſchleſiſchen Zinkoxyd ganz beendigt habe, werde ich Ihnen die Reſultate ſogleich mittheilen und Ihnen dann mehr über das darin befindliche, wahrſcheinlich neue Metall ſagen *).

*Hermann.*

*) Bei den Beſuchen unſerer Oſtermeſſe in der erſten Hälfte des Aprils hat mir Herr Adminiſtrator Hermann von den beiden zuerſt erwähnten merkwürdigen Niederſchlägen eine nicht unbedeutende Menge mitgebracht. Auf mein dringendes Ermahnen, ſich nicht um die Ehre des Fundes durch Zögern der Bekanntmachung deſſelben zu bringen, ſo weit er ſich durch zuverläſſige Verſuche von der Richtigkeit deſſelben überzeugt habe, ſetzte er dieſe vorläufige Notiz auf, welcher ich nichts hinzufüge, als die Bemerkung, daſs ich es mir zum Geſetz gemacht habe, alles zu vermeiden, was das groſse Vertrauen ſchwächen könnte, das man in *den* muſs ſetzen können, welchem man eine neue (oft leicht ſich anzueignende) Entdeckung, die man in einer Wiſſenſchaft gemacht zu haben glaubt, zuerſt zur Bekanntmachung übergiebt. *Gilbert.*

groß genug sein, um ihn als Mitentdecker dieses Elements bezeichnen zu können [11].

## Im »Schatten« der Großen?

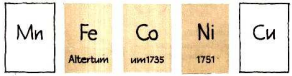
Die in diesem Abschnitt behandelten Metalle werden auf zahlreichen Gebieten der Industrie und Technik verwendet. Aber auch aus dem täglichen Leben sind beispielsweise Blei und Zink seit langem nicht mehr fortzudenken. Hat demnach die für diesen Abschnitt gewählte Hauptüberschrift »Im Schatten der Großen« überhaupt Gültigkeit? Wer sind denn die »Großen« und wer demnach die »Kleinen« unter den Elementen? Verfolgt man die weitgesteckten Forschungen auf den Gebieten der Anwendung von Elementen, so hat gerade die Entwicklung der allerjüngsten Zeit gezeigt, daß ursprünglich rein »akademische Elemente« über Nacht zu den gefragtesten Stoffen wurden. Diese Aussage trifft in starkem Maße auch für Germanium und Kadmium zu. Den großen Aufschwung, den die Hochfrequenz- und Fernmeldetechnik, die Regel- und Meßtechnik, der Einsatz von Energiequellen auf Halbleiterbasis usw. genommen haben, verdanken wir zu einem Großteil der Bereitstellung hochreinen Germaniums. Aber auch das »unscheinbare« Kadmium ist zu einem Metall unserer Tage geworden. Sein großes Absorptionsvermögen für thermische Neutronen nutzt man bei der Regulierung des Neutronenflusses im Kernreaktor; ebenso hat es sich bestens im Korrosionsschutz, als Legierungselement bei Lagermetallen, zur Herstellung leicht schmelzbarer Legierungen usw. bewährt.

Wenn wir also die hier erwähnten Metalle in den »Schatten« der Großen stellten, so wollten wir damit lediglich zum Ausdruck bringen, daß ihre Entdeckung und vielfach auch ihre anfängliche Verwendung nicht so »spektakulär« gewesen sind, wie wir es von manchen anderen Elementen her kennen.

Benutzte Literatur:


[1] *Winkler, Cl.:* Dinglers polytechn. J. **218**, 128 (1875).
[2] *Winkler, Cl.:* Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 210 (1886).
[3] *Winkler, H. C. A.:* in »Clemens Winkler«, Freiberger Forschungshefte, Kultur und Technik D 8, Akademie-Verlag 1954, S. 39.
[4] *Winkler, Cl.:* J. prakt. Chem. **34**, 177 (1886); ibid. **36**, 117 (1886); Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenw. i. Kg. Sa. **1886**, 163; vgl. auch Z. analyt. Chem. **26**, 273 (1887).
[5] *Heyrah, A.:* Wissenschaft und Fortschritt **9**, 213 (1959).
[6] *Thiele, K.-H., Cl. Märtens u. T. Schöneburg:* Z. Chem. **9**, 55 (1969).
[7] *Roloff, R.:* J. prakt. Heilkunde **46**, II. Stück, 110 (1818).
[8] *Hermann, C.:* Gilberts Ann. Physik **59**, 95 (1818).
[9] *Stromeyer, F.:* ibid. **59**, 113 (1818).
[10] *Stromeyer, F.:* Schweiggers J. Chem. Physik **21**, 297 (1817).
[11] *Strube, I.:* Privatmitteilung.

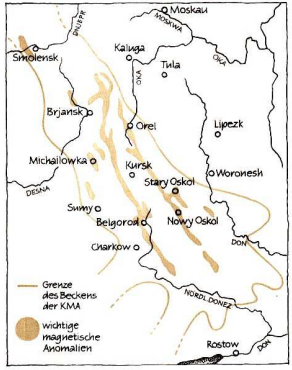
# *Die Säule der Zivilisation: Eisen, Kobalt und Nickel*



## Eine Magnetnadel tanzt aus der Reihe

Vor nunmehr 185 Jahren war der russische Astronom *Pjotr Borisowitsch Inochodzew* mit Vermessungsarbeiten im ehemaligen Gouvernement Kursk beschäftigt [1]. Dabei beobachtete er mehrfach ein Abweichen der Magnetnadel aus der Nord-Süd-Richtung. Er erstattete hierüber bei seinen Vorgesetzten in Petersburg Meldung, erhielt jedoch keine Antwort. Es mußten weitere 90 Jahre vergehen, ehe der Privatdozent an der Universität in Kasan, *I. N. Smirnow*, in derselben Gegend auf die gleiche Erscheinung stieß. Er hatte mit seiner Entdeckung mehr Glück, denn wenige Jahre später, man schrieb mittlerweile das Jahr 1883, beauftragte die Russische Geographische Gesellschaft Professor *N. D. Piltschikow* von der Universität Kasan mit der genauen Untersuchung dieser eigenartigen »Magnetanomalie«. In den nun folgenden Jahren beobachtete man an zahlreichen Stellen des Kursker Gebiets das anomale Verhalten der Magnetnadel. Die naheliegende Vermutung war, daß derartige Abweichungen durch mächtige Eisenerzvorkommen hervorgerufen wurden. Eine Kommission unter Leitung der Professoren *Piltschikow*, *E. J. Leist* von der Moskauer Universität sowie *Moureau*, Direktor des Magnetischen Observatoriums Paris, begann 1896 mit der systematischen Erkundung des Kursker Gebiets. Doch schon bald mußten die Arbeiten eingestellt werden. Die auf Anregung von *Leist* 1898 durchgeführten ersten Erkundungsbohrungen in Tiefen von 213 und 247 m brachten kein Eisenerz zutage. Die Engstirnigkeit der Behörden sowie Mißgunst und Unverständnis bei zahlreichen »Kollegen« von *Leist* sorgten für ein vorläufiges Ende der Arbeiten. Doch *Leist* gab nicht auf. Praktisch auf sich allein gestellt und in ständigem Kampf mit den staatlichen Verwaltungsstellen führte er seine Untersuchungen weiter und machte bis 1910 weit über 4000 (!) Einzelbeobachtungen. Trotz des erdrückenden Beobachtungsmaterials wurde ihm für eine erneute Bohrung kein Geld zur Verfügung gestellt. *Leist* starb als gebrochener Mann 1918 in Bad Nauheim.

Mit dem Sieg der Großen Sozialistischen Oktoberrevolution begann auch für das Kursker Gebiet eine neue Zeit. Schon im August 1920 wurde ein Regierungsbeschluß gefaßt, der »im Hinblick auf die außerordentliche Bedeutung der Erkundungsarbeiten im Gebiet der Kursker Magnetanomalien für die Republik alle zivilen und militärischen Behörden dazu verpflichtete, den genannten Arbeiten unter Vermeidung jeglichen Bürokratismus volle Unterstützung zu gewähren«. Bereits im darauffolgenden Jahr wurden bei einer Erkundungsbohrung die ersten Eisenquarzite zutage gefördert. Unzählige weitere Bohrungen folgten, und bald konnte man mit der Förderung der ersten Tonnen

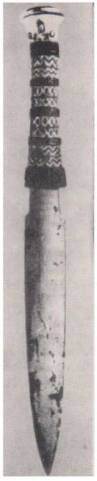



Karte des Beckens der Kursker Magnetanomalie

an Eisenerz beginnen. Der zweite Weltkrieg brachte jedoch für das Kursker Unternehmen einen empfindlichen Rückschlag. Die bereits angelegten Schächte, Stollen und Siedlungen wurden von der faschistischen Wehrmacht zerstört, und es kostete unsägliche Mühen, bis am 17. Juli 1952 aus einer Versuchsgrube wieder Erz gewonnen werden konnte. Die dann einsetzende systematische Bergbautätigkeit erschloß ein Gebiet, das mit seinen Vorräten von etwa 10 Trillionen (!) Tonnen Erz die reichste bekannte Eisenerzlagerstätte der Welt ist.
Und schließlich wollen wir noch von einer zweiten »Magnetanomalie« berichten. Im Jahre 1953 beobachtete der Pilot *M. Surgatunow* bei einem Flug über der kasachischen Steppe in der Nähe der Stadt Kustanai ein starkes Abweichen der Kompaßnadel. Der Flieger überzeugte sich durch mehrmaliges Überfliegen des Gebiets, daß ein Irrtum ausgeschlossen war. Er erstattete Bericht, und Geologen nahmen sich sofort der Sache an. Der Rest der Geschichte ist kurz erzählt: Man fand riesige Eisenerzlagerstätten. Im Jahre 1954 wurde mit dem Bau der Stadt Rudny (»das Erzene«) begonnen; 1957 zog eine elektrische Grubenlokomotive aus Hennigsdorf/DDR den ersten 100-Tonnen-Waggon mit Erz aus dem dortigen Tagebau, der mit 1 km Breite und 3,5 km Länge der zur Zeit größte Erztagebau der Welt ist. Das zugleich errichtete Kombinat nimmt mit einer jährlichen Förderleistung von 26,5 Mill. (!) Tonnen heute den ersten Platz unter allen Eisenerzbetrieben der Welt ein.
Mögen sich auch die Entdeckungsgeschichten der Kursker und Rudnyer Magnetanomalien gleichen: die sofort einsetzende Erschließung der letztgenannten Vorkommen zeigt die großen Potenzen einer Gesellschaftsordnung, die den Kommunismus aufbaut.

## Die Schwierigkeiten werden gemeistert

Doch machen wir einen Sprung in die älteste historische Vergangenheit! Wie schwer hatten es doch unsere Vorfahren, die bei der Suche nach geeigneten metallischen Werkstoffen meistens auf Zufallsfunde kleinsten Ausmaßes an gewiesen waren. Zwar haben die Menschen das Eisen kurz nach dem Kupfer kennengelernt (s. S. 23). An eine Eisengewinnung aus Erzen konnte man aber erst denken, nachdem sich die Menschen mit der Technologie der Herstellung von Bronze vertraut gemacht hatten [2]. So blieben denn anfangs nur die bescheidenen Funde gediegenen Eisens, das man beispielsweise in Basalt eingesprengt oder in Form der Eisenmeteorite vorfand. Schließlich begann man aber mit der Eisengewinnung aus Erzen nach dem sogenannten Rennfeuer-Verfahren. Bei diesem Verfahren wurden die Eisenerze in einfachen Herdgruben mit einem reichlichen Überschuß an Holzkohle erhitzt. Das Feuer wurde durch den natürlichen Wind oder später durch einfache Blasevorrichtungen in Gang gehalten. Da die so erzielten Temperaturen nicht ausreichten, um das Eisen zu verflüssigen, erhielt man mehr oder weniger zusammenhängende teigige Stücke eines mit Schlacke verunreinigten, kohlenstoffarmen und daher schmiedbaren Eisens (sogenannte »Luppen«). Diese wurden dann unter kräftigem Hämmern zusammen»geschweißt«.



Dolch mit reich verziertem Goldgriff und Eisenklinge aus dem Grabe des Pharao Tut-ench-Amun (um 1350 u. v. Z.)



Phönizische Prunkaxt (Bronzekopf mit Eisenklinge) aus dem 15. Jahrhundert v. u. Z.



Mittelalterlicher Schmiedeofen, mittels Blasebälgen betrieben (aus *G. Agricola*, „De Re Metallica")

Während man anfangs mit relativ kleinen Herdgruben und flachen Herden auskam, ging man im frühen Mittelalter dazu über, diese durch kleine Schachtöfen zu ersetzen. Diese sind die eigentlichen Vorläufer der heutigen Hochöfen. Parallel zu dieser Entwicklung wurde auch der Antrieb der Gebläse mittels Wasserkraft eingeführt, da man wegen der größeren Erzmengen mehr Luft brauchte, die — infolge der angewachsenen Höhe der Erz-Kohle-Schicht — außerdem unter einem höheren Druck stehen mußte. Mit dieser wesentlichen Neuerung konnte man zwangsläufig auch die Ofentemperaturen steigern, so daß nun ein stärker kohlenstoffhaltiges Eisen (Gußeisen) entstand. Allerdings waren dadurch die Metallurgen in eine schwierige Situation geraten. Das Gußeisen läßt sich bekanntlich nicht schmieden. Doch bald lernte man es, diese Art des Eisens durch erneutes Erhitzen unter reichlicher Luftzufuhr (»Frischen«) in schmiedbares Eisen umzuwandeln.

Einen großen Aufschwung erfuhr die Eisenindustrie gegen Ende des 18. Jahrhunderts. Mit der Erfindung der Dampfmaschine und der Eisenbahn wurde eine Entwicklung eingeleitet, die auch einen ständig steigenden Bedarf an Eisen schuf. An die Stelle der immer knapper werdenden Holzkohle traten jetzt Steinkohle bzw. Koks als Heiz- und Reduktionsmittel. Der Frischprozeß wurde in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts durch Einführung des »Windfrischens« und der »Regenerativfeuerung« entscheidend verbessert.

Nach der Technologie der Stahlerzeugungsverfahren unterscheidet man Herdfrisch- und Blasverfahren. Zu den ersteren gehören das Siemens-Martin- und das Elektroschmelz-Verfahren, zu den anderen das *Bessemer*-, das *Thomas*-

und das Sauerstoffaufblas-Verfahren. Bei den Herdfrischverfahren wird die Wärmeenergie in Form von Gas oder Elektroenergie zugeführt, und das Roheisen wird in flüssigem Zustand mit Schrott und Erz oder nur mit Schrott zu Stahl verarbeitet. Bei den Blasverfahren entsteht die erforderliche Wärme durch die Verbrennung (Oxydation) der im Roheisen enthaltenen Begleitelemente (Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Phosphor). Als Rohstoff wird flüssiges Roheisen unter Zusatz von »Kühlschrott« eingesetzt.

Verfahren zur Stahlherstellung

| Verfahren | Eingeführt durch | Jahr | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| *Herdfrischverfahren* | | | |
| 1. *Siemens-Martin*-Verfahren | *Emile* und *Pierre Martin* *Friedrich* und *Wilhelm Siemens* | 1864 | Verarbeitung von Roheisen durch zugesetzten Schrott bzw. Schrott und Eisenerze zu Stahl. Anwendung der Regenerativfeuerung und eines Flammenofens mit muldenförmigem Herd ermöglichte die Erreichung hoher Temperaturen |
| 2. Elektroschmelzverfahren | *Wilhelm Siemens* | 1880 | Durch Anwendung des Elektroofens werden sehr hohe Temperaturen erreicht, die genau eingehalten werden können. Herstellung von legierten Stählen mit bester Qualität |
| *Blasverfahren* | | | |
| 1. *Bessemer*-Verfahren (bodenblasend) | *Henry Bessemer* | 1854 | Der Frischprozeß erfolgt in einem mit kieselsäurehaltigen, feuerfesten Steinen ausgekleideten, kippbaren Gefäß (*Bessemer*-Birne); Verarbeitung phosphorarmen Roheisens |
| 2. *Thomas*-Verfahren (bodenblasend) | *Sidney Gilchrist Thomas* | 1878 | Analog dem *Bessemer*-Verfahren. Der Konverter (*Thomas*-Birne) ist jedoch mit basischem Material ausgekleidet, so daß phosphorreiches Eisen verarbeitet werden kann |
| 3. Sauerstoff-Aufblas-Verfahren | *Durrer* und *Hellbrügge* | 1951 | Reiner Sauerstoff wird von oben auf die Badoberfläche geblasen. Vorteile: hohe Temperaturen (bis maximal 2500 °C), demnach auch höhere Schmelzleistungen; außerdem können relativ große Zusatzmengen an Schrott geschmolzen werden |



**Teilansicht des VEB Eisenhüttenkombinat Ost, Eisenhüttenstadt**

Nach dem Frischen erfolgt die »Desoxydation« des Stahls, da dieser im flüssigen Zustand Sauerstoff aufgenommen hat, der bei der späteren Verarbeitung empfindlich stört. Die Senkung des Sauerstoffgehalts wird hauptsächlich durch



Schönheit des Industriebaus

Zusatz von Mangan, Silizium oder Aluminium (in Form entsprechender Ferrolegierungen) erreicht, weil diese Stoffe eine große Affinität zum Sauerstoff haben, z. B. $Mn + FeO \rightarrow MnO + Fe$. Das gebildete Oxid geht in die Schlacke und kann somit leicht entfernt werden. Will man Stähle von besonders guter Qualität herstellen, dann muß man die Stahlblöcke im Hochvakuum umschmelzen. Dadurch werden gelöste Gase und leichter siedende metallische Verunreinigungen entfernt. Obwohl die Verfahren der Vakuummetallurgie z. Z. noch relativ kostspielig sind, haben sie doch der modernen Technik den Weg gewiesen; der in den kommenden Jahren und Jahrzehnten zu immer besseren Werkstoffen führen wird.

Zwar bestimmen heute schon zahlreiche »seltene Metalle« die Fortschritte der Technik, doch das Eisen bleibt weiterhin eine der wichtigsten Säulen des technischen Fortschritts. Und noch eines sei hier angeführt: Die jährliche Roheisenproduktion auf der Welt hat die 200-Millionen-Tonnen-Grenze bereits überschritten; doch um »Nachschub« braucht uns nicht bange zu werden.

Schließlich würden allein schon die Eisenerze von Kursk ausreichen, um bei den jetzigen Produktionsziffern an Roheisen auf 15 000 Jahre (!) hinaus alle Eisenhütten der Welt mit Erz zu beliefern.

## Von Berggeistern und Kanonen: Kobalt

*Salamander soll glühen,*
*Undene sich winden,*
*Sylphe verschwinden,*
*Kobold sich mühen.*
*Wer sie nicht kennte,*
*Die Elemente,*
*Ihre Kraft*
*Und Eigenschaft,*
*Wäre kein Meister*
*Über die Geister.*

*J. W. v. Goethe,* Faust,
Erster Teil, Studierzimmer

Die Bergleute des Mittelalters bezeichneten Erze, die ungeachtet ihres metallischen Aussehens bei der Verhüttung keines der sieben bekannten Metalle (Blei, Eisen, Gold, Kupfer, Silber, Quecksilber und Zinn) lieferten, u. a. als »Kobalte«. Man glaubte damals, daß Berggeister (Kobolde) ein Ausschmelzen der Metalle verhinderten. Später nannte man alle schwer verhüttbaren Erze, die Glasflüsse blau färbten, Kobalte.

Wie weit schon im Altertum die färbende Eigenschaft der Kobaltverbindungen bekannt gewesen ist, läßt sich schwer sagen. Aus dieser Zeit sind uns nur sehr wenige Glasfunde bekannt, die geringe Mengen an Kobaltoxid enthalten. Als erster dürfte der Böhme *Christoph Schürer* um das Jahr 1540 die blaufärbende Wirkung von Kobalterzen im Glasfluß erkannt haben. Schon bald wurde diese Beobachtung in zahlreichen Glashütten genutzt. Im Jahre 1660 gründete man das Staatliche Sächsische Blaufarbenwerk in Oberschlema Erzgebirge. Anfangs röstete man die (Kobalt-)Erze und schmolz das Röstgut nach dem Mahlen, ohne weitere Stoffe zuzusetzen. Später wurden der Schmelze Kaliumkarbonat und Sand beigegeben. Dabei entstand ein blaues Glas (Smalte), das in kaltes Wasser gegossen, gemahlen und geschlämmt wurde. Die Smalte dienen auch heute noch zum Färben von Glasflüssen in der keramischen Industrie und in der Glasindustrie.

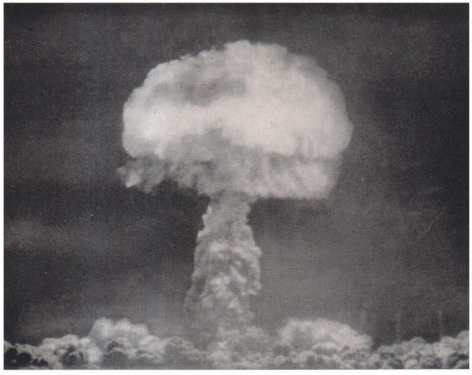
Das den »Kobalten« zugrunde liegende Metall wurde um das Jahr 1735 von dem schwedischen Chemiker *Georg Brandt* (1694 bis 1768) entdeckt. Er hatte drei Jahre in Leyden Chemie und Medizin studiert und 1726 an der Universität Reims den medizinischen Doktorgrad erworben. Auf der Rückreise in sein Heimatland machte er sich im Harzer Gebiet mit dem Bergbau und Hüttenwesen vertraut. Im Jahre 1727 bekam *Brandt* eine Anstellung bei der Bergbaubehörde in Stockholm. Von da aus ging er, nachdem man diese Anstalt aufgelöst hatte, an die Königliche Münzanstalt. Hier gelang ihm die Darstellung des Kobalts. *Brandt* wies in seiner Dissertation aus dem Jahre 1735 sowie durch weitere Untersuchungen nach, daß das aus kobalthaltigen Wismuterzen gewonnene Wismut nicht einheitlich war, sondern von einem »Halbmetall« — eben dem Kobalt — begleitet wurde [3]. Als »Halbmetalle« bezeichnete *Brandt* die Stoffe, die ihrem Aussehen und (spezifischen) Gewicht (ihrer Dichte) nach den Metallen glichen, jedoch nicht geschmeidig (hämmerbar) waren. Zu ihnen zählte er neben Kobalt auch Arsen, Antimon, Wismut, Zink und Quecksilber.

Obwohl das von ihm isolierte Kobalt noch mit Wismut verunreinigt war, konnte er doch schon eine Reihe von prinzipiellen Unterschieden zwischen den beiden »Halbmetallen« aufzeigen. Dazu gehörte die — im Gegensatz zum Kobalt — leichte Amalgamierbarkeit des Wismuts, der wesentlich höhere Schmelzpunkt des Kobalts, das Unvermögen, durch einfaches Verdünnen von Kobaltsalzlösungen eine (hydrolytische) Ausfällung von Kobaltverbindungen zu erreichen, u. a. m.

Nach der Entdeckung des Kobalts nahmen sich zwar die Chemiker dieses Metalls und seiner Verbindungen an, doch erst in unserem Jahrhundert erlangte Kobalt seine technische Bedeutung. Man entdeckte 1910, daß Kobalt-Chrom-Legierungen eine große Härte haben, die auch bei hohen Temperaturen nur wenig abnimmt. Heute sind die »Stellite«, äußerst harte Kobalt-Chrom-Wolfram-Legierungen, als Schneidmetalle bei Hochleistungswerkzeugen nicht mehr fortzudenken. Sie ermöglichen bei der spanenden Bearbeitung von Werkstoffen wesentlich höhere Schnittgeschwindigkeiten als die Schnellarbeitsstähle. Dem gleichen Zweck dienen auch die sogenannten »Hartmetalle«, die als Härteträger hochschmelzende Karbide des Wolframs, Molybdäns, Titans und Tantals enthalten, welche mit Kobalt- oder Nickelpulver zusammengesintert sind. In jüngster Zeit hat das Kobaltisotop mit der Masse 60 (Kobalt-60) große Bedeutung erlangt. Dieses Isotop ist ein $\gamma$-Strahler mit einer Halbwertszeit von 5,26 Jahren. Es wird in einem als »Kobaltkanone« bezeichneten Gerät zur zerstörungs-



Die $\gamma$-Strahlung von Kobalt-60 wird in der Kobaltkanone zur medizinischen Therapie ausgenutzt



Atompilz

freien Werkstoffprüfung sowie — in großem Umfang — in der Medizin zur Bekämpfung von Krebsherden verwendet. Da Kobalt-60 durch Neutronenbestrahlung gewöhnlichen Kobalts in Kernreaktoren verhältnismäßig billig hergestellt werden kann, hat es das teure Radium nahezu vollständig verdrängt. Somit steht der Medizin in ausreichender Menge ein Stoff zur Verfügung, der bei der Bekämpfung einer der heimtückischsten Krankheiten eingesetzt werden kann.

Wir müssen aber auch erwähnen, daß die γ-Strahlung des Kobaltisotops 60 in den Händen Gewissenloser dazu dienen soll, Not und Elend über die Menschheit zu bringen. Wir meinen die von den USA entwickelte Kobaltbombe. Hierbei handelt es sich um eine Wasserstoffbombe (s. S. 109), die mit einem Kobaltmantel umgeben ist. Die bei der Detonation der H-Bombe entstehenden Neutronen verwandeln das gewöhnliche Kobalt (Masse 59) in Kobalt-60, dessen γ-Strahlung das Vernichtungswerk der eigentlichen Bombe erhöhen soll. Auch an diesem Beispiel sehen wir wieder, daß es der Anstrengung aller friedliebenden Menschen bedarf, damit die Entdeckungen der Wissenschaft zum Wohle der Menschheit genutzt werden können.

## Nur ein Schimpfwort?: Nickel

Einzelne Nickellegierungen wurden schon im Altertum erschmolzen, ohne daß man die Zusammensetzung der entsprechenden Erze kannte. Vor etwa 4000 Jahren stellte man in China Gegenstände aus einer Kupfer-Nickel-Zink-Legierung her. Aber erst im 18. Jahrhundert (n. d. Z.) gelangten Gegenstände aus derartigen Legierungen, damals als Packfong bezeichnet, nach Europa. Im alten Griechenland benutzte man um 200 v. d. Z. Kupfer-Nickel-Legierungen mit etwa 20 % Nickel zur Prägung von Münzen. Schon frühzeitig wurde Meteoreisen zur Herstellung von Schwertern und anderen Waffen verwendet, ohne daß man sich deren hohe Festigkeit, Zähigkeit und Rostbeständigkeit erklären konnte. Eisenmeteorite enthalten durchschnittlich 91 % Eisen, 8 % Nickel und 0,6 % Kobalt, und es ist das Nickel, das dem Meteoreisen die wertvollen Eigenschaften verleiht.

Das Wort »Nickel« war ursprünglich ein Schimpfname in der Bergmannssprache. Zuvor haben wir erfahren, daß das Element Kobalt seinen Namen dem angeblichen Wirken von Berggeistern verdankt. Als »Kupfernickel« bezeichnete man im Mittelalter ein Erz, das seinem rötlichen Aussehen nach Kupfer zu enthalten schien. Doch gelang es trotz aller Anstrengungen nicht, daraus das begehrte Metall abzuscheiden. So glaubte man auch in diesem Fall an den Schabernack von Berggeistern und gab derartigen Erzen den verächtlichen Namen »Nickel«. Vielfach wurden die Geister auch als Nickel-Kobolde bezeichnet.

Das Metall Nickel wurde im Jahre 1751 von dem schwedischen Chemiker, Hütten- und Bergbaufachmann *Axel Fredrik Cronstedt* (1722 bis 1765) entdeckt. Er hatte bereits eine gediegene Ausbildung auf den Gebieten des Hüttenwesens und Bergbaus erfahren, ehe er sich in Stockholm von 1746 bis 1748 unter *G. Brandt* mit der Chemie beschäftigte.

*Cronstedt* untersuchte im Jahre 1751 ein scheinbar kupferhaltiges Erz (»Kupfernickel«) aus einer schwedischen Kobaltmine. Doch alle Versuche, aus den sauren Aufschlußlösungen durch Zementation mit Eisen das vermeintliche Kupfer abzuscheiden, blieben erfolglos. Das verwitterte Erz war mit grünen Kristallen bedeckt. Als *Cronstedt* diese erhitzte und das gebildete Oxid bei hohen Temperaturen mit Kohle umsetzte, erhielt er ein weißes Metall, das er nach seinem Vorkommen im »Koppar-Nickel« als Nickel bezeichnete [4].

Trotz der Entdeckung des Nickels hielt eine Reihe von Chemikern weiterhin an der Anschauung fest, daß der »Kupfernickel« ein Kupfererz sei. Es ist hauptsächlich den Arbeiten von *Torbern Bergman* zu verdanken, daß rund 15 Jahre nach *Cronstedts* Entdeckung der Streit um dieses Erz beigelegt werden konnte. *Bergman* stellte ein wesentlich reineres Nickel her und untersuchte genauer dessen Eigenschaften und die seiner Verbindungen.

Der Anlaß für eine erste praktische Verwertung des Nickels war ein Preisausschreiben des »Berliner Verbandes zur Förderung des Gewerbefleißes«, das die Herstellung einer billigen, besonders gegenüber Speisen beständigen Legierung forderte, die außerdem in der Farbe dem Silber ähneln sollte. Die Auf-

gabe wurde 1823 von *E. A. Gleitner* gelöst, der eine Kupfer-Nickel-Zink-Legierung entwickelte. Sie enthielt rd. 75 % Kupfer, 18 % Nickel und 7 % Zink. Legierungen ähnlicher Zusammensetzung wurden bald große Mode und gelangten unter den Namen Alpaka, Neusilber, Kunstsilber, Chinasilber, Argentan usw. in den Handel. Im Jahre 1843 entwickelte der Engländer *Michael Faraday* (1791 bis 1867) die galvanische Vernickelung. Das Vernickeln von Gegenständen zum Zwecke des Korrosionsschutzes und zur Erzeugung einer Zwischenschicht für Chromauflagen ist zu einem wichtigen Anwendungsgebiet für Nickel geworden. Schmiedbares Nickel wurde in Deutschland erstmals 1879 durch Zusatz von Magnesium und Mangan zur Nickelschmelze hergestellt. Sprunghaft stieg der Nickelverbrauch jedoch erst an, als man die wertvollen Eigenschaften des Nickels für die Erzeugung sehr harter und zugleich zäher Stahlsorten erkannte. Die Stahlindustrie wurde zum größten Nickelverbraucher. Aber auch die Legierungen des Nickels mit Kupfer, Chrom, Wolfram und einigen anderen Metallen haben in der modernen Technik große Bedeutung erlangt. Von den zahlreichen weiteren Anwendungsgebieten des Nickels wollen wir nur noch die Katalyse erwähnen. Hier wird Nickel — hauptsächlich in metallischer Form — als vielfältiger Hydrierkatalysator eingesetzt.

Fassen wir alle Anwendungsgebiete des Nickels zusammen, so müssen wir diesem Element eine Schlüsselstellung unter den großtechnisch genutzten Metallen einräumen. Schon allein wegen seiner stahlveredelnden Eigenschaften gehört es zum Bestand der »Säule«, die sich der Mensch in dem Werkstoff Eisen geschaffen hat.

Benutzte Literatur:

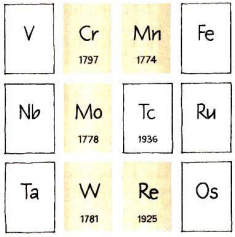

[1] *Teschke, H.-J.:* Wissenschaft und Fortschritt **12**, 497 (1962).

[2] *Spittel, M.:* Wissenschaft und Fortschritt **15**, 537 (1965).

[3] *Brandt, G.:* in Acta Literaria et Scientiarum Sveciae, 1735. Zwar hat *Brandt* seine Dissertation im Jahre 1735 der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Uppsala eingereicht; der Teil der »Acta«, in dem die Dissertation abgedruckt ist, erschien jedoch erst einige Jahre später.

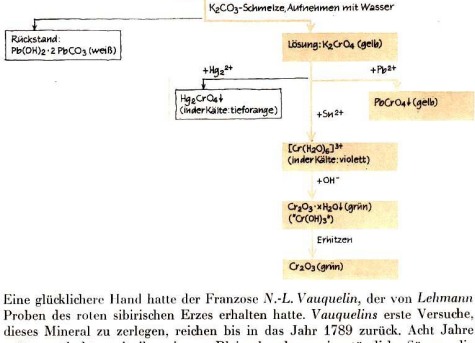
[4] *Cronstedt, A. F.:* Kongl. Vetenskaps-Akademiens handlinger **1751**, 287.

# *Von gewichtigen Erzen und bedeutenden Minderheiten: Chrom, Molybdän und Wolfram, Mangan und Rhenium*



## Im roten Bleispat aus Sibirien: Chrom

In den vierziger Jahren des 18. Jahrhunderts fand man im Ural ein Mineral, das wegen seiner rötlichen Farbe den Namen »Krokoit« (von krokos, griech., Safran) erhielt. Es wurde von *M. W. Lomonossow* als eine Substanz von hoher Dichte beschrieben. Später entdeckte man den Krokoit auch in Sibirien. Seine chemische Zusammensetzung untersuchte 1766 erstmals *Johann Gottlob Lehmann*. Ursprünglich Direktor der preußischen Bergwerke und Dozent in Berlin, war er 1761 als Professor für Chemie und Direktor des Russischen Museums nach St. Petersburg berufen worden. Im Auftrag der Zarin *Katharina II.* unternahm er ausgedehnte Exkursionen durch das russische Reich. Dabei stieß er auch auf den Krokoit, den roten sibirischen Bleispat (chemisch Bleichromat, $PbCrO_4$). In diesem konnte er Blei analytisch nachweisen. Zugleich beobachtete er, daß die salzsaure Aufschlußlösung beim Erhitzen eine tiefgrüne Färbung annahm, die — wie wir heute wissen — von Azidoaquo-Komplexen des Chrom-(III)-Ions herrührte. *Lehmann* vermochte jedoch diese Färbung nicht richtig zu deuten.




*Vauquelins* Analysengang

Eine glücklichere Hand hatte der Franzose *N.-L. Vauquelin*, der von *Lehmann* Proben des roten sibirischen Erzes erhalten hatte. *Vauquelins* erste Versuche, dieses Mineral zu zerlegen, reichen bis in das Jahr 1789 zurück. Acht Jahre später entdeckte er in ihm eine an Blei gebundene »eigentümliche Säure«, die sich als Oxid eines bis dahin unbekannten Metalls erwies [1]. *Vauquelin* schmolz das fein pulverisierte Mineral mit Kaliumkarbonat und löste die Schmelze in Wasser. Aus dem (gelben) wäßrigen Auszug fiel bei Zusatz von Blei(II)- bzw. Quecksilber(I)-Salzlösungen ein gelber bzw. tieforangefarbener Niederschlag ($PbCrO_4$ bzw. $Hg_2CrO_4$) aus. *Vauquelin* beobachtete die Reduzierbarkeit der gelben Lösungen durch Zinn(II)-chlorid und schied aus diesen das — je nach den Herstellungsbedingungen — hellblaue bis dunkelgrüne »Chrom(III)-hydroxid« (richtiger das Chrom(III)-oxidhydrat $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$) ab. Daraus stellte er schließlich durch Erhitzen gelb- bis blaustichig grünes Chrom(III)-oxid, $Cr_2O_3$, her. Seinen Namen »Chrom« erhielt das dem Oxid zugrunde liegende neue Element wegen der Farbigkeit seiner Verbindungen (chroma, griech., Farbe).

Nahezu gleichzeitig mit *Vauquelin* entdeckte auch *M. H. Klaproth*, Apotheker und Professor für Chemie in Berlin, das Chrom im sibirischen roten Bleispat. Wenig später wurde es von *Vauquelin* in einem peruanischen Smaragd nachgewiesen, als er diesen sowie den Beryll chemisch analysierte [2]. Dabei fand er auch das Berylliumoxid, BeO (s. S. 135). Somit war *Vauquelin* innerhalb kürzester Zeit auf die Verbindungen von zwei neuen Elementen gestoßen. Im Jahre 1799 konnte schließlich der deutsche Chemiker *Citizen Tassaert*, der mehrere Jahre an der Bergakademie in Paris gewirkt hatte, das Chrom in dem verbreitetsten und zugleich wichtigsten Chromerz, dem »Chromit«, $FeO \cdot Cr_2O_3$, aufspüren.

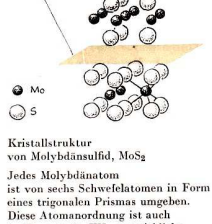
Nachdem *Vauquelin* die wichtigsten Chromverbindungen dargestellt hatte, versuchte er auch die Reduktion des Chrom(III)-oxids. Da er als Reduktionsmittel jedoch Kohlenstoff verwendete, erhielt er nur stark (mit Chromkarbiden) verunreinigte Produkte. Die Herstellung des reinen Metalls gelang erst *R. W. Bunsen* im Jahre 1854 durch Elektrolyse einer wäßrigen Chromchloridlösung. Er erkannte, daß es hierbei vorrangig von der Stromstärke abhängt, »ob man Wasserstoff, Chromoxid, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält« [3]. Heutzutage erfolgt die Abscheidung des Chroms zur Erzeugung korrosionsschützender Überzüge, zur Erhöhung des Abnutzungswiderstandes von Werkstücken und aus dekorativen Gründen vielfach auf elektrolytischem Wege (»galvanisches Verchromen«).

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung des metallischen Chroms veranlaßten den Deutschen *Hans Goldschmidt* in den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts zur Ausarbeitung eines Verfahrens, das auch zur Reduktion einer ganzen Reihe anderer Metalloxide geeignet ist. Als Reduktionsmittel benutzte er Aluminium, das auf Grund seiner großen Sauerstoffaffinität in der Lage ist, selbst schwer reduzierbaren Metalloxiden den Sauerstoff zu entziehen. Dieses »aluminothermische Verfahren« führte *Goldschmidt* im September 1897 auf der Naturforschertagung in Braunschweig erstmals einer breiteren Öffentlichkeit vor. Nach diesem Verfahren wird der Großteil des technisch reinen Chroms gewonnen:

$$Cr_2O_3 + 2\,Al \longrightarrow 2\,Cr + Al_2O_3, \quad \Delta H = -130 \text{ kcal}$$

Es ist etwa 99%ig. Das nebenbei anfallende Aluminiumoxid wird als »künstlicher Korund« zu Schleif- und Polierzwecken verwendet und trägt somit zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bei. Chrom hoher Reinheit gewinnt man durch Vakuumentgasung elektrolytisch abgeschiedener Chromproben, durch Reduktion von Chrom(III)-chlorid mit Kalzium in einer Kalziumchloridschmelze oder mittels einer »chemischen Transportreaktion« [4]. Das letzte Verfahren haben wir beim Element Titan beschrieben (s. S. 149).

## Versuche mit Wasserbley: Molybdän



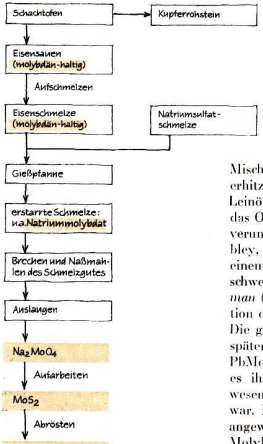

Kristallstruktur von Molybdänsulfid, $MoS_2$

Jedes Molybdänatom ist von sechs Schwefelatomen in Form eines trigonalen Prismas umgeben. Diese Atomanordnung ist auch im Tungstenit, $WS_2$, verwirklicht

Das Element Molybdän verdankt seinen Namen einer Verwechslung des Minerals Molybdänglanz (Molybdänit, $MoS_2$) mit dem Bleiglanz (Galenit, PbS). Die alten Griechen und Römer gebrauchten die Bezeichnung »molybdaena« hauptsächlich für den Bleiglanz, aber ebenso für weitere Bleierze (molybdos, griech., Blei).

Schließlich wurde dieser Name auch für andere Stoffe verwendet, die, wie der Bleiglanz, beim Schreiben dunkel abfärbten. Zu ihnen gehörten Graphit und — Molybdänglanz. Sie alle drei nannte man schließlich »Wasserblei«, »Schwarzblei« oder »Reißblei« (lat. plumbago). Bis weit in das 18. Jahrhundert hinein wurden Graphit und Molybdänglanz vielfach für identisch gehalten. Das ist keineswegs verwunderlich, da sich beide Stoffe in vielem ähneln. Ebenso wie der Graphit ist auch das Molybdänsulfid, $MoS_2$, eine weiche, sich fettig anfühlende Substanz, die gut spaltbar ist. Auch die chemische und thermische Beständigkeit der beiden Stoffe zeigt viel Gemeinsames.

Es ist das Verdienst von *Carl Wilhelm Scheele*, die verschiedene Natur von Graphit und Molybdänglanz ermittelt zu haben. Im Jahre 1778, also ein Jahr später, als seine »Chemischen Abhandlungen von der Luft und dem Feuer« erschienen waren (s. S. 97), veröffentlichte er in den Abhandlungen der Königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaften eine Arbeit unter dem Titel »Versuch mit Wasserbley, Molybdaena« [5]. Hierin berichtete er über seine Untersuchungen am Molybdänsulfid, $MoS_2$, das nach der Nomenklatur des Entdeckers von Nickel und Mitbegründers des chemischen Mineralsystems, dem Schweden *Axel Friedrich Cronstedt*, als »Molybdaena membranacea nitens« bezeichnet wurde. Beim Behandeln dieser Verbindung mit Salpetersäure erhielt er — neben Schwefelsäure — eine weiße, »erdige« Substanz, die er wegen ihrer sauren Eigenschaften »acidum molybdaenae« nannte. Entsprechend unserer heutigen Kenntnis ist die *Scheele*sche »Molybdänsäure« als Oxidhydrat $MoO_3 \cdot 2\,H_2O$ zu formulieren, deren Bildung aus Molybdatlösungen über Isopolysäuren verläuft, die unter Wasseraustritt schließlich das Oxidhydrat bilden. Im Gegensatz zum »Wasserbley« konnte *Scheele* das »Reißblei«




Gewinnung von Molybdän aus den Mansfeldischen Eisensauen (vereinfacht)

(gemeint ist der Graphit) beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure nahezu vollständig in »fixe Luft« überführen. Daraus schlußfolgert er, daß es mineralische Kohle sei, die allerdings noch Phlogiston (s. S. 84) und »fixe Luft« enthalte.

Das der »Molybdänsäure« zugrunde liegende Metall wurde 1781 von dem schwedischen Chemiker und späteren Münzwardein (Direktor) des chemischen Laboratoriums des Bergkollegiums in Stockholm, *Peter Jacob Hjelm* (1746 bis 1813), isoliert. Da *Scheele* kein Schmelztiegel zur Verfügung stand, hatte er *Hjelm* gebeten, die »Molybdänsäure« mit Kohle zu reduzieren. Um eine möglichst homogene Mischung zu erhalten, verrührte dieser die »Molybdänsäure« mit Leinöl und erhitzte die Paste in einem verschlossenen Tiegel auf hohe Temperaturen. Das Leinöl wurde dabei thermisch zersetzt, und der gebildete Kohlenstoff reduzierte das Oxid zum Metall. Allerdings entstand hierbei nur ein (mit Karbiden) stark verunreinigtes Molybdän. *Hjelm* veröffentlichte seine »Versuche mit Wasserbley, zur Darstellung desselben in metallischer Gestalt« erst 1790 [6]. Aus einem Brief *Scheeles*, datiert vom 28. September 1781, an dessen Freund, den schwedischen Chemiker, Pharmazeuten und Mineralogen *Torbern Olof Bergman* (1735 bis 1784), geht jedoch hervor, daß *Hjelm* zu dieser Zeit die Reduktion der »Molybdänsäure« bereits durchgeführt hatte [7].

Die genaue Zusammensetzung der »Molybdänsäure« ermittelte rund 40 Jahre später *J. J. Berzelius*. Ebenso bestimmte er aus der Analyse des Bleimolybdats, $PbMoO_4$, auch erstmals die relative Atommasse des Molybdäns. Ferner gelang es ihm, durch Reduktion des Molybdänoxids, $MoO_3$, mit Wasserstoff ein wesentlich reineres Molybdän darzustellen, als es seinerzeit *Hjelm* geglückt war. Die »Wasserstoffreduktion« ist auch heutzutage noch das am häufigsten angewandte Verfahren zur Gewinnung des Molybdäns aus dem Oxid.

Molybdän erlangte — ebenso wie Chrom — bis gegen Ende des 19. Jahrhunderts keinerlei technische Bedeutung. Erst nachdem man seinen Wert als Legierungsmetall für Werkzeugstähle erkannt hatte, wurde es ein äußerst geschätztes Metall. Molybdän findet sich relativ häufig in der Natur, zumeist jedoch nur in geringen Konzentrationen. Die wichtigsten Molybdänerze sind der Molybdänit, $MoS_2$, und Wulfenit (Gelbbleierz), $PbMoO_4$. In der DDR kommt Molybdän nur in geringem Maße im Erzgebirge und im Mansfelder Raum vor. Der »Mansfelder Kupferschiefer« enthält etwa 0.01 bis 0.02 % Molybdän. Dies ist zwar nur ein geringer Gehalt. Doch bei der vollständigen Aufarbeitung des Schiefers, der neben Kupfer und Molybdän auch Nickel, Kobalt, Rhenium, Silber, Gold und andere Metalle enthält, läßt sich aus ihm das Molybdän durchaus ökonomisch gewinnen. Es fällt beim Erschmelzen des Kupferrohsteins zusammen mit dem im Erz enthaltenen Eisen als »Eisen- oder Ofensauen« an. Bei einem jährlichen Ausstoß von etwa 2500 t dieser Masse werden daraus 80 bis 100 t Molybdän gewonnen, die man den Edelstahlerzeugern zuführt.

## Von zinnfressenden Wölfen und schweren Steinen: Wolfram

Die wichtigsten Wolframerze sind Scheelit (»Tungstein«), $CaWO_4$, und Wolframit, $(Fe, Mn)WO_4$. Diese beiden Mineralien haben bei der Entdeckung und Isolierung des Metalls mit dem höchsten Schmelzpunkt (~ 3400 °C) die entscheidende Rolle gespielt.

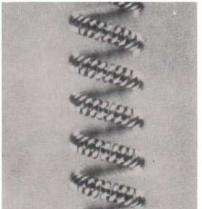
Der Wolframit war schon im Mittelalter bekannt. Bei *Agricola* findet sich für ihn der Name »spuma lupi«, was soviel wie »Wolfsschaum« oder »Wolfsrahm« bedeuten könnte. Diese uns heute seltsam anmutende Bezeichnung hat ihren Ursprung wohl in der Beobachtung erzgebirgischer Berg- und Hüttenleute, wonach gemeinsam mit dem geförderten Zinnerz ein Begleitmineral anfiel, das ein Ausschmelzen des Zinns erschwerte. Man nahm an, daß sich ein Wolf mit seinem »Rahm«, d. h. Geifer, unter das Zinnerz gemischt habe und so das Zinn auffresse.[1] Aus dieser Vorstellung heraus nannte man den unerwünschten Zinnbegleiter (gemeint ist Wolframit) »Wolfram«. Dessen chemische Natur

[1] Nach *I. Strube* könnte die obige Bezeichnung auch von dem allgemeinen Begriff der »Luppe« herrühren, mit der man z. B. schon im Altertum das stark verunreinigte Roheisen — und ganz allgemein auch andere verunreinigte »Rohmetalle« — bezeichnete.

blieb lange Zeit unbekannt. Im Jahre 1761 untersuchte ihn erstmals *J. G. Lehmann*. Er schmolz das Mineral mit Natriumnitrat und nahm die Schmelze mit Wasser auf. Dabei beobachtete er zwar eine grüne Farbe der Lösung, die nach einiger Zeit in Rotviolett umschlug, doch verfolgte er diese Erscheinung nicht weiter. Heute wissen wir, daß *Lehmann* bei der »Oxydationsschmelze« grünes Manganat(VI) erhalten hatte, das in wäßriger Lösung in Manganat(VII) und Manganat(IV) disproportioniert:

$$3\,MnO_4^{2-} + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 2\,H_2O$$

Weiterhin schied *Lehmann* aus dem wäßrigen Auszug seines Schmelzaufschlusses bei Zugabe von Säure eine »glasige Erde« ($WO_3 \cdot 2\,H_2O$!) ab, die er ebenfalls nicht identifizieren konnte.
Ebenso wie »Wolframit« gab auch der später als »Scheelit« bezeichnete »Tungstein« (schwedisch, schwerer Stein) den Chemikern manches Rätsel auf. Zeitweise glaubte man, daß es sich bei diesem Erz um eine Eisen-, Zinn- oder Arsenverbindung handle. Als Mineral wurde es erstmals von *A. F. Cronstedt* (1722 bis 1765), dem Entdecker des Nickels, beschrieben.
Doch wie schon im Fall des Molybdäns blieb es *C. W. Scheele* vorbehalten, die chemische Natur des »Tungsteins« aufzudecken. Anfang 1781 veröffentlichte er seine Untersuchungsergebnisse über »Die Bestandteile des Schwersteins« [8]. Er beschreibt das Mineral als Kalziumsalz »einer besonderen Säure«, eben der »Wolframsäure«, $WO_3 \cdot 2\,H_2O$. Zugleich unterschied er eindeutig zwischen der von ihm 1778 entdeckten »Molybdänsäure« und der dann gefundenen »Tungsteinsäure«.
Das Metall selbst wurde (allerdings in unreiner Form) erstmals von den Spaniern *Fausto* und *Juan José de Elhuyar* [9] (1755 bis 1833 bzw. 1754 bis 1796) dargestellt. Beide hatten u. a. an der Bergakademie in Freiberg/Sa. Chemie und Mineralogie studiert. Als sie 1783 das Wolfram isolierten, wirkte *Fausto de Elhuyar* als Professor an der Bergschule in Vengara/Spanien. Hier untersuchten sie 1783 den »Wolframit« und fanden in diesem eine »Säure« (Oxid), die mit der von *Scheele* zwei Jahre früher beschriebenen »Tungsteinsäure« identisch war. Durch Reduktion dieses Oxids (genauer Oxidhydrats) mit Kohle konnten sie das metallische Wolfram in kleinen, zum Teil stecknadelkopfgroßen Kügelchen gewinnen.
Wenngleich damit auch das Wolfram seinen Weg ins Leben antrat, mußten doch noch viele Jahrzehnte vergehen, ehe es großtechnisch genutzt wurde. Zwar hatte man schon frühzeitig Wolfram zum Eisen legiert, seine hervorragenden Eigenschaften als Legierungszusatz jedoch nicht sogleich erkannt. Die Wende brachte 1900 die Pariser Weltausstellung, auf der erstmals wolframhaltige Werkzeugstähle gezeigt wurden. Nach 1900 kam als Verbraucher in steigendem Maße die Glühlampenindustrie hinzu, da man es lernte, mittels der Pulvermetallurgie auf ökonomischem Wege feinste Wolframdrähte für Glühwendeln herzustellen. Wegen seines hohen Schmelzpunktes und des niedrigen Dampfdruckes fand Wolfram in der Elektroden- und Röntgenröhrenfertigung ein weiteres Anwendungsgebiet.



Doppelwendel aus Wolfram für eine Glühlampe
Die Doppelwendeln werden seit etwa 1935 in Glühlampen eingebaut. Sie erlauben bei einer Arbeitstemperatur von 2660 °C Lichtausbeuten von 20 bis 25 Lumen/Watt

## Der falsche Magnet und das mineralische Chamäleon: Mangan

Die Geschichte des Mangans ist auch die Geschichte des Braunsteins, eines Erzes, das hauptsächlich aus Mangan(IV)-oxid, $MnO_2$, besteht. Der Name »Braunstein« taucht erstmals in den Schriften auf, die von *Basilius Valentinus* verfaßt sein sollen. Hier wird das zumeist stahl- bis dunkelgrau aussehende Mineral nach seiner Fähigkeit benannt, auf Tongeschirren braune Glasuren auszubilden. Der Braunstein war aber schon im Altertum bekannt. Der römische Schriftsteller *Plinius d. Ä.* (23 bis 79 u. Z.) erwähnt die Verwendung des Minerals als Zusatz bei Glasschmelzen, da es die Eigenschaft habe, die (vom Eisengehalt des Sandes herrührende) grüngelbe Farbe der Glasschmelzen aufzuhellen. Viele Jahrhunderte lang hielt man den Braunstein für eine Abart des Magneteisensteins »Magnes«, (chemisch Eisen(II, III)-oxid, $Fe_3O_4$). *Plinius* nannte ersteren zum Unterschied vom stark magnetischen »Eisenstein« den »weiblichen Magnes«. Die Alchemisten unterschieden zwischen »Magnes« oder »Magnesius lapis« ≙ Magneteisenstein und »Magnesia« oder »Pseudomagnes«

(falscher Magnet) ≙ Braunstein. Und schließlich haben die mittelalterlichen Glasmacher — wohl im Hinblick auf die entfärbende Wirkung des Braunsteins — diesen als »Manganes« oder »Lapis mangenensis« (manganizein, griech., reinigen) bezeichnet.

Es gibt „viele" Mangandioxide — Braunstein-Minerale —

| Pyrolusit | „Psilomelan" (Schwarzer Glaskopf) |
|---|---|
| *Polianit-Pyrolusit*<br>stahlgrau; starker Metallglanz; kristallisiert tetragonal | Gemenge aus<br>*Kryptomelan* (tetragonal und monoklin)<br>*Coronadit, Hollandit* (beide tetragonal) und<br>*Psilomelan* (monoklin) |
| *Strahliger Graubraunstein*<br>grauweiß bis dunkelgrau; halbmetallischer Glanz; kristallisiert tetragonal | Psilomelan:<br>braun bis schwarz, halbmetallischer Glanz |
| | Abarten des Psilomelans:<br>*Wad* oder *Manganschaum, Manganschwärze* |

An der Vorstellung, daß der Braunstein eisenhaltig sei, hielt man bis weit ins 18. Jahrhundert hinein fest. Erst *C. W. Scheele* wies 1774 in einer Arbeit »Über den Braunstein oder Magnesia und dessen Eigenschaften« eindeutig nach, daß dieser weder Eisen noch »Magnesia« oder Kalk enthält [10]. Dafür kam aber *Scheele* bei der Untersuchung des Braunsteins gleich drei bis dahin unbekannten Elementen auf die Spur.

Zunächst entdeckte er im Braunstein eine neue »Erde« (Mangan(II)-oxid, MnO), die viel Ähnlichkeit mit dem Kalziumoxid zu haben schien. Beim Erhitzen des Braunsteins mit Nitraten erhielt er Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, eine der bekanntesten Manganverbindungen. Wegen der verschiedenen Färbungen, die bei der Reduktion des Manganat(VII)-Ions auftreten, nannte er die Verbindung ein »mineralisches Chamäleon«.

Bei der Einwirkung von »muriatischer Säure« (Salzsäure) auf Braunstein entstand ein gelbgrünes Gas, die sog. »dephlogistisierte Salzsäure« (Chlor! s. S. 112), deren elementare Natur 1810 von *H. Davy* ermittelt wurde. Da in den Braunsteinproben weiße Kristalle eingelagert waren, untersuchte er schließlich auch diese und konnte sie als die Verbindung einer neuen »Erde« mit Schwefelsäure identifizieren (s. S. 106): Bariumsulfat, $BaSO_4$.

Doch zurück zum Mangan!

*Scheele* und *T. Bergman* war von Anfang an klar gewesen, daß die aus dem Hauptmineral — dem Braunstein — gewonnene »Erde« ein neues Metall enthalten mußte. Doch gelang ihnen dessen Isolierung nicht. Daraufhin baten sie *Johann Gottlieb Gahn* (1745 bis 1818), den Assistenten von *Bergman*, die Abscheidung des vermuteten neuen Metalls zu versuchen. Er erhielt es (allerdings mit Kohlenstoff verunreinigt) durch Erhitzen von Braunsteinproben mit Kohlepulver noch in dem Jahr, in dem *Scheeles* Arbeit über den Braunstein erschienen war. *Gahn* publizierte seine Entdeckung nicht. Doch aus dem Briefwechsel von *Scheele* und aus anderen Veröffentlichungen wissen wir, daß das »Manganesium« 1774 erstmals in metallischer Form vorgelegen hat [11]. Im Jahre 1808 erhielt es den Namen »Mangan«, um eine Verwechslung mit dem im gleichen Jahr von *H. Davy* dargestellten Magnesium zu vermeiden (s. S. 105).

Die technische Verwendung des Mangans setzte um 1860 ein, als das wirtschaftliche Erschmelzen von Eisen-Mangan-Legierungen in Hochöfen gelang. In den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts erzeugte man neben Roheisensorten mit hohem Mangangehalt (»Spiegeleisen« 6 bis 20 % Mn) auch schon »Ferromangan«, d. h. Eisen-Mangan-Legierungen mit bis zu 70 % Mangan. Seit der Jahrhundertwende werden derartige Legierungen in großem Umfang elektrothermisch erschmolzen. Die industrielle Gewinnung eines etwa 96- bis 98 %igen Mangans begann in Deutschland ab 1895 auf der Grundlage des von *H. Goldschmidt* kurz zuvor entwickelten aluminothermischen Verfah-

rens [12]. Ein wesentlich reineres Metall (etwa 99,9 % Mn) konnte durch Elektrolyse von Mangansalzlösungen gewonnen werden. Schließlich erreichte man bei der Destillation des Mangans ein weiteres Absenken des Fremdstoffgehalts. Somit steht für die verschiedensten Zwecke ein umfangreiches Mangan-»sortiment« zur Verfügung, über dessen technischen Einsatz wir einiges auf Seite 199 erfahren werden.

## Die letzte klassische Entdeckung eines Elements: Rhenium

Wir hatten schon mehrfach Gelegenheit, auf die Erfolge der von *Mendelejew* entwickelter Methode bei der Voraussage von Eigenschaften unentdeckter Elemente einzugehen (s. S. 127). Die Auffindung des Rheniums (Ordnungszahl 75) bietet ein weiteres Beispiel, wie durch die wissenschaftliche Analyse der gesetzmäßigen Zusammenhänge in den Beziehungen der Elemente zueinander eine zielgerichtete Forschung betrieben werden konnte. *Mendelejew* vermutete schon 1870, daß in der siebenten Gruppe noch zwei Elemente Platz

| VI. Gruppe | VII. Gruppe | VIII. Gruppe (Ausschnitt) |
|---|---|---|
| O = 16 | F = 19 | |
| S = 32 | Cl = 35,5 | |
| Cr = 52 | Mn = 55 | Fe = 56 |
| Se = 78 | Br = 80 | |
| Mo = 96 | — = 100 | Ru = 104 |
| Te = 128? | J = 127 | |
| — | — | |
| — | — | |
| W = 184 | — = 190 | Os = 199? |

Ausschnitt aus dem von *Mendelejew* 1870 vorgelegten Periodensystem der Elemente

finden würden: Eka-Mangan (relative Atommasse etwa 100) sowie Dwi-Mangan (relative Atommasse etwa 190). Doch alle Versuche, diese Elemente in der Natur aufzufinden, blieben lange Zeit erfolglos. Im Jahre 1922 begannen die deutschen Chemiker *Walter Noddack* (1893 bis 1960) und *Ida Tacke* (geb. 1896) an der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin zunächst mit Versuchen, die Manganhomologen aus Platinerzen zu isolieren. Die Entscheidung, Platinerze als Ausgangsmaterial zu verwenden, hatten die beiden Forscher auf Grund folgender Überlegungen getroffen: Sie nahmen an, daß sich die Eigenschaften der Elemente in der »Mangangruppe« mit steigender Ordnungszahl in entsprechender Weise ändern sollten wie in den beiden benachbarten Nebengruppen, d. h. also wie in der »Chromgruppe« und in der Reihe Eisen-Ruthenium-Osmium. Es war zu vermuten, daß bei Eka-Mangan und — in noch stärkerem Maße — bei Dwi-Mangan die höchsten Oxydationsstufen beständiger sein würden, als es von Mangan her bekannt war. Durch Vergleich mit den angeführten Nachbarelementen schlossen W. *Noddack* und seine spätere Frau *I. Tacke* auch auf andere wichtige Eigenschaften der noch unbekannten Elemente. Durch Vergleich der Häufigkeiten von Elementen in der Erdrinde kamen sie zu dem Schluß, daß die gesuchten Manganhomologen außergewöhnlich seltene Elemente seien. Für ihren analytischen Nachweis mußten demnach die (vermuteten) Elemente aus bestimmten Erzen erst angereichert werden. Als Ausgangsmaterial kamen auf Grund der Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Verteilung der Elemente in der Natur erfolgt, zunächst Platinerze in Frage. Da den beiden Forschern diese Erze jedoch nur in beschränktem Umfang zur Verfügung standen, wurden die Versuche auch auf oxidische Mineralien, wie den Kolumbit (Eisen-Mangan-Niobat bzw. -Tantalat) und Gadolinit (Yttrium-Eisen-Beryllosilikat), ausgedehnt. In diesen findet man, allerdings nur in kleinsten Mengen, auch Molybdän und Ruthenium sowie Wolfram und Osmium, jeweils also die Nachbarn des Elements 43 bzw. 75.
Nach Schätzungen von *Noddack* und *Tacke* sollte Element 75 etwa 500 000mal seltener in der Erdrinde vorkommen als Niob. Wenngleich sich dieser Wert

auch später als zu »pessimistisch« erwies, so war doch eine etwa 100 000fache (!) Anreicherung notwendig, um mittels der Röntgenspektralanalyse den eindeutigen Nachweis von der Entdeckung des Elements mit der Ordnungszahl 75 zu erbringen. Dieser erfolgte im Jahre 1925 [13]. Bei der spektralanalytischen Identifizierung des neuen Elements wurden *W. Noddack* und *I. Tacke* von *Otto Berg* unterstützt. Wie genau die vermessenen Wellenlängen des charakteristischen Röntgenspektrums (der L-Serie) mit den vorausberechneten übereinstimmten, zeigt folgende Gegenüberstellung:

| Linie | $L\alpha_1$ | $L\alpha_2$ | $L\beta$ | $L\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| vorausberechnete Wellenlänge in $10^{-8}$ cm | 1,431 | 1,441 | 1,235 | 1,204 |
| gemessene Wellenlänge in $10^{-8}$ cm | 1,430 | 1,441 | 1,235 | 1,205 |

Zu Ehren der Heimat von *Ida Tacke*, dem Rheinland, erhielt Element 75 den Namen Rhenium. *Noddack* und *Tacke* glaubten in ihren Anreicherungsprodukten auch Element 43 nachgewiesen zu haben. Es wurde von ihnen »Masurium« genannt. Doch konnte diese Nachricht später nicht bestätigt werden. Das Eka-Mangan wurde 1936 auf »künstlichem« Wege dargestellt und erhielt den Namen Technetium (s. S. 260). Es besteht aber auch die begründete Hoffnung, Technetium in der Natur aufzufinden. Davon werden wir in einem der folgenden Abschnitte berichten.

Bei der systematischen Überprüfung zahlreicher Mineralien auf einen eventuellen Rheniumgehalt fanden *Noddack* und *Tacke*, daß der Molybdänglanz verhältnismäßig viel dieses seltenen Metalls enthält. Ihnen gelang es, im Jahre 1928 aus 660 kg norwegischem Molybdänglanz erstmals 1 g nahezu reines Rhenium darzustellen, so daß damit einer genauen Erforschung seiner Eigenschaften und der seiner Verbindungen nichts mehr im Wege stand. Hinzu kam, daß der Chemiker *Wilhelm Feit* (1867 bis 1956) im Jahre 1929 den beiden Forschern eine kleine Menge einer Lösung zuschickte, die bei der Verhüttung des Mansfelder Kupferschiefers anfiel. Diese war stark molybdänhaltig. In ihr vermutete *W. Feit* das Rhenium. Eine Untersuchung des Konzentrates bestätigte voll und ganz die Vermutung. Der Rheniumgehalt betrug etwa 1,5 %! *Feit* arbeitete daraufhin ein Verfahren zur Rheniumgewinnung aus den Hüttenrückständen des Mansfelder Kupferschiefers aus, und noch im Jahre 1929 konnten die ersten 100 kg Kaliumperrhenat, $KReO_4$, hergestellt werden. Ein Jahr später wurden schon 120 kg dieser Verbindung gewonnen. Der Mansfelder Kupferschiefer war damit seinem Ruf, eine wahre Fundgrube auch für seltene Metalle zu sein, ein weiteres Mal gerecht geworden.

Obwohl Rhenium an der Zusammensetzung der etwa 17 km dicken Erdrinde nur mit 0,001 g/t beteiligt ist, steht uns in der DDR dieses überaus wichtige Metall auf Grund der Mansfelder Vorkommen in ausreichender Menge zur Verfügung.

## Nicht nur zur Stahlherstellung

Bis auf Rhenium sind die anderen der hier behandelten Metalle relativ häufig in der 17 km dicken Erdkruste anzutreffen. Mangan nimmt mit einer Durchschnittsmenge von 1000 g/t Material immerhin den zwölften Platz in der Häufigkeitsliste ein. Aber auch Chrom (21. Stelle), Wolfram (26. Stelle) und Molybdän (38. Stelle) sind durchaus noch weit verbreitet. Lediglich Rhenium (76. Stelle) ist ein seltenes Metall, was jedoch keineswegs seinen technischen Einsatz auf nur wenige Gebiete beschränkt hat. Es gehört zu den »seltenen Metallen«, die gerade in den letzten beiden Jahrzehnten eine große Bedeutung erlangt haben [14].

Es hieße viele Seiten zu füllen, wollte man die Anwendungsgebiete der Metalle

Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan und Rhenium auch nur einigermaßen erschöpfend behandeln. Wir müssen uns mit wenigen Beispielen begnügen.

Chrom wird zwar hauptsächlich zur Herstellung mechanisch fester, korrosions- und hitzebeständiger Stähle verwendet. Es verleiht aber auch anderen Legierungen ausgezeichnete Eigenschaften. Beispielsweise lassen sich chromhaltige Kupferlegierungen aushärten. Zugleich leiten derartige Legierungen sehr gut den elektrischen Strom.

Molybdän spielt bei der Herstellung von Sonderstählen eine große Rolle. Wichtig ist sein Einsatz in der Vakuumtechnik sowie auf dem Gebiet der Kontakt- und Magnetwerkstoffe. Allgemein bekannt ist die Verwendung von Molybdän als Halterung für die Wolframwendel in Glühlampen. Molybdänverbindungen werden, beispielsweise in oxidischer Form, als Katalysatoren für die hydrierende Raffination von Erdölprodukten zur Benzinherstellung verwendet. Molybdänsulfid, $MoS_2$, dient auf Grund seiner »Schichtenstruktur« als ausgezeichnetes Schmiermittel. Das entsprechend zusammengesetzte Molybdändisilizid wird wegen seiner guten thermischen Beständigkeit und hohen Bruchfestigkeit beim Bau von Gasturbinenteilen, Düsenantriebseinrichtungen usw. benutzt.

Neben den schon zuvor genannten Anwendungsgebieten spielt Wolfram auch in anderen Bereichen der Technik eine wichtige Rolle. Unter der Bezeichnung »Widia« wurde schon 1927 ein Hart»metall« patentiert, das aus einer Mischung von Wolframkarbid und Kobalt (bis zu 10 Ma.-%) besteht. Es eignet sich zur Herstellung von Werkzeugstählen, mit denen u. a. äußerst harte Stoffe bearbeitet werden können. Sinterlegierungen mit hohem Wolframgehalt werden in Kernreaktoren zur Absorption der gefährlichen $\gamma$-Strahlung eingebaut. Wegen seines hohen Schmelzpunkts ist Wolfram auch für die Weltraumfahrt ein wichtiges Metall geworden. Wolframverbindungen finden ebenfalls vielfältige Verwendung. Beispielsweise dienen Alkaliwolframate als anorganische Korrosionsinhibitoren, und Kadmium-, Kalzium-, Magnesium- und Zinkwolframate sind bekannte Leuchtstoffe in der Röntgentechnik.

Die hauptsächlichen Anwendungsgebiete des Mangans liegen auf dem Legierungssektor. In Form des »Ferromangans« — einer kohlenstoffhaltigen Mangan-Eisen-Legierung — wird es bei der Herstellung von Manganstählen sowie zur Desoxydation und Entschwefelung bei der Stahlerzeugung verwendet. Präzisionswiderstände bestehen vielfach aus einer Legierung mit etwa 83 Ma.-% Kupfer, 14 Ma.-% Mangan und 3 Ma.-% Nickel. Diese Legierung ist unter dem Namen »Manganin« bekannt. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß ihr elektrischer Widerstand weitgehend von der Temperatur unabhängig ist. Von den wichtigen Manganverbindungen seien das Mangandioxid, $MnO_2$, und das Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, erwähnt. Ersteres dient u. a. im Leclanché-Element als Depolarisator, indem es den nach der Bruttogleichung

$$Zn + 2\,NH_4^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2\,NH_3$$

entstehenden Wasserstoff sofort oxydiert. Kaliumpermanganat wird in der analytischen Praxis, zur Darstellung kleiner Mengen an Chlor und Sauerstoff sowie in der Medizin als antiseptisches Mittel benutzt.

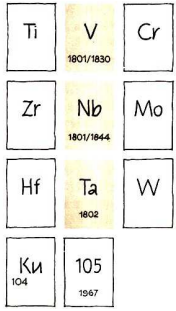
Das erste Anwendungsgebiet des Rheniums war, wenn wir an seinen heutigen Einsatz denken, vergleichsweise bescheiden. Es diente in Form von Legierungen mit Nickel, Wolfram und Platin, als Austauschstoff für Osmiridium, zur Herstellung von Füllfederhalterspitzen. Sein hoher Schmelzpunkt, die guten thermoelektrischen Eigenschaften, seine Fähigkeit, aus wäßrigen Lösungen elektrolytisch abgeschieden zu werden, und vieles andere mehr haben es zu einem hochbegehrten Werkstoff werden lassen. Es wird vielfach dort eingesetzt, wo früher Wolfram verwendet wurde, z. B. beim Bau von Elektronenröhren und als Glühdraht in Glühlampen. Als Bestandteil von Legierungen verleiht es bestimmten elektrischen Kontaktmaterialien überaus wertvolle Eigenschaften. Thermoelemente auf Basis Platin/Platin-Rhenium und Rhenium-Iridium/Iridium haben eine wesentlich höhere Thermokraft als das bisher gebräuchliche Platin/Platin-Rhodium-Paar. Viele Legierungen des Rheniums werden überall da angewandt, wo es auf große Festigkeit bzw. chemische Widerstandsfähigkeit ankommt. Und schließlich sei die ständig zunehmende Bedeutung des Rhe-

niums und seiner Verbindungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse hervorgehoben. Somit wird das Rhenium seinem Ruf gerecht, eine »bedeutende Minderheit« zu sein.

Benutzte Literatur:


[1] *Vauquelin, N.-L.*: Ann. chim. phys. [1] **25**, 21, 194 (1798), Nicholson's J. **2**, 145, 387 (1798).
[2] *Vauquelin, N.-L.*: Ann. chim. phys. [1] **26**, 261 (1798).
[3] *Bunsen, R. W.*: Pogg. Ann. 91, 619 (1854).
[4] *Schäfer, H.*: »Chemische Transportreaktionen«, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1962.
[5] *Scheele, C. W.*: Kongl. Vetenskaps-Akademiens handlinger **39**, 247 (1778).
[6] *Hjelm, P. J.*: Crell's Ann. **13**, 39 (1790).
[7] *Nordenskiöld, A. E.*: »*C. W. Scheele*'s nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen«, Norstedt & Söner, Stockholm **1892**, 332, 399.
[8] *Scheele, C. W.*: Kongl. Vetenskaps-Akademiens handlinger **2**, 89 (1781).
[9] *De Elhuyar, F.*, u. *J. J. de Elhuyar*: »A chemical analysis of Wolfram and examination of a new metal which enters into its composition«. Aus dem Spanischen übersetzt von *Ch. Cullen*, London 1785 (Deutsche Übersetzung, Halle 1786).
[10] *Scheele, C. W.*: Kongl. Vetenskaps-Akademiens handlinger **1774**, 89, 177.
[11] *Nordenskiöld, A. E.*: »*C. W. Scheele*'s nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen«, Norstedt & Söner, Stockholm **1892**, 120. Vgl. auch *Hjelm, P. J.*, Crell's Ann. **7**, 158, 446 (1787).
[12] *Goldschmidt, H.*: DRP 96 317, 112 586 (1895); 175 885 (1905).
[13] *Noddack, W., I. Tacke* u. *O. Berg*: Naturwissenschaften **13**, 567 (1925); Chem. News **131**, 84 (1925); *I. Tacke*, Z. angew. Chem. **38**, 794, 1157 (1925); *W. Noddack* u. *I. Noddack*, ibid. **40**, 250 (1927); *O. Berg*, ibid. **40**, 254 (1927); *I. Noddack* u. *W. Noddack*, »Das Rhenium«, Leopold Voss, Leipzig 1933.
[14] *Schreiter, W.*: »Seltene Metalle«, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1961, Bd. II.

# *Die »Unbedeutenden«: Vanadin, Niob und Tantal*



## Ein Element wird zweimal entdeckt: Vanadin

Im Jahre 1801 untersuchte *Andrés Manuel del Rio* (1764 bis 1849), Professor der Mineralogie in Mexiko-City, ein braungefärbtes Erz, das von Zimapán in Mexiko stammte. In ihm fand er ein neues Element, das er wegen der verschiedenen Farben seiner Oxide zunächst als »Panchrom« (von pan chromia, griech., das »Allfarbige«), dann wegen der schönen roten Färbung der erhitzten oder mit Säure behandelten Salze als »Erythronium« (von erythros, griech., rot) bezeichnete [1]. *Del Rio* übergab *Alexander von Humboldt* (1769 bis 1859) bei dessen Aufenthalt in Mexiko im Jahre 1803 einige Muster des untersuchten Minerals. So gelangte dieses auch nach Deutschland, wo es von *Humboldt* viele Jahre später an *Friedrich Wöhler* zur Untersuchung weitergab. Ebenso hatte Professor *H.-V. Collet-Descotils* in Paris einige Erzproben erhalten. Der Franzose kam zu der Ansicht, daß *del Rio* nicht ein neues Metall, sondern das erst wenige Jahre zuvor von *N.-L. Vauquelin* entdeckte *Chrom* (s. S. 192) in Form seiner Verbindungen erhalten habe [2]. *Del Rio* war sich mittlerweile seiner Entdeckung ebenfalls nicht mehr sicher gewesen; auch er gelangte zu der Auffassung, Erythronium mit Chrom verwechselt zu haben.

Der Zeitplan einer Entdeckung

| | | | |
|---|---|---|---|
| Braunes Bleierz von Zimapán/Mexiko ($Vanadinit\ Pb_5[(VO_4)_3Cl]$) | 1801 | del Rio | Panchrom = Erythronium |
| | 1805 | Collet-Descotils, del Rio | Erythronium = Chrom |
| | 1829 | Wöhler | 'Kaliumchromat' von verschiedener Farbe? |
| Eisenerz der Taberg-Mine/Schweden | 1830 | Sefström, Berzelius | Vanadin |
| | 1830 | Wöhler, Sefström | Vanadin = Erythronium |
| Uranpecherz (im wesentlichen $U_3O_8$) | 1841 | Wöhler | Vanadin |
| Gelbbleierz (Wulfenit) von Bleiberg/Österreich ($PbMoO_4$) | 1857 | Wöhler | Vanadin |

Dann wurde es für eine Reihe von Jahren um das mexikanische Erz still. Erst 1829 begann der damals noch junge *Friedrich Wöhler* in Berlin mit der Untersuchung des braunen Erzes und isolierte aus diesem das vermeintliche »chromsaure Kalium«. Ihn verwunderte allerdings die verschiedene Färbung der gewonnenen Produkte, die manchmal gelb, in anderen Fällen wiederum rot und teilweise auch farblos waren. Wegen einer Erkrankung, die er sich beim Arbeiten mit Flußsäure zugezogen hatte, mußte *Wöhler* für einige Monate seine Untersuchungen unterbrechen.

Inzwischen traf aber die Nachricht ein, daß der Schwede *Nils Gabriel Sefström* (1787 bis 1845) ein neues Element entdeckt habe, in dem *Wöhler* dann das von *del Rio* gefundene Erythronium erkannte. Was war geschehen? *Sefström* war zu dieser Zeit Lehrer der Chemie an der neu errichteten Bergschule in Falun. Er vermutete in einem sich durch Geschmeidigkeit auszeichnenden Stabeisen, das aus Erzen der südschwedischen Taberg-Mine in Småland gewonnen wurde, ein noch unbekanntes Metall. Diese Vermutung teilte er seinem ehemaligen Lehrer, *Berzelius*, mit, und beide begannen um die Weihnachtszeit des Jahres 1830 mit der Untersuchung des von *Sefström* angereicherten Materials. Dieses war noch stark mit den Oxiden von Silizium, Aluminium, Eisen und Zirkonium sowie mit Phosphaten verunreinigt, deren Abtrennung sich äußerst schwierig gestaltete. Doch nach drei Wochen mühseliger Arbeit gab sich das vermutete Metall durch die verschiedenen Farben seiner Verbindungen zu erkennen. Sie nannten es nach Vanadis, der nordischen Göttin der Schönheit, Vanadin oder Vanadium. *Berzelius* veranlaßte in edler Bescheidenheit seinen Schüler, die Nachricht von der Entdeckung nur unter dessen Namen

Die Schönheit der Vanadin-Verbindungen (Auswahl)

| Formel der Verbindung | Farbe |
|---|---|
| VO | grau bis schwarz |
| $V(OH)_2$ | braun |
| $V_2O_3$ | schwarz |
| $V(OH)_3$ | grün |
| $VO_2$ | dunkelgrün bis schwarz |
| $V_2O_5$ | orangegelb bis rot |
| $VF_3 \cdot 3\ H_2O$ | dunkelgrün |
| $VF_4$ | braungelb |
| $VCl_2$ | hellgrün |
| $VCl_3$ | dunkelviolett |
| VOCl | gelbbraun |
| $VCl_4$ | dunkelbraunrot |
| $VOCl_2$ | grün |
| $VOCl_3$ | hellgelb |
| $VSO_4 \cdot 7\ H_2O$ | rotviolett |
| $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12\ H_2O$ | grün |

zu veröffentlichen [3]. Er selbst untersuchte dann Anfang 1831 ausführlich das chemische Verhalten des Vanadins und glaubte auch metallisches Vanadin, u. a. durch Reduktion von »Vanadinsäure« mit Kalium, erhalten zu haben. Für die »Vanadinsäure« fand er die Formel $VO_3$. Heute wissen wir, daß das höchste Oxid des Vanadins die Zusammensetzung $V_2O_5$ hat. Erst im Jahre 1867 gelang dem Engländer *Henry Enfield Roscoe* (1833 bis 1915) die Darstellung eines schon reinen Vanadinpulvers durch Reduktion von Vanadin(II)-chlorid mit Wasserstoff [4]. Vanadin mit einem Reinheitsgrad von etwa 99,8 % erhielten 1927 die Amerikaner *J. W. Marden* und *M. N. Rich* bei der Reaktion eines Gemisches von Vanadin(V)-oxid, $V_2O_5$, metallischem Kalzium und Kalziumchlorid, $CaCl_2$, in einem elektrischen Ofen bei etwa 760 °C:

$$V_2O_5 + 5\ Ca + 5\ CaCl_2 \longrightarrow 2\ V + 5\ (CaO \cdot CaCl_2)$$

Ein weiteres Absenken des Fremdstoffgehalts im Vanadin ist mit dem Verfahren von *A. E. van Arkel* und *J. H. de Boer* bei der thermischen Zersetzung von Vanadinjodiden zu erreichen. Dieses Verfahren haben wir bei dem Element Titan näher beschrieben. Aber nicht nur das hochreine Vanadin ist für die Technik interessant geworden. In der weiteren Folge werden wir erfahren, daß gerade »unreines« Vanadin in der Metallurgie von größter Bedeutung ist.

## Eine griechische Königsfamilie: Tantalus, Pelops und Niobe

Im Jahre 1801 untersuchte der englische Chemiker *Charles Hatchett* (1765 bis 1847) ein im Britischen Museum in London befindliches Mineral, dessen Fundort Nordamerika war. In ihm fand er ein neues, und wie er meinte auch reines Metalloxid [5]. Dem diesem Oxid zugrunde liegenden Element gab er, in Anspielung auf das Herkunftsland des Minerals und die (Wieder-)Entdeckung Amerikas durch *Christoph Kolumbus* (1451 bis 1506), den Namen Kolumbium, das Mineral selbst nannte er Kolumbit.

Ein Jahr nach *Hatchetts* Erfolg entdeckte der schwedische Chemiker und Mineraloge *Anders Gustaf Ekeberg* (1767 bis 1813), ehemaliger Lehrer von *Berzelius* in Uppsala und Schüler von *Klaproth*, in zwei bis dahin unbekannten seltenen Mineralien aus Finnland bzw. Schweden die »Erdsäure« eines neuen Elements [6]. Wie er zeigen konnte, war das von ihm isolierte Oxid — selbst bei einem Überschuß an Säure — nicht in der Lage, eine Säure unter Salzbildung »an sich zu ketten«.[1] Darauf anspielend benannte *Ekeberg* das Ele-

[1] Tantal(V)-oxid, $Ta_2O_5$, die »Erdsäure« *Ekebergs*, löst sich in Flußsäure. Diese Reaktion hat *Ekeberg* anscheinend nicht untersucht.

ment nach *Tantalus*, dem König der griechischen Sage. Dieser mußte wegen Götterfrevels in der Unterwelt, bis zum Kinn im Wasser und unter Früchten stehend, die stets zurückwichen, wenn er nach ihnen langte, Durst und Hunger leiden.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Columbit, Niobit $(Fe,Mn)[(Nb,Ta)O_3]_2$ | 1801 | Hatchett | Kolumbium = Niob (Kolumbium (V)-oxid stark mit $Ta_2O_5$ verunreinigt) |
| Tantalit $(Fe,Mn)[(Ta,Nb)O_3]_2$<br>Yttrotantalit (Samarskit) | 1802 | Ekeberg | Tantal |
| | 1809ff. | Wollaston | Kolumbium = Tantal |
| | | Berzelius | Kolumbiumoxid: Gemisch von Tantal- und Wolfram"säure" |
| Pyrochlor | 1839 | Wöhler | das X im Pyrochlor ist entweder Tantalsäure oder ein neues Metall |
| Tantalit, Niobit | 1844 | H. Rose | Niob = Kolumbium |
| | 1846 | H. Rose | "Pelopium" |
| | 1853 | H. Rose | "Pelopsäure" = Oxid des Niobs |
| | 1866 | de Marignac | weitgehende Trennung von Niob und Tantal |

Die „Folgen" gleicher Atom- und Ionenradien

Zahlreiche Chemiker nahmen sich der Entdeckungen von *Hatchett* und *Ekeberg* an. Zuweilen glaubte man, daß Kolumbium mit Tantal identisch sei. *W. H. Wollaston* (1766 bis 1828), der Entdecker des Rhodiums und Palladiums, kam 1809 zu dieser Ansicht. *Berzelius*, der 1824 als erster (unreines) metallisches Tantal durch Reduktion von »Kaliumtantalfluorid«, $K_2[TaF_7]$, mit Kalium hergestellt hatte, nahm anfangs an, daß *Hatchetts* Kolumbiumoxid ein Gemenge von Tantal- und Wolfram»säure« gewesen sei. Andererseits war *Wollaston* bald aufgefallen, daß Tantalmineralien verschiedener Lagerstätten sowie die aus ihnen gewonnenen Oxide große Unterschiede in der Dichte aufweisen. Heute wissen wir, daß Tantal in der Natur fast immer vergesellschaftet mit Niob (dem Kolumbium *Hatchetts*) und in Gemeinschaft mit Mangan, Zinn und den Seltenerdmetallen vorkommt. Wegen der — als Folge der Lanthanidenkontraktion — nahezu gleichen Atom- und Ionenradien von Niob und Tantal gestaltet sich eine Trennung entsprechender Niob- und Tantalverbindungen äußerst schwierig. So dürfte auch feststehen, daß das von *Hatchett* gewonnene Kolumbiumoxid sehr stark mit Tantal(V)-oxid verunreinigt gewesen ist.

Die wichtigsten Niob- und Tantalmineralien sind der Kolumbit, auch Niobit genannt (Überwiegen des Niobgehalts), und der Tantalit (Überwiegen des Tantalgehalts), beide mit der Formel $(Fe,Mn)[(Nb,Ta)O_3]_2$. Daneben ist auch der Pyrochlor von Bedeutung. Bei ihm handelt es sich um ein Mineral schwankender Zusammensetzung, bestehend aus Sauerstoffverbindungen des Niobs mit Natrium, Kalzium und Eisen, die hauptsächlich von Titan, den Seltenerdmetallen und Fluor begleitet werden. Der Name »Pyrochlor« ist für ein Mineral seltsam. *Wöhler*, der es aus Schweden mitgebracht und als neu erkannt hatte, wählte diesen Namen auf Vorschlag von *Berzelius*, da es sich beim Glühen grüngelb färbte. Im Jahre 1826 begann *Wöhler* mit der Analyse dieses Minerals. Wie wir in dem Abschnitt über Titan bereits erfahren haben, fand er darin neben Fluor zunächst nur die Oxide von Titan, Kalzium, Eisen und Uran sowie die »Zererde« (s. S. 148). Dreizehn Jahre später kam *Wöhler* auf Grund weiterer Untersuchungen des Pyrochlors zu der Ansicht, daß dieses Mineral noch größere Mengen eines unbekannten Oxids enthalte. Im chemischen Verhalten erinnerte es zwar an Tantaloxid, färbte sich jedoch beim Behandeln mit Zink

und Salzsäure (nascierender Wasserstoff!) braun bis blau. Dieses Verhalten beobachtet man bei allen Niobverbindungen der Oxydationsstufe + 5. Dagegen läßt sich fünfwertiges Tantal nur äußerst schwer in eine niedere Oxydationstufe überführen.

*Wöhler* übersandte seinem Freund und Lehrer *Berzelius* eine Substanzprobe, in der er das neue Oxid vermutete. Zugleich schrieb er: »Ich bin also jetzt mit diesem X im Pyrochlor entschieden so weit, daß nur die Alternative bleibt, daß es entweder Tantalsäure oder ein neues Metall ist« [7]. *Berzelius* schloß sich auf Grund eigener Untersuchungen der Ansicht von *Wöhler* an und teilte ihm dieses in einer humorvollen Art mit: »Ich sende Dir anbei Dein X zurück, das ich soviel ich konnte gefragt, von dem ich aber nur evasive Antworten erhalten habe. Bist du Titan? fragte ich. Es antwortete: *Wöhler* hat Dir gesagt, daß ich es nicht bin. Dasselbe fand ich auch. — Bist du Zirkon? Nein, antwortete es, ich werde ja in Soda zu einem emailleweißen, in die Kohle nicht einkriechenden Glas gelöst, was die Zirkonerde nicht thut. Bist du Zinn? Ich enthalte Zinn, aber nur sehr wenig. Bist du Tantalum? Ich bin damit verwandt, antwortete es ... Nun was bist du denn für ein Satansding? fragte ich. Da schien es mir zu antworten: Einen Namen hat man mir noch nicht gegeben. Indessen bin ich nicht recht sicher, ob ich recht gehört habe ... und so schicke ich Dir den Schlingel wieder zurück, um ein neues Verhör mit ihm anzustellen.« [7]

Zu einer weiteren Untersuchung der an die Tantal»säure« erinnernden Substanz durch *Wöhler* kam es nicht. Er dürfte aber während des Berliner Aufenthaltes im Jahre 1844 seinem Freund *Heinrich Rose* (1795 bis 1864), Professor für Chemie und Pharmazie, von dem vermeintlichen Tantaloxid berichtet haben. *Rose* hatte sich zu dieser Zeit in seinem bescheiden eingerichteten Berliner Laboratorium mit der Analyse von Titanmineralien beschäftigt und dehnte nun seine Untersuchungen auch auf verschiedene »Tantalite« aus. Er kam zu dem Schluß, daß diese ein dem Tantal sehr ähnliches Element enthielten [8]. Es gelang ihm, aus den Tantaliten nach mühseligen Operationen ein Chlorid abzutrennen, das sich in seinen Eigenschaften vom entsprechenden Tantalchlorid unterschied. Auf Grund der engen chemischen Verwandtschaft des neuen Elements mit Tantal nannte er ersteres Niobium (Niob), nach *Niobe*, der Tochter des *Tantalus*. Anfangs war er der Meinung, Niob habe eine höhere relative Atommasse als Tantal. Und schließlich glaubte er 1846 in einigen »Niobiten« noch ein weiteres Element gefunden zu haben. Es erhielt von ihm den Namen Pelopium, nach *Pelops*, dem Sohn des *Tantalus*. *Rose* war dann aber 1853 zu der Auffassung gekommen, daß die Pelop- und Niob»säure« lediglich verschiedene Oxide des Niobs seien. Ein Jahr nach *Roses* Tod stellten der schwedische Chemiker und Mineraloge *Christian Wilhelm Blomstrand* (1826 bis 1897) und der Franzose *Jean-Charles Gallissard de Marignac* (1817 bis 1899), Professor für Chemie an der Universität Genf, dann fest, daß die von *Rose* gefundenen oxidischen Niob- bzw. Pelopverbindungen teilweise Gemische von Niob- und Tantaloxiden gewesen waren. Erst *Marignac* dürfte 1866 Niob und Tantal durch fraktionierte Kristallisation der Alkalidoppelfluoride nahezu quantitativ getrennt und als reine Stoffe in Form dieser Verbindungen identifiziert haben. Doch diese Tatsache schmälert keineswegs das große Verdienst von *Rose*, das dieser sich um die »Wiederentdeckung« des Kolumbiums erworben hat. Wenngleich auch seine Präparate durchaus nicht den Reinheitsgrad hatten, den wir heute von einer »analysenreinen« Substanz erwarten, so unterschied doch *Rose* eindeutig zwischen Niob und Tantal. Demnach ist es auch gerechtfertigt, daß die Nomenklaturvorschläge der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) für das Element mit der Ordnungszahl 41 ausschließlich den Namen »Niob« vorsehen. Während sich in vielen Ländern die Bezeichnung »Niob« für das Tantalhomologe schon seit langem durchgesetzt hatte, wurde der Name »Kolumbium« in der angelsächsischen Fachliteratur bis in jüngste Zeit verwendet.

Ein gewisser Abschluß in den Bemühungen der Forscher, das »Niob- und Tantalproblem« zu lösen, war die Darstellung geringster Mengen von reinem, duktilem Niob und Tantal durch den Deutschen *Werner von Bolton* in den Jahren 1903 bis 1906 [9]. Obwohl damit diese Metalle in großer Reinheit zur Verfügung standen, blieb ihr technischer Einsatz zunächst auf ganz wenige

Gebiete beschränkt. Zu »Metallen der Zukunft« wurden sie erst in den letzten beiden Jahrzehnten.

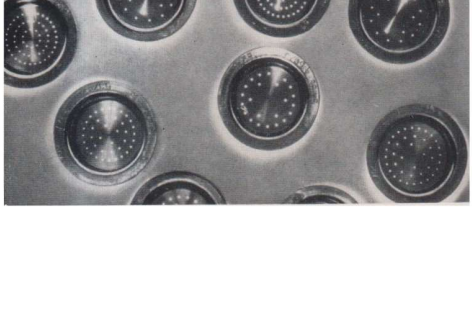
## Ein Stahlveredler und zwei Metalle des Atom- und Raumfahrtzeitalters

Ein Blick auf die Tabelle über die Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste läßt erkennen, daß sich weder Vanadin (150 g/t) noch Niob (24 g/t) zu verstecken brauchen. Auch Tantal ist mit 2,1 g/t noch relativ häufig vertreten. Doch kommen alle drei Metalle in der Erdrinde zumeist nur sehr verstreut vor. Aber nicht aus diesem Grunde sind sie so »wertvoll«. Sie haben eine Reihe von Eigenschaften, die sie für die neuzeitliche Technik unentbehrlich machen [10].

Weit mehr als 90 % der Jahresweltproduktion an Vanadin werden in der Stahlindustrie, vornehmlich in Form einer Legierung mit Eisen (»Ferrovanadin«) als Stahlveredler gebraucht. Vanadinhaltige Stähle haben u. a. eine hohe Zugfestigkeit und Streckgrenze. Auf Grund seines hohen Schmelzpunktes (1715 °C), seiner Korrosionsfestigkeit gegenüber Seewasser und Metallschmelzen, seines Festigkeitsverhaltens und bestimmter kerntechnischer Eigenschaften eröffnen sich dem Vanadin weiterhin zahlreiche Anwendungsgebiete als idealer Konstruktionswerkstoff. Vanadinhaltige Mischkatalysatoren werden seit etwa 1920 in großem Maße bei der Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren verwendet. Es ließen sich noch weitere Anwendungsgebiete von Vanadin und seinen Verbindungen anführen. Doch schon diese wenigen Beispiele mögen genügen, um die große Bedeutung des Vanadins zu unterstreichen.

Ebenso sind Niob und Tantal aus der modernen Technik nicht mehr fortzudenken.

Ursprünglich ein kostbarer »Sonderling« unter den Metallen, hat Niob in den letzten 25 Jahren eine immer größere praktische Bedeutung erlangt. Sein hoher Preis ließ es früher nur für einige Spezialzwecke geeignet erscheinen. Als die Reaktor- und Raketentechnik nach neuen Werkstoffen verlangte, nahm auch die Produktion des Niobs einen immer größeren Umfang an. Ein wichtiges Anwendungsgebiet sind die Stähle sowie eine Vielzahl von eisenfreien Sonderlegierungen. Mit Niob legierte Chrom-Nickel-Stähle eignen sich gut als Werkstoffe für Kernreaktoren, Gasturbinen, Düsenflugzeuge und Raketen. Weitere Vorteile des Niobs, die seine Verwendung in der Kerntechnik wünschenswert machen, sind sein hoher Schmelzpunkt (1950 °C), ein mittlerer thermischer Neutronenabsorptionsquerschnitt und die ausgezeichneten Festigkeitseigenschaften auch seiner Legierungen mit Zirkonium, Molybdän, Wolfram und anderen Metallen selbst bei Temperaturen von über 1000 °C. Weiterhin verhält sich Niob gegen eine Reihe von Metallen, die in flüssigem Zustand als Kühlmittel in Reaktoren dienen (u. a. Lithium, Natrium, Quecksilber, Blei), chemisch völlig passiv. Deshalb dient es zuweilen auch als Umhüllung der Uran-



Spinndüsen für Kunstseidefäden

**Der Einsatz von Spinndüsen aus Tantal verlängerte die Lebensdauer herkömmlicher Teile aus nichtrostendem Stahl von durchschnittlich wenigen Monaten auf etwa 20 Jahre**

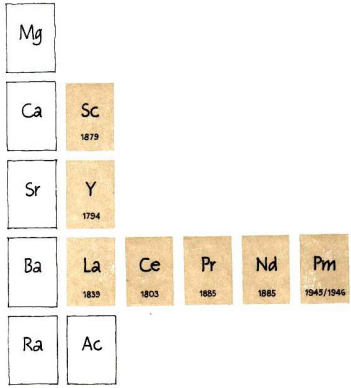
brennstoffelemente. Niob findet weiter Verwendung als Getterwerkstoff in der Hochvakuumtechnik, in Kondensatoren und elektrolytischen Gleichrichtern, als Zusatz zu Al-Ni-Co-Permanentmagneten und als Oxid in der optischen Industrie. Niobnitrid, NbN, gehört zu den aussichtsreichsten Supraleitern, da seine Sprungtemperatur (d. h. der Übergang von der Supra- zur Normalleitung) im Bereich des flüssigen Wasserstoffs (bei 23 °K) und somit bei relativ hohen Temperaturen liegt. Aber auch andere Niobverbindungen werden in naher Zukunft als Supraleiter eine außerordentliche Rolle spielen.

Ebenso wie Niob hat sich auch Tantal zahlreiche Anwendungsgebiete erobert. Ursprünglich wurde es als Glühfaden in elektrischen Glühlampen verwendet. In den Jahren ab 1909 trat dann Wolfram an seine Stelle. Tantal verdankt den Einsatz als Werkstoff der Neuzeit hauptsächlich seinem hohen Schmelzpunkt (≈ 3000 °C), seiner großen chemischen Widerstandsfähigkeit, seiner Festigkeit, Duktilität, guten Wärmeübertragung, geringen Wärmeausdehnung und guten Verarbeitbarkeit. Groß ist seine Verwendung im chemischen Apparatebau, beim Bau von Gleichrichtern und Kondensatoren, als hervorragendes Gettermaterial, als Werkstoff für zahlreiche chirurgische Hilfsmittel und, in Form des Karbids, in der Hartmetall-Herstellung. Schließlich dient es als Legierungszusatz in rostfreien Stählen und Sonderstählen.

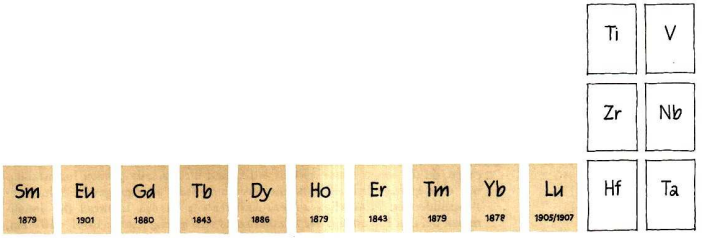
So hat auch das dritte Metall der fünften Nebengruppe des Periodensystems der Elemente unter Beweis gestellt, daß es keineswegs zu den Unbedeutenden gezählt werden kann.

Benutzte Literatur:


[1] *von Humboldt, A.:* Gilb. Ann. **18**, 118 (1804).
[2] *Collet-Descotils, H.-V.:* Ann. chim. phys. [1], **53**, 268 (1805).
[3] *Sefström, N. G.:* Ann. chim. phys. **46**, 105 (1831).
[4] *Roscoe, H. E.:* Philos. Mag. [4], **39**, 146 (1870).
[5] *Hatchett, C.:* Philos. Trans. **92**, 49 (1802); Nicholson's J. [2], **1**, 32 (1802); Crell's Ann. **37**, 197, 257, 352 (1802).
[6] *Ekeberg, A. G.:* Nicholson's J. **3**, 251 (1802).
[7] Briefwechsel zwischen *J. Berzelius* und *F. Wöhler* im Auftrage der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, hrsg. von *O. Wallach*, Bd. II, S. 120.
[8] *Rose, H.:* Pogg. Ann. **63**, 317 (1844).
[9] *von Bolton, W.:* Z. Elektrochem. **11**, 45 (1905) — Tantal; ibid. **13**, 145 (1907) — Niob
[10] *Schreiter, W.:* Seltene Metalle, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1961/62, Bd. II/III.

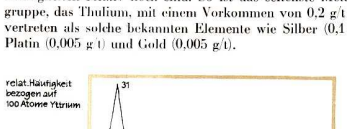

Mg
Ca
Sc
1879
Sr
Y
1794
Ba
La
1839
Ce
1803
Pr
1885
Nd
1885
Pm
1945/1946
Ra
Ac

# *Metalle der »Seltenen Erden«: 17 an der Zahl*



## Der Steckbrief einer Gruppe

Nach den »Richtsätzen für die Nomenklatur der anorganischen Chemie« aus dem Jahre 1959 soll der Name »Metalle der Seltenen Erden« (»Seltenerdmetalle«) für die Elemente Skandium, Yttrium und die der Gruppe Lanthan bis einschließlich Lutetium verwendet werden. Als Sammelbezeichnung für die Elemente Zer bis Lutetium wird der Name »Lanthanide« empfohlen, während die 15 Glieder der Reihe Lanthan bis Lutetium die »Elemente der Lanthanreihe« bilden. Das Bemühen der Mitglieder der »Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie«, ein »allgemein anwendbares System für die Nomenklatur« zu schaffen, ist auch den zuvor erwähnten Elementen »zugute gekommen«. Früher bezeichnete man vielfach auch die Seltenerd*metalle* als »Seltene Erden«. Diese unwissenschaftliche Gepflogenheit dürfte durch die Nomenklaturrichtsätze endgültig beseitigt worden sein. Andererseits ergab sich in der Bezeichnungsweise dieser Elemente eine gewisse Differenzierung, die jedoch spezifische Merkmale des Gruppencharakters der 17 Elemente berücksichtigte. So weit, so gut! Doch einen »Fehler« hat die eingeführte Nomenklatur. Man spricht noch von den Metallen der »Seltenen Erden«. Hier ist eine Bezeichnungsweise übernommen worden, die historischen Ursprungs ist: Als man nämlich die ersten »Erden« (Oxide) dieser Metalle aus ihren Mineralien abtrennte, wußte man noch nichts von ihrer weiten Verbreitung. Erst in den darauffolgenden Jahrzehnten fand man die Seltenerdmetalle in zahlreichen Mineralien als Hauptbestandteil, vielfach aber auch als Beimengung. Faßt man alle Stoffe, die Seltenerdmetalle enthalten, zusammen, so kommt man auf mehr als 250 Mineralien. An der Zusammensetzung der 17 km dicken Erdkruste sind die Seltenerdmetalle mit rund 167 g/t beteiligt, wobei auch die absoluten Häufigkeiten relativ hoch sind. So ist das seltenste Metall dieser Elementengruppe, das Thulium, mit einem Vorkommen von 0,2 g/t immer noch häufiger vertreten als solche bekannten Elemente wie Silber (0,1 g/t), Selen (0,09 g/t), Platin (0,005 g/t) und Gold (0,005 g/t).

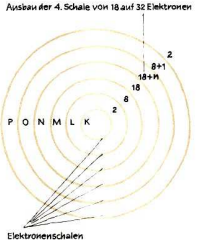


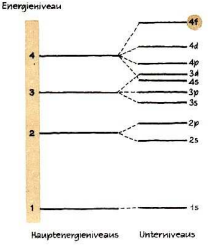

*Harkins*sche Regel — angewandt auf die „Elemente der Lanthanreihe"

Bei einem Vergleich der relativen Häufigkeit der Elemente in der Natur findet man, daß solche mit gerader Ordnungszahl häufiger sind als die mit ungerader (*W. D. Harkins*, 1917). Die relativ häufigsten Elemente unter den Seltenerdmetallen sind Yttrium und Zer

Das wichtigste Mineral der Seltenerdmetalle ist der Monazit, der im wesentlichen ein Lanthanidenorthophosphat ist. Er tritt in unregelmäßiger Verteilung vor allem in den harten südnorwegischen Granitpegmatiten auf, aus denen eine technische Gewinnung nicht lohnend ist. Von großer Bedeutung sind dagegen die sekundären Ablagerungen derartiger Lagerstätten, die als »Monazitsand« hauptsächlich in Brasilien, Südindien, den USA und auf Ceylon vorkommen. Die Hauptmenge an Seltenerdmetallen findet sich vorwiegend in eigenen Mineralien, da die Ionen dieser Metalle auf Grund ihrer relativ großen Ionenradien nur eine geringe kristallchemische Verwandtschaft zu den gewöhnlichen gesteinsbildenden Mineralien zeigen. Andererseits ist das Intervall der Ionenradien bei den Elementen der Lanthanreihe sehr gering ($La^{3+}$ : 1,061 · $10^{-8}$ cm, $Lu^{3+}$ : 0,848 · $10^{-8}$ cm), so daß sie sich in ihren Verbindungen gegenseitig vertreten können. Diese Tatsache hat die Isolierung der einzelnen Glieder ungemein erschwert, zumal die Lanthanidatome auf ihren zwei äußersten Schalen — von wenigen Ausnahmen abgesehen — die gleiche Elektronenkonfiguration aufweisen. Daraus erklären sich ebenfalls viele Gemeinsamkeiten im chemi-

## Elektronenkonfigurationen der Seltenerdmetalle




Alle Seltenerdmetalle sind Elemente der Übergangsgruppen. Bei ihnen erfolgt ein Einbau von Elektronen in tieferliegende Energieniveaus, während die Besetzung der äußeren Schale(n) — von wenigen Ausnahmen abgesehen — bei den Elementen einer Übergangsperiode die gleiche ist.

| Element | Elektronenkonfiguration in der | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | K- | L- | M- | N- | O- | P-Schale |
| Skandium | 2 | 8 | 8 + 1 | 2 | | |
| Yttrium | 2 | 8 | 18 | 8 + 1 | 2 | |
| Lanthan | 2 | 8 | 18 | 18 | 8 + 1 | 2 |

Bei den Elementen Zer bis Lutetium wird die 4. Schale von 18 auf 32 Elektronen aufgefüllt. Die dazu benötigten Elektronen treten in das 4f-Unterniveau ein, wobei auch das bei Lanthan neu hinzugekommene Elektron (5d-Elektron) in das 4f-Unterniveau „überwechseln" kann.

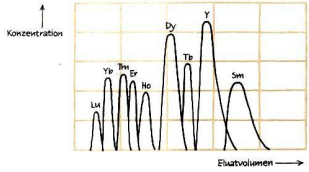
| Elemente | Äußere Elektronenkonfiguration der „Elemente der Lanthanreihe" | Elemente | Äußere Elektronenkonfiguration der „Elemente der Lanthanreihe" |
|---|---|---|---|
| Lanthan | $5d^16s^2$ | Terbium | $4f^96s^2$ |
| Zer | $4f^26s^2$ | Dysprosium | $4f^{10}6s^2$ |
| Praseodym | $4f^36s^2$ | Holmium | $4f^{11}6s^2$ |
| Neodym | $4f^46s^2$ | Erbium | $4f^{12}6s^2$ |
| Promethium | $4f^56s^2$ | Thulium | $4f^{13}6s^2$ |
| Samarium | $4f^66s^2$ | Ytterbium | $4f^{14}6s^2$ |
| Europium | $4f^76s^2$ | Lutetium | $4f^{14}5d^16s^2$ |
| Gadolinium | $4f^75d^16s^2$ | | |

Seltenerdmetalle: Radien der $Me^{3+}$-Ionen (nach *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*)

| Name | Symbol | Radius in $10^{-8}$ cm | |
|---|---|---|---|
| Skandium | Sc | 0,68 | |
| Yttrium | Y | 0,88 | |
| Lanthan | La | 1,061 | Lanthanidenkontraktion |
| Zer | Ce | 1,034 | |
| Praseodym | Pr | 1,013 | |
| Neodym | Nd | 0,995 | |
| Promethium | Pm | 0,979 | |
| Samarium | Sm | 0,964 | |
| Europium | Eu | 0,950 | |
| Gadolinium | Gd | 0,938 | |
| Terbium | Tb | 0,923 | |
| Dysprosium | Dy | 0,908 | |
| Holmium | Ho | 0,894 | |
| Erbium | Er | 0,881 | |
| Thulium | Tm | 0,869 | |
| Ytterbium | Yb | 0,858 | |
| Lutetium | Lu | 0,848 | |

Die stetige, wenn auch nicht ganz gleichmäßige Abnahme der Größe der Atome und Ionen von Lanthan bis Lutetium mit steigender Kernladungs-(Ordnungs-)zahl ist die „Lanthanidenkontraktion". Sie ist auf die unvollständige Abschirmung eines Elektrons durch ein anderes in dem 4f-Unterniveau (vgl. Tab. darüber) zurückzuführen. Bei Zunahme der Kernladungszahl (jeweils um eine Einheit) wächst die auf jedes 4f-Elektron einwirkende Kernladung. Dadurch verringert sich die Größe der 4f-„Schale". Eine Folge dieser Kontraktion ist auch, daß die nach Lutetium kommenden Elemente Hafnium, Tantal, Wolfram usw. nahezu die gleichen Atom- und Ionenradien aufweisen wie ihre leichteren Homologen Zirkonium, Niob, Molybdän usw.

schen Verhalten dieser Metalle und ihrer Verbindungen. Es hat des großen experimentellen Geschicks mehrerer Chemikergenerationen bedurft, ehe alle Seltenerdmetalle in genügend reiner Form vorgelegt werden konnten. Vielfach erhielt man anfangs nur stark verunreinigte Produkte, die sich bei späteren Untersuchungen als Gemische mehrerer Lanthanide erwiesen. Ursprünglich stützte man sich bei der Trennung der Seltenerdmetalle auf deren geringe Löslichkeits- und Basizitätsunterschiede. Es waren in manchen Fällen Hunderte — vereinzelt sogar Tausende — von fraktionierten Kristallisationen bzw. Fällungen durchzuführen, ehe sich der gewünschte Erfolg einstellte. Später fand man, daß einige Seltenerdmetalle nicht nur die Hauptoxydationsstufe + 3 ausbilden können. Seltenerdmetall-Ionen anderer Oxydationsstufen zeigen ein von den $Me^{3+}$-Ionen deutlich verschiedenes chemisches Verhalten, so daß sie auf einfachere Art aus dem Ionengemisch abgetrennt werden können. Die eleganteste Methode zur schnellen und selektiven Trennung der einzelnen Seltenerdmetalle ist die Ionenaustausch-Chromatographie, die heute ausschließlich zur Trennung der Seltenerdmetall-Verbindungen angewandt wird. Diese Methode leistete auch hervorragende Dienste, als es darum ging, das radioaktive Element Promethium in natürlichen Mineralien aufzuspüren. Dieses »Kunststück«




Beispiel für die Auftrennung von Seltenerdmetall-Ionen $Me^{3+}$ nach Verlassen der Ionenaustausch-Säule (schematisch)

gelang erst 1964 Professor *Erämetsa* und seinen Mitarbeitern von der Technischen Universität Helsinki. Sie hatten für ihre Versuche als Ausgangsprodukt 20 t eines Gemisches der Lanthanidenoxide zur Verfügung, das aus 6000 t (!) Apatitkonzentrat fabrikmäßig aufbereitet worden war. Nach weiteren Konzentrationsverfahren erhielten sie im Chromatogramm zwischen Neodym und Samarium den Promethium-»peak«, der sich durch die radioaktive Strahlung des Promethiums bemerkbar machte. Die Leistungsfähigkeit dieser Trennmethode kann man daran ermessen, daß die von den finnischen Chemikern nachgewiesene Promethiummenge nur $9 \cdot 10^{-12}$ g betrug! [1]

## Die Entdeckung des Ekabors: Skandium

Im Dezember des Jahres 1870 legte *D. I. Mendelejew* der Russischen Chemischen Gesellschaft im damaligen St. Petersburg eine Arbeit vor, die den Titel trug »Natürliches System der Elemente und seine Anwendung zur Angabe der Eigenschaften von unentdeckten Elementen« (s. S. 123). Hierin beschäftigte sich *Mendelejew* u. a. mit dem zu erwartenden Homologen von Bor und Aluminium, dem »Eka-Bor«, wie er es nannte. Fest überzeugt von der Richtigkeit

| II. Gruppe | III. Gruppe | IV. Gruppe |
|---|---|---|
| Be = 9,4 | B = 11 | C = 12 |
| Mg = 24 | Al = 27,3 | Si = 28 |
| Ca = 40 | — = 44 | Ti = 50? |
| Zn = 65 | — = 68 | — = 72 |
| Sr = 87 | (?Yt = 88?) | Zr = 90 |

Ausschnitt aus dem von *D. I. Mendelejew* im Jahre 1870 veröffentlichten System der Elemente

seines Systems, sagte *Mendelejew* eine Reihe von physikalischen und chemischen Eigenschaften des »Eka-Bors« voraus. Dieses Element wurde dann auch im Jahre 1879 von dem Schweden *Lars Fredrik Nilson* (1840 bis 1899) ent-

deckt. Es stellte sich bald heraus, daß viele der vorhergesagten Eigenschaften überraschend gut mit den ermittelten Werten übereinstimmten [2].

Vergleich: Eka-Bor — Skandium (Auswahl)

| Eka-Bor (Eb) | Skandium (Sc) |
|---|---|
| Relative Atommasse: 44 | 44,96 |
| Metall nicht flüchtig | unterhalb seines Schmelzpunktes von 1539 °C nicht merklich flüchtig |
| Metall weist ein scharfes Spektrum auf | mittels Spektralanalyse entdeckt |
| Oxid, $Eb_2O_3$, nicht flüchtig, in Wasser unlöslich | bestätigt |
| Zusammensetzung des Sulfats $Eb_2(SO_4)_3$ | $Sc_2(SO_4)_3$ |
| Doppelsulfat, nicht alaunähnlich | $3\,K_2SO_4 \cdot Sc_2(SO_4)_3$, mit Alaunen nicht isomorph |

Als *Nilson* das »Eka-Bor« entdeckte, war er Professor für analytische Chemie an der Universität Uppsala. Er und *Sven Otto Petterson* (1848 bis 1941) hatten sich mit der Analyse des Euxenits und Gadolinits beschäftigt. Erstgenanntes Mineral ist ein isomorphes Gemisch von Niobaten und Titanaten der Seltenerdmetalle, letzteres ein Yttrium-Eisen-Beryllosilikat, $[Y_2FeO_2]$ $[BeSiO_4]_2$, bei dem ein Teil des Yttriums durch andere Seltenerdmetalle vertreten ist. Aus diesen beiden Mineralien trennte *Nilson* das, wie er annahm, reine Erbiumoxid, $Er_2O_3$, ab und überführte es durch Behandeln mit Salpetersäure in das Nitrat. Dieses unterwarf er einer fraktionierten thermischen Zersetzung. Dabei fand er neben geringen Mengen Ytterbiumoxid, $Yb_2O_3$, dessen Isolierung wenige Monate zuvor dem Schweizer Chemiker *J.-C. G. de Marignac* geglückt war, eine ihm unbekannte, schwach basisch reagierende »Erde«. Weitere Untersuchungen ergaben, daß es sich hierbei um das Oxid eines bis dahin unbekannten Elements handelte. Zum Andenken an seine Heimat nannte *Nilson* das Element Skandium, Symbol Sc [3].

## Der »Stammbaum« einer Gruppe

*»Der Erfolg kennt viele Väter, aber der Mißerfolg ist ein Waisenknabe.«*

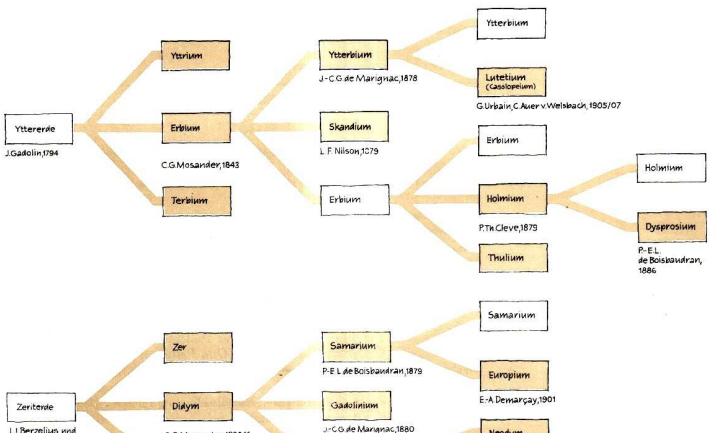
Die Analyse des Monazits hat ergeben, daß er bevorzugt die leichteren Elemente der Lanthanreihe (La bis Gd), die sogenannten »Zeriterden«, enthält. Andererseits findet man die schwereren Lanthanide (Gd bis Lu), die sogenannten »Yttererden«, zusammen mit Skandium und Yttrium bevorzugt in den Mineralien vom Typ des Thortveitits, $(Y,Sc)_2[Si_2O_7]$, Thalenits, $Y_2[Si_2O_7]$, und Xenotims, $YPO_4$.

Daß diese Einteilung auch ihre historische Berechtigung hat, sei an der Entdeckungsgeschichte der Seltenerdmetalle dargestellt.

Im Sommer des Jahres 1787 entdeckte der schwedische Chemiker und Mineraloge *Carl Axel Arrhenius* (1757 bis 1824) in einem stillgelegten Steinbruch des Dorfes Ytterby nahe Stockholm ein schwarzes Mineral, das er nach dem Ort seiner Entdeckung Ytterbit nannte. Sieben Jahre später gelang dem finnischen Chemiker *Johan Gadolin* (1760 bis 1852) die Isolierung einer neuen »Erde« aus diesem Mineral. Diese Entdeckung wurde von *Anders Gustaf Ekeberg* (1767 bis 1813), Professor der Chemie in Uppsala, bestätigt [4]. Das neue Oxid erhielt den Namen »Yttererde«. Zu Ehren *Gadolins* wurde der Ytterbit in Gadolinit umbenannt.

Nur wenige Jahre nach dieser Entdeckung fanden — unabhängig voneinander — *Jöns Jacob Berzelius* und sein Schüler *Wilhelm Hisinger* (1766 bis 1852) in Stockholm und *Martin Heinrich Klaproth* in Berlin ebenfalls ein neues Oxid, die »Zeriterde« [5].

»Yttererde« und »Zeriterde« hielt man lange Zeit für einheitliche Stoffe. Es ist schließlich dem schwedischen Militärarzt, Chemiker und Mineralogen *Carl Gustav Mosander* (1797 bis 1858) zu verdanken, daß er sowohl die »Yttererde«

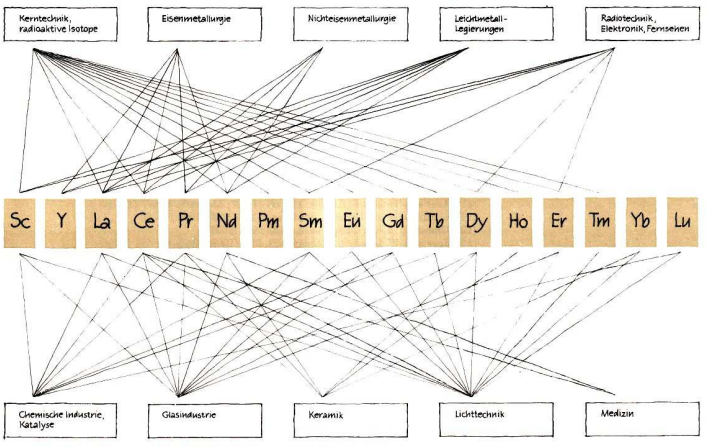



Übersicht zur Entdeckungsgeschichte der Seltenerdmetalle (nach *H. Remy*)

Woher kommen die Namen?

| Element-Name | Herleitung des Namens |
|---|---|
| Skandium | nach der nordeuropäischen Halbinsel Skandinavien |
| Yttrium | nach dem Dorf Ytterby, dem Fundort des Gadolinits (Ytterbits) |
| Lanthan | von lanthanein (griech.): verborgen sein |
| Zer | nach dem Planetoiden Ceres, entdeckt am 1. 1. 1801 |
| Praseodym | Didym von didymos (griech.): Zwilling. |
| Neodym | Praseodym: lauchgrüner Zwilling; nach der Farbe der Salze. Neodym: neuer Zwilling |
| Promethium | nach *Prometheus*, einer griechischen Sagengestalt; raubte für die Menschen das (himmlische) Feuer |
| Samarium | von Samarskit, einem überwiegend yttrium-, niob-, tantal- und uranhaltigen Mineral; benannt nach dem russischen Bergrevierinspektor *W. J. Samarski* |
| Europium | nach dem Erdteil Europa |
| Gadolinium | nach *Johan Gadolin*, einem finnischen Chemiker, der 1794 die Yttererde isolierte |
| Terbium | nach dem Dorf Ytterby |
| Dysprosium | von dysprositos (griech.): schwer zugänglich |
| Holmium | nach Holmia, dem lateinischen Namen für die schwedische Hauptstadt |
| Erbium | nach dem Dorf Ytterby |
| Thulium | nach Thule, einer im Altertum legendären Insel im äußersten Norden. Alter Name für Skandinavien |
| Ytterbium | nach dem Dorf Ytterby |
| Lutetium | nach Lutetia, dem lateinischen Namen für die französische Hauptstadt |

als auch die »Zeriterde« in je drei Bestandteile zerlegte [6]. Für eine der Komponenten behielt er jeweils den »Stammnamen« bei: Yttrium bzw. Zer. Die den anderen Erden zugrunde liegenden Elemente nannte er Erbium und Terbium bzw. Didym und Lanthan. Doch auch diese Aufspaltung hatte noch keineswegs bei allen Elementen zu reinen Verbindungen geführt, ohne daß man sich dieser Tatsache allerdings bewußt war. Es vergingen wiederum mehrere Jahrzehnte, ehe »Erbiumoxid« sowie »Didymoxid« in weitere Bestandteile zerlegt wurden. *J.-C. G. de Marignac* trennte 1878 aus ersterem Ytterbiumoxid ab [7], *L. F. Nilson* wenige Monate später Skandiumoxid [3]. Noch im gleichen Jahr fand der Franzose *Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran* (1838 bis 1912), der Entdecker des Galliums (s. S. 140), im Didymoxid das Samariumoxid [8], und *de Marignac* konnte 1880 Gadoliniumoxid aus Didymoxid isolieren [9]. Von den isolierten Verbindungen der neu hinzugekommenen Elemente waren lediglich die des Skandiums und Gadoliniums von Anfang an so rein dargestellt worden, daß man in ihnen auch bei späteren Untersuchungen keine weiteren Lanthanide entdeckte. Hingegen entpuppten sich die Oxide von Ytterbium, Erbium, Samarium und Didym als Oxidgemische. Noch im gleichen Jahr, in dem Skandium und Samarium in Form ihrer Oxide und verschiedener Salze isoliert worden waren, konnte der schwedische Naturforscher und Professor für Chemie an der Universität Uppsala, *Per Theodor Cleve* (1840 bis 1905), sowohl Thulium- als auch Holmiumoxid aus dem schon weitgehend »gereinigten« Erbiumoxid abtrennen [10]. *Carl Auer von Welsbach*, ein österreichischer Chemiker, erreichte 1885 die Aufspaltung des Didymoxids in Neodym- und Praseodymoxid [11]. Im darauffolgenden Jahr gelang *P.-É. Lecoq de Boisbaudran* die Isolierung von Dysprosiumoxid aus Holmiumoxid [12]. Dann wurde es — was die Entdeckung neuer Lanthanide anbetraf — für die nächsten 15 Jahre still. Erst im Jahre 1901 gelang dem französischen Chemiker *Eugène-Anatole Demarçay* (1852 bis 1904) eine Abtrennung von Europiumoxid aus dem bis dahin für rein gehaltenen Samariumoxid [13]. Ytterbium, 1878 von *de Marignac* entdeckt, hütete von allen Lanthaniden am längsten das Geheimnis, noch ein weiteres Element verborgen zu halten. Dieses wurde erst in den Jahren 1905 bis 1907 — unabhängig voneinander — durch *C. Auer von Welsbach* und den fran-



zösischen Chemiker *Georges Urbain* (1872 bis 1938) aus Ytterbium abgeschieden [14]. *Auer von Welsbach* nannte es Cassiopeium, sein französischer Kollege dagegen Lutetium. Im Jahre 1923 war die deutsche Atomgewichtskommission zwar zu der Ansicht gekommen, daß *Auer* die Priorität der Entdekkung zustände und demnach auch der Name Cassiopeium gerechtfertigt sei. Eine nochmalige Abwägung aller Umstände der Entdeckung des Elements 71 hat die Anorganische Nomenklatur-Kommission der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie jedoch veranlaßt, die Priorität der Entdekkung endgültig *Urbain* zuzusprechen, so daß nun der Name Lutetium für alle verbindlich ist.

Mit der Entdeckung des Lutetiums waren somit 16 der Seltenerdmetalle bekannt. Das in dieser Gruppe noch fehlende Element mit der Ordnungszahl 61 wurde 1945/46 von den Amerikanern *J. A. Marinsky, L. E. Glendenin* und *C. D. Coryell* unter den Spaltprodukten des Urans gefunden [15] (s. S. 261).

## Die »Wiederentdeckung« der Seltenerdmetalle

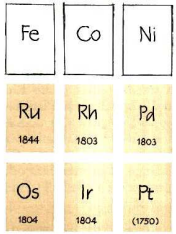
Wollte man ausführlich über die heutige Verwendung der Seltenerdmetalle berichten, so wären viele Seiten zu füllen, obwohl diese Metalle, von einigen wenigen Anwendungsgebieten in früheren Jahrzehnten abgesehen, bis etwa 1950 einen Dornröschenschlaf führten. Zwar schien mit der Einführung des Gasglühlichts um die Jahrhundertwende die erste Blütezeit der Seltenen Erden angebrochen zu sein. In einem Patent vom 23. September 1885 beschrieb *Auer von Welsbach* einen Glühkörper für die Gasbeleuchtung, der zu 99 % aus Thoriumoxid und zu 1 % aus Zeroxid bestand (»*Auer*-Glühstrumpf«). Doch mit dem Aufkommen der elektrischen Beleuchtung ging zwangsläufig die Bedeutung des »Auer-Lichtes« zurück. Zer blieb jedoch weiter im Gespräch, da *Auer von Welsbach* 1903 das pyrophore Ferrozer für Zündsteine (»Feuersteine«) einführte.

Die modernen Anwendungsgebiete der Seltenerdmetalle sind die mannigfaltigsten Bereiche der Technik, der chemischen Industrie, der Elektronik usw. [16]. Ohne auf Einzelheiten eingehen zu müssen, glauben wir, daß die beigefügte Graphik genügend die Aussage unterstützt, die da lautet: *Die Zukunft der Seltenerdmetalle hat schon begonnen.*

Benutzte Literatur:


[1] *Taube, P. R., u. J. I. Rudenko:* »Vom Wasserstoff bis zu den Transuranen«, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1968.
[2] *Cleve, P. T.:* Compt rend. **89**, 419 (1879); Chem. News **40**, 159 (1879).
[3] *Nilson, L. F.:* Compt rend. **88**, 645 (1879); Chem. Ber. **12**, 554 (1879).
[4] *Ekeberg, A. G.:* Crell's Ann. **32**, 63 (1799).
[5] *Hisinger, W., u. J. J. Berzelius:* Nicholson's J. **9**, 290 (1804); ibid. **10**, 10 (1805).
[6] *Mosander, C. G.:* Pogg. Ann. **46**, 648 (1839); ibid. **56**, 503 (1842); *Berzelius* Jahresber. **23**, 145; ibid. **24**, 105.
[7] *de Marignac, J.-C. G.:* Compt. rend. **87**, 578 (1878).
[8] *de Boisbaudran, Lecoq:* Compt. rend. **88**, 322 (1879).
[9] *de Marignac, J.-C. G.:* Compt rend. **90**, 899 (1880).
[10] *Cleve, P. T.:* Compt. rend. **89**, 478, 708 (1879).
[11] *Auer von Welsbach, C.:* Ber. **18**, 605 (1885); Monatsh. **6**, 477 (1885).
[12] *de Boisbaudran, Lecoq:* Compt. rend. **102**, 1003, 1005 (1886).
[13] *Demarçay, E.-A.:* Compt. rend. **132**, 1484 (1901).
[14] *Auer von Welsbach, C.:* Monath. **27**, 935 (1906); ibid. **29**, 181 (1908); *Urbain, G.:* Compt. rend. **145**, 759 (1907); Chem. News **96**, 271 (1907); ibid. **97**, 157 (1908); ibid. **100**, 73 (1909).
[15] *Marinsky, J. A.* et al.: J. Amer. chem. Soc. **69**, 2781 (1947).
[16] *Schreiter, W.:* Seltene Metalle, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1961, Bd. II.

# *Von »minderwertigem« Silber und seinen Verwandten: Die Platinmetalle*



## Die drei Dyaden einer übervollen Gruppe

Die achte Nebengruppe des Periodensystems enthält drei Reihen mit jeweils drei nebeneinanderstehenden Elementen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Eisen | — | Kobalt | — | Nickel |
| Ruthenium | — | Rhodium | — | Palladium |
| Osmium | — | Iridium | — | Platin |



Die Metalle der ersten waagerechten Reihe bilden die *Eisengruppe,* die übrigen sechs Metalle die *Platingruppe.* Diese Einteilung ist gerechtfertigt, weil die Verwandtschaftsbeziehungen innerhalb der beiden Gruppen weitaus enger sind als die zwischen den Gruppen. Bei den Platinmetallen wiederum finden wir die größten Ähnlichkeiten bei den übereinanderstehenden Elementen, so daß wir diese in den drei Dyaden Ru-Os, Rh-Ir und Pd-Pt zusammenfassen können.



Die Platinmetalle findet man in »primären« und »sekundären« Lagerstätten. Zu den ersteren gehören die im Jahre 1908 entdeckten kanadischen Kupfer-Nickel-Magnetkiese des Sudburydistrikts bei Ontario sowie die kurz vor dem Ersten Weltkrieg aufgefundenen südafrikanischen Kupfer-Nickel-Kiese in Transvaal, in denen die Platinmetalle als Sulfide vorliegen. Die sekundären



| Metall | Durchschnittsmengen der Platinmetalle in der Erdkruste in g/t |
|---|---|
| Ruthenium | 0,001 |
| Rhodium | 0,001 |
| Palladium | 0,01 |
| Osmium | 0,001 |
| Iridium | 0,001 |
| Platin | 0,005 |
| zum Vergleich: | |
| Eisen | 50000 g/t |
| Kupfer | 70 g/t |
| Silber | 0,1 g/t |
| Gold | 0,005 g/t |



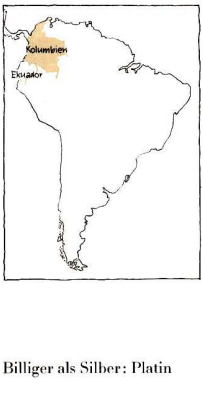
Neben den natürlichen Legierungen der gediegenen Platinmetalle dienen als weitere Rohstoffquelle für die Platinmetalle Sulfide, Arsenide und Antimonide:

| | |
|---|---|
| Laurit | $RuS_2$ |
| Cooperit | PtS |
| Braggit | (Pt,Pd,Ni)S |
| Sperrylit | $PtAs_2$ |
| Stibiopalladinit | $Pd_3Sb$ |



Lagerstätten verdanken ihre Existenz der Verwitterung primärer Vorkommen und eines nachfolgenden Schwemmprozesses, wobei sich die Platinmetalle dank ihrer hohen relativen Dichte an bestimmten Stellen angereichert haben. Die am längsten bekannten sekundären Lagerstätten befinden sich in Kolumbien. Ihre Bedeutung ging zurück, als in den zwanziger Jahren des vorigen Jahrhunderts an der Ost- und Westseite des Urals große Platinerzvorkommen gefunden wurden. Diese ließen sich anfänglich besonders leicht abbauen, wobei mitunter auch ungewöhnlich große Einzelfunde glückten. Davon zeugt beispielsweise ein 12 kg schwerer Platinklumpen, den man 1843 im nördlichen Ural fand. Die Ergiebigkeit der damals entdeckten Vorkommen veranlaßte seinerzeit den russischen Finanzminister, *Edgar F. Kankrin,* zur Herausgabe von 3-, 6- und 12-Rubelstücken in der Gesamtmasse von etwa 14,5 t Platin. Die Größe dieser Menge kann man beispielsweise daran ermessen, daß im Jahre 1959 auf der ganzen Welt rund 40 t Platin gewonnen wurden.

Platinrubel, die in Rußland um 1830 geprägt wurden




Als eigentliches „Entdeckungsland" des Platins gilt Kolumbien. Hier wurde es von spanischen Goldsuchern im Sand des Flusses Pinto gefunden

Die Gewinnung der einzelnen Platinmetalle gestaltet sich wesentlich schwieriger und zeitraubender, als man zunächst annehmen sollte. Zuerst werden die Metalle in Form des »Rohplatins« angereichert, das aus den Legierungen »Platin-Iridium« (Pt, Ir, Rh, Pd) und »Osmium-Iridium« (Os, Ir, Rh, Ru) besteht. Das »Rohplatin« erhält man bei den gediegenen Vorkommen hauptsächlich durch einen Wasch- und Sedimentationsprozeß. Bei der Aufarbeitung von gold-, nickel- und/oder kupferhaltigen Erzen werden u. a. Verfahren angewandt, bei denen man die Platinmetalle aus dem Anodenschlamm der elektrolytischen Raffination gewinnt. Die anschließende Trennung der beiden Legierungen kann noch in relativ einfacher Weise durch Behandeln mit »Königswasser« (Gemisch von einem Teil konzentrierter Salpetersäure und drei Teilen konzentrierter Salzsäure) erreicht werden. Zur weiteren Aufarbeitung muß man sich dann aber zahlreicher, oft komplizierter Operationen bedienen, die in ihren Einzelheiten nicht immer bekannt sind [1]. So ist es auch allzu verständlich, daß eine lange Zeit verstreichen mußte, ehe die Begleiter des Platins aufgespürt wurden.

## Billiger als Silber: Platin

Die Spur des Platins läßt sich in Ägypten bis in das 15. Jahrhundert v. u. Z. zurückverfolgen. Jedoch bleibt ungewiß, ob man sich zur damaligen Zeit über die besondere Natur dieses Metalls überhaupt im klaren gewesen ist. Dagegen steht fest, daß Platin im 16. Jahrhundert in Kolumbien schon bekannt war und hier auch von den spanischen Eindringlingen vorgefunden wurde. Die erste schriftliche Nachricht über das Platin stammt von dem italienischen Gelehrten und Dichter *Julius Caesar Scaliger* (1484 bis 1558), der im Jahre 1557 auf ein Metall hinwies, das weder durch Feuer noch durch »spanische Kunstfertigkeit« geschmolzen werden könne. Dieser Tatsache verdankt wahrscheinlich Platin seinen Namen, der sich von »platina«, der Verkleinerungsform der spanischen Bezeichnung für Silber (plata) ableitet. Damit wurde sicher auf die »minderwertigen« Eigenschaften des neuen Metalls hingewiesen. Und tatsächlich handelten die spanischen Goldschmiede um diese Zeit das Platin zu einem niedrigeren Preis als Silber.

Eine schon etwas genauere Beschreibung der Eigenschaften des Platins verdanken wir dem Spanier *Don Antonio de Ulloa* (1716 bis 1795). Dieser hatte an einer von der Französischen Akademie ausgerichteten Expedition nach Südamerika teilgenommen, deren Aufgabe u. a. darin bestand, in Ekuador Erdvermessungen vorzunehmen. Im Jahre 1748 veröffentlichte *de Ulloa* seine Reiseaufzeichnungen. In ihnen erwähnt er auch das Platin. Der Hinweis auf die große Härte der Proben läßt vermuten, daß es sich bei ihnen um Platin-Gold-Legierungen gehandelt haben muß, die bei gleichem Massenverhältnis der Metalle bekanntlich eine große Härte aufweisen. Nähere Angaben über die Verarbeitung des Platins fehlen allerdings auch bei *de Ulloa*.

Zwei Jahre nach dessen Veröffentlichung gaben die Engländer *Sir William Watson* (1715 bis 1787) und *William Brownrigg* (1711 bis 1800) schon eine ausführlichere Beschreibung des Metalls an [2]. *Brownrigg*, ein Arzt aus Whitehaven, hatte um das Jahr 1741 von dem Metallurgen *Charles Wood* eine größere Menge kolumbianischen Platins erhalten. Letzterer hatte die Erzproben und das »reine« Metall in gewissem Maße schon untersucht und *Brownrigg* ermächtigt, diese Ergebnisse der Royal Society of London mitzuteilen. Der Arzt beschäftigte sich ebenfalls mit dem Platin und übersandte 1750 der Institution einige Erz- und Metallproben. *Watson*, Naturforscher, Physiker und Elektro-»techniker« in einer Person, berichtete hierüber in einer Sitzung der Royal Society am 13. Dezember desselben Jahres und beschrieb das Platin als eigentümliches Metall. Er erwähnte dabei den hohen Schmelzpunkt des Platins und dessen inertes Verhalten gegenüber Borax und einer Reihe anderer Flußmittel. Zugleich ging er auf den Wert dieses Metalls ein, als er sagte: »Das Metall scheint dort (d. h. in Südamerika) so häufig vorzukommen, daß Geschenke aus

ihm dort ganz gebräuchlich sind. Ein Kaufmann kaufte davon 5 Pfund in Cartagena für weniger als seinem Gewicht an Silber entsprach, und vorher war es noch billiger« [2]. Der Vortrag, den *Watson* gehalten hatte, wurde veröffentlicht, und Platin rückte nun in das Blickfeld der Wissenschaft. Damit wuchs in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts das Interesse an einer näheren Untersuchung dieses Metalls. Dem Schweden *Henric Theophil Scheffer* (1710 bis 1759) gelang es 1752, Platin durch Zusatz von Arsen zum Schmelzen zu bringen [3]. Zwanzig Jahre später entdeckte der Deutsche *Carl von Sickingen* die Fällbarkeit des Platins mit Ammoniumchlorid (wie wir heute wissen, als Ammonium-hexachloroplatinat(IV), $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Diese Beobachtung nutzte er schon für die Abtrennung des Goldes von Platin aus. Durch thermische Zersetzung der Platinverbindung erhielt *von Sickingen* das Metall in feinster Verteilung, so daß er dieses bei hohen Temperaturen zu festen Körpern sintern konnte. Unabhängig von ihm entdeckte auch *A. S. Marggraf* die »Schweißbarkeit« des Platins. *F. C. Achard* stellte 1784 den ersten Platintiegel her. Er bediente sich dabei teilweise der Methode von *Scheffer*, indem er Platin mit Arsen schmolz und nach der Formung das Arsen dann abdampfte.

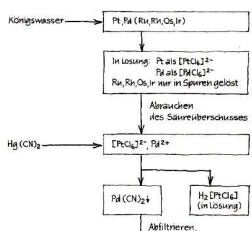
Den eigentlichen Anstoß zu einer technologischen Verarbeitung gaben die Untersuchungen des Engländers *William Hyde Wollaston* (1766 bis 1828) in London und der Russen *P. G. Sobolevskij* und *V. V. Liubarskij* im damaligen St. Petersburg [4]. Danach wurde feinst verteiltes Platin (»Platinschwamm«), wie es bei der thermischen Zersetzung von Ammonium-hexachloroplatinat (IV) anfällt, zusammengepreßt und in der Hitze zu den entsprechenden Blechen, Drähten usw. verarbeitet. Dieses Verfahren wurde bald mit gutem Erfolg in die Technik eingeführt. So gebrauchte schon im Jahre 1809 eine englische Firma eine Retorte aus Platin mit der Masse von 13 kg für die Konzentrierung von Schwefelsäure. Schon vorher hatte der Amerikaner *Robert Hare* (1781 bis 1858) mittels des von ihm entwickelten Knallgasgebläses Platin zum Schmelzen gebracht.

Neben diesen mehr technologischen Untersuchungen beschäftigten sich die Forscher aber auch zunehmend mit präparativen und analytischen Fragen auf dem Gebiet der Platinmetalle. Zwei dieser Forscher, denen die Chemie zahlreiche Entdeckungen verdankt, seien hier erwähnt: *J. J. Berzelius* (s. S. 166) und *L.-N. Vauquelin* (s. S. 135). Der Schwede stellte 1813 erstmals Platin(II)-chlorid, $PtCl_2$, und das sehr unbeständige, wasserhaltige Platin(II)-oxid, $PtO \cdot aq$, her. Im Jahre 1827 erhielt er eine größere Menge sibirischen Platinerzes zur Untersuchung. Zu dieser Zeit waren bis auf Ruthenium alle anderen Platinmetalle bekannt. *Berzelius* unterzog das Platinerz einer genauen Analyse und beschäftigte sich eingehend mit der Chemie der Platinbegleiter. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen arbeitete er ein Verfahren zu ihrer Trennung aus. Auch *Vauquelin* widmete sich bei seinen analytischen Arbeiten den Trennungsmethoden der Platinmetalle und veröffentlichte 1813/14 hierüber eine umfangreiche Publikation. Seine — gemeinsam mit *Antoine-François de Fourcroy* (1755 bis 1809) — durchgeführten Untersuchungen über die in Königswasser unlöslichen Rückstände des Platins haben mit zur Entdeckung des Osmiums beigetragen.

## Vier der fünf Begleiter werden gefunden

Schauen wir uns einmal die Jahreszahlen der Entdeckung von Rhodium, Palladium, Osmium und Iridium an, so möchte man meinen, daß es nur eines kleinen Anstoßes bedurft hätte, die Platinbegleiter aufzufinden. Der wahre Grund hierfür war jedoch das zunehmend starke Interesse, das die Chemiker und Physiker dem Platin entgegenbrachten. So konnte es auch nicht ausbleiben, daß innerhalb kurzer Zeit gleich vier »Platinmetalle« entdeckt wurden.

Anfang des 18. Jahrhunderts begann man mit der genauen Untersuchung der Rückstände, die beim Auflösen der Platinerze in Königswasser zurückbleiben. Daneben untersuchte man auch die sauren Aufschlußlösungen. Hierbei stieß *Wollaston* im Jahre 1803 auf zwei Platinmetalle. *Wollaston* war von der Ausbildung her Arzt. Seit 1800 lebte er jedoch als Privatmann in London und beschäftigte sich ausschließlich mit physikalischen und chemischen Untersuchungen. Von ihm stammt u. a. das Reflexionsgoniometer, das eine Bestimmung der Winkel zwischen den Flächen von Kristallpolyedern gestattet.




Der Weg zum Palladium (1803)

Bei seinen Versuchen löste nun *Wollaston* die Platinerzproben in Königswasser. Den Überschuß an Säure rauchte er ab und versetzte die Lösung mit einer wäßrigen Quecksilber(II)-zyanid-Lösung. Dabei entstand ein amorpher, gelblichweißer Niederschlag, der sich in Salzsäure schwer, in Ammoniak leicht löste. Beim Erhitzen des Niederschlags blieb ein silberweißes Metall zurück, das nach dem im Jahre 1802 von dem deutschen Arzt und Astronomen *Wilhelm Olbers* entdeckten Planetoiden, der Pallas, Palladium genannt wurde [5]. Damit hatte ein weiterer planetenartiger Himmelskörper des Sonnensystems Pate bei der Namensgebung eines Elements gestanden. Wir erinnern uns, daß nach der im Jahre 1801 entdeckten Ceres, die ebenfalls zu der großen Gruppe der Planetoide gehört, das Element mit der Ordnungszahl 58 (Zer) benannt wurde.

*Wollaston* gab sich mit dem schönen Erfolg jedoch keineswegs zufrieden. Nachdem er in den Aufschlußlösungen das Palladium entdeckt hatte, konnte er schon einen richtigen »Trennungsgang« durchführen. Wichtig für die Entdekkung des zweiten Platinmetalls war dabei die Tatsache, daß er die stark saure Platinsalzlösung weitgehend mit Natriumkarbonat neutralisierte. Dann fällte er Platin mit Ammoniumchlorid als $(NH_4)_2[PtCl_6]$ und anschließend Palladium mit Quecksilber(II)-zyanid als $Pd(CN)_2$. Überschüssiges Quecksilberzyanid zerstörte er im Filtrat durch Abrauchen mit Salzsäure, indem er die Lösung bis zur Trockene eindampfte. Nachdem er den Rückstand mit Alkohol ausgezogen hatte, hinterblieb ein tiefrotes, in Wasser leicht lösliches »natriumhaltiges« Pulver, das nach unserer heutigen Kenntnis das Trinatrium-hexachlororhodat(III), $Na_3[RhCl_6] \cdot 12\,H_2O$, war. Wegen der roten Farbe einer ganzen Reihe von Salzen dieses Metalls nannte es *Wollaston* Rhodium, von rhodeos, griech., rosenrot [6].

Es sollten nur wenige Monate vergehen, bis die Entdeckung von zwei weiteren Platinbegleitern durch den Engländer *Smithson Tennant* (1761 bis 1815) bekanntgegeben wurde: Osmium und Iridium. Ebenso wie *Wollaston* hatte auch *Tennant* den medizinischen Doktorgrad erworben, sich jedoch nie als Arzt betätigt. Sein Interesse hatte mehr der Chemie, Botanik und Mathematik gegolten. Die Entdeckung der beiden weiteren Platinbegleiter geht jedoch nicht ausschließlich auf *Tennant* zurück. Wie so oft in der Wissenschaft, waren auch diesmal mehrere Forscher unabhängig voneinander mit der Lösung des gleichen Problems beschäftigt gewesen.

Das Ausgangsmaterial für die Untersuchungen lieferten die in Königswasser unlöslichen schwarz gefärbten Rückstände des Platins, in denen man anfangs Graphit vermutet hatte. *Tennant* untersuchte das schwarze Pulver genauer und erkannte dessen metallische Natur. Genauere Studien zeigten ihm, daß der säureunlösliche Rückstand aus zwei bis dahin nicht bekannten Metallkomponenten bestand, die durch Anwendung von Säuren und Alkalien getrennt werden konnten [7]. *Tennant* nannte das eine Metall Iridium (von iridios, griech.,

regenbogenfarbig) wegen der Vielfalt der Farben, die Iridiumverbindungen zeigen. Das zweite Metall erhielt den Namen Osmium (von osme, griech., Geruch), da dieses Metall schon bei Zimmertemperatur an der Luft zu dem stark nach Chlordioxid riechenden Osmiumtetroxid, $OsO_4$, oxydiert. Diese für die Atmungsorgane und Augen sehr gefährliche Verbindung siedet bei etwa 100 °C, sie hat jedoch schon bei Zimmertemperatur einen merklichen Dampfdruck. Das unliebsame Osmiumtetroxid hatten — um dieselbe Zeit wie *Tennant* — auch *Vauquelin* und *de Fourcroy* beobachtet, als sie »Platinrückstände« mit Kaliumkarbonat aufschlossen und die so erhaltenen Produkte mit Salpetersäure behandelten. Hierbei entstand Osmiumtetroxid [8]. Dem Iridium war — unabhängig von *Tennant* — auch der Franzose *Hippolyte-Victor Collet-Descotils* (1773 bis 1815), ein Schüler *Vauquelins*, auf die Spur gekommen [9]. Ihm war aufgefallen, daß die »Ammoniakfällungen« des Platins eine rote Färbung aufwiesen, die — wie wir heute wissen — von dem dunkelroten $(NH_4)_2[IrCl_6]$ herrührte.

Die »Regenbogenfarbigkeit« der Iridiumverbindungen

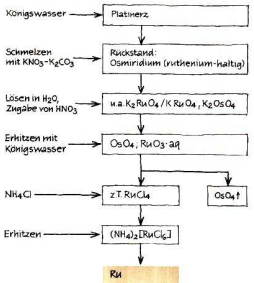
| Verbindung | Färbung | Verbindung | Färbung |
|---|---|---|---|
| $IrF_4$ | gelbbraun | $Ir_2O_3$ | schwarz |
| $IrF_6$ | gelb | $Ir_2S_3$ | braun |
| $IrCl_3$ | olivgrün | $Na_2[IrCl_6] \cdot 6\,H_2O$ | braunschwarz |
| $IrCl_4$ | braunschwarz | $K_2[IrCl_6]$ | dunkelrot |
| $IrBr_4$ | blau | $Na_2[IrBr_6]$ | tiefblau |
| $Ir(OH)_3$ | grünlich | $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$ | bräunlichgelb |
| $Ir(OH)_4$ | blau | | |

Alle Salze mit dem $[IrCl_6]^{2-}$-Ion sind tiefrot gefärbte Feststoffe, so daß sich selbst schon geringe Iridiummengen neben viel Platin erkennen lassen.
Mit der Entdeckung des Osmiums und Iridiums im Jahre 1804 schien die Durchforschung der Platinerze zu einem gewissen Abschluß gekommen zu sein. Es mußten 40 Jahre vergehen, ehe das sechste — und damit letzte — Platinmetall entdeckt wurde.[1])

## Das jüngste Kind der Platinfamilie: Ruthenium

In den zwanziger Jahren des vorigen Jahrhunderts wurden im Ural reiche Platinerzvorkommen entdeckt. Was lag also für die Chemiker näher, als sich sogleich auch mit einer genauen Untersuchung der Erze zu befassen. Während jedoch *Berzelius* bei seinen Analysen stets nur die bisher bekannten Platinmetalle fand, vermeinte Professor *Gottfried Wilhelm Osann* (1797 bis 1860), von 1822 bis 1828 Professor der Universität in Dorpat, gleich drei neue Elemente entdeckt zu haben. Er nannte sie Poluranium, Ruthenium und Polinium. Diese Mitteilung stieß auf die Kritik von *Berzelius*, der es für ausgeschlossen hielt, daß er drei Elemente übersehen haben könnte.
Erst im Jahre 1844 kam die Nachricht von der endgültigen Entdeckung eines weiteren Platinbegleiters. Und diese Nachricht war hieb- und stichfest! Sie stammte von *Karl Karlowitsch Klaus* (1796 bis 1864), Professor der Pharmazie und Chemie an der Universität in Kasan. *Klaus* genoß zu dieser Zeit schon großes wissenschaftliches Ansehen. Ursprünglich hatte er sich dem Apothekerberuf gewidmet. In Dorpat geboren, begann er mit 14 Jahren in St. Petersburg eine Lehre als Apotheker. Sein Apothekerexamen legte er 1815 an der Dorpater Universität ab und ging abermals nach Petersburg. Von da aus wandte er sich nach Saratow und trat hier als Provisor in eine Apotheke. In dieser Zeit befaßte er sich mit Studien zur Fauna und Flora des Wolgagebietes. Im Jahre 1826 erwarb er eine Apotheke in Kasan. Hier setzte er seine in Saratow begonnenen Forschungen in noch größerem Umfang fort. Aber es hielt ihn nur wenige Jahre in Kasan. Wenige Jahre später, nämlich 1831, sehen wir *Klaus* an der Universität in Dorpat, wo er sich mit der Chemie vertraut machte. Dann

[1]) Von den z. Z. noch nicht synthetisierten Eka-Platinmetallen soll an dieser Stelle abgesehen werden (s. S. 286).

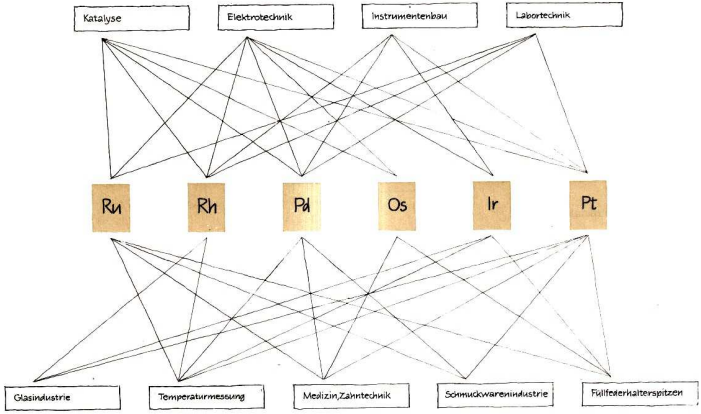



Der Weg zum Ruthenium (1844)

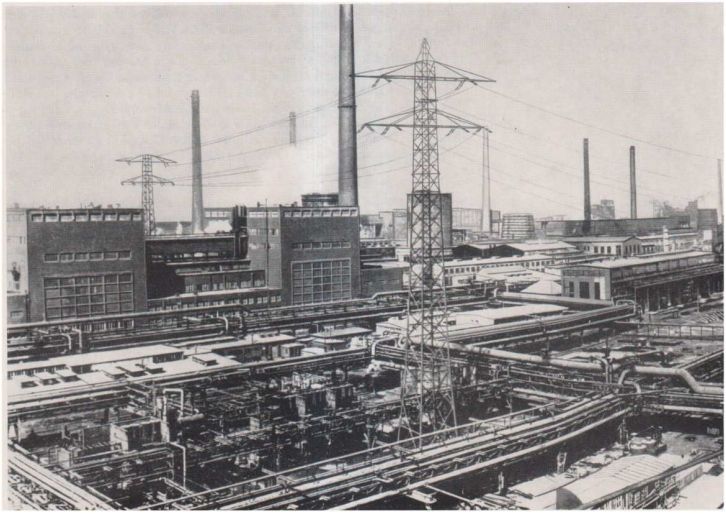
kehrte er nach Kasan zurück und erhielt an der dortigen Universität schließlich eine Professur. Die »Wanderjahre« waren zu Ende. Um das Jahr 1840 wendete sich *Klaus* einer Untersuchung der Platinrückstände zu, die beim Auflösen von Platinerzen in Königswasser zurückbleiben. Für seine ersten Versuche stand ihm eine reichliche Menge derartiger Rückstände zur Verfügung. In ihnen fand er noch merkliche Mengen Platin sowie kleinere Mengen an Rhodium, Palladium, Osmium und Iridium. Erst in einer weiteren »Lieferung«, die von den Rückständen der *Kankrin*schen Münzausgabe stammte, fand *Klaus* das Ruthenium. Zugleich konnte er die Haltlosigkeit der »Entdeckungen« von Poluranium und Polinium durch *G. W. Osann* überzeugend nachweisen.
Seine umfangreichen Untersuchungsergebnisse veröffentlichte er 1844 in den »Wissenschaftlichen Annalen der Kasaner Universität« (die 1845 erschienen) und wenig später in zahlreichen Publikationsorganen [10]. Obwohl er eindeutig festgestellt hatte, daß *G. W. Osann* seinerzeit ein Gemisch der Oxide von Silizium, Titan, Eisen und Zirkonium mit wenig Ruthenium als »reines« Metall ausgewiesen hatte, behielt er den Namen Ruthenium (von Ruthenia, lat., Rußland) für das von ihm nun in reiner Form isolierte Metall bei.
Mit der Entdeckung des Rutheniums war die Familie der Platinmetalle komplett. Rund 25 Jahre später fand sie in der achten Gruppe des von *D. I. Mendelejew* vorgelegten Periodensystems der Elemente ihren Platz.

## Nicht nur für Schmuckwaren!

Die Platinmetalle zeichnen sich durch eine Reihe von physikalischen und chemischen Eigenschaften aus, die sie als Elementengruppe deutlich von vielen anderen Metallen abheben. Besonders zu erwähnen sind ihre teilweise sehr hohen Schmelzpunkte, ihre große chemische Beständigkeit und die sehr guten katalytischen Eigenschaften aller Platinmetalle. Deshalb konnten ihnen auch zahlreiche technische Anwendungsgebiete erschlossen werden. Der Laie denkt wohl hauptsächlich — wenn von den Platinmetallen die Rede ist — an deren Verwendung in der Schmuckwarenindustrie und als Füllfederhalterspitzen. Und zu einem Teil hat er damit gar nicht so unrecht. Beispielsweise wurden noch 1946 in den USA fast 50 % (!) des gewonnenen Platins für Schmuckzwecke verwendet, während nur etwa 27 % in der Elektroindustrie und 10 % in der chemischen Industrie zum Einsatz kamen. In den letzten 20 Jahren haben sich diese Relationen jedoch gewandelt, da der technische Bedarf an Platinmetallen ständig anstieg. Die Forderungen der Industrie betreffen dabei keineswegs alle Platinmetalle gleichmäßig. Die »Bevorzugung« gewisser Metalle schafft auch eine ständige Bewegung in der Preisgestaltung. Zur Zeit wird 1 g Platin mit etwa 28,— M gehandelt. Der Preis für Palladium bewegt sich zwischen einem Fünftel bis zu einem Viertel des Platinpreises; Ruthenium und Osmium sind ebenfalls billiger als Platin. Für Iridium muß man etwa den gleichen Preis wie für Platin zahlen; Rhodium dagegen ist merklich teurer.




Teilansicht des Kombinat VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"

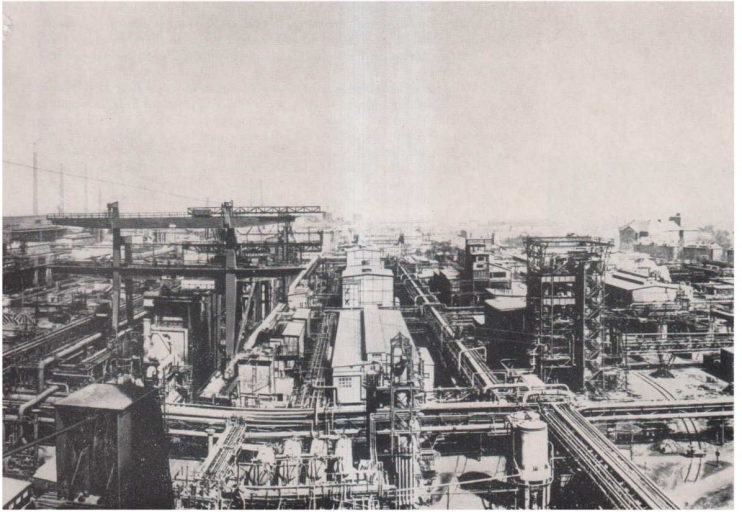


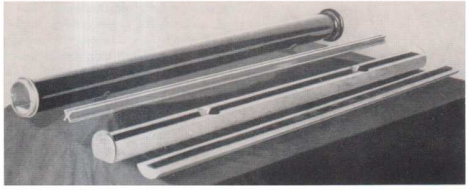
Eine ausführliche Beschreibung der Verwendungszwecke für Platinmetalle würde viele Seiten füllen. Wie im Fall der »Seltenen Erden« soll auch in diesem Abschnitt die vorangestellte Graphik auf die vielfältigsten Einsatzmöglichkeiten der einzelnen Platinmetalle hinweisen. Darüber hinaus wollen wir kurz auf ein Gebiet eingehen, das ohne die Platinmetalle schwer vorstellbar wäre: Wir meinen die Katalyse.

## Verborgene Kräfte

In jedem pflanzlichen und tierischen Organismus spielen komplizierte katalytische Reaktionen eine entscheidende Rolle. Schon die ältesten Kulturvölker bedienten sich, natürlich völlig unbewußt, katalytischer Erscheinungen. So beruht die Fermentation von Fruchtsäften zur Gewinnung alkoholischer Getränke auf katalytischen Reaktionen.

Genauer konnte die Vielfalt katalytischer Erscheinungen jedoch erst mit dem Aufkommen der experimentellen Naturwissenschaft — vom Ende des 18. Jahrhunderts an — erforscht werden. So beobachtete man schon bald die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei Zimmertemperatur an fein verteiltem Platin. *Johann Wolfgang Döbereiner* (1780 bis 1849) bediente sich 1823 dieser Erscheinung zur Konstruktion eines nach ihm benannten Feuerzeugs: Aus Zink und Säure wurde Wasserstoff entwickelt, der durch eine Düse gegen fein verteiltes Platin strömte. Die bei der Wasserbildung frei werdende Wärme brachte das Platin zum Glühen, so daß sich der ausströmende Wasserstoff entzündete. Weiterhin lernte man die Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch Braunstein, die Verätherung des Alkohols mit Schwefelsäure usw. kennen. Das Gemeinsame all dieser Reaktionen erkannte *Berzelius*. Er wies 1836 darauf hin, daß zu ihrem Ablauf die Anwesenheit eines dritten Stoffes erforderlich ist. Von





**Prototyp des Meters aus einer Platin-Iridium-Legierung**

Das Meter wurde 1795 durch die französische Nationalversammlung eingeführt. Es stellt den rund vierzigmillionsten Teil des über Nord- und Südpol gemessenen Erdumfangs dar. Im Jahre 1870 legte man als Urmaß das „Pariser Meter" („mètre des archives") fest und fertigte etwa 40 Prototypen an. Die Prototypen Nr. 7 und 18 befinden sich heute im Deutschen Amt für Meßwesen und Warenprüfung in Berlin. Im derzeit gültigen System entspricht 1 Meter 1650763,73 Wellenlängen der Orangelinie des Krypton-Isotops 86 im Vakuum.

*Berzelius* stammt auch der Begriff »Katalyse«. Doch erst die Erkenntnis des deutschen Physikochemikers *Wilhelm Ostwald* (1853 bis 1932) um die Jahrhundertwende, daß jeder Katalysator die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beeinflußt, führte zu einer eindeutigen Definition des Katalysators: »Ein Katalysator ist ein Stoff, der, ohne im Endprodukt der Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit ändert.«

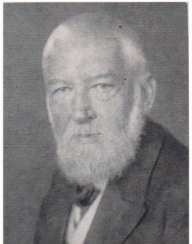
Die Gleichgewichtslage einer Reaktion wird also nicht verändert! Ein Katalysator bringt keine Reaktion in Gang, der nicht eine Triebkraft innewohnt. *Ostwald* verglich die Wirkungsweise eines Katalysators sehr anschaulich mit der Wirkung eines Schmiermittels auf ein Räderwerk: Ohne Öl wird es sich nur mit großer Reibung und dementsprechend sehr langsam bewegen. Werden jedoch die Achsen geölt, läuft das Räderwerk viel schneller, während durch das Ölen die treibende Kraft (z. B. die Spannung der Feder) nicht beeinflußt werden kann.

Nun kennt man verschiedene chemische Systeme, die durchaus zu verschiedenen Endprodukten führen können. Es sei an die Reaktionsmöglichkeiten des Systems Kohlenmonoxid/Wasserstoff erinnert: Unter bestimmten Bedingungen erhält man Methan. Von Interesse sind aber auch die Reaktionen, die (mit geeigneten Katalysatoren) entweder höhere Kohlenwasserstoffe oder Methylalkohol ergeben. Wir erkennen, daß ein weiteres Merkmal eines Katalysators seine reaktionslenkende Wirkung ist. Der deutsche Chemiker *Alwin Mittasch* (1869 bis 1950) berücksichtigte diese Erkenntnis, wonach »ein Katalysator ein Stoff ist, der eine chemische Reaktion nach Richtung und Geschwindigkeit bestimmt, obwohl er an ihr anscheinend nicht unmittelbar beteiligt ist«.

Diese Erweiterungen des Katalysatorbegriffs ändern jedoch nichts an dem großen Verdienst *Ostwalds*, der mit seiner Formulierung der Katalyseforschung den richtigen Weg wies.

Zu den ersten bewußten Anwendungen der technischen Katalyse gehörten die Chlorgewinnung durch Oxydation von Chlorwasserstoff (Deacon-Verfahren) und die Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid (Kontakt-Verfahren nach *Clemens Winkler* und *Rudolf Knietsch*). Im Jahre 1908 fand dann *Ostwald* die katalytische Ammoniakoxydation, die zur Grundlage einer ausgedehnten Salpetersäurefabrikation wurde. *Walther Nernst* (1864 bis 1943) und *Fritz Haber* (1868 bis 1934) formulierten die theoretischen Grundlagen der Ammoniaksynthese unter Druck (1905 bis 1910), die *Carl Bosch* (1874 bis 1940) und *Alwin Mittasch* in die Praxis übertrugen. Die Ammoniaksynthese wurde zum Vorbild für eine Reihe weiterer katalytischer Hoch- und Niederdruckverfahren in technischem Maßstab: Methanolsynthese, *Bergius*-Verfahren, *Fischer-Tropsch*-Verfahren usw.

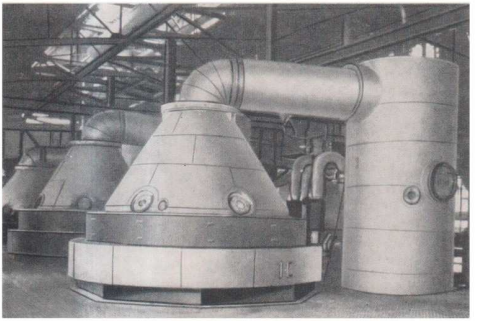
Eine Vielzahl großtechnischer Prozesse bedarf nun des Einsatzes von Katalysatoren aus der Gruppe der Platinmetalle. Bei der katalytischen Ammoniak-



*Wilhelm Ostwald*

**Träger des Nobelpreises für Chemie (1909) für technisch wichtige Arbeiten über Katalyse, über chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten**

verbrennung verwendet man ein engmaschiges Netz aus dünnstem Platin-Rhodium-Draht. Zahlreiche Hydrierprozesse sind ohne die Anwesenheit von Platinmetallen undenkbar. Das katalytische »Reformieren«, ein Verfahren zur Gewinnung hochoktanzahliger Kohlenwasserstoffe und zur Produktion von Aromaten, wird in Gegenwart von Platin-Träger-Katalysatoren durchgeführt. Platin-Rhodium-Katalysatoren werden auch bei dem direkten Verfahren zur Gewinnung von Blausäure aus einem Gasgemisch von Methan, Ammoniak und Luftsauerstoff angewandt. Die vollständige Verbrennung industrieller Abgase läßt sich durch Platin-Träger-Katalysatoren erreichen.



Ammoniak-Verbrennungsöfen

Salpetersäure gehört zu den wichtigsten technischen Säuren. Das Zwischenprodukt bei der Salpetersäureherstellung ist Stickstoffmonoxid, NO. Es entsteht bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak mit einem Luftüberschuß:

$4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O.$

Stickstoffmonoxid reagiert mit überschüssigem Sauerstoff zu Stickstoffdioxid, $NO_2$, das mit Wasser — neben Stickstoffmonoxid — Salpetersäure bildet:

$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$

$3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO.$

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, die Bedeutung der Platinmetalle auf dem weiten Feld der Katalyse zu kennzeichnen. Ihr technischer Einsatz ist jedoch nur durch eine intensive Forschungsarbeit ermöglicht worden. Diese erstreckt sich auf die Gebiete der »reinen« Chemie, physikalischen Chemie, Festkörperchemie, Verfahrenstechnik usw. Auch in der DDR wurden und werden umfangreiche Forschungen zur Katalyse betrieben. So sind beispielsweise in den beiden letzten Jahrzehnten in unserem größten Chemiekombinat, dem VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht«, eine ganze Reihe von technischen Katalysatoren entwickelt worden, die den besten ausländischen Typen nicht nur ebenbürtig sind, sondern sie in ihrer Leistung oftmals übertreffen. Unter den neuen Katalysatoren befinden sich auch solche, die als Aktivkomponente Platin enthalten, also ein Metall, das vor mehr als 200 Jahren nur »minderwertiges Silber« war.

Benutzte Literatur:

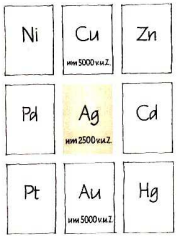

[1] *Schreiter, W.:* Seltene Metalle, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1961, Bd. II.

[2] *Watson, W.:* Philos. Trans. **46**, 584 (1750); Philos. Trans. Abridgement **10**, 671 (1756).

[3] *Scheffer, H. T.:* Chem. Abh. königl. schwed. Akad. **1752**, 275.

[4] Vgl. *Menschutkin, B. N.:* J. chem. Educ. **14**, 503 (1937).
[5] *Wollaston, W. H.:* Philos. Trans. **94**, 419 (1804); ibid. **95**, 316 (1805).
[6] *Wollaston, W. H.:* Nicholson's J. (2) **10**, 34 (1805).
[7] *Tennant, S.:* Nicholson's J. **10**, 24 (1805); ibid. **8**, 220 (1804).
[8] Vgl. *Vauquelin, L.-N.:* Ann. chim. phys. (1) **89**, 150; 225 (1814).
[9] *Collet-Descotils, H. V.:* Nicholson's J. **8**, 118 (1804).
[10] *Klaus, K. K.:* Phil. Mag. 3 **27**, 230 (1845); J. Pharm. Chim. (3) **8**, 384 (1845); Chem. Gazetta **4**, 437 (1846); Ann. **59**, 234 (1846).

# *Silber, ein Element mit Vergangenheit und Zukunft*



Wenn die Archäologen recht haben, war Silber das dritte Metall, das vom Menschen in Benutzung genommen wurde, und zwar etwa 2500 v. u. Z. in Kleinasien [1]. Andere Autoren [2] sind der Ansicht, das Silber sei den Ägyptern schon 4000 v. u. Z. bekannt gewesen; jedoch besaß Ägypten keine eigenen Silbervorkommen und erhielt in späteren Zeiten Silber durch Vermittlung der Phönizier, wahrscheinlich aus Spanien. Außerdem kommt Silber nicht allzu häufig und nur in relativ kleinen Einsprengungen gediegen vor. Möglicherweise ist bei der zweiten Angabe jene Gold-Silber-Legierung zugrunde gelegt worden, die von den Ägyptern Asem genannt und für ein besonderes Metall gehalten wurde; sie enthielt etwa 20 bis 25 % Silber und war wahrscheinlich natürlichen Ursprungs, da Rohgold 50 % und mehr Silber enthalten kann. Jedenfalls wurde in Ägypten noch unter der Herrschaft der Hyksos[1]) (zwischen 1780 und 1580 v. u. Z.) das Silber mit dem Doppelten seines Gewichtes an Gold bezahlt. Bereits unter der XVIII. Dynastie (1580 bis 1350 v. u. Z.) mußte man allerdings nur noch drei Gewichtsteile Gold aufwenden, um fünf Teile Silber zu erhalten [3], wahrscheinlich infolge des inzwischen verbesserten Warenaustausches.

Wenn auch über vereinzelte Funde von Stufen gediegenen Silbers im Gewicht von mehreren kg, in einem Fall (im 15. Jahrhundert in Schneeberg) sogar von 20 Tonnen berichtet wird, so kommt doch Silber meist in Form von Erzen vor, von denen Silberglanz oder Argentit, $Ag_2S$, lichtes und dunkles Rotgiltigerz, $As_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$ bzw. $Sb_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$, und Hornsilber, AgCl, die wichtigsten sind. Große Mengen Silber werden jedoch aus Bleierzen gewonnen, die gewöhnlich 0,01 bis 0,3 %, manchmal sogar bis 1 % Silber enthalten. Auch Kupfererze sind häufig silberhaltig (Mansfelder Kupferschiefer[2]) 0,01 bis 0,02 %). Silbererze werden unter Zusatz von Blei oder Bleierzen verarbeitet; dieses Verfahren wird Treibarbeit genannt und war schon im Altertum bekannt. Jedenfalls wurde es in den griechischen Silbergruben von Laureion bereits um 600 v. u. Z. ausgeübt [2], und der Geograph *Strabo* gibt um das Jahr 0 eine allerdings sehr ungenaue Beschreibung dieses Prozesses. Die zunächst entstehende Blei-Silber-Schmelze wird dabei auf offenen Herden von der Oberfläche her mit Luft oxydiert, wobei man die gebildete Bleiglätte (PbO) abfließen läßt. Das Silber bleibt zurück und durchbricht schließlich mit starkem Glanz die Bleiglätteschicht. Diesen Augenblick, der ihnen endlich den Lohn all ihrer Mühe zeigte, nannten die alten Hüttenleute den Silberblick.

Schwieriger ist die Gewinnung von Silber aus Bleierzen. Nach dem geschilderten Verfahren muß das ganze Blei oxydiert werden, um den oft nur geringen Silberanteil zu gewinnen. Im Jahre 1829 entdeckte jedoch der Engländer *Pattinson*, daß sich beim langsamen Erstarren einer Blei-Silber-Schmelze zuerst praktisch silberfreies Blei ausscheidet. Schöpft man dieses ständig ab, so wird die zurückbleibende Schmelze bis zu einem Silbergehalt von 2,25 % immer silberreicher.[3]) Diese Legierung wird dann der Treibarbeit zugeführt. Schon in den Jahren 1850 bis 1852 wurde jedoch eine noch günstigere Methode erarbeitet, die darauf beruht, daß geschmolzenes Zink sich nicht mit geschmolzenem Blei mischt, diesem aber das Silber entzieht. Beim Abkühlen erstarrt die Zink-Silber-Legierung zuerst; sie wird vom praktisch silberfreien Blei abgeschöpft und destilliert, wobei reines Zink übergeht und eine Blei-Silber-Legierung zurückbleibt, aus der dann wieder das Blei abgetrieben wird. Dieser von *Parkes* 1859 in die Praxis eingeführte Prozeß konnte sich nur langsam durchsetzen [4], wird heute aber ausschließlich durchgeführt.

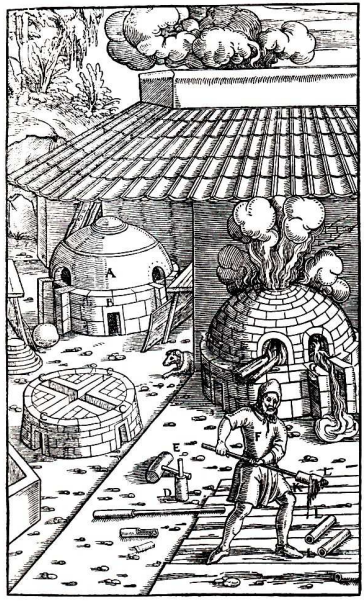
Silberreiche Erze werden gegenwärtig meist auf nassem Wege verarbeitet, z. B. durch Zyanidlaugerei[4]). Kupfererze werden nach einem 1845 von *Ziervogel* entwickelten Verfahren sulfatisierend geröstet. Da sich Kupfersulfat schon bei 830 °C zu CuO und $SO_3$ zersetzt, kann das Silbersulfat mit Wasser ausge-

[1]) Ein Verband mehrerer Nomadenstämme, der um 1800 v. u. Z. in Ägypten eindrang und es zeitweilig beherrschte.

[2]) Vgl. S. 193.

[3]) Bei dieser Temperatur (eutektischer Punkt) weist die Schmelze der vollständig miteinander mischbaren Stoffe Blei und Silber den niedrigsten Schmelzpunkt auf.

[4]) Vgl. S. 52.




Mittelalterlicher Treibherd zur Silbergewinnung (nach *G. Agricola*)

laugt werden. Das Rohsilber enthält noch geringe Mengen Gold, sofern es aus Südamerika stammt, auch Platin, »Blicksilber« außerdem noch etwa 5 % Blei. Es wird heute nach einem 1884 von *Möbius* eingeführten Prozeß elektrolytisch gereinigt (s. auch S. 34).

## Weltmacht Silber

Obgleich das Silber in der Wertschätzung der Menschen ziemlich früh vom Gold auf den zweiten Platz verwiesen wurde, hat es die Politik und Wirtschaft bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts so stark beeinflußt wie kein anderes Metall. Die bereits erwähnten Silbergruben von Laureion trugen viel zur dominierenden Stellung Athens und Griechenlands in der Antike bei; ihre Bergleute und kleinen Unternehmer vertrat *Peisistratos* bei seiner Revolution im Jahre 561/60 u. Z., die für die damalige Zeit einen äußerst fortschrittlichen Charakter trug [5]. In römischer Zeit waren die Silberbergwerke, im Unterschied zu den staatlichen Goldminen, Privatbesitz. *Plinius* berichtet zwar von einem silbernen Tafelservice im Gewicht von 12 000 Pfund, aber auch von der ironischen Äußerung karthagischer Gesandter, sie hätten, wo immer sie in Rom zu Gast gewesen seien, dieselben Silberteller vorgefunden [3]. Der hauptsächliche Silberlieferant der Römer war Spanien; die Übernahme eines Staatsamtes in dieser Provinz war daher sehr einträglich und oft Sprungbrett politischer Karrieren. Auch *Caesar* verbrachte vor seinem Machtantritt zwei Jahre (von 62 bis 60) als Proprätor in Spanien und war danach in der Lage, seine





Sogenannter „Schlicktaler", etwa 1519 in Joachimsthal geprägt; eine der Münzen, die dem Taler den Namen gegeben haben

Schulden zu bezahlen. Der Silberreichtum Spaniens, das ursprünglich den Karthagern gehörte, war wahrscheinlich auch ein Grund für die Punischen Kriege.

Das mittelalterliche Deutschland verdankte viel von seiner damaligen dominierenden Stellung dem Umstand, daß es bis zur Entdeckung Amerikas rund $^3/_4$ des Silbers der damals bekannten Welt produzierte. Im Elsaß wurde schon im 7. Jahrhundert Silber gefördert, an Lahn und Sieg etwa ab 863. Etwa 968 wurde die ergiebige Fundstelle im Rammelsberg bei Goslar entdeckt, die im 11. und 12. Jahrhundert ihre Blütezeit hatte. In Sachsen wurde ab 920 Silber gefördert. Der Silberbergbau in Freiberg wurde 1163 aufgenommen, hatte seine Blütezeit im 15. und 16. Jahrhundert und wurde erst 1913 eingestellt [2]. Zahlreiche Städte jener Zeit (z. B. Annaberg und Schneeberg) verdankten dem Silber ihre Gründung oder ihren Wohlstand.

Bedeutende Fundstätten von Silber befanden sich auch in Böhmen, so in Přibram, wo ab 753, und in Kuttenberg, wo ab 1240 Silber gefördert wurde. Im Jahre 1510 schließlich wurden die ergiebigen Silbergruben von Joachimsthal in Betrieb genommen; aus dem dort geförderten Silber wurden 1519 die ersten »Joachimsthaler« geprägt, die man später einfach »Taler« nannte und die jahrhundertelang eine Art Weltmünze waren — u. a. leitet sich von ihnen das Wort »dollar« ab. Überhaupt war Silber vom Altertum bis in die ersten Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts das vorherrschende Münzmetall. Etwa $^1/_3$ des Silbers wurde damals zu Münzzwecken verwendet; das Wertverhältnis zum Gold war etwa 15:1 und blieb jahrhundertelang konstant. Da der Silbergehalt der Münzen stark schwankte und manchmal auch verfälscht wurde, wurde in Hamburg ab 1770 Feinsilber in Barren als Zahlungsmittel eingeführt. Vom Gold wurde zwar viel geredet, aber brachte man eine Ware auf den Markt, so wurde sie »versilbert«.

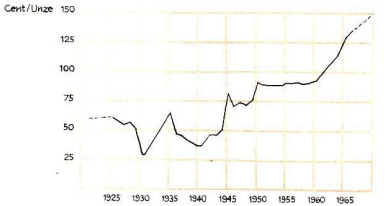
Auch der Reichtum der Neuen Welt bestand ganz überwiegend aus Silber, obgleich die spanischen Eroberer Südamerikas vor allem nach Gold gierten. Man nannte die spanischen Schiffe, die in ihre Heimat zurückkehrten, daher direkt die Silberflotte. Von dem märchenhaften Silberreichtum Perus, Kolumbiens und vor allem Mexikos berichten zahlreiche Anekdoten. Aber auch die USA sind reich an Silber. Zusammen produziert der amerikanische Kontinent fast 80 % des gegenwärtig geförderten Silbers.

## Im Banne der Technik

Silber steht in der Häufigkeitsliste der Elemente an 69. Stelle, es ist also relativ selten. Immerhin war die Silberproduktion der früheren Jahrhunderte im Durchschnitt dreißigmal so groß wie die Goldproduktion. Silber hatte daher immer in ziemlich starkem Maße den Charakter eines Gebrauchsmetalls. Da Silber chemisch sehr widerstandsfähig ist (es wird nur von Salpetersäure, warmer konzentrierter Schwefelsäure und Zyanidlaugen angegriffen), wurde es gerne zu Tafelgeräten verarbeitet, meist als Legierung mit 20 % Kupfer (800 fein). Silberne Bestecke waren bis zur Erfindung der hochlegierten Stähle diejenigen, die mit den Speisen am wenigsten reagierten, sie sind auch heute noch wegen ihres Glanzes und ihrer Polierfähigkeit geschätzt, obgleich sie in Gegenwart von Schwefelverbindungen unter Bildung von schwarzem Silbersulfid »anlaufen«, und da in der Luft immer geringe Mengen Schwefelwasserstoff enthalten sind, werden Silbergegenstände allmählich dunkel. Andererseits kann man durch oberflächliches Behandeln mit Schwefel und anderen Metallen schöne dunkle Färbungen oder Ornamente auf silbernen Gegenständen erhalten. Diese »Niello« (von lat., nigellus, schwärzlich) genannte Technik war schon den alten Ägyptern bekannt und hat besonders in Rußland eine große Tradition. Begehrt ist Silber auch zur Herstellung von Schmuckstücken, besonders von sogenannten Filigranarbeiten[1], da Silber sich zu so feinen Drähten ausziehen läßt, daß ein Kilometer davon nur 0.5 g wiegt. An Stelle silberner Gegenstände werden aus Ersparnisgründen oft auch versilberte verwendet. Sie lassen sich sowohl durch Feuerversilberung wie auf galvanischem Wege und durch Plattieren (s. S. 53) leicht herstellen. Schließlich dient Silber auch zur Herstellung von Spiegeln.

[1]) Gegenstände aus Gold- oder Silberdraht (von lat., filum, Faden).

Bei diesen Verwendungsarten werden aber die wertvollsten Eigenschaften des Silbers nicht ausgenutzt. Silber hat nämlich die höchste Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme. In Verbindung mit seiner Dehnbarkeit und chemischen Widerstandsfähigkeit sind das ideale Eigenschaften für die Elektroindustrie. Man verwendet Silber besonders zur Herstellung von Kondensatoren und Sicherungen, für Zu- und Ableitungen kleiner Bauteile und für Silberlote. In der chemischen und pharmazeutischen Industrie, aber auch der Lebensmittel- und Getränkeindustrie werden vielfach silberne oder silberplattierte Geräte (Kühler, Autoklaven, Ventile usw.) benutzt. Silber dient ferner zur Herstellung von Katalysatoren und Arzneimitteln sowie zur Desinfektion von Trinkwasser (Katadyn-Verfahren).



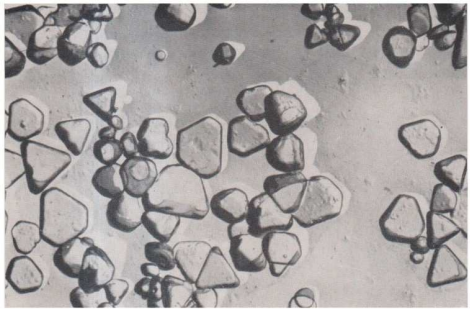

Entwicklung des Silberpreises in den USA in Cent/Unze

Trotz dieser vielseitigen Verwendbarkeit war Silber bis zum zweiten Weltkrieg verhältnismäßig wohlfeil, weil die industrielle Entwicklung noch nicht den Stand erreicht hatte, um es erfolgreich einsetzen zu können. In den USA, die zur Stützung des Silberpreises große Mengen an Silber aufkauften, wurden in den dreißiger Jahren sogar Konservenbüchsen versilbert, um Zinn zu sparen! Diese Zeiten sind heute endgültig vorbei. Kostete ein Kilogramm Silber im Jahre 1937 noch 33,20 RM, so betrug der Preis 1967 bereits über 171 DM [2], und er steigt auch weiterhin an. Im Jahre 1964 wurden in der Welt rund 6095 t Silber gefördert, der Verbrauch allein der kapitalistischen Industriestaaten betrug im gleichen Jahr jedoch 7341 t; davon verbrauchten die USA allein 3487 t! Maßgebenden Anteil an dieser Entwicklung hat ein Industriezweig, der am Silberverbrauch mit 25 bis 30 % beteiligt ist (in Westdeutschland waren es 1965 sogar 37 %) und der das Silber so gründlich verwandelt, daß mit einer Rückgewinnung nicht gerechnet werden kann: die fotochemische Industrie. Es lohnt, sich mit diesen interessanten Erscheinungen näher zu beschäftigen.

## Wie man den Augenblick festhält

Daß Silberchlorid oder Hornsilber, wie es damals noch hieß, sich unter bestimmten Bedingungen dunkel färbt, bemerkte anscheinend als erster *Angelo Sala* im Jahre 1614; *R. Boyle* vermutete darin eine Einwirkung der Luft. Im Jahre 1727 stellte der Hallenser Arzt *J. H. Schulze* fest, daß es sich vielmehr um eine Einwirkung des Lichts handelt, als er in der Absicht, ein dem Balduinschen Phosphor analoges Präparat herzustellen, Kreide mit einer silberhaltigen Lösung behandelte und dem Licht aussetzte [6]. Er berichtete darüber in einer lateinischen Veröffentlichung mit dem weitschweifigen Titel »Dunkelheitsträger statt eines Lichtträgers erfunden, oder merkwürdiger Versuch über eine Wirkung der Sonnenstrahlen« und bildete auch bereits Schriftzüge und anderes auf diese Weise ab, war sich aber über die Anwendungsmöglichkeiten nicht im klaren. *C. W. Scheele* zeigte 1777, daß die Schwarzfärbung auf der Bildung von metallischem Silber beruht; kurz darauf (1782) stellte *J. Senebier* fest, daß sie durch verschiedenfarbiges Licht verschieden stark hervorgerufen wird. *Goethe* war von diesen Versuchen begeistert. Etwa ab 1816 beschäftigte sich der Franzose *J. N. Niepce* (1765 bis 1833) mit systematischen Versuchen zur Herstellung fotografischer Bilder. Er verwendete zunächst Silberchlorid, brach aber die Versuche ab, weil die erhaltenen Bilder allmählich schwarz wurden,

da er sie nicht fixieren[1]) konnte. Zu dem gleichen Ergebnis war schon 1802 auch der früh verstorbene englische Chemiker *Th. Wedgewood* gekommen. Für seine weiteren Versuche, die wahrscheinlich durch Arbeiten von *Senebier* angeregt wurden, benutzte *Niepce* daher Asphalt [6]. Er hoffte, auf diese Weise Druckplatten herstellen zu können.[2])



Silberhalogenidkristalle in einer fotografischen Emulsion (Elektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung 5000fach. Aufn. Dr. *H. Binas*)

Im Jahre 1829 schloß *Niepce* einen Vertrag mit dem Maler *L.-J.-M. Daguerre* (1789 bis 1851), der seine Versuche mit Metallplatten fortsetzte. Dabei entdeckte er 1832, daß versilberte Kupferplatten, die man Joddämpfen aussetzt, schon nach relativ kurzer Belichtung ein Bild liefern, wenn man sie anschließend mit Quecksilberdämpfen behandelt. Wir kennen diesen Prozeß heute als Daguerrotypie. Fast zur gleichen Zeit stellte der Engländer *W. H. Fox Talbot* (1800 bis 1877) fest, daß auf einem mit Silberchlorid präpariertem Papier Bilder entstehen, bei denen Hell und Dunkel vertauscht sind. Er entwickelte sie, angeregt durch Versuche von *J. B. Reade*, mit Gallussäure und stellte von den so erhaltenen »Negativen« durch »Umkopieren« Positive her. Wenig später erfand der Franzose *H. Bayard* die heute noch übliche Fixierung mit Natriumthiosulfat-Lösung [6].

Außer den Silberhalogeniden gibt es noch viele andere lichtempfindliche Stoffe (Goldchlorid, Eisentinktur, zahlreiche Farbstoffe, Diazoniumverbindungen, Azide, einige Kunststoffe); einige von diesen sind nicht viel weniger oder sogar ebenso empfindlich gegen Licht wie die Silberhalogenide. Es gibt auch Verfahren zur Bildaufzeichnung für spezielle Zwecke, die von solchen Stoffen Gebrauch machen [7]. Silberhalogenid-Materialien sind jedoch universell anwendbar und allen anderen dadurch überlegen, daß bei ihnen das direkt durch die Lichteinwirkung entstehende unsichtbare (»latente«) Bild mit Hilfe der Entwicklung zu einem sichtbaren Bild verstärkt werden kann.[3]) Der Faktor für diese Verstärkung beträgt rund $10^9$; ähnlich hohe Verstärkungen können erst seit kurzer Zeit auf elektronischem Wege bei Fernsehbildern erreicht werden. Die Fotografie hat sich in den letzten 100 Jahren nicht nur das tägliche Leben, sondern auch weite Bereiche der Wissenschaft und Technik erobert (man denke nur an den Röntgenfilm für medizinische Zwecke und zur Werkstoffprüfung!).

[1]) (lat., fixus, fest) gegen weitere Belichtung und andere Einwirkungen beständig machen.
[2]) Dieser Prozeß, die Fotolithografie, wurde später von seinem Neffen, *Niepce de Saint Victoire*, entwickelt.
[3]) Zum Chemismus des fotografischen Prozesses vgl. die einschlägigen Lehrbücher, z. B. *Junge, K. W., Hübner, G.*, Fotografische Chemie, Leipzig 1967, *Barchet, H. M.*, Chemie fotografischer Prozesse, Berlin 1965.

Das Filmkino, jahrzehntelang die bevorzugte Unterhaltungsstätte, ist zwar seit kurzem in seiner Bedeutung etwas zurückgegangen, aber auch das Fernsehen kann gegenwärtig noch nicht ohne den Halogensilberfilm auskommen.

Die Produktion der Fotoindustrie an Geräten und Materialien entsprach im Jahre 1966 einem Wert von 13 Milliarden Mark. Obgleich fotografisches Material im Durchschnitt nur 2 bis 10 g/m² Silber enthält, sind dazu bedeutende Silbermengen nötig. Beim Farbfilm kann zwar theoretisch das gesamte eingesetzte Silber zurückgewonnen werden, doch sind wir von diesem Ziel noch weit entfernt. Beim Schwarz-Weiß-Film und Papierbild besteht jedoch das Bild selbst aus feinverteiltem Silber, so daß eine Rückgewinnung nicht möglich ist. Dadurch muß es zu einer immer stärkeren Silberverknappung kommen. Gegenwärtig kann der Bedarf noch dadurch gedeckt werden, daß Silbermünzen aus dem Verkehr gezogen und der Industrie zugeführt werden, doch vertreten namhafte Wissenschaftler heute die Ansicht, die Silbervorräte der Erde würden in etwa 16 Jahren erschöpft sein. Sollte sich dies bewahrheiten, dann wäre Silber der erste industrielle Rohstoff, der der Menschheit ausgeht; auf alle Fälle ist jedoch damit zu rechnen, daß es in kurzer Zeit wieder, wie zu Beginn seiner Geschichte, kostbarer als Gold sein wird.

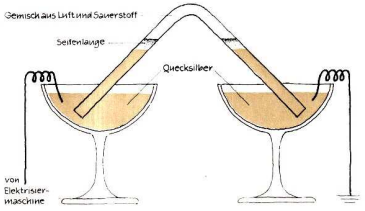
Benutzte Literatur:


[1] *Aitchison, L.:* A History of Metals, London 1960, zit. nach: *Multhauf, R. P.,* The Origins of Chemistry, London 1960, S. 22.
[2] *Lauterbach, H.,* in: *Ullmanns* Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl. München-Berlin ab 1951, Bd. 15 (1966) S. 631, 633, 668.
[3] *Friend, J. N.:* Man and the Chemical Elements, 2. Aufl. London 1961, S. 110, 113.
[4] *Taylor, F. S.:* A History of Industrial Chemistry, London 1957, S. 193.
[5] *Thomson, G.:* Die ersten Philosophen, Berlin 1961, S. 180.
[6] *Baier, W.:* Quellendarstellung zur Geschichte der Fotografie, Halle 1964, S. 20–91.
[7] *Meyer, K.:* Fotografie **22** (1968) 9, S. 34, 10; S. 35, 11, 5, 34, 12; S. 34.

# *Wankende Grundsätze: Edelgase und ihre Verbindungen*



In den Jahren 1784 und 1785 veröffentlichte der englische Gelehrte *Henry Cavendish* (1731 bis 1810; s. S. 92) seine schon sieben Jahre früher begonnenen Versuche über die Chemie und Physik der Luft unter dem Titel »Experiments on Air«. Obwohl *Cavendish* zeit seines Lebens ein Anhänger und Verfechter der Phlogistontheorie war, verdankt ihm die Wissenschaft eine Reihe wichtiger Entdeckungen. Beispielsweise gelang ihm der Nachweis, daß Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff, die Salpetersäure aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen. Bei seinen Versuchen über die Einwirkung elektrischer Funken auf Luft machte er eine Entdeckung, die jedoch viele Jahrzehnte unbeachtet blieb.




*Cavendishs* Experimentieranordnung zur Untersuchung des Einwirkens elektrischer Funken auf Luft

*Cavendish* ließ so lange durch ein mit Hilfe von Seifenlauge abgesperrtes Gemisch aus »gewöhnlicher« Luft und dephlogistisierter Luft (Sauerstoff) elektrische Funken schlagen, bis die Gasmenge nicht mehr abnahm. Nach Entfernen des überschüssigen Sauerstoffs mittels eines Absorptionsmittels blieb eine kleine Gasblase zurück, die *Cavendish* auf etwa 1/120 der ursprünglich eingesetzten Gasmenge schätzte. Damit hatte er, ohne es zu ahnen, als erster die Edelgase aus der Luft abgetrennt!

## Triumph der dritten Dezimale: Entdeckung des Argons

In den vorausgegangenen Abschnitten wurde dargelegt, daß es nach Aufstellung des Periodensystems den Entdeckern neuer Elemente nicht »schwerfiel«, diese als »Eka-Elemente« in die Lücken des Systems einzuordnen. Doch für die später entdeckten Edelgase waren keine Lücken vorhanden, obwohl *Mendelejew* schon 1869 anläßlich der Veröffentlichung seines Systems schrieb [1]: »Wenn ein Wunsch beim Betrachten der vorgeschlagenen Tabelle geäußert werden darf, so ist es in erster Linie nach meiner Meinung der, daß die Anzahl der Elemente, welche dem Wasserstoff näher stehen, ergänzt wird.« Trotz dieses Hinweises, so weitblickend er auch war, ist es verständlich, daß keine gezielten Forschungen in dieser Richtung einsetzten. Es wäre auch schwer möglich gewesen, systematisch nach Stoffen zu forschen, von denen man »nichts wußte«. So kam der erste Anstoß, nach den Edelgasen zu suchen, von Arbeiten, die eigentlich eine andere Zielstellung hatten.

Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts begann *Lord Rayleigh* (1842 bis 1919) mit seinen Untersuchungen über die Dichte von Sauerstoff und Stickstoff. Zu dieser Zeit war *Rayleigh* als Nachfolger von *James Clerk Maxwell* (1831 bis 1879) Professor der Experimentalphysik in Cambridge. Bei seinen Experimenten war ihm aufgefallen, daß Stickstoff, der aus chemischen Verbindungen hergestellt war, eine geringere Dichte hatte als solcher, der nach herkömmlichen Verfahren aus der Luft abgetrennt wurde. *Lord Rayleigh* teilte dieses Ergebnis im September 1892 der englischen Fachzeitschrift »Nature« in der Hoffnung mit, daß vielleicht der eine oder andere Fachkollege seine Beobachtungen erklären könne. Doch nichts dergleichen geschah. *Rayleigh* selbst machte anfangs eine der folgenden Möglichkeiten für die Differenz in den Dichtewerten verantwortlich:

— Der von ihm aus der Luft isolierte Stickstoff könne durch Sauerstoff verunreinigt sein.



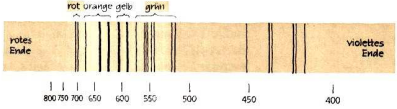
*William Ramsay*

— Der aus Ammoniumverbindungen gewonnene Stickstoff könne noch Wasserstoff enthalten.

— Der »atmosphärische« Stickstoff könne zu einem geringen Prozentsatz $N_3$-Moleküle aufweisen. Vom Sauerstoff war ja auch bekannt, daß er trimolekular, d. h. als Ozon, $O_3$, auftreten kann.

— Ein geringer Teil des aus den Ammoniumverbindungen freigesetzten Stickstoffs könne sich zersetzt haben und somit die etwas geringere Dichte hervorrufen.

Besonders die dritte Möglichkeit wurde von *Lord Rayleigh* ins Auge gefaßt. Doch weder diese noch die anderen »Erklärungen« hielten einer kritischen Prüfung stand. Wo lag des Rätsels Lösung?
Es sollte einem weiteren Forscher vorbehalten sein, das »erlösende« Wort zu sprechen. *William Ramsay* (1852 bis 1916), seit 1887 Inhaber des Lehrstuhls für Chemie am University College in London, schreibt hierüber [2]: »... im Gespräch mit ihm (mit *Lord Rayleigh;* d. Verf.) teilte ich ihm meine Meinung mit, daß der wahre Grund der Abweichung die Anwesenheit eines unentdeckten schweren Gases sei. Er zog aber die Erklärung vor, daß die größere Dichte einer ozonähnlichen Modifikation des Stickstoffs zugeschrieben werden müsse. Ich verteidigte meine Meinung und erbat die Erlaubnis, meine Idee durch einen Versuch zu prüfen; er hat seine Zusage gerne gegeben, und so fing die Arbeit an.«
Die Präzisionsdichtemessungen von *Lord Rayleigh* an »chemischem« und »atmosphärischem« Stickstoff hatten eine Differenz von 0,0016 g/l ergeben, d. h., erst die dritte Dezimale sollte der Anlaß zur Entdeckung einer neuen Elementgruppe werden!
*Ramsay* entfernte den Stickstoff und den Sauerstoff aus der Luft durch Reaktion mit glühenden Magnesiumspänen, *Lord Rayleigh* bediente sich dazu des Verfahrens von *Cavendish.* Eine spektroskopische Untersuchung der verbleibenden Gasreste zeigte rote und grüne Spektrallinien, die keinem der bis dahin bekannten gasförmigen Elemente angehörten.



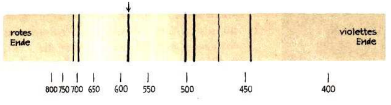

Charakteristische Spektrallinien von Argon (schematisch); Wellenlängen in nm

Am 13. August 1894 gaben beide Forscher auf der Tagung der britischen Naturforschervereinigung in Oxford ihre Entdeckung bekannt. Weitere Untersuchungen hatten ergeben, daß das neue Element einatomig ist und keinerlei chemisches Reaktionsvermögen zeigt. Sie nannten es, einer Anregung des Vorsitzenden der Tagung folgend, Argon (Argon, griech., das Träge). Der chemisch inerte Charakter des neuen Elements gab den Entdeckern manches Rätsel auf. Sollte es nicht doch irgendwelche Verbindungen des Argons in der Natur geben?

## Im Spektrum der Sonne: Helium

Kurze Zeit nach der Entdeckung des Argons wurde *Ramsay* durch einen Mineralogen darauf aufmerksam gemacht, daß gewisse Mineralien, so u. a. der Cleveit, beim Auflösen in Säuren große Gasmengen entwickeln. Derartige Versuche hatte zum ersten Mal der amerikanische Mineraloge und Chemiker *William Francis Hillebrand* (1853 bis 1925) in den Jahren 1888 bis 1890 ausgeführt. *Hillebrand* hatte in diesem Gas zwar ein neues Element vermutet. Doch diese Möglichkeit schien seinerzeit derart abwegig, daß er nur Spott erntete! So »bekannte« sich auch *Hillebrand* zu der Ansicht, daß die aus derartigen Mineralien freigesetzten Gasmengen reiner Stickstoff seien.
*Ramsay* wiederholte die Arbeiten von *Hillebrand,* untersuchte jedoch auch das Spektrum des Gases. Auffallend war eine starke gelbe Linie von der Wellenlänge 587,6 nm, die zwar in der Nähe der gelben Natriumlinie lag, mit ihr

jedoch nicht zusammenfiel. Sehr bald stellte sich heraus, daß diese Linie schon in früheren Jahren beobachtet worden war.
Am 18. August 1868 hatte der französische Astronom *Pierre-Jules-César Janssen* (1824 bis 1907) während einer totalen Sonnenfinsternis in Indien Protuberanzen spektroskopisch beobachtet. Dabei war ihm eine gelbe Spektrallinie aufgefallen, die er im Labor nicht reproduzieren konnte. Im folgenden Jahr fand man dieselbe Linie auch im Chromosphärenspektrum. Anfänglich schrieb man sie dem Wasserstoff zu. Nachdem sich der englische Astronom *Sir Josef Norman Lockyer* (1836 bis 1920), Direktor des South Kensington Observatoriums in London, davon überzeugt hatte, daß die »neue« Spektrallinie weder dem Wasserstoff noch einem anderen bis dahin bekannten Element zugeordnet werden konnte, schrieben er und *E. Frankland* die Spektrallinie einem neuen Element zu. Wegen seines Vorkommens auf der Sonne erhielt es den vorläufigen Namen Helium (helios, griech., Sonne).

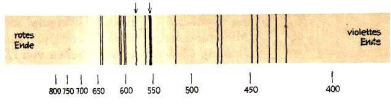


Charakteristische Spektrallinien von Helium (schematisch); Wellenlängen in nm

Die weiteren Arbeiten *Ramsays* ergaben sehr bald, daß das nunmehr auch in Substanz »gefaßte« Element — ebenso wie das Argon — einatomig war und keinerlei chemische Reaktionen mit anderen Elementen einging.

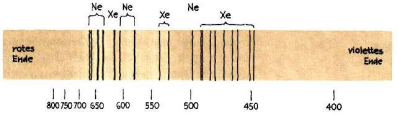
## Die Eka-Elemente: Neon, Krypton und Xenon

Es ist dem Genie *Ramsays* zu verdanken, daß er sich nicht mit dieser Entdeckung zufriedengab. Wo zwei Elemente mit gänzlich neuen Eigenschaften (Einatomigkeit, chemische Reaktionsträgheit) waren, sollten sich noch weitere Elemente finden lassen! Diese kühne Hypothese hatte *Ramsay* keineswegs leichtfertig aufgestellt. Die von *D. J. Mendelejew* und *L. Meyer* seinerzeit formulierte Ordnung und Systematisierung der chemischen Elemente gab *Ramsay* die Gewißheit, in Helium und Argon zwei Glieder einer bis dahin noch unbekannten Gruppe des Periodensystems vor sich zu haben. Da *Ramsay* für Helium die abgerundete relative Atommasse von 4 und für Argon eine solche von 40 fand, vermutete er ein noch unbekanntes Gas mit der Atommasse von 20. »Nach dem Muster des Meisters *Mendelejew*« beschrieb er schon ziemlich genau die Eigenschaften des »Eka-Heliums«.
Bei diesem Stand der Überlegungen gewann *Ramsay* in *Morris William Travers* einen neuen Mitarbeiter, und beide Forscher gingen daran, das unbekannte Element aufzuspüren. Ihre anfänglichen Versuche, es aus irgendwelchen seltenen Mineralien freizusetzen, waren erfolglos. So blieb ihre einzige Hoffnung, durch Fraktionierung größerer Mengen verflüssigten Argons eine leichte Fraktion zu gewinnen, in der das vermutete Element enthalten sein könnte. Zugleich mußten sie bedacht sein, auch die schwereren Fraktionen zu »retten«, da sie in ihnen höhere Homologe des Argons vermuteten. Ihre Überlegungen gaben ihnen recht. Innerhalb kürzester Zeit konnten sie die Entdeckung von drei neuen Elementen bekanntgeben! Am 30. Mai 1898 hatten sie die Gewißheit, das dritte Element der vermuteten neuen Gruppe in reiner Form vorliegen zu haben. Dessen Spektrum zeigte neben einer breiten gelben Linie mit ins Grünliche gehender Färbung eine stark ausgeprägte grüne Spek-



Charakteristische Spektrallinien von Krypton (schematisch); Wellenlängen in nm

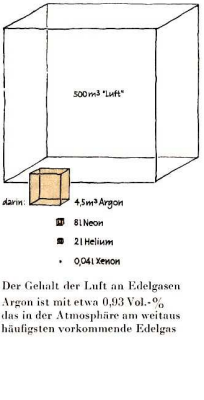
trallinie, die weder bei Helium, Argon noch Wasserstoff beobachtet worden war. Am selben Tag wurde auch noch die Dichte des neu entdeckten Gases bestimmt. Die Untersuchungen zogen sich bis in die tiefe Nacht hinein. Beide Forscher waren von ihrer Arbeit so in Anspruch genommen, daß sie fast das Examen von *Travers* zum doctor of science für den kommenden Tag vergessen hätten. Die Dichtemessungen ergaben, daß das neu entdeckte Gas ein höheres Homologes des Argons war. Es erhielt den Namen Krypton (kryptos, griech., verborgen).




Charakteristische Spektrallinien von Neon und Xenon (schematisch); Wellenlängen in nm

Zwar hatte ursprünglich *Ramsay* erst das leichtere Argon-Homologe auffinden wollen, doch dieses wurde »sogleich nachgeholt«. Noch im Juni desselben Jahres fanden *Ramsay* und *Travers* in der leichtesten »Argon-Fraktion« das Eka-Helium. Es erhielt den Namen Neon. Und am 12. Juli 1898 gelang es ihnen schließlich, durch fraktionierte Destillation von »Rohkrypton« ein weiteres, noch schwereres Edelgas abzutrennen. Dieses nannten sie Xenon (xenos, griech., fremd).

Mit der Entdeckung des Xenons waren nunmehr fünf neue Elemente bekannt, deren Einordnung in das Periodensystem zu dessen weiterer glänzender Bestätigung wurde. Schon unmittelbar nach der Entdeckung des Argons und Heliums hatte *Ramsay* die Frage aufgeworfen, an welche Stelle des Periodensystems die neuen Elemente zu setzen seien. Die Einordnung des Argons nach dem Chlor und die des Heliums nach dem Wasserstoff und vor das Lithium zeigte die Sonderstellung dieser Glieder der vermuteten neuen Gruppe. Mit der Entdeckung des Neons, Kryptons und Xenons konnte diese Gruppe dann scheinbar vervollständigt werden.[1]) Ursprünglich als achte Gruppe des Periodensystems zusammengefaßt, wurde für die fünf Elemente eine »nullte« Gruppe geschaffen; sie vermittelt den Übergang von den Elementen der siebenten Hauptgruppe, den Halogenen, zu denen der ersten Hauptgruppe, den Alkalimetallen.




Der Gehalt der Luft an Edelgasen Argon ist mit etwa 0,93 Vol.-% das in der Atmosphäre am weitaus häufigsten vorkommende Edelgas

Damit war eine Periode in der Geschichte der Edelgase zu einem gewissen Abschluß gebracht. Sie ist vornehmlich mit dem Namen *Sir William Ramsay* verbunden, von dem *Mendelejew* 1905/06 schrieb: »Und so betrachte ich auch *Ramsay* als einen Bestätiger der Wahrheit des periodischen Gesetzes, da er He, Ne, Ar, Kr und Xe entdeckt sowie deren Atomgewichte bestimmt hat, und da diese Zahlen vollständig den Forderungen des periodischen Systems der Elemente entsprechen.« [1].

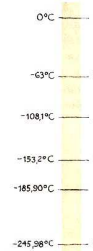
## Eine Zufallsentdeckung und ihre Folgen: Chemische Verbindungen der Edelgase

### *Ein Dogma entsteht*

Schon *Ramsay* und *Rayleigh* war aufgefallen, daß Argon keinerlei chemisches Reaktionsvermögen hat. Die gleiche Beobachtung wurde dann auch bei den anderen Gliedern der neu entdeckten Gruppe gemacht. Deshalb nannte man diese Gase — in Analogie zu den Edelmetallen — Edelgase. So vereinigen sich die Edelgasatome nicht einmal paarweise untereinander zu elektrisch neutralen Molekülen. Ihre Einatomigkeit folgt eindeutig aus einer ganzen Reihe von Untersuchungen. Auch die tiefen Siede- und Schmelzpunkte der Edelgase weisen auf einen nur schwachen »Zusammenhalt« zwischen den Atomen im flüssigen und festen Zustand hin.

Zahlreich waren trotzdem die Bemühungen, chemische Verbindungen der Edelgase herzustellen. So glaubte man 1932 Chlor- und Bromverbindungen des Kryptons gefunden zu haben [3]. Doch erwies sich diese Nachricht bald als Irrtum. Vielfach wurde auch über »Metallverbindungen« der Edelgase berich-

[1]) Zum Radon, als dem höchsten Glied dieser Gruppe, vgl. S. 258.




Siedepunkte der Edelgase

tet [4]. Danach sollten sich »Verbindungen« wie etwa $WHe_2$ und $Pt_{33}He$ durch Funkentladungen in den entsprechenden Edelgasen bei Gegenwart der betreffenden Metalle bilden. Ganz sicher handelt es sich hierbei jedoch nicht um Verbindungen, sondern um die sehr fein verteilten Metalle, an die oftmals beträchtliche Mengen von Edelgasen adsorbiert sind.

Eher wären dann schon die Einschlußverbindungen der Edelgase als »Verbindungen nach dem Geschmack der Chemiker« anzusehen. Bei den Einschlußverbindungen oder Clathraten (clathratus, lat., eingeschlossen) handelt es sich ganz allgemein um Molekülaggregate, in deren Zwischenräume geometrisch »geeignete« Atome oder Moleküle anderer Stoffe eingelagert sind. Die sicher interessanteste Gruppe unter den Clathraten sind zweifelsohne die »Edelgashydrate« der annähernden Zusammensetzung $E \cdot 6\,H_2O$ (E = Ar, Kr, Xe, Rn). Zwar zeigen diese hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und einer Reihe anderer Eigenschaften gewisse Ähnlichkeiten mit »echten« chemischen Verbindungen. Andererseits liegen jedoch auch in ihnen die Edelgase atomar vor, und der Zusammenhalt zwischen den betreffenden Edelgasatomen und dem Wirtsgitter ist nur sehr schwach. Mit den Valenzverbindungen der Chemie haben somit auch diese »Verbindungen« wenig zu tun. Für die Chemiker kam es also darauf an, bei einer »chemischen« Reaktion eines Edelgases mit einem anderen Element eine Betätigung der Valenzelektronen zu erreichen. Daß dieses prinzipiell möglich sein sollte, wurde schon frühzeitig von *Walther Kossel* (1888 bis 1956) betont. Auch *Linus Pauling* (geb. 1901), der zur Bindungstheorie wichtige Erkenntnisse beigetragen hat, vermutete 1933, daß u. a. von Krypton und Xenon Hexafluoride und von Xenon außerdem ein Oktafluorid möglich sein sollten. Noch im gleichen Jahr versuchten vergeblich *Karl Otto Ruff* (1871 bis 1939) und *Walter Menzel* am chemischen Institut der Berliner Universität die Synthese von Fluor- und Chlorverbindungen des Kryptons durch Einwirken elektrischer Entladungen auf die entsprechenden Gasgemische bei tiefen Temperaturen. Diese Versuchsmethodik führte dann 30 Jahre später im Fall des Xenons zum Erfolg! Offensichtlich stand *O. Ruff* kein Xenon zur Verfügung.

Ebenso nahe der Entdeckung von Edelgasverbindungen waren 1933 die Amerikaner *D. N. Yost* und *A. L. Kaye*. Sie verfügten sogar über Xenon, das sie u. a. im Gemisch mit Fluor ebenfalls elektrischen Entladungen aussetzten; sie unterließen es jedoch, die Versuchsapparatur zu kühlen! Außerdem verwendeten sie die in der Fluorchemie üblichen Quarzgefäße. Heute wissen wir, daß Quarz mit einigen Edelgasfluoriden reagiert und so die erhoffte Synthese der reinen Fluoride unter Umständen ausbleibt.

Von zahlreichen weiteren Versuchen zur Synthese von Edelgasverbindungen sei nur noch erwähnt, daß sich auch der Franzose *Henry Moissan*, ein Freund *W. Ramsays*, vergeblich bemühte, Argon und Fluor zur Reaktion zu bringen. So war auch *Ramsay*, der als Entdecker der Edelgase eine »Kapazität« auf diesem Gebiet war, in seinen späteren Jahren fest vom chemisch inerten Charakter der Edelgase überzeugt.

Da keine der vorausgesagten Verbindungen bestätigt werden konnte, verdichtete sich immer mehr die Meinung, daß Edelgase keine chemischen Reaktionen eingehen können. Diese Ansicht wurde noch durch die Elektronentheorie der Valenz gefestigt, die die besondere Stabilität der Edelgaskonfiguration herausstellte. In der Verabsolutierung dieser durchaus richtigen Tatsache liegt mit der Hauptgrund, daß die »Reaktionslosigkeit« der Edelgase zum »Glaubenssatz« der Chemiker wurde.

### *Eine Sauerstoffverbindung weist den Weg*

In den Junitagen des Jahres 1962 sollte der Bann gebrochen werden! Wie schon bei der Entdeckung der Edelgase war auch jetzt wieder der »Zufall« im Spiel. »Schuld daran« war das erst kurz zuvor entdeckte Platinhexafluorid, $PtF_6$. Es stellte sich bald heraus, daß dieses Fluorid das stärkste aller bisher bekannten Oxydationsmittel ist. Wie der Amerikaner *N. Bartlett* fand, verbindet es sich zum Beispiel mit molekularem Sauerstoff zu einem roten Festkörper der Formel $O_2[PtF_6]$ [5]:

$$PtF_6 + O_2 \rightarrow O_2^+[PtF_6]^-$$

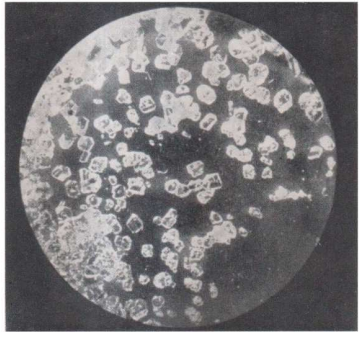
Für uns ist es dabei wichtig zu erkennen, daß dem Sauerstoffmolekül durch das Platinfluorid ein Elektron entzogen wurde, d. h., der Sauerstoff wurde ionisiert. *Bartletts* großes Verdienst bestand darin, die gleiche Reaktionsfähigkeit beim Xenon zu vermuten. Dieses läßt sich nämlich ebenso leicht eines Elektrons »berauben« wie das Sauerstoffmolekül. Seine Vermutung wurde glänzend bestätigt. Als er Xenon und Platinhexafluorid zusammenbrachte, bildete sich ein Feststoff, der in dünner Schicht gelb, in dickerer Schicht tiefrot aussah [6]. *Bartlett* untersuchte das neue Produkt analytisch und fand die Formel $Xe[PtF_6]$. Nachfolgende Untersuchungen, die von ihm und anderen Forschern angestellt wurden, ergaben eine etwas abweichende Formel, nämlich $Xe[PtF_6]n$, wobei $1 < n < 2$ ist. Dieses Ergebnis schmälert in keiner Weise das Verdienst von *Bartlett*, die erste *echte* Valenzverbindung eines Edelgases dargestellt zu haben. Mit dem stichhaltigen Existenzbeweis einer Edelgasverbindung im Juni des Jahres 1962 »fand ein fest eingebürgerter Chemikerglaube sein Ende« (*Bartlett*).

In den nun folgenden Wochen sollten sich die Nachrichten von der Entdeckung weiterer Edelgasverbindungen überschlagen. Charakteristisch für die neue Situation war die oftmals gleichzeitige Veröffentlichung der Ergebnisse durch mehrere Arbeitsgruppen unabhängig voneinander. Vielfach liegen nur wenige Tage zwischen den einzelnen Publikationsdaten. Man erkannte sofort das wissenschaftliche Neuland, dessen Grenzen man abstecken wollte.

Anfang Juli 1962 gelang Professor *R. Hoppe* und seinen Mitarbeitern an der Universität Münster in Westdeutschland die Synthese des ersten binären Edelgasfluorids durch Umsatz von Xenon mit Fluor in einer elektrischen Entladung. Die chemische Analyse der neuen Verbindung ergab die Formel $XeF_2$. Um ihrer Sache ganz sicher zu sein, wollten die Forscher noch die massenspektroskopischen Untersuchungen abwarten. Trotz zahlreicher Bemühungen bot sich hierzu vorerst keine Gelegenheit. So wurden die Ergebnisse erst am 8. Oktober 1962 publiziert [7].

Keineswegs hatte man in Münster die Versuche wahllos durchgeführt. Schon seit 1949/50 hatte man sich mit der Möglichkeit der Existenz von Edelgasverbindungen beschäftigt und sehr genaue theoretische Vorstellungen von der Stabilität solcher Verbindungen erarbeitet. Die vorgenommenen Berechnungen und Abschätzungen ließen den Schluß zu, daß das Xenon die größte Aussicht »auf Erfolg« bot. Doch Anfang der 50er Jahre war den Münsteranern die Beschaffung von Xenon ausreichender Reinheit nicht möglich gewesen.

In den USA fand man den ersten experimentellen Anhalt dafür, daß ein oder mehrere reine Xenonfluoride existieren müssen, bei der genauen Untersuchung



Bei Raumtemperatur gewachsene Kristalle von Xenontetrafluorid, viereinhalbfach vergrößert

der Reaktion von Rutheniumfluorid, $RuF_6$, mit Xenon. Der Weg, das System Xenon-Fluor systematisch zu untersuchen, war damit frei.
Ein wahrer »Goldrausch« setzte ein. Inspiriert durch die Entdeckung von *Bartlett* wurde Anfang August 1962 von *H. H. Claassen, H. Selig* und *J. G. Malm* [8] in den Argonne National Laboratories in den USA Xenontetrafluorid, $XeF_4$, durch einfache Drucksynthese aus den Elementen erhalten:

$$Xe + 2\,F_2 \rightarrow XeF_4$$

Gleich vier Arbeitsgruppen, drei von ihnen in den USA, eine in Jugoslawien, synthetisierten kurze Zeit später das Xenonhexafluorid, $XeF_6$, ebenfalls aus den Elementen [9]. Genau wie das Xenondifluorid sind auch die beiden anderen Xenonfluoride farblose Festkörper. Sie wurden nunmehr in vielfältigster Weise auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Gerade die chemischen Untersuchungen führten zu zahlreichen weiteren Xenonverbindungen. Da in der Folgezeit auch von Krypton und Radon Verbindungen entdeckt wurden, kann man heute von einer »echten« Edelgaschemie sprechen, die sich ihren festen Platz innerhalb der anorganischen Chemie erobert hat. Davon zeugen auch viele, oftmals dickbändige Monographien über Edelgasverbindungen, die in keiner wissenschaftlichen Bibliothek mehr fehlen [10].

Die wichtigsten gesicherten bzw. wahrscheinlich gemachten Edelgasverbindungen

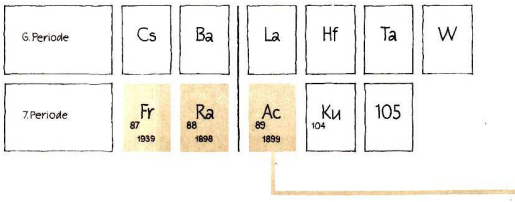
1. $(XeF)^+$
   $XeF_2$
   $XeF_4$
   $XeF_6$
   $XeF_2 \cdot XeF_4$?
   $XeF_8$?
2. $XeO_3$
   $XeO_4$
   $XeO \cdot H_2O$ bzw. $Xe(OH)_2$?
   $XeO_3 \cdot 3\,H_2O$ bzw. $Xe(OH)_6$
3. $Na_4XeO_6 \cdot n H_2O$ $(n = 0, 6, 8)$
   $K_4XeO_6 \cdot 9\,H_2O$
   $Ba_2XeO_6 \cdot \frac{3}{2}\,H_2O$
   $Ba_3XeO_6$
4. $XeOF_2$
   $XeOF_4$
   $XeO_2F_2$
5. $Xe(PtF_6)_n$ $1 < n < 2$
   $Xe(RuF_6)_n$ $2 < n < 3$
   $Xe(RhF_6)_n$ $2 < n < 3$
   $Xe_2SiF_8$?
   $XeSbF_6$?
6. $Na_2XeF_8$?
   $K_2XeF_8$?
   $RbXeF_7$
   $Rb_2XeF_8$
   $CsXeF_7$
   $Cs_2XeF_8$
7. $XeF_2 \cdot 2\,SbF_5$
   $XeF_2 \cdot 2\,TaF_5$
   $XeF_6 \cdot AsF_5$
   $XeF_6 \cdot BF_3$
8. $KrF_2$
   $KrF_4$?
   $BaKrO_4$?
9. $RnF_x$

Somit haben uns auch die Arbeiten auf dem Gebiet der Edelgase gezeigt, daß vieles, was »absolut klar« erscheint, durchaus einer tieferen wissenschaftlichen Ausdeutung wert ist, wenngleich es auch zur Klärung der Bindungsverhältnisse in den Edelgasverbindungen und der sich daraus ergebenden Reaktionen keiner prinzipiell neuen Theorie bedarf.

Benutzte Literatur:


[1] *Walden, P.*, in *G. Bugge:* Das Buch der großen Chemiker, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1929, Bd. II, S. 285.
[2] *Ramsay, W.:* Die edlen Gase und die radioaktiven Gase, Leipzig 1908, S. 6 ff.
[3] *Antropoff, A. v., K. Weil* u. *H. Frauenhof:* Naturwissenschaften **20**, 688 (1932). Vgl. auch *A. v. Antropoff* et al.: Naturwissenschaften **21**, 315 (1933).
[4] *Boomer, H.:* Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **109**, 198 (1925); *Damianowich, H.:* Proc. 8. Amer. Sci. Congr. **7**, 137 (1942).

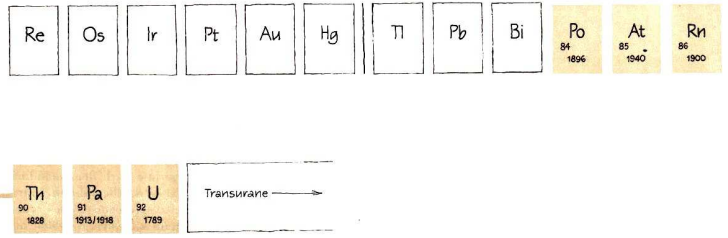
[5] *Bartlett, N.*, u. *D. H. Lohmann:* Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 115.
[6] *Bartlett, N.:* Proc. Roy. Soc. [London] **1962**, 218.
[7] *Hoppe, R., W. Dähne, H. Mattauch* u. *K. M. Rödder:* Angew. Chem. **74**, 903 (1962).
[8] *Claassen, H. H., H. Selig* u. *J. G. Malm:* J. Amer. chem. Soc. **84**, 3593 (1962).
[9] *Dudley, F. B., G. Gard* u. *G. H. Cady:* Inorg. Chem. [Washington] **2**, 228 (1963); *Malm, J. G., I. Sheft* u. *C. L. Chernick:* J. Amer. chem. Soc, **85**, 110 (1963); *Weaver, E. E., B. Weinstock* u. *C. P. Knop:* J. Amer. chem. Soc. **85**, 111 (1963); *Slivnik, J., B. Brčič, B. Volavšek, J. Marsel, V. Vrščaj, A. Šmalc, B. Frlec* u. *Z. Zemljič:* Croat. Chem. Acta **34**, 253 (1962).
[10] Zum Beispiel: *Hoppe, R.*, »Die Chemie der Edelgase« und *Brünau, G. v.*, »Edelgasreaktionen in der Strahlenchemie« in Fortschr. chem. Forsch. Bd. 5, Heft 2 (1965).


6. Periode
Cs
Ba
La
Hf
Ta
W
7. Periode
Fr
87
1939
Ra
88
1898
Ac
89
1899
Ku
104
105

# *An der Schwelle einer neuen Zeit*

*»Die wirkliche Einheit der Welt besteht in ihrer Materialität, und diese ist bewiesen nicht durch ein paar Taschenspielerphrasen, sondern durch eine lange und langwierige Entwicklung der Philosophie und der Naturwissenschaft.«*

*Friedrich Engels*



## Uranus und Thor stehen Pate

Am 24. September 1789 berichtete der deutsche Chemiker *M. H. Klaproth* vor der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in einem Vortrag von der Entdeckung eines neuen Elements:

»Der bis dahin als selbständig anerkannten metallischen Substanzen sind siebenzehn. Es gehet aber der Zweck gegenwärtiger Abhandlung dahin, diese Zahl mit einer neuen zu vermehren.« [1]

*Klaproth* hatte aus der Joachimsthaler Pechblende, die man zu seiner Zeit für ein mit Zink gemischtes Eisenerz hielt, ein orangegelbes Pulver erhalten. Dieses sah er für das Oxid eines neuen Elements an und unterwarf es der Reduktion mit Holzkohle. Dabei entstand ein schwarzes metallisches Pulver. *Klaproth* war überzeugt, in diesem ein neues Metall vor sich zu haben, und nannte es Uranit in Anlehnung an den 1781 von dem deutschen Astronomen *Friedrich Wilhelm Herschel* (1738 bis 1822) entdeckten Planeten Uranus. Er änderte 1790 diesen Namen in Uranium ab. In Wirklichkeit hatte er jedoch das Urandioxid, $UO_2$, isoliert. Daß es sich bei dem von *Klaproth* gefundenen Produkt um ein niederes Oxid des Urans handeln sollte, hatte *F. Wöhler* um das Jahr 1831 vermutet, und er schlug *Justus v. Liebig* (1803 bis 1873) darüber eine gemeinsame Arbeit vor, die jedoch nicht zustande kam. So wurde das Metall, allerdings in unreiner Form, erst 1841 von dem Franzosen *Eugène-Melchior Péligot* (1811 bis 1890) durch Reduktion des wasserfreien Uran(IV)-chlorids, $UCl_4$, mit metallischem Kalium erhalten. Die Herstellung eines reineren und kompakten Metalls gelang ebenfalls *Péligot* 15 Jahre später bei der Reduktion von Uran(IV)-chlorid mit Natrium unter völligem Luftabschluß. Schließlich beherrschte man die Uranherstellung so gut, daß 1867 auf der Pariser Weltausstellung größere Mengen des Metalls zu sehen waren.

Trotzdem führte es in den auf seine Entdeckung folgenden Jahrzehnten einen Dornröschenschlaf, da sich für Uran keinerlei technische Anwendung ergab. Mehr als 100 Jahre nach seiner Auffindung durch *Klaproth* mußten noch vergehen, ehe Uran wiederum in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses rückte.

Die Entdeckung der Röntgenstrahlen am Ende des Jahres 1895 war der Anlaß für einige Physiker, sich mit der Frage zu beschäftigen, ob nicht auch fluoreszierende Stoffe unter Lichteinfluß ähnliche Strahlen aussenden. Die Fluoreszenz von Uranverbindungen war wohlbekannt und etwa seit Mitte des 19. Jahrhunderts immer wieder untersucht worden, so auch von dem französischen Physiker *Alexandre-Edmond Becquerel* (1820 bis 1891). Dessen Sohn, *Antoine-Henri Becquerel* (1852 bis 1908), seit 1895 Professor der Physik an der Ecole Polytechnique in Paris, griff die Arbeiten mit der neuen Fragestellung auf. Dabei stieß er, völlig unerwartet, auf eine Erscheinung, die das Tor zum Atomzeitalter öffnete, denn er fand im Jahre 1896, daß Uransalze eine spontane Strahlung aussenden, die den Röntgenstrahlen ähnlich zu sein schien. Durch gewissenhafte Versuche überzeugte er sich, daß die Strahlung keineswegs durch Licht induziert sein konnte; denn auch Uranverbindungen, die er monatelang im Dunkeln aufbewahrt hatte, zeigten die Eigenschaft, eine mit schwarzem Papier umgebene photographische Platte zu belichten sowie die Luft elektrisch leitend zu machen. *Becquerel* mußte diese neue Eigenschaft der Materie zunächst rätselhaft bleiben. Es war die Frage zu klären, »woher die wenn auch sehr kleine Energie käme, welche die Uranverbindung dauernd in Form von Strahlung aussandte« [2]. Eine Antwort hierauf wurde in den folgenden Jahren von dem Forscherehepaar *Marie* und *Pierre Curie* gegeben. *Becquerel* erhielt, gemeinsam mit *M.* und *P. Curie*, 1903 den Nobelpreis für Physik »als Anerkennung des außerordentlichen Verdienstes, das er sich durch die Entdeckung der spontanen Radioaktivität erworben hat«.

Bevor wir jedoch die mit der Entdeckung von *Becquerel* eingeleitete Entwicklung weiter verfolgen, sei noch auf das Thorium eingegangen.

Bei der Analyse eines seltenen Minerals, das aus der Umgebung von Falun (Schweden) stammte, vermeinte 1815 *J. J. Berzelius* auf das Oxid eines neuen Metalls gestoßen zu sein. Er nannte das Metall Thorium nach dem skandinavischen Donnergott Thor. Bei einer zehn Jahre später durchgeführten Untersuchung erkannte *Berzelius* jedoch, daß er seinerzeit keine neue »Erde« erhalten hatte. Die von ihm untersuchte Substanz bestand zu einem Großteil aus



*Antoine-Henri Becquerel*

Yttriumphosphat! Um das Jahr 1828 gelangte dann *Berzelius* in den Besitz eines Minerals von der norwegischen Insel Lövo nahe Brevig. Dieses Mineral war ihm von dem Pfarrer *Hans Morten Thrane Esmark* (1801 bis 1882) mit der Bitte um Untersuchung zugeschickt worden. *Esmarks* Vater, Professor an der Universität Christiana, seinerzeit einer der bekanntesten und erfolgreichsten Mineralogen Europas, war der Ansicht, daß es sich bei dem neuen Mineral um eine Abart des Tantalits handeln könnte. *Berzelius* erkannte 1829 jedoch die Probe als das Silikat eines neuen Metalls, eben des Thoriums. Obwohl *H. M. T. Esmark* das Silikat Berzelit nennen wollte, erhielt es von *Berzelius* den Namen Thorit. So war *Berzelius* rund 14 Jahre nach der vermeintlichen Entdeckung eines neuen Metalls doch noch zu »seinem« Thorium gekommen. Die Versuche von *Berzelius*, reines Thorium durch Reduktion des Doppelfluorids mit Natrium zu erhalten, führten jedoch nur zu unreinen Produkten. Erstmals wurde 99%iges Thorium von *D. Lely, jr.* und *L. Hamburger* im Jahre 1914 durch Umsatz von Thorium(IV)-chlorid, $ThCl_4$, mit Natrium gewonnen [3].

Nach seiner Entdeckung blieb Thorium lange Zeit unbeachtet. Dies änderte sich erst, als durch *Auer von Welsbach* (1858 bis 1929) im Jahre 1884 das Gasglühlicht erfunden wurde (s. S. 216). Die Glühstrümpfe enthalten rund 99 % Thoriumdioxid, $ThO_2$, und 1 % Zerdioxid, $CeO_2$, und strahlen in der Hitze ein leuchtend weißes Licht aus. Mit Einführung der elektrischen Glühlampe ging die Nachfrage nach Thorium seinerzeit merklich zurück. In den letzten Jahrzehnten jedoch ist der Verbrauch von Thorium sehr stark angestiegen. Seine Bedeutung liegt einmal auf dem Gebiet der Kernenergie. Thorium ist zwar selber nicht spaltbar, doch lagert das Thorium-Isotop $^{232}Th$ ein Neutron an und geht somit in das Isotop $^{233}Th$ über. Dieses wiederum zerfällt unter Aussendung von $\beta^-$-Strahlung, wobei über das Protaktinium-Isotop $^{233}Pa$ schließlich das Uran-Isotop $^{233}U$ entsteht. Letzteres kann, ähnlich dem Uran-235 bzw. Plutonium-239 (vgl. S. 272), als Kernbrennstoff eingesetzt werden. Darüber hinaus wird Thorium u. a. beim Bau von Elektronenröhren und als wertvoller Legierungszusatz bei Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel, Silber usw. angewendet.

## Strahlen bringen es an den Tag: Polonium und Radium

Lange jedoch, bevor man die technischen Anwendungsgebiete für das Thorium erschloß, war die Wissenschaft auf dieses Element aufmerksam gemacht worden. Fast gleichzeitig und unabhängig voneinander entdeckten 1896 *Marie Curie* in Paris und *G. C. Schmidt* in Münster die Radioaktivität des Thoriums.

*Marie Curie*, geb. *Sklodowska* (1867 bis 1934), war die Tochter eines Warschauer Gymnasiallehrers. Mit 24 Jahren kam sie nach Paris und begann das Physikstudium an der Sorbonne. Im Jahre 1894 begegnete sie zum ersten Mal *Pierre Curie* (1859 bis 1906). Im darauffolgenden Jahr heirateten sie. *Pierre Curie* konnte zu dieser Zeit schon auf eine Reihe hervorragender wissenschaftlicher Leistungen zurückblicken. Gemeinsam mit seinem Bruder *Jacques* hatte er den piezoelektrischen Effekt entdeckt. Von ihm lagen weiterhin theoretische Untersuchungen über die Symmetrie in den physikalischen Erscheinungen vor sowie umfangreiche Studien über die magnetischen Eigenschaften von Stoffen bei verschiedenen Temperaturen. Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen legte er 1895 der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Pariser Universität als Doktorarbeit vor.

Die Entdeckung von *Becquerel*, daß Uransalze Strahlen aussenden, interessierte sogleich *Marie* und *Pierre Curie*, zumal »über die ganz neue Frage noch gar keine Literatur existierte« [2]. Da sich *Pierre Curie* im Jahre 1897 mit einer Arbeit über das Wachstum der Kristalle beschäftigte, beschloß *Marie Curie*, allein »eine Arbeit über diesen Gegenstand zu beginnen« [2].

Lesen wir, was sie selbst über den Beginn der Arbeiten schrieb, die einen neuen Zweig der Wissenschaft entstehen ließen [4]: »Meine Versuche zeigten, daß ... diese Strahlung eine Eigentümlichkeit der Atome des Elements Uran ist.«

Und an anderer Stelle:

»Ich begann dann nachzuforschen, ob es auch andere Elemente mit derselben Eigentümlichkeit gab, und untersuchte zu diesem Zweck alle damals bekannten Elemente sowohl in reinem Zustande als auch in Verbindungen. Ich fand, daß

unter allen diesen Stoffen die Thoriumverbindungen als einzige analoge Strahlen zu denen des Urans aussandten. Die Intensität der Strahlung des Thoriums ist von derselben Größenordnung wie die des Urans und ist ebenfalls eine Eigenschaft der Atome des Elementes.«

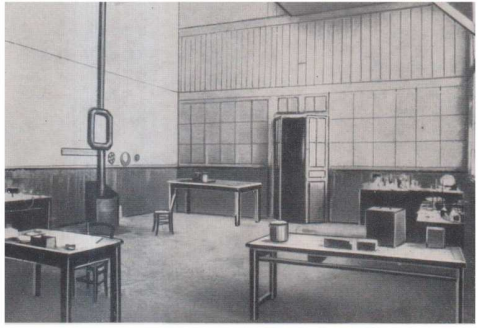
Für diese neu entdeckte Eigenschaft der Uran- und Thorium-Atome schlug *Marie Curie* den Namen »Radioaktivität« vor, der in den folgenden Jahren und Jahrzehnten zum Sinnbild eines neuen Zeitalters wurde.

Bei ihren Untersuchungen stieß *Marie Curie* alsbald auf eine Erscheinung, die ihr und ihrem Mann »viel Kopfzerbrechen« bereitete. Eine Reihe von Mineralien, die Uran oder Thorium enthielten, waren viel stärker radioaktiv, als nach dem Gehalt an diesen Elementen zu erwarten war. Nachdem *Marie Curie* auch den letzten Zweifel an einen experimentellen Fehler ausgeschlossen hatte, stellte sie die Hypothese auf, daß derartige Mineralien (u. a. handelte es sich um die Joachimsthaler Pechblende) ein bis dahin unbekanntes, äußerst stark radioaktives Element enthalten mußten. Diese Erkenntnis erschien *Pierre Curie* so wichtig, daß er seine Untersuchungen über das Wachstum der Kristalle »vorläufig, wie er meinte« unterbrach und gemeinsam mit seiner Frau dem vermuteten Element nachspürte. Die folgenden Jahre wurden für das Ehepaar der »heldenhafteste Zeitraum« ihres gemeinsamen Lebens, wie *Marie Curie* in ihrer Selbstbiographie schrieb ([5], S. 32). Sehr bald stellte sich heraus, »daß der neue aktive Grundstoff nur in geringsten Mengen vorhanden sein konnte«. Und weiter schreibt *Marie Curie:* «Ob wir in unserer Absicht durchgehalten hätten, wenn uns der wirkliche Gehalt der Mineralien an Uran bekannt gewesen wäre, ist sehr fraglich. Das eine nur kann gesagt werden, daß uns die Fortschritte unserer Arbeit in einer unerhörten Spannung hielten, obwohl immer größere Schwierigkeiten auftraten.« ([5], S. 31)

Doch mit nie erlahmendem Mut wurden die einmal begonnenen Arbeiten weitergeführt. Für ihre Versuche hatten die *Curies* die Pechblende ausgewählt, die nach ihren Untersuchungen etwa viermal aktiver als Uranoxid war. Als Ergebnis der von ihnen durchgeführten chemischen Trennverfahren fanden sie bald, daß sich die Radioaktivität vorrangig in zwei verschiedenen Fraktionen konzentrierte; zum einen trat sie in der Wismutfraktion, zum anderen als Begleiter der Bariumfällung auf. Diese Beobachtungen waren für das Ehepaar der Hinweis auf zwei neue Elemente. Ihre Entdeckung über den »Wismutbegleiter« gaben sie im Juli 1898 bekannt. Zu Ehren ihres polnischen Heimatlandes nannte *Marie Curie* das neue Element Polonium. Noch im Dezember desselben Jahres veröffentlichten *P.* und *M. Curie* gemeinsam mit *G. Bémont* die Entdeckung des



*Marie* und *Pierre Curie*



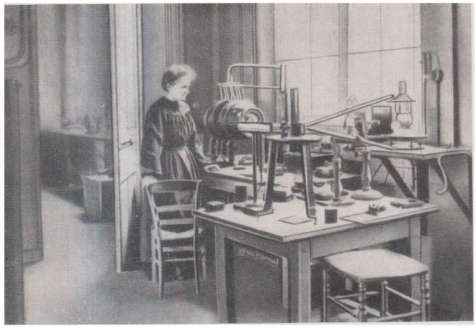
In diesem Schuppen wurde vom Ehepaar *Curie* unter unzulänglichen Arbeitsbedingungen aus Pechblendeabfällen das erste zehntel Gramm reinen Radiumchlorids abgetrennt

Radiums. *Bémont* war einer der Leiter der wissenschaftlichen Arbeiten an der Städtischen Pariser Hochschule für industrielle Physik und Chemie, an der *Pierre Curie* 1895 Professor für Physik geworden war.

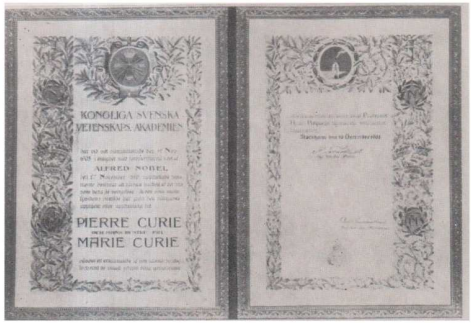
Mit dem Nachweis der neuen Elemente rein auf Grund ihrer Strahlung war es jedoch nicht getan. Die eigentliche Arbeit, nämlich die Isolierung entsprechender Verbindungen in makroskopischer Menge, stand noch aus. Unter zum Teil unsäglichen körperlichen Mühen und großen persönlichen finanziellen Opfern konnten *M.* und *P. Curie* in den folgenden Jahren $^1/_{10}$ Gramm sehr reines Radiumchlorid, $RaCl_2$, aus der Pechblende gewinnen. Vier Jahre intensivster Arbeit lagen hinter ihnen, »um den Forderungen der Chemie entsprechend nachzuweisen, daß das Radium tatsächlich ein neuer Grundstoff ist« ([5], S. 35). Da sie während des ersten Jahres ihrer Untersuchungen zu der Ansicht gekommen waren, daß sich das Radium sicher leichter aus der Pechblende isolieren lasse als das Polonium, hatten sie ihre Arbeiten vorerst ausschließlich auf die Abscheidung einer Radiumverbindung konzentriert.

Am 19. April 1906 wurde *Pierre Curie* Opfer eines Verkehrsunfalls. Trotz des unermeßlichen Schmerzes hierüber setzte *Marie Curie* das einmal begonnene Lebenswerk weiter fort. Hinzu kam, daß die Pariser Sorbonne ihr den Lehrstuhl für Physik anbot, den *Pierre Curie* über eineinhalb Jahre innegehabt hatte. *Marie Curie* war sich der hohen Ehre dieser Berufung vollauf bewußt, zögerte jedoch mit ihrer Zusage zur Übernahme dieses Amtes. Sie hatte Bedenken, ob sie »dieser hohen Verantwortung gerecht werden könnte« ([5], S. 40.) Doch dann entschloß sie sich zur Übernahme der Lehrtätigkeit. Die damit verbundenen großen Pflichten erfüllte sie ebenso gewissenhaft wie das umfangreiche Arbeitsprogramm ihrer nun schon fast zehn Jahre andauernden radioaktiven Untersuchungen. Gemeinsam mit dem Chemiker *M. André Debierne* gelang ihr 1910 die Darstellung metallischen Radiums durch Reduktion einer reinen Radiumchloridlösung an der Quecksilberkatode. Nach Abdestillieren des Quecksilbers in einer Wasserstoffatmosphäre blieb das reine Metall zurück. So konnte *Marie Curie* »endlich dieses geheimnisvolle, weiße Metall sehen« ([5], S. 46).

Auch an der Isolierung des Poloniums arbeitete *Marie Curie* weiter. Ihr gelang eine starke Anreicherung dieses Metalls. Die völlige Isolierung glückte ihr allerdings nicht, da das Polonium in der Pechblende in noch geringerer Menge vorhanden ist als das Radium, aus dem es durch radioaktiven Zerfall entsteht. Im Jahre 1902 veröffentlichte *W. Marckwald* aus Berlin einige Arbeiten zum Thema »Über den radioactiven Bestandtheil des Wismuths aus Joachimsthaler Pechblende«. Ihm war es gelungen, an einem in die Wismutfraktion der Pechblende eingetauchten Wismutstab einen metallischen Niederschlag abzuschei-



*Marie Curie* im Laboratorium




Die im Stil mittelalterlicher Buchmalerei angefertigte Nobelpreis-Urkunde für *Pierre* und *Marie Curie*

den. Dieses Metall nannte er auf Grund seines chemischen Verhaltens Radiotellur. Alsbald zeigte sich jedoch, daß das von *Marckwald* erhaltene »Radiotellur« mit dem von *M.* und *P. Curie* entdeckten Polonium identisch war.
Das Polonium-Isotop $^{210}$Po ist ein $\alpha$-Strahler. Deshalb wird es vielfach im Gemisch mit Beryllium zur Erzeugung von Neutronen ausgenutzt. Die $\alpha$-Strahlen ($^4_2$He) reagieren dabei mit den Atomkernen des Beryllium-Isotops $^9$Be nach folgender Gleichung:

$$^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + \text{n}.$$

Ebenso kann hierfür Radium eingesetzt werden, da es ebenfalls $\alpha$-Strahlen aussendet. Die seinerzeit große medizinische Anwendung von Radiumpräparaten zur Behandlung von Geschwülsten, Haut- und Drüsenkrankheiten ist allerdings in dem Maße zurückgegangen, wie durch Bestrahlung von anderen Elementen in Kernreaktoren billigere Substanzen hierfür zur Verfügung gestellt wurden. Beispielsweise kostet eine Kobalt-60-Strahlenquelle (s. S. 187) bestimmter Intensität nur etwa ein Zehntausendstel der Summe, die für eine äquivalente Radiumquelle aufgewendet werden müßte [6].

Unberührt hiervon bleiben jedoch die sehr großen Verdienste, die sich *M.* und *P. Curie* durch ihre aufopferungsvolle Arbeit erworben haben. Ihr wissenschaftliches Werk erfuhr zahlreiche Ehrungen. Sie erhielten 1903, gemeinsam mit *H. Becquerel*, den Nobelpreis für Physik. Der Preis wurde dem Ehepaar zugesprochen »als Anerkennung des außerordentlichen Verdienstes, das es sich durch seine gemeinsamen Arbeiten über die von *Henri Becquerel* entdeckten Strahlungsphänomene erworben hat«. Im Jahre 1911 wurde *Marie Curie* durch den Nobelpreis für Chemie geehrt »als Anerkennung des Verdienstes, das sie sich um die Entwicklung der Chemie erworben hat durch die Entdeckung der Elemente Radium und Polonium, durch die Charakterisierung des Radiums und dessen Isolierung in metallischem Zustand und durch ihre Untersuchungen über die Natur und die chemischen Verbindungen dieses wichtigen Elements«. Damit ist *Marie Curie* bisher der einzige Wissenschaftler, dem zwei Nobelpreise auf dem Gebiet der Naturwissenschaft zugesprochen wurden.

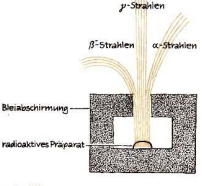
## Produkte des Zerfalls: Vier Metalle und ein Gas

### *Die natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen*

Mit der Entdeckung des Radiums und Poloniums in uranhaltigen Erzen ergab sich zwangsläufig die Frage, auf welchem »Wege« diese Elemente aus dem Uran »entstanden« sein konnten. Es kann nicht unsere Aufgabe sein, an dieser Stelle die verschlungenen und von manchen Irrtümern gekennzeichneten Wege bei der Erforschung der natürlichen Radioaktivität nachzuzeichnen. Zahlreiche Wissenschaftler waren mit der Aufklärung der radioaktiven Zerfallsreihen beschäftigt. Heute wissen wir, daß alle radioaktiven Elemente von der Ordnungszahl 81 an aufwärts drei natürlichen Zerfallsreihen zugeordnet werden können. Zwei von ihnen nehmen ihren Ausgang von Uran-Isotopen (U-238 bzw. U-235), die dritte hat als »Muttersubstanz« das Thorium-Isotop der Masse 232. Die Reihen enden jeweils mit einem Blei-Isotop. So verstehen wir auch, daß alle uran- und thoriumhaltigen Erze stets von Blei begleitet werden, dem »Endprodukt« des radioaktiven Zerfalls von $^{238}U$, $^{235}U$ und $^{232}Th$.

Die radioaktive Umwandlung der Elemente liefert ein schönes Beispiel für die tiefen Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge in den Daseinsformen der Materie. Diese Tatsache hat auch *Jean Frédéric Joliot-Curie* (1900 bis 1958) in seiner Nobelrede 1935 ausgedrückt, als er sagte: »Die Entdeckungen haben gezeigt, daß es keine unteilbaren Atomarten im Weltall gibt, die ein für allemal so geschaffen wurden, wie sie sind und ewig bleiben werden. Wir können sie in Wirklichkeit nur beobachten, weil (und soweit) sie ‚überlebt haben'.« Das »Überleben« der Nuklide mit, im Vergleich zu geologischen Zeiträumen, kurzen Halbwertszeiten ist natürlich nur dadurch möglich, daß sie aus ihrer jeweiligen Muttersubstanz durch deren radioaktiven Zerfall ständig nachgeliefert werden.

Doch wenden wir uns nun den Elementen zu, die neben dem Radium und Polonium als weitere Glieder der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen erkannt wurden.




α-Zerfall

$$\frac{m}{z}El \xrightarrow{-{}^4_2He} \frac{m-4}{z-2}El + Energie$$

β⁻-Zerfall

$$\frac{m}{z}El \xrightarrow{-\beta^-} \frac{m}{z+1}El + Energie$$

Beim natürlichen radioaktiven Kernzerfall können α-Strahlen (Heliumkerne, ${}^4_2He^{2+}$), $\beta^-$-Strahlen (negative Elektronen = Negatronen) und γ-Strahlen (Röntgenstrahlung von außerordentlich kurzer Wellenlänge) auftreten.

α- und $\beta^-$-Strahlen unterliegen einer in Richtung und Stärke verschiedenen Auslenkung durch ein Magnetfeld.

Beim α-Zerfall nimmt die Kernladungszahl Z des ursprünglichen Atomkerns um zwei, seine Masse um vier Einheiten ab.

Der $\beta^-$-Zerfall führt zu einer Vermehrung der Kernladungszahl Z des ursprünglichen Atomkerns um eine Einheit, so daß das neu entstehende Element der nächstfolgenden Gruppe des Periodensystems angehört.

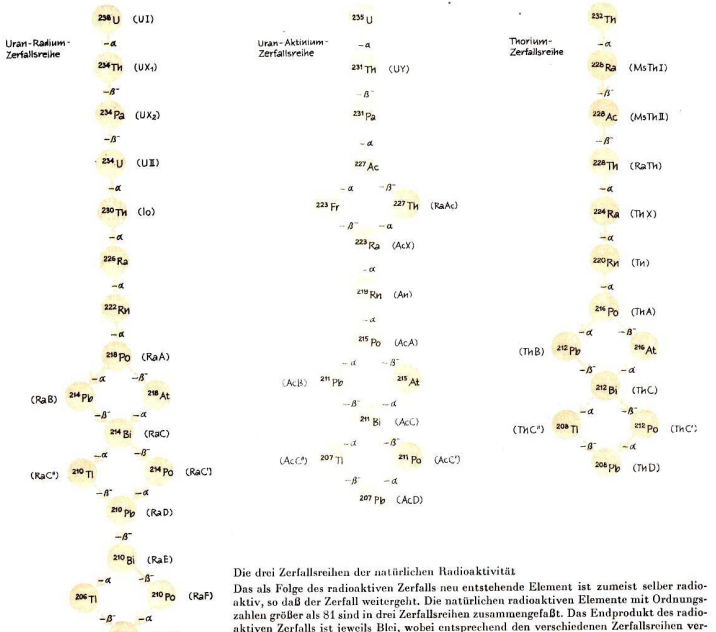
Der $\beta^-$-Zerfall ist die Folge des Übergangs eines Kern-Neutrons in ein Kern-Proton. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form eines negativen Elektrons, $e^-$, abgegeben:

$$p \rightarrow n + e^-$$

*Element 89: Aktinium = Emanium*

Auf Grund der vom Ehepaar *Curie* durchgeführten Untersuchungen an der Pechblende vermutete man die Existenz eines weiteren »Radioelements« in der Gruppe des Eisens und der Seltenen Erden. Mit der Suche nach diesem Element wurde *M. A. Debierne* betraut. Dieser arbeitete seinerzeit am Chemisch-Physikalischen Laboratorium der Pariser Sorbonne. Auf Vorschlag von *Pierre Curie* hatte er gerne eingewilligt, sich mit den Problemen der Radioaktivität zu beschäftigen. In verhältnismäßig kurzer Zeit gelang ihm die Entdeckung des vermuteten Elements, das bei der chemischen Abtrennung aus Pechblendenrückständen bei den Seltenen Erden verbleibt. Seine Entdeckung gab er 1899 bekannt und nannte das neue Element Aktinium. Unabhängig von ihm entdeckte in Deutschland *Friedrich O. Giesel* 1902 ebenfalls das Element 89. Er schied es gemeinsam mit Lanthan und Zer ab und nannte es Emanium.

Die in den ersten Jahren nach der Entdeckung des Aktiniums durchgeführten Untersuchungen konnten nur an unwägbaren Mengen des Elements vorgenommen werden. Bei dieser Arbeitsweise, die seinerzeit vom Ehepaar *Curie* entwickelt und in der Folgezeit zunehmend ausgebaut wurde, diente die von




Die drei Zerfallsreihen der natürlichen Radioaktivität

Das als Folge des radioaktiven Zerfalls neu entstehende Element ist zumeist selber radioaktiv, so daß der Zerfall weitergeht. Die natürlichen radioaktiven Elemente mit Ordnungszahlen größer als 81 sind in drei Zerfallsreihen zusammengefaßt. Das Endprodukt des radioaktiven Zerfalls ist jeweils Blei, wobei entsprechend den verschiedenen Zerfallsreihen verschiedene Bleiisotope entstehen

den Präparaten ausgehende Strahlung als »Indikator« dafür, inwieweit bestimmte chemische Operationen »gelungen« waren. Auf die chemischen Eigenschaften des neuen »Radioelements« schloß man aus seinem Verhalten, bestimmte Verbindungen bei den chemischen Trennverfahren zu begleiten.
Wegen des äußerst geringen Aktiniumgehalts der Uranerze (er beträgt nur etwa $^1/_{300}$ des Radiumgehalts) war lange Zeit nicht an die Isolierung wägbarer Mengen von Aktiniumverbindungen bzw. des Metalls zu denken. Dies gelang erst in neuerer Zeit. So entsteht Aktinium beim Neutronenbeschuß von Radium über das Radiumisotop $^{227}$Ra und dessen anschließenden $\beta^-$-Zerfall:

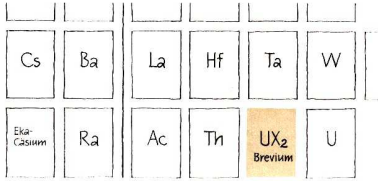
$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \xrightarrow{+\,n} {}^{227}_{88}\mathrm{Ra} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{227}_{89}\mathrm{Ac}$$

*Die Muttersubstanz des Aktiniums: Protaktinium, das langlebige Isotop des Breviums*

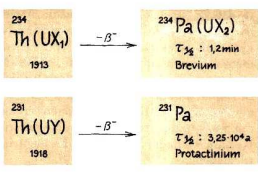
Die Entdeckung des Aktiniums warf die Frage nach der Substanz auf, aus der es durch radioaktiven Zerfall hervorgeht. Im Jahre 1913 wurde von *Kasimir Fajans* und *O. H. Göhring* die Entdeckung des »Radioelements« $UX_2$ bekanntgegeben [7]. Sie waren der Ansicht, daß es ein Umwandlungsprodukt des $UX_1$ sei. In die uns heute vertraute »Sprache« übersetzt, handelt es sich beim $UX_2$ um das Protaktinium-Isotop $^{234}$Pa, das durch $\beta^-$-Zerfall aus dem Thorium-Isotop $^{234}$Th ($UX_1$) hervorgeht:

$$^{234}_{90}\mathrm{Th} \longrightarrow {}^{234}_{91}\mathrm{Pa} + \beta^-$$

Das, was uns heute — nach Aufstellung der radioaktiven Verschiebungssätze — so »einfach« erscheint, war seinerzeit keineswegs immer leicht überschaubar. Wesentlich »erleichtert« wurde den Forschern allerdings ihre Arbeit, als um das Jahr 1910 der Engländer *Frederic Soddy* den Isotopiebegriff klar faßte.




Zwar war zu dieser Zeit das Periodensystem im Bereich der »letzten« Elemente noch nicht so formuliert, wie wir es heute kennen. Das Thorium rechnete man noch zur vierten, das Uran zur sechsten Nebengruppe. Nach der von *Fajans* und *Göhring* aufgefundenen Beziehung mußte demnach das Zerfallsprodukt des $UX_1$ in die fünfte Nebengruppe eingeordnet werden, demnach also ein Eka-Tantal sein. Die Halbwertszeit des $UX_2$ bestimmten sie zu etwas mehr als einer Minute. Für das neue Radioelement wählten die Entdecker den Namen Brevium.
Im Zusammenhang »mit der Entdeckung des $UX_2$ oder Breviums als eines sehr



kurzlebigen neuen Radioelements wurde die Beantwortung der Frage nach der Muttersubstanz des Aktiniums besonders wichtig, sie war aber zunächst auch besonders unklar«, schreibt *Otto Hahn* in seiner wissenschaftlichen Selbstbiographie ([8], S. 75). Ihm und seiner Mitarbeiterin *Lise Meitner* (1878 bis 1968) sollte es jedoch wenige Jahre später gelingen, die Muttersubstanz des Aktiniums aufzufinden.

*Otto Hahn* (1879 bis 1968) war von der Ausbildung her Chemiker, *Lise Meitner* Physikerin. *Hahn* hatte sich jedoch schon frühzeitig der »Radioaktivität« verschrieben. Anlaß hierfür war die »völlig zufällige« Entdeckung des Radiothoriums ($^{228}_{90}$Th), also eines neuen »Radioelements«, durch ihn, als er während eines Studienaufenthaltes 1905 im Institut von *William Ramsay* in London weilte. Diese »Zufallsentdeckung«, wie sie *Hahn* selbst später genannt hat, veranlaßte *Ramsay*, ihm vorzuschlagen, »bei der Radioaktivität zu bleiben, dies sei ein neues zukunftsträchtiges Arbeitsgebiet«.

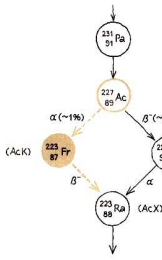
*Lise Meitner* war im Herbst 1907 aus Wien nach Berlin gekommen, um sich bei Geheimrat *Max Planck* (1858 bis 1947) in theoretischer Physik weiterzubilden, aber um auch auf dem Gebiet der Radioaktivität experimentell weiterarbeiten zu können. Von nun an begann zwischen *O. Hahn* und *L. Meitner* eine äußerst enge Zusammenarbeit, die erst nach mehr als 30 Jahren durch die Verhältnisse im faschistischen Deutschland gewaltsam unterbrochen wurde.

In den Jahren 1913 und 1914 wurden von mehreren Seiten, so von *F. Soddy*, *O. Göhring* sowie *O. Hahn* und *L. Meitner*, die verschiedensten Wege diskutiert, auf denen sich das Aktinium bilden könne. Aber auch die zahlreich angestellten Experimente brachten keine Klarheit. Trotzdem ließen sich *O. Hahn* und *L. Meitner* »nicht entmutigen, besonders nachdem festgestellt war, daß das Radium als Muttersubstanz nicht in Frage kam« ([8], S. 76). Der Ausbruch des Ersten Weltkrieges ließ die im Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin-Dahlem begonnenen Arbeiten vorerst ruhen. *O. Hahn* wurde zum Militär einberufen, *L. Meitner* meldete sich zum freiwilligen Dienst als Röntgenschwester in Österreich. Erst im Jahre 1917 konnten dann die unterbrochenen Arbeiten von den beiden Forschern wieder aufgenommen werden. Es gelang ihnen in kurzer Zeit, in den — nach Extraktion mit Salpetersäure hauptsächlich aus Siliziumdioxid bestehenden — Rückständen der Pechblende die tantalähnliche Muttersubstanz des Aktiniums in Form des Isotops der Masse 231 (Halbwertszeit nach neuen Messungen $3{,}25 \cdot 10^4$ a) zu finden. Ihre Entdeckung gaben sie Anfang 1918 in einer ausführlichen Veröffentlichung bekannt und nannten das neue radioaktive Element Protaktinium [9].

Praktisch gleichzeitig und unabhängig von *O. Hahn* und *L. Meitner* veröffentlichten *Frederic Soddy* und *John A. Cranston* in England ihre Untersuchungsergebnisse über die Muttersubstanz des Aktiniums [10]. Sie hatten durch ein Sublimationsverfahren versucht, jene aus der Pechblende abzuscheiden. In ihren Präparaten ließ sich zwar eine allmähliche Zunahme des Aktiniums (als Folge des Protaktinium-Zerfalls) nachweisen; doch aus den Angaben der Autoren folgte, »daß die Verfasser nach ihrer Methode nur Spuren der neuen Substanz haben konnten« ([8], S. 78).

Einen Prioritätsstreit hat es zwischen den beiden Forschergruppen niemals gegeben. *Soddy* und *Cranston* haben deshalb auch der Namensgebung durch *Hahn* und *Meitner* zugestimmt, obwohl diese »nicht ganz korrekt ist« ([8], S. 78). Die eigentlichen Entdecker des Elements mit der Ordnungszahl 91 sind ja *Fajans* und *Göhring*, die schon 1913 das Isotop der Masse 234 fanden. Dieses hat allerdings »nur« eine Halbwertszeit von wenig mehr als einer Minute, so daß es »auch die Internationale Atomkommission nicht über sich gebracht hat«, das von *Hahn* und *Meitner* rund fünf Jahre später »entdeckte Protaktinium mit einer Halbwertszeit von vielen Tausend Jahren zugunsten des Namens Brevium aufzugeben« ([8], S. 78). Nach *Hahn* wäre ganz korrekt die Bezeichnung »Protaktinium (Pa), das langlebige Isotop des Breviums«.

In späteren Jahren wurden dann von *O. Hahns* Mitarbeiter, *Aristid v. Grosse*, die ersten zwei Milligramm reinen Protaktinium(V)-oxids, $Pa_2O_5$, isoliert. Damit war »unter den in der Natur vorkommenden Radioelementen neben dem Radium nunmehr ein zweites Element in für den Chemiker zugänglichen Gewichtsmengen verfügbar« ([8], S. 80).




Der lange „übersehene" α-Zerfall des Aktinium-227

*Die nächsten Zwei: Franzium und Astat*

*Element 87: Franzium*

Es hat lange Zeit nicht an Versuchen gefehlt, die erste Hauptgruppe des Periodensystems durch die Entdeckung des Eka-Zäsiums zu vervollständigen. Doch alle Veröffentlichungen hierzu bis zum Jahre 1939 hielten einer kritischen Überprüfung nicht stand. Erst in diesem Jahr gelang der Französin *Marguerite Perey* am Curie-Institut in Paris die Entdeckung des Elements mit der Ordnungszahl 87.

Madame *Perey* beschäftigte sich zu dieser Zeit mit Untersuchungen an einem Aktiniumpräparat, das sie nach bekannten Methoden von seinen Zerfallsprodukten Thorium-227, Radium-223 usw. reinigen wollte. Dabei beobachtete sie einen starken Anstieg von $\beta^-$-Strahlung, der nicht vom $\beta^-$-Zerfall des Aktiniums herrühren konnte! Ihre Nachforschungen ergaben, daß das Aktinium zwar zum weitaus größten Teil unter $\beta^-$-Zerfall in das RaAc, ein Thorium-Isotop, übergeht; daneben bildete sich aber unter $\alpha$-Zerfall ein bis dahin unbekanntes Nuklid, das an seiner $\beta^-$-Strahlung zu erkennen war. Weitere Untersuchungen ergaben für dieses Nuklid, das *M. Perey* vorerst als »Aktinium K, AcK«, bezeichnete, eine Halbwertszeit von 22 Minuten [11]. Der $\beta^-$-Zerfall von AcK führt zum Radium-Isotop der Masse 223, also zu dem Radionuklid, das auf dem schon längst »bekannten« Weg $^{227}\mathrm{Ac} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{227}\mathrm{Th} \xrightarrow{-\alpha} {}^{223}\mathrm{Ra}$ lag. So ist es auch »verzeihlich«, daß das AcK den Forschern bislang entgangen war. Madame *Perey* untersuchte in den folgenden Jahren die chemischen Eigenschaften des von ihr entdeckten Elements. Die erhaltenen Resultate ergaben eindeutig, daß es sich um das Eka-Zäsium handelte. Die Entdeckerin schlug 1946 vor, das von ihr als Abzweigungsprodukt der Uran-Aktinium-Zerfallsreihe gefundene Isotop weiterhin als Aktinium K zu bezeichnen. Zu Ehren ihres Heimatlandes nannte sie das Element 87 Franzium, Symbol Fa. Von der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie wurde der Namensvorschlag angenommen, das Elementsymbol jedoch in Fr abgeändert.

Franzium steht heute den Forschern in wägbaren Mengen zur Verfügung. Allerdings wird seine Muttersubstanz, das Aktinium, nicht aus uranhaltigen Mineralien mühselig isoliert. Vielmehr gewinnt man Aktinium durch Neutronenbeschuß von Radium:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \xrightarrow{+\,n} {}^{227}_{88}\mathrm{Ra} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{227}_{89}\mathrm{Ac}.$$

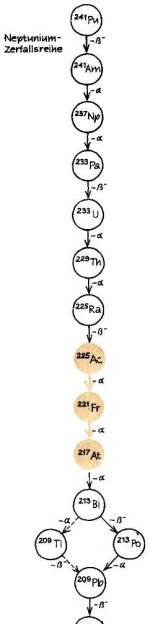
Das Franzium-Isotop $^{221}$Fr kommt in der künstlichen radioaktiven Neptunium-Zerfallsreihe vor. Hier entsteht es aus dem Aktinium-Isotop $^{225}$Ac. Unter $\alpha$-Zerfall geht es in das Isotop des Elements 85 (Astat) mit der Massenzahl 217 über.

*Element 85: Astat*

Im Jahre 1931 gaben *F. Allison* und seine Mitarbeiter in der amerikanischen Zeitschrift »Physical Review« die Entdeckung des Elements 85, des Eka-Jods, bekannt. Aber auch hier konnte die Entdeckung in den folgenden Jahren nicht bestätigt werden. Entdeckt wurde das Element 85 in Berkeley am Strahlungsinstitut der Universität von Kalifornien, wo im Jahre 1940 *D. R. Corson, K. R. Mackenzie* und *Emilio Gino Segré* Wismutproben im Zyklotron mit hochbeschleunigten $\alpha$-Teilchen beschossen hatten [12]. Erste radiochemische Untersuchungen ließen erkennen, daß man (zwar in noch praktisch unwägbaren Mengen) ein neues Element, nämlich das höhere Homologe des Jods, künstlich dargestellt hatte:

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow \text{Element } 85 + 2\mathrm{n}.$$

Auch fand man erste Hinweise auf den metallischen Charakter dieses Halogens. Bei diesem Stand der Arbeiten mußten die Untersuchungen vorerst unterbrochen werden. Der Zweite Weltkrieg hatte begonnen, die Vereinigten Staaten traten in den Krieg ein. Zahlreiche Atomphysiker wurden mit kriegswichtigen




Neptunium-Zerfallsreihe

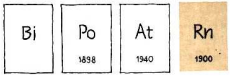
Sie ist die Zerfallsreihe der künstlichen Radioaktivität. Der radioaktive Zerfall der Transurane geht über das Neptunium-Isotop $^{237}_{93}Np$, das die ziemlich große Halbwertszeit $T_{1/2} = 2{,}1 \cdot 10^6$ Jahre hat. Die Neptunium-Reihe „endet" bei dem Wismut-Isotop $^{209}_{83}Bi$, das ein extrem langlebiger α-Strahler ist ($T_{1/2} = 10^9$ Jahre!)

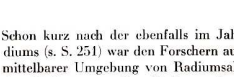
Aufgaben betraut. Als sich die amerikanische Regierung unter Präsident *Roosevelt* entschloß, im Rahmen des Manhattan-Projekts die Atombombe zu bauen (s. S. 270), ging u. a. auch *E. Segrè* nach Los Alamos. Hier war er bis 1946 einer der Gruppenleiter und somit führend an der Entwicklung der Atombombe beteiligt. Er kehrte 1946 nach Berkeley zurück und übernahm eine Professur für Physik. Zugleich wurden von ihm und seiner früheren Arbeitsgruppe die Untersuchungen am Element 85 wieder aufgenommen. Das von ihnen sieben Jahre vorher entdeckte Element 85 benannten die Forscher 1947 Astatin, Symbol At. Mit dieser Namensgebung wurde auf die kurze Halbwertszeit von 7,2 Stunden angespielt, die das in obiger Reaktion entstandene Isotop der Masse 211 hat (Astatin, griech.-lat., das Unbeständige).

In der Zwischenzeit hatten die österreichischen Forscher *B. Karlik* und *T. Bernet* Astat auch als Glied der drei natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen aufgefunden. Ebenso tritt es in der Neptunium-Zerfallsreihe auf. Es zeigte sich, daß keines der natürlich vorkommenden Astat-Isotope längere Halbwertszeiten hat als das Astat-Isotop $^{211}_{85}At$. Beispielsweise beträgt die Halbwertszeit des in der Thorium-Zerfallsreihe auftretenden Isotops $^{216}At$ nur rd. $3 \cdot 10^{-4}$ Sekunden! Somit haben auch die auf die Entdeckung des Elements 85 im Jahre 1940 folgenden Untersuchungen die Namensgebung gerechtfertigt.

*Ein Gas mit vielen Namen: Radon*

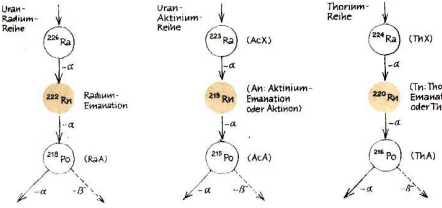
Mit der Entdeckung der Edelgase Neon, Krypton und Xenon im Jahre 1898 schien die Gruppe dieser Elemente komplett zu sein (s. S. 240). An ein Eka-Xenon dachte zunächst niemand, zumal in diesem Bereich des Periodensystems noch manches offen war. Zwar wurde im selben Jahr von *Marie* und *Pierre Curie* das Polonium (Ordnungszahl 84) entdeckt (s. S. 250). Doch das nächstfolgende Element, das Eka-Jod, fehlte noch. Dieses hätte gewissermaßen auch den Anschluß des Eka-Xenons an die Reihe Wismut → Polonium → Eka-Jod vermittelt. Während das Jod-Homologe jedoch erst 1940 entdeckt wurde, kam man dem Eka-Xenon bald auf die Spur.




Schon kurz nach der ebenfalls im Jahre 1898 erfolgten Entdeckung des Radiums (s. S. 251) war den Forschern aufgefallen, daß alle Stoffe, die sich in unmittelbarer Umgebung von Radiumsalzen befinden, ebenfalls radioaktiv werden. Entfernt man diese Stoffe aus der Nähe der Radiumsalze, so verlieren die ersteren nach kurzer Zeit wieder die Eigenschaft zu strahlen. Zu den ersten Forschern, die sich mit dieser zunächst schwer verständlichen Erscheinung beschäftigten, gehörte der deutsche Physiker *Friedrich Ernst Dorn*. Er kam im

Jahre 1900 zu dem Schluß, daß Radium ein (ebenfalls radioaktives) Gas aussenden müsse, das sich auf allen in der Nähe befindlichen Stoffen niederschlägt [13]. Um die gleiche Zeit gelang dem Neuseeländer *Ernest Rutherford* (1871 bis 1937), Professor der Physik in Montreal/Kanada, und seinem Schüler und Mitarbeiter *Frederick Soddy* (1877 bis 1956) der Beweis für diese Annahme [14]. Das Gas wurde »Radium-Emanation« genannt. *William Ramsay* untersuchte deren Spektrum und ermittelte 1910 aus der Gasdichte die relative Atommasse der Radium-Emanation [15]. Es ergab sich, daß dieses Gas rund 110mal schwerer als Wasserstoff ist (Litergewicht bei 0 °C und 760 Torr : Radium-Emanation : rd. 9,9 g, Wasserstoff : rd. 0,09 g). *Ramsay* schlug für die Emanation den Namen »Niton« vor, der an das phosphoreszenzartige Leuchten des verflüssigten Gases in einer Glasröhre erinnern sollte (nitens, lat., glänzend).




Die Stellung der „Emanationen" in den Zerfallsreihen der natürlichen Radioaktivität (Ausschnitt)

Die »Radium-Emanation« blieb nicht die einzige gasförmige »Ausstrahlung«, die man bei den Untersuchungen des radioaktiven Zerfalls entdeckte. Es wurden weiterhin die »Aktinium-Emanation« und die »Thorium-Emanation« gefunden. Sie alle sind Glieder der radioaktiven Zerfallsreihen und — wie sich nach der Aufstellung des Isotopie-Begriffs durch *Soddy* im Jahre 1910 herausstellte — zugleich Isotope des Elements 86. Dieses erhielt durch Beschluß der »Internationalen Kommission für Radioaktivität« 1931 seinen endgültigen Namen: Radon.

Radon findet sich in der Natur nur in verschwindend geringer Menge. Sein Anteil an der Zusammensetzung der etwa 17 km starken Erdrinde beträgt lediglich $6{,}2 \cdot 10^{-16}$ %. Es kommt überall da vor, wo uran- oder thoriumhaltige Mineralien anzutreffen sind. Auch in gewissen Quellwässern hat man Radon nachgewiesen. Sein chemisches Verhalten weist es als typisches Edelgas aus. Es ist einatomig und sehr reaktionsträge. Erst in letzter Zeit ist es gelungen, Radon mit Fluor umzusetzen [16]. Die genaue Zusammensetzung des entstandenen Fluorids konnte noch nicht ermittelt werden, da die beim $\alpha$-Zerfall des Radons freiwerdende Energie eine Analyse des Fluorids sehr erschwert. Radon findet bisher nur in bescheidenem Umfang Verwendung, so z. B. bei der Strahlentherapie bösartiger Geschwülste, zur Messung der Durchgangszeiten von Gasen in Hochöfen und bei der Prüfung unterirdischer Gasleitungen auf ihre Dichtigkeit.

## Die Lücken werden geschlossen: Technetium und Promethium

*Jahrelang ohne Namen: Element 43*

Bis zum Jahre 1925 blieb Mangan das einzig bekannte Element der siebenten Nebengruppe. Auch hier hatte es nicht an Versuchen gefehlt, die schon von *D. I. Mendelejew* als Eka-Mangan und Dwi-Mangan bezeichneten beiden Homologen in natürlichen Mineralien aufzuspüren. Davon zeugen eine Reihe von Veröffentlichungen über die vermeintliche Entdeckung des nächsthöheren Mangan-Homologen, für das auch schon Namen wie Davyum, Illmenium, Luzium und Nipponium vorgeschlagen wurden. Jedoch erst 1925 wurde das Element 75 von *W. Noddack, I. Tacke* und *O. Berg* an Hand seines Röntgenspektrums




in Anreicherungsprodukten des Gadolinits, einem Yttrium-Eisen-Beryllosilikat, entdeckt (s. S. 197). Das Element erhielt den Namen Rhenium. *W. Noddack* und *I. Tacke* waren der Meinung, auch Element 43 röntgenspektroskopisch in Anreicherungsfraktionen von Columbit und Tantalit nachgewiesen zu haben. Sie nannten es Masurium. Doch alle Versuche dieser beiden Forscher, ihre Ergebnisse zu reproduzieren, schlugen fehl. Heute weiß man, daß es keine stabilen Isotope des Elements 43 gibt. Zwar kennt man drei Isotope mit Halbwertszeiten um $10^5$ bis $10^6$ Jahre. Doch eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, daß alle Atome des Elements 43, die bei der Erdbildung vorhanden gewesen sein können, längst zerfallen sein müßten. Und trotzdem sollten — allerdings unvorstellbar geringe Mengen — des Elements 43 in der Natur existieren! In neuerer Zeit hat man nämlich gefunden, daß Uranmineralien — als Folge der spontanen Uranspaltung — geringste Mengen des Molybdän-Isotops $^{99}_{42}$Mo enthalten. Dieses Isotop, und das weiß man aus anderen Untersuchungen, ist ein $\beta^-$-Strahler mit einer Halbwertszeit von 66 Stunden und geht folglich in das Element 43 über:

$$^{99}_{42}\text{Mo} \longrightarrow \text{Element 43 (Massenzahl 99)} + \beta^-$$

Durch den geglückten Nachweis des Molybdän-Isotops in Uranmineralien ist auch indirekt das natürliche Vorkommen von Technetium »bewiesen«, obgleich es sich bis heute noch den Nachforschungen der Kernphysiker und Chemiker entzogen hat.

Entdeckt wurde Element 43 von *E. G. Segré* und *C. Perrier* 1936/37 in Palermo [17].

*Emilio Gino Segré* wurde 1905 in Tivoli/Italien geboren. Er studierte in Rom Physik und war der erste Doktorand von *E. Fermi*. Nach einer Assistententätigkeit arbeitete er als Stipendiat bei *Otto Stern* in Hamburg und *Peter Zeeman* in Amsterdam. Mit 31 Jahren wurde er Professor und war von 1936 bis 1938 zweiter Direktor am Physikalischen Institut in Palermo. Von 1938 an weilt *Segré* in den USA. Gemeinsam mit dem Amerikaner *Owen Chamberlain* erhielt er 1959 den Physik-Nobelpreis für die Entdeckung des Antiprotons.

Doch zurück zum Jahr 1936! Im Dezember dieses Jahres schickte *Ernest O. Lawrence*, Professor der Physik an der Universität in Berkeley/Kalifornien, *Segré* eine Molybdänprobe, die im Zyklotron mehrere Monate lang einem starken Deuteronenstrahl ausgesetzt gewesen war. Die Probe war stark radioaktiv. *Segré* und der Mineraloge *C. Perrier* fanden, daß die Aktivität weder dem Molybdän noch eventuell in der Probe vorhandenem Niob oder Zirkonium zugeordnet werden konnte. Dagegen begleitete die beobachtete Aktivität bei chemischen Operationen das Mangan und Rhenium, wobei sie sich mehr an das letzte Element »hielt«. Diese Tatsache war der sichere Hinweis auf das Eka-Mangan, das nach der Reaktion $_{42}\text{Mo} + {}^{2}_{1}\text{H} \rightarrow$ Element $43 + \text{n}$ entstanden war. Von den Trägern konnte es erstmals durch Verflüchtigung in einem Chlorwasserstoffstrom abgetrennt werden. *Segré* und *Perrier* untersuchten noch eine Reihe weiterer Eigenschaften des neu entdeckten Elements. Ihre Probenmen-

gen waren allerdings unwägbar und lagen in der Größenordnung von etwa $10^{-10}$ Gramm. Erst nachdem *Segré* und *C. S. Wu* im Jahre 1940 das Element in den Spaltprodukten des Urans entdeckt hatten, standen größere Mengen davon zur Verfügung. Ansonsten können Technetium-Isotope u. a. auch durch Neutronenbeschuß von Molybdän oder Ruthenium gewonnen werden:

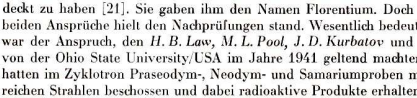
$$^{98}_{42}\mathrm{Mo} + \mathrm{n} \longrightarrow {}^{99}_{42}\mathrm{Mo} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{99}_{43}\mathrm{Tc}$$

$$^{101}_{44}\mathrm{Ru} + \mathrm{n} \longrightarrow {}^{104}_{43}\mathrm{Tc} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

Das neue Element erhielt seinen Namen erst zehn Jahre nach seiner Entdekkung, nämlich erst dann, als von *F. A. Paneth* 1947 eindeutig festgestellt wurde, daß zwischen künstlich dargestellten und natürlich vorkommenden Elementen der Sache nach kein Unterschied besteht. Folglich hätten auch die Entdecker »künstlicher« Elemente das Recht der Namensgebung [18]. Unmittelbar darauf benannten *Segré* und *Perrier* [19] das von ihnen entdeckte Element Technetium, Symbol Tc (technetos, griech., künstlich).

*Element 61: Illinium kontra Florentium; Zyklonium oder Prometheum?*

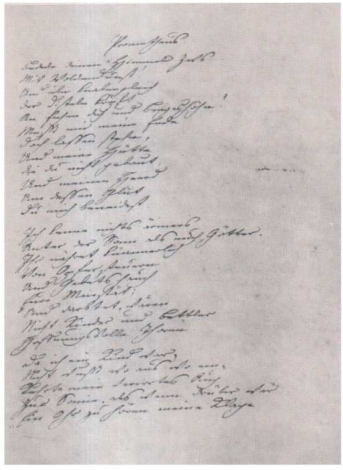
Der Engländer *H. Moseley* entdeckte 1913 im Zusammenhang mit Untersuchungen an Röntgenspektren ein Gesetz, mit dessen Hilfe es überhaupt erst möglich war, die Zahl der noch unbekannten Elemente im Periodensystem exakt vorauszusagen (s. S. 127). Mit Hilfe des nach ihm benannten Gesetzes fand man, daß in der Gruppe der Seltenen Erden ein Element »übersehen« worden war: Element 61. So ist es verständlich, daß trotz der zu erwartenden großen Schwierigkeiten die Suche nach diesem Element alsbald aufgenommen wurde. Die Amerikaner *J. A. Harris* und *B. S. Hopkins* gaben 1926 bekannt, in Monazitsandkonzentraten spektralanalytisch das bis dahin unbekannte Element entdeckt zu haben. Sie nannten es Illinium. Kaum war ihre Veröffentlichung erschienen [20], meldeten sich die Italiener *L. Rolla* und *L. Fernandes* zu Wort, die behaupteten, schon 1924 das Element 61 in Seltenerd-Konzentraten entdeckt zu haben [21]. Sie gaben ihm den Namen Florentium. Doch keiner der beiden Ansprüche hielt den Nachprüfungen stand. Wesentlich bedeutungsvoller war der Anspruch, den *H. B. Law, M. L. Pool, J. D. Kurbatov* und *L. L. Quill* von der Ohio State University/USA im Jahre 1941 geltend machten [22]. Sie hatten im Zyklotron Praseodym-, Neodym- und Samariumproben mit energiereichen Strahlen beschossen und dabei radioaktive Produkte erhalten, in denen sie das Element 61 vermuteten. Eine chemische Abtrennung und Identifizierung gelang ihnen allerdings nicht, obwohl durchaus nicht in Abrede gestellt werden kann, daß sich geringste Mengen des Elements 61 seinerzeit gebildet




hatten. Dieser Meinung war auch *F. A. Paneth* [18]; er wies aber zugleich darauf hin, daß die »Zyklotron-Methode« im vorliegenden Fall keinen überzeugenden Beweis für die Existenz des Elements 61 geliefert habe. Unbeschadet dieses Einwands hielten die Amerikaner an ihrem Anspruch fest und nannten das neue Element Zyklonium.

Als eigentliche Entdecker gelten jedoch *J. A. Marinsky, L. E. Glendenin* und *C. D. Coryell* von den Clinton Laboratories in Oak Ridge/USA. Hier wurde in den Jahren 1945/46 Element 61 unter den Spaltprodukten des Urans gefunden [23]. Die Gruppe von Spaltprodukten, in der *Marinsky* und seine Mitarbeiter das Element vermuteten, enthielt Yttrium sowie die Elemente Lanthan bis Europium. Mit Hilfe eines von einem anderen Forscherteam ausgearbei-

teten Ionenaustauschverfahrens gelang die Abtrennung des Elements 61. Nachdem auch noch durch *Marinsky* und *Glendenin* Milligramm-Mengen des neuen Elements isoliert waren, machten die Forscher 1948 ihre Ansprüche auf das Element 61 durch die Namensgebung »Prometheum«, Symbol Pm, geltend. Der Name war nach der griechischen Sagengestalt Prometheus gewählt, die für die Menschheit das himmlische Feuer geraubt hatte. Damit symbolisiert der Elementname die Kühnheit und den möglichen Mißbrauch menschlichen Geistes bei der Synthese neuer Elemente. Die Internationale Union für Chemie bestätigte 1949 den Entdeckeranspruch von *Marinsky* und Mitarbeitern, änderte allerdings — in Angleichung an die für Elemente übliche Endung -ium — den Namen Prometheum in Promethium.

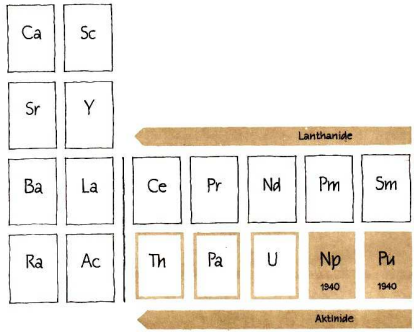


Faksimile von *Goethes* Gedicht „Prometheus" (erste Seite)

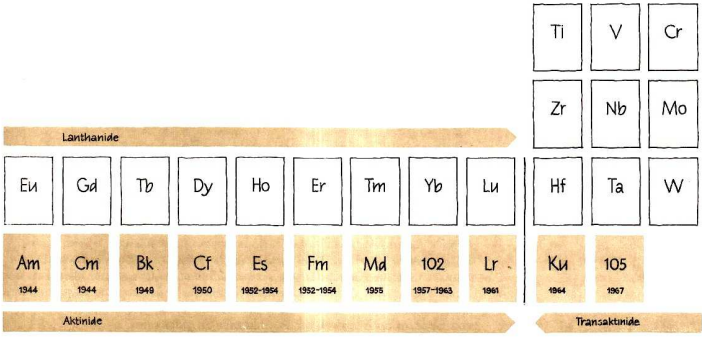
Benutzte Literatur:


[1] *Bugge, G.:* Das Buch der großen Chemiker, Verlag Chemie GmbH., Berlin 1929, Bd. I, S. 337.
[2] *Curie, M.:* »Pierre Curie«, Springer-Verlag, Wien 1950, S. 48.
[3] *Lely, D.,* u. *L. Hamburger:* Z. anorg. Chem. **87**, 209 (1914).
[4] Vgl. [2], S. 49.
[5] *Marie Skłodowska Curie:* »Selbstbiographie«, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 2. Aufl., Leipzig 1964.
[6] *Schreiter, W.:* Seltene Metalle, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1961, Bd. II, S. 263.
[7] *Fajans, K.,* u. *O. Göhring:* Physik. Z. **14**, 877 (1913).
[8] *Hahn, O.:* »Vom Radiothor zur Uranspaltung«, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1962.
[9] *Hahn, O.,* u. *L. Meitner:* Physik. Z. **19**, 208 (1918); Naturwissenschaften **6**, 324 (1918).
[10] *Soddy, F.,* u. *J. A. Cranston:* Nature **100**, 498 (1918); Proc. Roy. Soc. [London] **94** A, 384 (1918).
[11] *Perey, M.:* Compt. rend. **208**, 97 (1939).
[12] *Corson, D. R., K. R. Mackenzie* u. *E. Segrè:* Phys. Rev. **57**, 459 (1940); *Segrè, E., K. R. Mackenzie* u. *D. R. Corson:* ibid. **57**, 1087 (1940); **58**, 672 (1940).

[13] *Dorn, F. E.:* Abh. Naturf. Ges., Halle 1900.
[14] *Rutherford, E.,* u. *F. Soddy:* Trans. Chem. Soc. **81**, 321, 837 (1902); *Rutherford, E.,* »Radioactive Transformations«, Charles Scribner's Sons, New York City, 1906, S. 70.
[15] *Ramsay, W.,* u. *R. W. Gray:* Compt. rend. **151**, 126 (1910).
[16] *Fields, P. R., L. Stein* u. *M. H. Zirin:* J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4164 (1962).
[17] *Perrier, C.,* u. *E. Segrè:* J. chem. Physics **5**, 712 (1937); ibid. **7**, 155 (1939).
[18] *Paneth, F. A.:* Nature **159**, 8 (1947).
[19] *Perrier, C.,* u. *E. Segrè:* Nature **159**, 24 (1947).
[20] *Harris, J. A.,* u. *B. S. Hopkins:* J. Amer. chem. Soc. **48**, 1585 (1926).
[21] *Rolla, L.,* u. *L. Fernandes:* Gazz. chim. ital. **56**, 435 (1926).
[22] *Law, H. B.,* et al.: Physic. Rev. **59**, 936 (1941).
[23] *Marinsky, J. A.,* et al: J. Amer. chem. Soc. **69**, 2781 (1947).


Ca
Sc
Sr
Y
Ba
La
Ra
Ac
Lanthanide
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Th
Pa
U
Np
1940
Pu
1940
Aktiniide

# *Jenseits des Urans*



## Am Anfang: . . . ein Irrtum

Anfang der dreißiger Jahre wurden von der Atomphysik zwei Entdeckungen mit großer Tragweite gemacht. Im Jahre 1932 wies der Engländer *James Chadwick* (geb. 1891) nach, daß die bei der Reaktion von $\alpha$-Teilchen mit Bor oder Beryllium entstehende Strahlung aus neutralen Elementarteilchen, den Neutronen, besteht. Er erhielt 1935 für diese Leistung den Nobelpreis für Physik. Ein Jahr zuvor beobachteten *Frédéric Joliot-Curie* (1900 bis 1958) und seine Frau *Irène* (1897 bis 1956) beim Beschuß von Aluminium mit $\alpha$-Strahlen die künstliche Radioaktivität. Eigentlich wollten sie bei ihren Versuchen lediglich Positronen (positive Elektronen) erzeugen. Dabei stellten sie jedoch eine Positronen-Emission nicht nur während des Bombardements fest, sondern auch noch nachher, und zwar mit einer nach dem radioaktiven Zerfallsgesetz abnehmenden Stärke! Das Forscherehepaar konnte zeigen, daß bei der Bestrahlung des Aluminiums mit $\alpha$-Strahlen ein radioaktives Phosphor-Isotop der Massenzahl 30 entstanden war:

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{30}_{15}\mathrm{P}^{*} + \mathrm{n}$$

Dieses wiederum geht unter Aussendung eines Positrons ($\beta^{+}$) mit einer Halbwertszeit von 2,2 Minuten in das stabile Silizium-Isotop $^{30}$Si über:

$$^{30}_{15}\mathrm{P}^{*} \longrightarrow {}^{30}_{14}\mathrm{Si} + \beta^{+}$$

Heute weiß man, daß künstlich erzeugte Atomkerne radioaktiv sind. Somit war die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität eine wissenschaftliche Leistung ersten Ranges. Schon ein Jahr nach dieser Entdeckung konnten *Frédéric Joliot-Curie* und seine Frau aus der Hand des schwedischen Königs *Gustav V.* den Nobelpreis für Chemie in Empfang nehmen als Anerkennung »für ihre gemeinsam durchgeführten Synthesen von neuen radioaktiven Elementen«.



*Jean-Frédéric* und *Iréne Joliot-Curie*

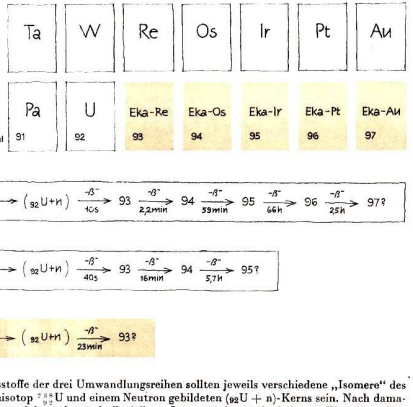
Eine Reihe von Forschern war nunmehr der Meinung, daß mit der Entdeckung des Neutrons und der künstlichen Radioaktivität die Voraussetzungen gegeben seien, Elemente mit einer Kernladungszahl größer als die des Urans aufzubauen. Zwar hatte man zu dieser Zeit die Hoffnung noch nicht aufgegeben, daß in der Natur doch noch einige dieser »Transurane« vorkommen könnten; denn schließlich kannte man keine zwingenden physikalischen und chemischen Gründe für das Abbrechen des Periodensystems der Elemente beim Uran.
*Enrico Fermi* (1901 bis 1954) erkannte als einer der ersten die Bedeutung des Neutrons für die Einleitung von Kernreaktionen. Wegen seiner elektrisch neutralen Natur wird dieses Elementarteilchen durch die Ladung des Atomkerns nicht abgestoßen. So konnte man also auch hoffen, durch Neutronenbeschuß von Uran zu noch schwereren Atomkernen zu gelangen.



*Enrico Fermi*

*Fermi* und seine Mitarbeiter begannen 1934 in Rom mit entsprechenden Versuchen. Als Folge des Neutronenbeschusses von Uran beobachteten sie u. a. ein Radionuklid mit der Halbwertszeit von 13 Minuten. Es gelang ihnen nicht, dieses auf Grund seines chemischen Verhaltens einem der bekannten schweren Elemente mit den Kernladungszahlen 86 bis 92 zuzuordnen. In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1934 in der englischen Fachzeitschrift »Nature« kam *Fermi* zu der Annahme, daß die »13-Minuten-Aktivität« einem Element mit der Ordnungszahl größer als 92 angehören mußte [1].

In Deutschland wurden ähnliche Versuche von *Otto Hahn*, *Lise Meitner* und *Fritz Straßmann* (geb. 1902) in Berlin-Dahlem am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie unternommen. Sie erhielten, ebenso wie *Fermi* in Rom, als Folge der Neutronenbestrahlung des Urans eine Reihe von Radionukliden, die man teilweise den auf das Uran folgenden Elementen, teilweise den »links vom Uran« stehenden Elementen, z. B. dem Radium, zuordnete.




**Die hypothetischen Umwandlungsreihen der vermeintlichen Transurane nach dem Stand von 1937**

Die Ausgangsstoffe der drei Umwandlungsreihen sollten jeweils verschiedene „Isomere" des aus dem Uranisotop $^{238}_{92}U$ und einem Neutron gebildeten ($_{92}U + n$)-Kerns sein. Nach damaliger Auffassung führte deren $\beta^-$-Zerfall zu Isotopen des nächsthöheren Elements, dem „Eka-Rhenium". Die verschiedenen „Eka-Rhenium-Isotope" sollten weiter unter Bildung von „Eka-Osmium-Isotopen" zerfallen usw.

Wie wir jetzt wissen, bilden sich lediglich auf dem in der Umwandlungsreihe 3 geschilderten Weg Atome des Elements 93

Doch all diese vermeintlichen Entdeckungen von Transuranen wurden widerlegt, als *Hahn* und *Straßmann* 1938 in einer Reihe sehr eindrucksvoller Experimente der Nachweis einer Spaltung des Urankerns beim Beschuß mit energiearmen, sogenannten thermischen Neutronen gelang. Nicht von schwereren Elementen als Uran, sondern von Bruchstücken des Urankerns gingen die beobachteten Aktivitäten aus! Am 22. Dezember 1938 erhielt die Redaktion der »Naturwissenschaften« eine Arbeit von *Hahn* und *Straßmann* zugesandt, die den Titel trug »Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle« [2]. Sie ist die entscheidende Mitteilung zur Entdeckung der Kernspaltung. Schon am 6. Januar 1939 erschien die Arbeit im Druck. In ihr kamen *Hahn* und *Straßmann* zu dem Schluß: »Unsere ‚Radiumisotope' haben die Eigenschaften des Bariums;



*Otto Hahn*

als Chemiker müßten wir eigentlich sagen, bei den neuen Körpern handelt es sich nicht um Radium, sondern um Barium.«

Wohl selten dürfte in einer wissenschaftlichen Veröffentlichung ein, wie sich bald zeigen sollte, so folgenschwerer Sachverhalt mit derart einfachen Worten ausgedrückt worden sein wie bei der Uranspaltung.

Es war *Hahn* und *Straßmann* gar nicht »so leicht« gefallen, diese Ergebnisse der wissenschaftlichen Öffentlichkeit zu unterbreiten, sprach doch die Tatsache einer Kernspaltung eigentlich gegen alle »vernünftigen« Grundprinzipien der Atomphysik. So ist auch zu verstehen, daß noch im Jahre 1934 *Ida Noddack*, die Mitentdeckerin des Rheniums (s. S. 197), mit ihren Zweifeln zu den Ergebnissen der ersten Fermischen Experimente sowohl bei *Fermi* selbst als auch bei *Hahn* auf taube Ohren stieß. Sie hatte in einer von der »Angewandten Chemie« abgedruckten Arbeit darauf aufmerksam gemacht, daß die Beweisführung *Fermis* zur Entdeckung der Elemente jenseits des Urans nicht lückenlos sei. In derselben Arbeit schrieb sie weiter: »Man kann ebenso gut annehmen, daß bei dieser neuartigen Kernzertrümmerung durch Neutronen erheblich andere ‚Kernreaktionen' stattfinden, als man sie bisher bei der Einwirkung von Protonen- und $\alpha$-Strahlen auf Atomkerne beobachtet hat. Bei den letztgenannten Bestrahlungen findet man nur Kernumwandlungen unter Abgabe von Elektronen, Protonen und Heliumkernen, wodurch sich bei schweren Elementen die Masse der bestrahlten Atomkerne nur wenig ändert, da nahe benachbarte Elemente entstehen. Es wäre denkbar, daß bei der Beschießung schwerer Kerne mit Neutronen diese Kerne in mehrere größere Bruchstücke zerfallen, die zwar Isotope benachbarter Elemente, nicht aber Nachbarn der bestrahlten Elemente sind.« [3]

Doch erschien dieser Gedanke einer Kernspaltung sowohl *Fermi* als auch *Hahn* damals zu absurd, um einer Diskussion wert zu sein. *Hahn* soll in späteren Jahren einmal geäußert haben, er hätte um den guten wissenschaftlichen Ruf von *Ida Noddack* bangen müssen, wenn er in seinen Arbeiten erklärt hätte, daß er diesen Hinweis ernst nähme.

Aber auch im Dezember des Jahres 1938, als alle Untersuchungsergebnisse untrüglich für eine Kernspaltung sprachen, blieben bei *Hahn* und *Straßmann* anfangs letzte Zweifel zurück: »Als der Physik in gewisser Weise nahestehende ‚Kernchemiker' können wir uns zu diesem allen bisherigen Erfahrungen der Kernphysik widersprechenden Sprung noch nicht entschließen. Es könnte doch noch vielleicht eine Reihe seltsamer Zufälle unsere Ergebnisse vorgetäuscht haben.«

Diese wie man bei oberflächlicher Betrachtung meinen könnte, so »unwissenschaftlichen« Zeilen stehen in einer der bedeutendsten wissenschaftlichen Veröffentlichungen unseres Jahrhunderts.

*O. Hahn* wurde 1945 »für seine Entdeckung der Kernspaltung bei schweren Atomen« mit dem Chemie-Nobelpreis für das Jahr 1944 geehrt. Die Überreichung des Preises in Stockholm erfolgte allerdings erst am 10. Dezember 1946, da *O. Hahn* neben zahlreichen Physikern, darunter *Max v. Laue*, *Werner Heisenberg*, *Walter Gerlach* und *C. F. v. Weizsäcker*, 1945 in England interniert und somit nicht »abkömmlich« war.



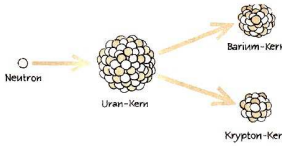
*Lise Meitner*

Die Nachricht von den *Hahn-Straßmann*schen Experimenten verbreitete sich in Windeseile. Es war kurz vor Ausbruch des Zweiten Weltkrieges. Der Austausch von wissenschaftlichen Forschungsergebnissen sowie das Publizieren in internationalen Fachzeitschriften war noch keinerlei Beschränkungen unterworfen.

Es war aber auch die Zeit, in der sich *Hahn* von seiner langjährigen Mitarbeiterin *Lise Meitner* trennen mußte. Schon am 6. September 1933 hatte man ihr, da sie nicht »rein arischer« Abstammung war, die Lehrbefugnis an der Berliner Universität entzogen. Im Jahre 1938, nach dem gewaltsamen »Anschluß« ihrer Heimat — Österreich — an Hitlerdeutschland mußte sie auch ihre Tätigkeit als Abteilungsleiterin am Institut für Chemie der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Berlin-Dahlem aufgeben: Sie war »Reichsdeutsche« geworden und unterlag somit vollkommen der deutschen »Gesetzgebung. *Lise Meitner*, die sich »im Gegensatz zu vielen ihrer Fachkollegen ihre Urteilsfähigkeit und ihren klaren Blick auch für den Ablauf der Tagesereignisse bewahrt hatte,

... gab sich seit 1933 keiner Täuschung mehr über den Ablauf der kommenden Jahre hin«, schrieb *F. Straßmann* anläßlich ihres 75. Geburtstages in einem Glückwunschartikel.

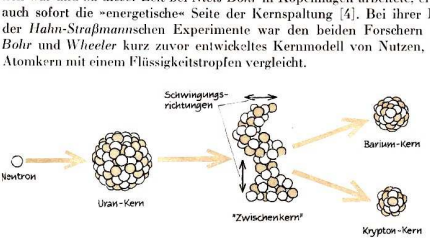
Spaltung des Urankerns




So, wie es diese schematische Zeichnung darstellt, mußten *Hahn* und *Straßmann* die Kernspaltung sehen

So verließ *Lise Meitner* Deutschland. Im Juli 1938 überschritt sie heimlich die deutsch-holländische Grenze und ging über Kopenhagen schließlich nach Stockholm. Hier erhielt sie auch von *O. Hahn*, noch vor Erscheinen von dessen gemeinsamer Arbeit mit *F. Straßmann* in den »Naturwissenschaften«, eine briefliche Mitteilung über die jüngsten Versuchsergebnisse. Sie und ihr Neffe *Otto Robert Frisch*, ein deutscher Physiker, der ebenfalls vor den Nazis geflohen war und zu dieser Zeit bei *Niels Bohr* in Kopenhagen arbeitete, erkannten auch sofort die »energetische« Seite der Kernspaltung [4]. Bei ihrer Deutung der *Hahn-Straßmann*schen Experimente war den beiden Forschern ein von *Bohr* und *Wheeler* kurz zuvor entwickeltes Kernmodell von Nutzen, das den Atomkern mit einem Flüssigkeitstropfen vergleicht.

Tropfenmodell des Atomkerns




In diesem Modell wird der Atomkern mit einem Flüssigkeitstropfen verglichen. Die Kernmaterie bildet eine Art „Flüssigkeit" mit der unvorstellbar hohen Dichte von $1{,}45 \cdot 10^{14}$ g · cm$^{-3}$. 1 mm$^3$ Kernmaterie wiegt also mehr als 1000 D-Zug-Lokomotiven (145 000 t)! Analog der Oberflächenspannung bei einem Flüssigkeitstropfen halten Oberflächenkräfte die Nukleonen (Protonen und Neutronen) zusammen.

Wird ein thermisches Neutron von dem Uran-235-Kern aufgenommen, so dehnt sich der Kern aus und nimmt eine längliche Gestalt an. Er beginnt zu oszillieren. Die „Schwingungen" werden schließlich so stark, daß eine Einschnürung des Kerns sowie die Spaltung erfolgen.

*Frisch* teilte die Berliner Ergebnisse sowie ihre Deutung sogleich *Niels Bohr* mit, der kurze Zeit später in die USA fuhr. Hier berichtete dieser am 26. Januar 1939 auf einer Sitzung der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft von den *Hahn-Straßmann*schen Experimenten und von ihrer Erklärung auf der Grundlage des neuen Kernmodells. Mittlerweile war auch die neueste Nummer der »Naturwissenschaften« in den USA eingetroffen. So verbreitete sich die Nachricht von der »Kernspaltung« in Windeseile unter den amerikanischen Physikern und der wachsenden Gruppe ausländischer Physiker. Eilends durchgeführte Versuche erbrachten auch den Nachweis der großen Energiemenge, die bei der Kernspaltung frei wird. Dieses war kurz zuvor, völlig unabhängig voneinander, schon *Otto Robert Frisch* und *F. Joliot-Curie* geglückt. Die auftretenden Energiemengen waren dabei so groß, daß die Skalen der verwendeten Meßinstrumente bei weitem nicht ausreichten.

Unter den ausländischen Physikern war auch *E. Fermi,* der 1938 den Physik-Nobelpreis für seine Entdeckung von Kernreaktionen bei der Bestrahlung von Atomen mit Neutronen erhalten hatte. *Fermi* war nach Verleihung des Preises nicht mehr in das faschistische Italien *Mussolinis* zurückgekehrt, sondern hatte sich von Stockholm aus nach den USA begeben, um an der Columbia-Universität zu arbeiten. Anfangs war *Fermi* bestürzt darüber, daß er seinerzeit bei den Versuchen in Rom die Kernspaltung um Haaresbreite »übersehen« hatte. Doch fand er bald zu der gewohnten Arbeit zurück. Scharfsinnige Überlegungen führten ihn zu der Annahme, daß bei der Spaltung eines Urankerns mehrere Neutronen frei werden, die unter bestimmten Umständen weitere Urankerne spalten können und somit den Vorgang der Kernspaltung lawinenartig anwachsen lassen.

Mit dem experimentellen Nachweis dieses als »Kettenreaktion« bezeichneten Prozesses durch *F. Joliot-Curie* in Frankreich, *H. Anderson, L. Szilard* und anderen Forschern in den USA, wurde das Tor zum »Atomzeitalter« endgültig aufgestoßen. Sollten die kommenden Jahre der Menschheit zum Segen gereichen? Gewaltige Energiemengen schlummerten im Uran. Die Kernphysiker standen vor einer neuen großen Aufgabe: Wie konnte die »Atomenergie« genutzt werden?

Im Frühsommer 1939 kamen nun alarmierende Nachrichten aus Deutschland über den Ozean. Eine Reihe führender deutscher Atomforscher wurde am Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin-Dahlem zusammengezogen. Zugleich brachte man große Mengen an Uranerz aus der von den Nazis besetzten Tschechoslowakei nach Berlin. In den USA mußte man befürchten, daß die Machthaber im faschistischen Deutschland die Arbeiten am Uranprojekt stark forcierten. Der in Amerika lebende ungarische Kernphysiker *L. Szilard* erkannte als einer der ersten die großen Gefahren, die aus einem militärischen Einsatz dieser neuen Energiequelle erwachsen konnten. Er und sein ungarischer Kollege *Eugen Wigner* bestürmten *Albert Einstein,* dieser möge in einem Brief an Präsident *Roosevelt* auf die großen Möglichkeiten bei der Nutzung der Atomenergie, aber auch auf ihren eventuellen Mißbrauch im Krieg hinweisen. Der dann von *Szilard* und *Einstein* entworfene Brief wurde der amerikanischen Regierung überreicht. In ihm stehen die prophetischen Worte: ». . . es könnte möglich werden, eine Kern-Kettenreaktion in großen Mengen von Uran in Gang zu bringen, die ungeheure Energien und große Mengen neuer radiumähnlicher Elemente freisetzen würde . . . Es erscheint fast sicher, daß dies in der nächsten Zukunft erreicht werden wird. Das neue Phänomen würde auch zur Konstruktion von Bomben führen, und es ist denkbar, wenn auch nicht ganz sicher, daß danach Bomben neuen Typs von extremer Zerstörungskraft gebaut werden.« Wenige Jahre später sollte gerade die letzte Aussage grausame Wahrheit werden.

Anfangs sah es jedoch sehr »harmlos« aus. Nach einigem Zögern bewilligte die amerikanische Regierung vorerst 6000 Dollar, die *E. Fermi* für den Bau des ersten Atomreaktors verwenden konnte. Die Arbeiten an diesem Projekt zogen sich in die Länge und verschluckten Unsummen von Geld. Doch Ende des Jahres 1942 war es so weit. An einem trüben Dezembertag wurde in einem verlassenen Gebäude der Universität von Chicago der erste Atom»meiler« in Betrieb genommen. Es war ein historisches Ereignis, das jedoch wegen seiner militärischen Wichtigkeit in aller Stille stattfand.

Die Beherrschung der Kettenreaktion war ein großer Erfolg, doch bis zum Bau der Atombombe mußte noch ein langer Weg zurückgelegt werden. *Bohr* und *Wheeler* hatten mittlerweile in Princeton/USA bei theoretischen Untersuchungen gefunden, daß nicht das Hauptisotop des Urans — Uran 238 — durch langsame Neutronen gespalten wird, sondern nur das zu rd. 0,7 % im natürlichen Uran vorkommende Isotop Uran 235. Es galt also, dieses Isotop in einem mühseligen Verfahren von der Hauptmenge des Urans abzutrennen. Hierbei machte man sich die geringen Unterschiede in den Diffusionsgeschwindigkeiten des gasförmigen $^{238}UF_6$ und $^{235}UF_6$ zunutze. Die dazu notwendigen Trennanlagen wurden in Oak Ridge, im US-Staat Tennessee, für eine halbe Million Dollar errichtet. Doch war bald dieses Unternehmen für das »Manhattan-Projekt« — so lautete der Deckname des amerikanischen Atombombenprogramms — nur




Bei der Spaltung von Uran-235-Kernen werden je Grammatom Uran 3,7 Milliarden kcal frei. Um eine Vorstellung von dieser ungewöhnlich großen Energiemenge zu bekommen, sei erwähnt, daß bei der Spaltung eines Uran-Kerns etwa 30millionenmal mehr Energie frei wird als bei der „Verbrennung" eines Kohlenstoffatoms

noch von geringem Interesse. Inzwischen hatte man ein viel »besseres« Material für die Atombombe gefunden.
Was war geschehen? Parallel zu den Bemühungen der Kernphysiker um *Fermi* hatte sich eine andere Entwicklung vollzogen, die anfangs »rein akademisches« Interesse beanspruchte.

## Ein Physiker versucht sich in der Chemie

Man schrieb das Jahr 1939. Im Strahlungslaboratorium der Universität von Kalifornien arbeitete ein Physiker namens *Edwin Mattison McMillan*, der im Zusammenhang mit der Uranspaltung eigentlich nur ein ganz einfaches Experiment ausführen wollte. Ihn interessierte es zu erfahren, ob eventuell ein Zusammenhang zwischen der Reichweite der Spaltprodukte und ihrer Halbwertszeit besteht. Seine Versuchsanordnung zur Beantwortung dieser Frage war denkbar einfach. Er tränkte Filterpapier mit einem Uransalz, legte darüber ein Päckchen Zigarettenpapier und bestrahlte das Ganze im Zyklotron mit Neutronen. Anschließend untersuchte er die einzelnen Blättchen des Zigarettenpapiers auf deren Aktivität. Dabei fand er, daß sich zwar auf diesen die Aktivität der Spaltprodukte verteilte, daß aber auch auf dem mit Uransalz getränkten Filterpapier zwei »$\beta^-$-Aktivitäten« mit unterschiedlichen Halbwertszeiten auftraten (23 Minuten, 2,3 Tage). Die Herkunft der »23-Minuten-Aktivität« war den Physikern schon bekannt. Es handelte sich um das von *Meitner, Hahn* und *Straßmann* 1936 entdeckte $\beta^-$-strahlende Uranisotop 239, das aus Uran 238 durch Einfang langsamer Neutronen bestimmter Energie entsteht [5]:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} + \gamma$$

Den drei Forschern war schon gleich bei der von ihnen gemachten Entdeckung klar gewesen, daß der $\beta^-$-Zerfall von Uran 239 zum Element 93 führen muß:

$$^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[23\ \mathrm{min}]{\beta^-} \text{Element 93}$$

Doch all ihre Versuche, dieses Element damals zu fassen, blieben erfolglos. Einmal lag das an den zu geringen Neutronenintensitäten, die ihnen zur Verfügung standen, zum anderen waren auch ihre Zählrohre zu dickwandig gewesen, um die niederenergetische $\beta^-$-Strahlung des Folgeprodukts (denn darum handelte es sich bei der von *McMillan* beobachteten 2,3-Tage-$\beta^-$-Aktivität!) nachzuweisen.
*McMillan* standen dagegen wesentlich stärkere Neutronenintensitäten zur Verfügung. Doch mit dem (physikalischen) Nachweis der 2,3-Tage-Aktivität allein war es nicht getan. Die Entdeckung eines neuen Elements galt zu dieser Zeit erst dann als gesichert, wenn auch eine chemische Identifizierung erfolgte. *McMillan* war jedoch Physiker. Er meinte dieses Problem einem »Fachmann« vorlegen zu müssen. Zu jener Zeit arbeitete der Italiener *E. Segré*, zwar auch Physiker, in Berkeley. *Segré* hatte sich einen Namen gemacht, als er — seinerzeit noch in Palermo — gemeinsam mit dem Mineralogen *C. Perrier* 1936/37 das schon lange gesuchte Element 43 entdeckt hatte, das später Technetium genannt wurde (s. S. 260). Es ist ein echtes Homologes von Mangan und Rhenium, gehört also in die siebente Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Vom Element 93 nahm man nun ebenfalls an, daß es sich um ein Glied der siebenten Nebengruppe handeln müsse und demnach ein echtes »Eka-Rhenium« sei. Was lag also für *McMillan* näher, als *Segré* mit der chemischen Identifizierung der 2,3-Tage-Aktivität zu betrauen? Doch dessen Urteil, das er auch in der amerikanischen Fachzeitschrift »Physical Review« 1939 veröffentlichte, war für *McMillan* alles andere als ermutigend: »Die 2,3-Tage-Aktivität verhielte sich wie eine Seltene Erde und gebe keinen Hinweis auf das Vorliegen eines Transuran-Elements«!
Doch *McMillan* gab sich mit diesem Ergebnis nicht zufrieden. Anfang 1940 versuchte er sich selbst in der Chemie. Hinzu kam, daß während dieser Zeit ein ehemaliger Doktorand des Strahlungslaboratoriums, *Philip H. Abelson*, in Berkeley auf Urlaub weilte, der sich ebenfalls für die 2,3-Tage-Aktivität interessierte. Sehr bald fanden die beiden, daß sich keineswegs die gesamte $\beta^-$-Aktivität chemisch wie eine Seltene Erde verhielt. Es gelang ihnen, die genetische

Herkunft »ihres« $\beta^-$-Strahlers aus dem 23-Minuten-Uranisotop durch periodische Abtrennung nachzuweisen: Das erste Transuran-Element (Ordnungszahl 93) war in Form des Isotops 239 entdeckt! In Analogie zur Bezeichnungsweise der Planeten (... Saturn, Uranus, Neptun, Pluto) nannten die Entdecker das neue Element Neptunium, Symbol Np, [6].

Auch in Berlin versuchte man um diese Zeit dem Element 93 auf die Spur zu kommen. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Neutronenintensitäten war die Bestrahlung größerer Uranmengen notwendig. Mittels spezieller Methoden gelang es aber *K. Starke* am Hahnschen Institut in Berlin-Dahlem, das $\beta^-$-aktive Uran 239 auf das $10^5$fache anzureichern und von den Zerfalls- bzw. Spaltprodukten des Ausgangsurans abzutrennen [7]. *K. Starke* untersuchte zugleich auch die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Uran-239-Folgeprodukts, *F. Straßmann* und *O. Hahn* dessen chemische Eigenschaften. Infolge des Krieges verzögerten sich die entscheidenden Veröffentlichungen jedoch bis 1942 [8]. Und schließlich beendeten »die Kriegsereignisse alle ... Versuche, Trans-Urane jenseits des Neptuniums aufzufinden« [9].

Doch zurück nach Berkeley! Die $\beta^-$-Strahlung des neu entdeckten Elements, darüber war man sich hier vollauf im klaren, mußte zu Atomen des Elements mit der Kernladungszahl 94 führen:

$$^{239}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow[2{,}3\,\mathrm{d}]{\beta^-} \text{Element } 94$$

Doch so sehr auch *McMillan* nach diesen Atomen suchte, alle Mühe war anfangs umsonst. Später fand man, daß das aus Neptunium-239 durch $\beta^-$-Zerfall entstehende Isotop des Elements 94 sich auf Grund der langen Halbwertszeit seines $\alpha$-Zerfalls von mehr als 24 000 Jahren den Nachforschungen entzogen hatte. *McMillans* Neptuniumpräparate waren zu schwach gewesen. Also versuchte er sein »Glück« mit einem anderen Neptunium-Isotop. Zu diesem Zweck bestrahlte er Uran-238 im Zyklotron mit Deuteronen (schweren Wasserstoff-Kernen):

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{238}_{93}\mathrm{Np} + 2\,\mathrm{n}$$

Das $^{238}$Np-Isotop ist ebenfalls ein $\beta^-$-Strahler und geht dabei in das mit einer Halbwertszeit von rd. 86 Jahren $\alpha$-strahlende Isotop des Elements 94 über, das entsprechend dem astronomischen Sprachgebrauch Plutonium, Symbol Pu, genannt wurde:

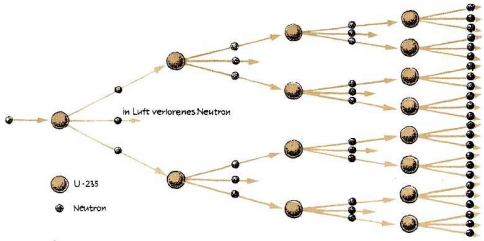
$$^{238}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow[2{,}1\,\mathrm{d}]{-\beta^-} {}^{238}_{94}\mathrm{Pu} \xrightarrow{\alpha\text{-Strahler}}$$

Bei diesem Stand der Forschungsarbeiten wurde *McMillan* zum Wehrdienst einberufen. Die Arbeitsgruppe um *Glenn T. Seaborg* (geb. 1912), *J. W. Kennedy, A. C. Wahl* und *E. Segré* führte die Untersuchungen fort. Noch im Frühjahr des Jahres 1941 gelang die Herstellung der ersten Mikrogramm-Mengen des wichtigsten Plutonium-Isotops, $^{239}_{94}$Pu, durch Bestrahlen von 1,2 kg Uranylnitrat mit Neutronen. An 0,5 $\gamma$ des Isotops stellte man fest, daß es sich — ebenso wie Uran-235 — durch thermische Neutronen spalten läßt mit einem Spaltquerschnitt, der sogar größer als der des Uran-235 ist. Somit erlangte Plutonium eine außergewöhnlich große Bedeutung zur Herstellung von Kernwaffen!

Von diesen und den noch folgenden Entdeckungen erfuhr die Welt erst nach 1945; denn nachdem man einmal die militärische Bedeutung dieses Forschungsgebietes voll erkannt hatte und sich die Westmächte im Krieg mit Hitlerdeutschland befanden, änderte sich auch der Forschungsstil in diesen Ländern. Während man anfangs lediglich auf Grund privater Vereinbarungen die Untersuchungsergebnisse zurückhielt, wurde später von militärischer Seite strengste Geheimhaltung angeordnet.

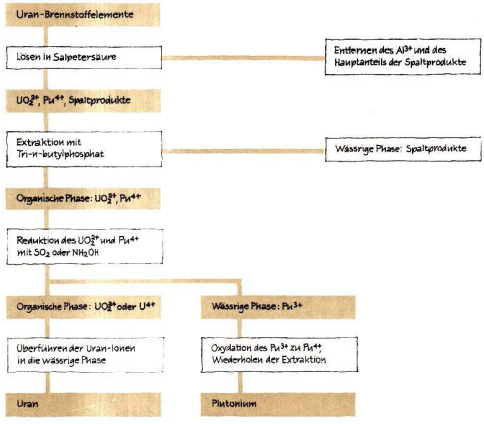
Die reinen Forschungen der nächsten beiden Jahre dienten vorrangig der Entwicklung eines Verfahrens zur Produktion von Plutonium-239. Um es in Kilogramm-Mengen herstellen zu können, waren vorerst Versuche im Ultramikromaßstab nötig. Die präparative Chemie des Plutoniums wurde hauptsächlich durch *B. B. Cunningham* und seine Mitarbeiter vom Radiation Laboratory der

Universität von Kalifornien ausgearbeitet. Als »Bechergläser« dienten feinste Kapillaren von $10^{-4}$ bis $10^{-5}$ Milliliter Inhalt; fast alle Manipulationen wurden auf dem Mikroskopiertisch ausgeführt, da beispielsweise die Niederschläge in der Größenordnung von 0,1 bis 100 $\mu$g lagen. Für diese orientierenden Versuche standen den Forschern lediglich etwa 2 Milligramm (!) Plutonium zur Verfügung. Nachdem die Experimente der Voruntersuchungen abgeschlossen waren, übersprang man alle sonst üblichen fabrikatorischen Zwischenstufen und ging




Schematische Darstellung der ungesteuerten Kern-Kettenreaktion

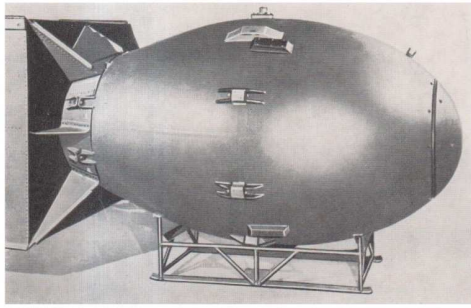
Die Zahl der kettenfortführenden Neutronen wächst — sofern man Neutronenverluste auf ein Mindestmaß herabsetzt — lawinenartig an. Beim 25. Spaltungsschritt beträgt die Zahl der freigesetzten Neutronen 2000000000000000! Deshalb explodiert ein Uran-235-Block bestimmter Größe innerhalb von Sekundenbruchteilen unter Freisetzen einer ungeheuren Energiemenge mit verheerender Wirkung: Atombombe!




Schematische Darstellung einer Variante zur Uran-Plutonium-Trennung beim Aufarbeiten „ausgebrannter" Uran-Brennstoffelemente

Zur „chemischen" Abtrennung der Transurane aus bestrahlten Proben bedient man sich hauptsächlich folgender Methoden:

Ausnutzung der unterschiedlichen Stabilität verschiedener Oxydationsstufen; Extrahierbarkeit in einer Reihe organischer Lösungsmittel; Durchführen von Fällungsreaktionen; Ionenaustausch-Verfahren



Die von den Amerikanern auf Nagasaki abgeworfene Plutoniumbombe (sie trug den Namen "Big Man") war 3,2 m lang und hatte einen maximalen Durchmesser von 1,5 m. Ihre Sprengkraft entsprach der zerstörenden Wirkung von 20000 t Trinitrotoluol!

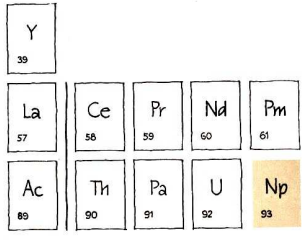
unmittelbar zur endgültigen Produktionskapazität über. Die Substanzmenge wurde etwa um den Faktor $10^9$ vervielfacht — und der bis dahin für fast unmöglich gehaltene Schritt gelang!

Die fabrikmäßige Plutoniumherstellung erfolgte in drei riesigen Reaktoren, die an den Ufern des Columbia River in Hanford, Washington, errichtet worden waren. Täglich wurden etwa $1^1/_2$ Kilogramm Plutonium gewonnen. Auf Grund der zum Teil merklichen Unterschiede im chemischen Verhalten von Uran und Plutonium gelang die Abtrennung des letzteren aus dem bestrahlten Uran relativ leicht.

Und so standen bald genügende Plutoniummengen für den Bau der Bombe bereit. Doch vergingen noch viele Monate, bis die erste Versuchsbombe in der Wüste von Neu-Mexiko gezündet wurde.

Mittlerweile schrieb man das Jahr 1945. Mit der bedingungslosen Kapitulation der faschistischen Wehrmacht am 8. Mai wurde dem Völkermorden in Europa ein Ende gesetzt. Die USA befanden sich jedoch noch im Kriegszustand mit Japan. Unter der scheinheiligen »Begründung«, daß ein Einsatz der Atombombe gegen Japan militärisch gerechtfertigt sei, setzten es vorrangig führende Militärs in den Vereinigten Staaten durch, daß im August 1945 Hiroshima und Nagasaki Ziele von Atombombenangriffen wurden. In Wirklichkeit hatten jedoch die Atombombenabwürfe eine anders geartete, klar erkannte und berechnete Funktion. Sie wurden zum Beginn der atomaren Erpressung der USA gegenüber der Sowjetunion. Diese sah sich in den folgenden Jahren somit gezwungen, das Atombombenmonopol der Amerikaner zu brechen (s. S. 284).

| Element | Ordnungszahl | Oxydationsstufen Bevorzugte Stufen sind unterstrichen |
|---|---|---|
| Ac | 89 | 3 |
| Th | 90 | (3), 4 |
| Pa | 91 | (3), 4, 5 |
| U | 92 | 3, 4, 5, 6 |
| Np | 93 | 3, 4, 5, 6, 7 |
| Pu | 94 | 3, 4, 5, 6, 7 |
| Am | 95 | (2), 3, 4, 5, 6 |
| Cm | 96 | 3, 4, 5 |
| Bk | 97 | 3, 4 |
| Cf | 98 | (2), 3, 4, |
| Es | 99 | 2, 3 |
| Fm | 100 | 2, 3 |
| Md | 101 | 2, 3 |
| (No) | 102 | 2, 3 |
| Lr | 103 | 3 |
| Ku | 104 | 4 |




Die Oxydationsstufen der Elemente 89 bis 104 Wie die Aufstellung erkennen läßt, ist bei den höheren Transuran-Elementen die Oxydationsstufe + 3 am stabilsten

In Hiroshima und Nagasaki waren die Verluste unter der Zivilbevölkerung unvorstellbar hoch; schrecklich war die Zerstörung. Das Atom hatte in den Händen Gewissenloser grausamen Tribut gefordert.

## Eine Hypothese hilft suchen

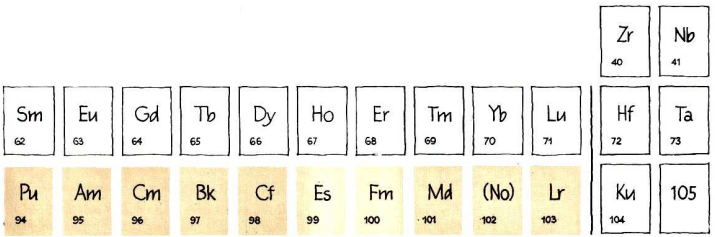
Zurück zum Jahr 1944!

Nachdem die Forschungen am Plutoniumprojekt so weit gediehen waren, daß Ingenieure und Verfahrenstechniker sich der Sache annehmen konnten, versuchte *Seaborg* den Elementen 95 und 96 auf die Spur zu kommen. Als Mitarbeiter standen ihm am Metallurgical Laboratory der Universität von Chicago der Elektroingenieur *A. Ghiorso* und die Chemie-Doktoranden *R. A. James* und *L. O. Morgan* zur Seite. Doch all ihre Anstrengungen, Atome der Elemente 95 und 96 aus ihren Bestrahlungsprodukten abzutrennen, waren ohne Erfolg. So verging die erste Hälfte des Jahres 1944. Sollten die Transurane doch keine Homologen der Übergangsmetalle sein? fragten sich *Seaborg* und seine Mitarbeiter.

Gehörte das Uran eigentlich in die sechste Nebengruppe des Periodensystems? Wo müßten dann Thorium und Protaktinium eingeordnet werden? Und so verdichtet sich bei ihnen immer mehr die Überzeugung, daß die Transurane eine den Lanthaniden analoge Gruppe bilden könnten. Was bedeutete diese Annahme?

Seit den klassischen Arbeiten von *Niels Bohr* aus dem Jahre 1913 über das Atommodell (und damit über die »Quantelung« der Elektronenbahnen im Atom) hatte man sich ständig mit dem Problem beschäftigt, in welcher Weise der Ausbau der Elektronenschalen aller auf das Edelgas Radon (Ordnungszahl — 86) folgenden Elemente vollzogen wird. Wenn der Aufbau der (mit dem Element 87 beginnenden) letzten Periode des Systems der Elemente in der gleichen Weise (mit 32 Elektronen) erfolgt wie in der vorangehenden sechsten Periode, dann wäre erst das Element mit der Ordnungszahl 118 wieder ein Edelgas. Schon die ersten Untersuchungen an Neptunium und Plutonium hatten deren nahe Verwandtschaft mit dem Uran gezeigt. Was lag näher, dieses Verhalten auch von den Elementen 95 und 96 zu »verlangen«? Die typische Oxydationsstufe von Uran ist + 6. Von Neptunium und Plutonium nahm man das gleiche an. Doch alle Versuche *Seaborgs*, die beiden neuen Elemente ebenfalls über Verbindungen dieser Oxydationsstufe abzutrennen, mißlangen. Das veranlaßte *Seaborg*, für die Elemente ab Thorium (Ordnungszahl — 90), einschließlich der Transurane, einen analogen Ausbau der fünften Elektronenschale (von 18 auf 32 Elektronen) anzunehmen, wie er für die Lanthanide (Element 58 bis 71, Ausbau der vierten Schale) erwiesen war. Als Homologe der Lanthanide sollte der stabilste Oxydationszustand zumindestens bei den höheren Transuranen + 3 sein.

Mit dieser Arbeitshypothese ausgerüstet, gingen *Seaborg* und seine Mitarbeiter an die Isolierung der Elemente 95 und 96. Im Juli/August 1944 fanden sie das



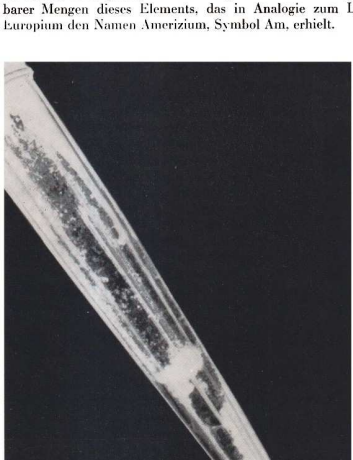
Kurium (Ordnungszahl — 96) und wenige Monate später das Amerizium (Ordnungszahl — 95). Ihre rasche Entdeckung und Isolierung wurde zu einer glänzenden Bestätigung der *Seaborg*schen Aktinidenhypothese: Beim Amerizium handelte es sich um das »Eka-Europium«, beim Kurium um das »Eka-Gadolinium«.

Zunächst standen lediglich allerkleinste Mengen der neuen Elemente zur Verfügung. Nur mit Hilfe des Ionenaustauschverfahrens konnte man sie einwandfrei isolieren und exakt nachweisen. Dieses Verfahren war bei der Trennung der Lanthanide genügend erprobt worden und konnte daher sinngemäß auf die Transurane übertragen werden.

Das Amerizium erhielten *Seaborg* und seine Mitarbeiter anfangs nach der Bestrahlung von Uran-238 mit $\alpha$-Teilchen; das Plutonium-Isotop $^{241}_{94}$Pu ist ein $\beta^-$-Strahler und geht in Atome des Elements 95 über:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{241}_{94}\mathrm{Pu} + \mathrm{n}; \quad {}^{241}_{94}\mathrm{Pu} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{241}_{95}\mathrm{Am}$$

Im Herbst 1945 gelang *B. B. Cunningham* auch erstmalig die Isolierung wägbarer Mengen dieses Elements, das in Analogie zum Lanthaniden-Element Europium den Namen Amerizium, Symbol Am, erhielt.



Aufnahme der ersten isolierten Kuriumverbindung ($Cm(OH)_3$)

Das erste Isotop des Kuriums, $^{242}_{96}$Cm, erhielt man im Sommer 1944 beim Beschuß von rd. 10 Milligramm $^{239}_{94}$Pu mit energiereichen $\alpha$-Teilchen:

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{242}_{96}\mathrm{Cm} + \mathrm{n}$$

Seinen Namen wählte man zu Ehren von *Pierre* und *Marie Curie* (s. S. 249). Damit folgte man der Bezeichnungsweise für das über dem Kurium stehende

Lanthanidenelement mit der Ordnungszahl 64. Dieses war nach dem finnischen Chemiker und Mineralogen *Johan Gadolin* (1760 bis 1852; s. S. 213) benannt worden, dessen Hauptarbeitsgebiet die Erforschung der Seltenen Erden war.

Das nächste Paar: Element 97 und 98

Ebenso wie die ersten vier Transurane praktisch jeweils »paarweise« entdeckt wurden, erfolgte auch die Darstellung der Elemente mit den Ordnungszahlen 97 und 98 kurz nacheinander. Man schrieb inzwischen das Jahr 1949. Der zeitliche Abstand zu der Entdeckung der Elemente 95 und 96 ergab sich einmal aus der Notwendigkeit, in langjährigen Gewinnungs- und Anreicherungsprozessen genügend Ausgangsmaterial von Amerizium und Kurium zu isolieren, das dann jeweils mit entsprechend energiereichen $\alpha$-Teilchen im Zyklotron beschossen werden konnte. Zum anderen mußte man bessere Methoden ausarbeiten bzw. bekannte Methoden vervollkommnen, um die zu entdeckenden Elemente — trotz ihrer ständig zunehmenden Instabilität — einwandfrei nachweisen zu können. Und schließlich brauchte man genügend gesicherte theoretische Voraussagen über die Eigenschaften der zu erwartenden Atome, um danach beispielsweise die »richtigen« Bestrahlungszeiten zu wählen. Doch all diese umfangreichen Vorbereitungen trugen dann ihre Früchte, als *S. G. Thompson, A. Ghiorso* und *G. T. Seaborg* schließlich daran gingen, wenige Milligramm des Amerizium-Isotops $^{241}_{95}$Am mit beschleunigten $\alpha$-Teilchen zu beschießen. Am 19. Dezember 1949 erhielten sie vom Element 97 Atome des Isotops mit der Massenzahl 243:

$$^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{243}_{97}\mathrm{Bk} + 2\,\mathrm{n}$$

Bei seiner Benennung hielt man sich auch hier an die Gepflogenheit, die engen Beziehungen zwischen den Lanthaniden und Aktiniden zu betonen. Genau wie sein Elementhomologes (Ordnungszahl — 65) nach dem schwedischen Dorf Ytterby nahe Stockholm (wo man die Seltenen Erden zum ersten Mal gefunden hatte) seinerzeit den Namen Terbium erhielt, nannte man das neue Element nach dem Ort seiner Entdeckung (Berkeley in Kalifornien) Berkelium, Symbol Bk.

Die oben erwähnten umfangreichen Vorbereitungen der letzten Jahre zahlten sich noch ein zweites Mal aus. Nicht einmal zwei Monate waren vergangen, als am 9. Februar 1950 dem Forscherteam um *Seaborg* beim Beschuß von nur wenigen Mikrogramm (!) Kurium-242 mit $\alpha$-Teilchen der Aufbau von Atomen des Elements 98 gelang. Anfangs waren es nur knapp 1000 Atome dieses Isotops, die für eine Identifizierung zur Verfügung standen. So war es auch schwierig anzugeben, ob bei der Reaktion zwei Neutronen oder nur eines freigesetzt wurde. Später fand man, daß es sich um eine $(\alpha, \mathrm{n})$-Reaktion gehandelt hatte:

$$^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{245}_{98}\mathrm{Cf} + \mathrm{n}$$

Das Element erhielt seinen Namen zu Ehren des Staates und der Universität Kalifornien. Ein Namenspendant zu seinem Homologen Dysprosium (griech., schwer zugänglich) bot sich — was die Schwierigkeit der Herstellung anbetraf — zwar an, doch dürfte es schwer gewesen sein, etwas »Passendes« zu finden. Chemisch wurden sowohl Element 97 als auch 98 auf Grund ihres dem Terbium bzw. Dysprosium analogen Verhaltens am Ionenaustauscher identifiziert.

Im Neutronenfluß von »Mike«: Element 99 und 100

Wiederum vergingen einige Jahre, bis die wissenschaftliche Öffentlichkeit von der Entdeckung zweier neuer Elemente unterrichtet wurde. Mit kurzen Abständen erschienen 1954 in den »Physical Reviews« vier Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe um *Seaborg* und *Ghiorso*, die sich alle mit der Entdeckung der Elemente 99 und 100 beschäftigten. Doch sämtliche Arbeiten schlossen mit der — für einen Nichteingeweihten reichlich mysteriösen — Formulierung, daß nämlich noch eine Reihe von Informationen zurückgehalten würden. Ebenso könne an Hand der vorliegenden Veröffentlichungen nicht die Priorität der

Entdeckung dieser beiden neuen Elemente hergeleitet werden: Ein in der Wissenschaft ungewöhnlicher Fall!

Was war geschehen?

Am 2. November 1952 zündeten die USA im Südpazifik ihre erste Wasserstoffbombe, die auf den Namen »Mike« »getauft« war. Unbemannte ferngesteuerte Flugzeuge durchflogen das Innere der Explosionswolke und sammelten auf großen Filterpapieren den stark radioaktiven Staub. In diesem wurden dann — völlig unerwartet — die Elemente 99 und 100 in Gestalt der Isotope 253 bzw. 255 nachgewiesen. Größere Mengen von ihnen erhielt man später bei der Aufarbeitung des Korallengesteins benachbarter Atolle, das man zentnerweise in die Vereinigten Staaten gebracht hatte.

Von alledem erfuhr man erst im Jahre 1955, als hierüber in einer umfangreichen Veröffentlichung in den »Physical Review« berichtet wurde. Die Autorenliste enthielt 16 Namen, darunter die von *Ghiorso*, *Seaborg* und *Thompson* [10].

Wie hat man sich den Aufbau dieser höheren Transurane vorzustellen? Im Explosionsblitz der Wasserstoffbombe herrschen ungewöhnlich hohe Neutronenintensitäten. Dadurch entstehen äußerst instabile, neutronenreiche Uranisotope, die durch eine Reihe von $\beta^-$-Zerfällen in Isotope der Elemente 99 und 100 übergehen:

$^{238}_{92}\mathrm{U}\ (\mathrm{n},\gamma)^{15} \longrightarrow\ ^{253}_{92}\mathrm{U}\ (7\ \beta^-)$ Element 99

$^{238}_{92}\mathrm{U}\ (\mathrm{n},\gamma)^{17} \longrightarrow\ ^{255}_{92}\mathrm{U}\ (8\ \beta^-)$ Element 100

Wollte man die Elemente 99 und 100 beispielsweise durch eine erschöpfende Bestrahlung von Plutonium in Kernreaktoren erzeugen, so brauchte man dazu — je nach den Neutronenintensitäten — unter Umständen mehrere Jahre. So mußte man z. B. zum Aufbau strahlungsmäßig nachweisbarer Mengen von Atomen des Elements 100 mit der Massenzahl 257 eine $^{242}$Pu-$^{243}$Am-$^{244}$Cm-Probe rd. vier Jahre (!) einem Neutronenfluß von $3.10^{14}$ Neutronen/cm$^2$ · s aussetzen. Das gleiche schaffte in etwa einer millionstel Sekunde die Wasserstoffbombe »Mike«: Ein makabrer Neutronenlieferant!

Bei der chemischen Identifizierung von Element 99 und 100 leistete das Ionenaustauschverfahren wiederum hervorragende Dienste. Das Verhalten der neuen Elemente auf der Austauschersäule entsprach dem der Homologen Holmium und Erbium.

Zu Ehren des kurz vorher verstorbenen Physikers *Albert Einstein* (1879 bis 1955) erhielt Element 99 den Namen Einsteinium, Symbol Es. Mit der Namensgebung Fermium, Symbol Fm, für das Element 100 wurde *Enrico Fermi* geehrt.

## 17 Atome von Element 101

Jetzt fehlten in der Aktinidenreihe noch drei Elemente. Wollte man bei ihrem Aufbau wie bisher verfahren, brauchte man größere Mengen an höheren Transuranen, um beispielsweise mittels einer $(\alpha,\mathrm{n})$-Reaktion »voranzukommen«. Deshalb lief schon seit längerer Zeit in Arco (Idaho) ein Bestrahlungsprogramm, nach dem im dortigen Materialprüfungsreaktor bei denkbar höchsten Neutronenintensitäten Einsteinium-253 durch Bestrahlen von Plutonium gewonnen wurde. Die Ausbeute an Einsteinium-253 betrug schließlich — nach Abtrennen von Spaltprodukten und der anderen Transurane — etwa $10^9$ Atome! Eine erschreckend geringe Zahl, wenn man bedenkt, daß 1 Grammatom Einsteinium rd. 600 Trilliarden Atome enthält.

Für die Synthese des Elements 101 stand somit den Forschern nur eine unwägbar kleine Menge (rd. $10^{-13}$ g) an Ausgangsmaterial zur Verfügung. Weiterhin, so hatte man errechnet, würde je Versuch nicht mehr als 1 Atom (!) des Elements 101 entstehen. Und schließlich kam es darauf an, dieses eine Atom von den anderen $10^9$ Atomen der Ausgangssubstanz abzutrennen und es in der Fraktion, die dem Thulium bei den Lanthaniden entsprechen würde, auch noch eindeutig zu identifizieren! *G. T. Seaborg*, der neben *A. Ghiorso*, *B. G. Harvey*,



Nobelpreisträger *Glenn T. Seaborg* (Mitte) besuchte im Mai 1963 zusammen mit anderen amerikanischen Wissenschaftlern das Vereinigte Kernforschungsinstitut in Dubna (UdSSR)

*G. B. Choppin* und *S. G. Thompson* auch an der Entdeckung dieses Elements führend beteiligt war [11], hat später einmal erklärt, daß neben der Ausarbeitung und Beherrschung neuer Methoden der Abtrennung auch »eine Portion Glück« mit im Spiel war.

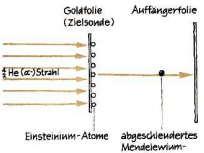
Das erste Isotop des neuen — nach dem russischen Chemiker *D. I. Mendelejew* (s. S. 122) benannten — Elements Mendelevium, Symbol Md, wurde durch folgende Reaktion gewonnen:

$$^{253}_{99}\mathrm{Es} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{256}_{101}\mathrm{Md} + \mathrm{n}$$

Die Gleichung verrät nichts von den großen Hindernissen, die bei diesen Versuchen zu überwinden waren. Neben den schon oben erwähnten Schwierigkeiten mußte man die wenigen Einsteiniumatome auch »finden«, um sie gezielt beschießen zu können; zum anderen durfte kein Atom des kostbaren Ausgangsmaterials verschwendet werden! Deshalb wurde eine neue Versuchsanordnung konstruiert, die nach dem Prinzip der Rückstoßtechnik funktionierte. Danach schied man die Einsteiniumatome elektrolytisch auf eine dünne Goldfolie ab, die dann gegenüber einer Auffängerfolie (ebenfalls aus Gold) angeordnet wurde. Aus dem Strahl von $\alpha$-Teilchen trafen einzelne Heliumkerne nach Durchgang der Folie auf die Einsteiniumatome, mit denen sie reagierten. Die gebildeten neuen Atome erhielten im Zeitpunkt ihrer Entstehung einen Rückstoß und wurden auf die zweite Folie geschleudert, die dann aufgelöst und mittels der Ionenaustauscher-Chromatographie chemisch analysiert wurde. Allerdings konnten die Atome des neuen Elements nicht direkt nachgewiesen werden, sondern nur über ihr Zerfallsprodukt $^{256}_{100}\mathrm{Fm}$ durch dessen Spontanspaltung:

$$^{256}_{101}\mathrm{Md} \xrightarrow[1{,}5\,\mathrm{h}]{\text{Elektroneneinfang}} {}^{256}_{100}\mathrm{Fm} \xrightarrow{\text{Spontanspaltung}}$$

Die nicht getroffenen Einsteiniumatome blieben bei diesem Verfahren auf der ersten Folie zurück und standen somit für weitere Versuche zur Verfügung. Nach diesem Prinzip wurden schließlich bei acht verschiedenen Experimenten insgesamt 17 Atome des Elements 101 beobachtet! Anfangs ertönte jedesmal, wenn ein Mendeleviumatom »gefaßt« wurde, im Radiation Laboratory der Universität von Kalifornien die Feuerglocke: Um ihren Kollegen im Hause jeweils zu vermelden, wann ein neues Atom nachgewiesen war, hatte man die Zählgeräte an die Alarmanlage angeschlossen. Doch bald wurde dieser »Unfug« untersagt!




Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Synthese von Atomen des Elements 101

Bis zu diesem Zeitpunkt hatte sich das Prinzip, in »kleinen« Schritten die höheren Transurane aufzubauen, bewährt. Wollte man nun in $(n, \beta^-)$- oder $(\alpha, n)$-Reaktionen zum Element 102 gelangen, so wären dafür nur Atome des Elements 101 bzw. 100 in Frage gekommen. Doch die bei den höheren Transuranen neben dem radioaktiven Zerfall einsetzende Spontanspaltung der Kerne machte den Wissenschaftlern einen Strich durch die Rechnung: Noch ehe die gewünschten Mengen der Ausgangsnuklide hätten hergestellt werden können, wären sie schon zerfallen. Was lag demnach näher, als von niederen Transuranen auszugehen und dafür »größere« Geschoßteilchen einzusetzen?

Im Stockholmer Nobel-Institut für Physik der Schwedischen Akademie der Wissenschaften fand sich im Jahre 1957 ein internationales Team von Forschern zusammen, das die Synthese des Elements 102 in Angriff nehmen wollte. Es waren dies einmal die Amerikaner *P. R. Fields* und *A. M. Friedman*. Beide kamen aus dem Argonne National Laboratory in Chicago und brachten das Ausgangsmaterial Kurium-244 mit. Der Engländer *J. Milsted* reiste vom Atomic Energy Research Institute Harwell mit einem angereicherten Kohlenstoff-13-Präparat an, das die Quelle für die Geschoßteilchen werden sollte. Die schwedische Gruppe mit *H. Atterling, N. Forsling, L. W. Holm* und *B. Åström* stellte das Zyklotron zur Verfügung, in dem dann der Beschuß von Kurium-244 mit den Kohlenstoffkernen erfolgte. Bei ihren Versuchen erhielten sie ein $\alpha$-aktives Nuklid mit einer Energie von 8,5 MeV und 10 Minuten Halbwertszeit. Sie nahmen die Bildung eines Isotops der Kernladungszahl 102 und der Massenzahl 251, 253 oder 255 an. Allerdings ergaben nur 12 der insgesamt 50 Bestrahlungsversuche eine $\alpha$-Aktivität von 8,5 MeV. Zum weiteren konnte diese nur bei drei der insgesamt sechs eingesetzten Kurium-244-Proben und dann auch nur jeweils bei den ersten Versuchen mit der betreffenden Probe erhalten werden.

Das Ergebnis ihrer Untersuchungen veröffentlichten sie noch 1957 unter der Überschrift »Production of the New Element 102« in den »Physical Reviews« [12]. Zu Ehren von *Alfred Nobel* (1833 bis 1896) gaben sie dem neu entdeckten Element den Namen Nobelium, Symbol No.

Damit — so schien es jedenfalls — war im Wettlauf um die Transurane zum ersten Mal Berkeley der Rang abgelaufen. Wenig später publizierten auch sowjetische Wissenschaftler ihre erste Arbeit über die Synthese des Elements 102. Sie erschien in den »Berichten der Akademie der Wissenschaften der UdSSR« im Band 3/1958 und enthielt die Namen von 13 Autoren. Unter Leitung von Professor *Georgi N. Flerov* (s. S. 282) hatte man am Zyklotron des Moskauer Atomenergie-Instituts Plutonium-241 mit Sauerstoffkernen beschossen und dabei Atome des Elements 102 erhalten [13]. Auf Grund der (wie wir heute wissen) noch unvollkommenen Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus ordnete man den neuen Atomen die Massenzahl 253 zu:

$$^{241}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{16}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{253}\text{“}102\text{”} + 4\,\mathrm{n}$$

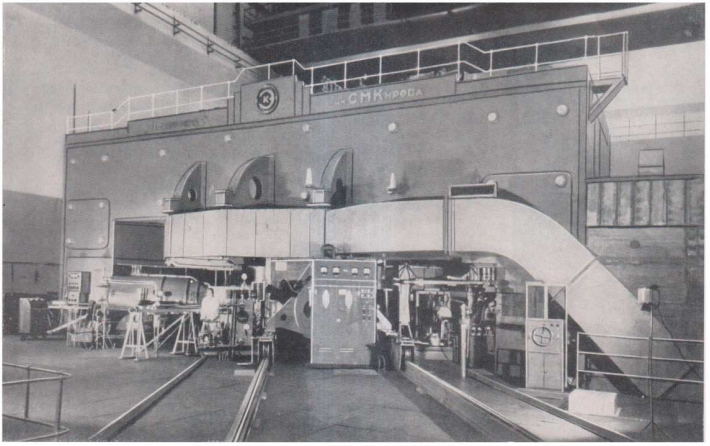
Die neuen Atome wurden als $\alpha$-Strahler mit einer Energie von $8{,}9 \pm 0{,}1$ MeV und einer Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ von $2 < \tau_{1/2} < 40$ Sekunden identifiziert.

Auch in Berkeley hatte man sich nicht zur Ruhe gesetzt. Schon die doch etwas unbefriedigenden Ergebnisse der Stockholmer Versuche ließen eine »Nacharbeit« für wünschenswert erscheinen. Hinzu kam, daß man in Berkeley auch wesentlich höhere Strahlungsintensitäten mit bedeutend geringerer »Energiespreizung« einsetzen konnte. Ausgangsmaterial war praktisch ein Gemisch der Kurium-Isotope 244 (95 %) und 246 (4,5 %), das mit $^{12}$C-Kernen beschossen wurde:

$$^{246}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{254}\text{“}102\text{”} + 4\,\mathrm{n}$$

Daß nicht Kurium-244, sondern Kurium-246 sich umwandelte, vermeinte man durch das Auftreten der »Tochtersubstanz« Fermium-250 bewiesen zu haben, da das »neue« Isotop ein $\alpha$-Strahler war (Halbwertszeit rd. 3 Sekunden, Energie des $\alpha$-Zerfalls: 8,3 MeV):

$$^{254}\text{“}102\text{”} \xrightarrow[3\,\mathrm{s}]{-{}^{4}\mathrm{He}} {}^{250}_{100}\mathrm{Fm}$$



Synchrozyklotron im Vereinigten Kernforschungsinstitut in Dubna

Zugleich diente den Forschern in Berkeley der »Nachweis« von Fermium-250 als indirekte Bestätigung für das Isotop $^{254}$"102", dessen chemische Identifizierung auf Grund der kurzen Halbwertszeit nicht möglich war. Ebenso wie die sowjetischen Forscher fanden aber auch die Amerikaner keine Halbwertszeit von 10 Minuten. In einer Veröffentlichung vom 4. Juni 1958 gaben sie ihre Ergebnisse in den »Physical Review Letters« bekannt [14], nachdem sie in einer — ebenfalls vom 4. Juni datierten — Arbeit über ihre vergeblichen Versuche zur Auffindung des »10-Minuten-Isotops« von Element 102 berichtet hatten. Zugleich bestätigten *Ghiorso* und Mitarbeiter in ihrer Veröffentlichung die Ergebnisse der Moskauer Versuche zum Isotop $^{253}$102. Sollten die Stockholmer Versuche seinerzeit nicht zu Atomen des Elements 102 geführt haben? Auf Grund ihrer Ergebnisse beanspruchten jetzt die Amerikaner die Priorität der Entdeckung. Doch bestand sie zu Recht?

Ab 1961 begann man im Laboratorium für Kernreaktionen in Dubna/UdSSR eine systematische Erforschung des Elements 102. Hier waren alle Voraussetzungen gegeben, um eventuell auch »das Zünglein an der Waage« spielen zu können. Den sowjetischen Forschern unter Leitung von *Georgi Nikolajewitsch Flerov* (geb. 1913) standen starke Strahlintensitäten sowie höchstempfindliche Detektoren zum Nachweis auftretender Zerfallsprodukte zur Verfügung. Ebenso hatte man in den letzten Jahren systematisch die theoretischen Kenntnisse über die Kernreaktionen erweitert. Und schließlich: Professor *Flerov* war kein »Anfänger«. Eingeschworen auf die Kernphysik, entdeckte er schon 1940 gemeinsam mit *K. A. Petržak* die spontane Spaltung des Urankerns-238. Dieses Problem hatte die Physiker sogleich nach den *Hahn-Straßmann*schen Veröffentlichungen beschäftigt. *N. Bohr* und *J. Wheeler* wiesen noch 1939 in einer Arbeit auf die Möglichkeit eines derartigen Prozesses hin. Im Mai desselben Jahres versuchte *W. E. Libby*, der spätere Nobelpreisträger für Chemie des Jahres 1960, an der California-Universität, die spontane Spaltung von Uran- und Thorium-Kernen nachzuweisen, allerdings ohne Erfolg. Dies gelang erst *Petržak* und *Flerov*, als diese mit äußerst empfindlichen Ionisationskammern den »spontanen« Impulsen nachgingen.



*Georgi Nikolajewitsch Flerov,* Direktor des Laboratoriums für Kernreaktionen beim Vereinigten Kernforschungsinstitut in Dubna

Mitte 1963 wurden in Dubna die ersten Atome des Elements 102 mit der Massenzahl 256 beim Beschuß von Uran-238 mit Neon-Kernen erhalten [15]:

$$^{238}_{92}U + {}^{22}_{10}Ne \rightarrow {}^{256}102 + 4\,n$$

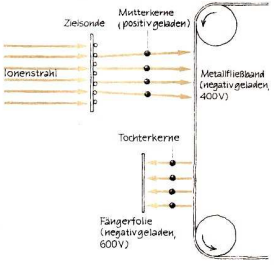
Die Halbwertszeit seines α-Zerfalls betrug acht Sekunden, ein Ergebnis, das von den Abschätzungen der Amerikaner für dieses Isotop deutlich abwich. Sollten eventuell auch die Untersuchungen und Schlußfolgerungen aus Berkeley des Jahres 1958 nicht hieb- und stichfest sein? Die Nachprüfungen zum »254er-Isotop« der amerikanischen Arbeitsgruppe ergaben ebenfalls merkliche Diskrepanzen mit den eigenen Werten! War dem Element 102 wirklich so schwer beizukommen?

Jetzt ging man in Dubna mit fünf getrennten Arbeitsgruppen »zum Angriff« über. Nur das, was unabhängig voneinander zum gleichen Ergebnis führte, galt als gesichert. Die Mühe lohnte sich. Es gelang, fünf Isotope des Elements 102 mit den Massenzahlen von 252 bis 256 zu synthetisieren. Zugleich konnte man den Beweis antreten, daß sowohl die Stockholmer Versuche als auch die Arbeiten aus den USA seinerzeit fehlerhaft waren. Ebenso konnte man bestätigen, daß die 1957 am Moskauer Atomenergie-Institut unternommenen Versuche ebenfalls zu einem Isotop des Elements 102 geführt hatten; allerdings war der damals mit 253 angegebene Massenwert in 252 zu korrigieren.

Fassen wir zusammen: In Moskau gelang 1957 die Synthese von Atomen des Elements 102; in Dubna wies man die Fehlerhaftigkeit früherer Versuche von Stockholm und Berkeley nach; man synthetisierte fünf Isotope dieses Elements und untersuchte sie umfassend. In all diesen Punkten sahen die Forscher in Dubna die Grundlage dafür, die Entdeckung des Elements 102 sowjetischen Wissenschaftlern zuzusprechen: Die Väter dieses Elements arbeiten in Dubna! Die Mehrzahl von ihnen schlug als Namen für das Element 102 »Joliotium« vor [16].

## Im Wettlauf mit der Zeit: Nochmals Element 102; Element 103

Die kurzen Halbwertszeiten der neu entdeckten Nuklide gestalteten ihren Nachweis immer schwieriger, da ein Großteil der aufgebauten neuen Atome zerfiel, ehe er analysiert werden konnte. Deshalb sann man auf Wege, um die Reaktionsprodukte »blitzschnell« in den »Analysator« zu schaffen. Dazu bediente man sich bei der Nacharbeitung der Stockholmer Versuche im Jahre 1958 in Berkeley einer Weiterentwicklung der schon zuvor erwähnten Rückstoßtechnik.




Schematische Darstellung der Rückstoß-Fließband-Technik

Die durch den Rückstoß von der Zielsonde abgeschleuderten »Mutterkerne« haben wegen der Kürze der Zeit ihre Elektronenschalen noch nicht aufgebaut. Folglich werden sie (als positiv geladene Teilchen) von dem negativ geladenen

(Metall-)Fließband angezogen, das sich mit großer Geschwindigkeit in Richtung der Fängerfolie bewegt. An dieser herrscht ein noch größeres (negatives) Potential, das die Folgeprodukte der Mutterkerne (»Tochterkerne«) von dem Fließband »abzieht«. Aus der Geschwindigkeit des Fließbandes sowie der Verteilung und Aktivität der Folgeprodukte an der Fängerfolie kann auf die Halbwertszeit der Spontanspaltung bzw. des $\alpha$-Zerfalls der Mutterkerne geschlossen werden.

Wenngleich die Versuche zur Synthese von Element 102 in Berkeley nicht den Erfolg hatten, den man sich wünschte, so bedeutete doch schon die Entwicklung dieser Nachweismethode eine große Leistung.

Die Rückstoß-Fließband-Technik wurde auch zur Identifizierung des letzten Gliedes der Aktinidenreihe, des Elements 103, eingesetzt. Im Frühjahr 1961 bestrahlten *Scaborg, Ghiorso* und Mitarbeiter in Berkeley 3 $\mu$g eines Gemisches von Kalifornium-Isotopen (Massenzahlen: 249, 250, 251 und 252) im Linearbeschleuniger mit Bor-Kernen ($^{10}_{5}$B, $^{11}_{5}$B). Dabei beobachteten sie eine $\alpha$-Aktivität von 8,6 MeV mit einer Halbwertszeit von 8 ± 2 Sekunden. Schon dieser schnelle Zerfall der neuen aufgebauten Atome ließ damals eine genaue Festlegung des Reaktionstyps nicht zu:

$$^{246+k}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{11}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{257}103 + \mathrm{kn} \quad k = 4,5,6$$

$$^{247+k}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{10}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{257}103 + \mathrm{kn} \quad k = 3,4,5$$

Die Entdecker bezeichneten das neue Element zu Ehren des 1958 verstorbenen Direktors des Radiation Laboratory in Berkeley, *Ernest O. Lawrence*, als Lawrenzium, Symbol Lw. 1965 wurde von der »Commission of Atomic Weight« vorgeschlagen, das Elementsymbol für Lawrenzium in Lr abzuändern. Mit der Namensgebung für das Element 103 wurde ein Mann geehrt, der 1930/32 durch seine Entdeckung des Zyklotrons eine der wesentlichsten Voraussetzungen zum Aufbau neuer Nuklide geschaffen hatte.

Kürzlich wurden von *M. T. Nurmia* die Halbwertszeit des »Lawrenzium-257«-Isotops auf 5 Sekunden und die Massenzahl auf 258 berichtigt.

## Jenseits der Aktiniden: Element 104 und 105

*»Wir sind sicher, daß man in den nächsten Jahren auf dem Gebiet der Kernphysik, insbesondere im Zusammenhang mit der Gewinnung neuer Transurane, Erfolge erzielen wird.«*

*G. N. Flerov*, Usp. fiz. Nauk (Fortschr. physik. Wiss. UdSSR) **73**, 655 (1961)

Und wieder vergingen nur wenige Jahre, bis die Öffentlichkeit von der Entdeckung eines weiteren Elements unterrichtet wurde. Um die Mitte des Jahres 1964 gelang einer neunköpfigen Arbeitsgruppe des Kernforschungszentrums in Dubna unter Leitung von *G. N. Flerov* die Synthese von Atomen des Elements 104: Das erste Transaktiniden-Element war entdeckt! [17]

Ausgangsmaterial war Plutonium-242, das mit hochenergetischen Atomkernen des Edelgases Neon beschossen wurde. Die Ausbeuten waren — wie nicht anders zu erwarten — gering. Trotz der relativ hohen Strahlintensität von $2 \cdot 10^{12}$ Neon-Projektilen je Sekunde kam es nur vereinzelt zur Bildung eines sogenannten Zwischenkerns; dieser ging dann unter sofortiger Aussendung von vier Neutronen in das Isotop der Massenzahl 260 über:

$$^{242}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow ({}^{264}104) \rightarrow {}^{260}104 + 4\,\mathrm{n}$$

Die Synthese dieser neuen Atome sowie ihr Nachweis sind Meisterleistungen ersten Ranges. Man arbeitete ebenfalls nach der Rückstoß-Fließband-Technik. Ihre Beherrschung sowie die Entwicklung neuer Geräte und Detektoren für die einwandfreie Identifizierung der zu erwartenden Atome verlangten höchste Anstrengungen. Doch zahlte sich die Mühe aus. Obwohl beispielsweise in zwei Versuchsreihen bei 690 Stunden Bestrahlungszeit insgesamt nur 12 (!) Atome entstanden waren, die auch noch mit einer Halbwertszeit von etwa 0,3 Sekunden (!) unter Spontanspaltung zerfielen, gelang ihr exakter physikalischer Nachweis. Zu Ehren des bekannten sowjetischen Physikers *Igor Wassiljewitsch Kurčatov* wurde das neue Element 1966 Kurtschatowium, Symbol Ku, genannt.

*Kurčatov* wurde am 12. Januar 1903 im Gouvernement Ufa als Sohn eines Landvermessers geboren. Mit 20 Jahren beendete er an der Krim-Universität sein Studium in den Fächern Physik und Mathematik. Von 1923 bis 1925 be-



*Igor Wassiljewitsch Kurčatov*, Altmeister der sowjetischen Atomwissenschaft

schäftigte er sich an der Technischen Hochschule Baku mit Fragen der Elektrotechnik. Anschließend arbeitete er am Leningrader Physikalisch-Technischen Institut hauptsächlich über Probleme der Seignette-Elektrizität und habilitierte hier im Jahre 1933. Seine kernphysikalischen Forschungen begann *Kurčatov* 1934, also zu einer Zeit, in der so mancher seiner Fachkollegen die wissenschaftliche Arbeit vorrangig auf andere Gebiete, wie die der Halbleiter und Dielektrika, ausgedehnt wissen wollte. Doch *Kurčatov* hielt ihnen entgegen[1]): »Erinnert ihr euch denn nicht, wie wir uns nach der Mitteilung *Chadwicks* über die Entdeckung des Neutrons dem Atomkern zuwandten? Wir haben einen Protonenbeschleuniger gebaut, Versuche angestellt . . . Wozu? . . . Die Physiker wissen noch nichts über den Atomkern. Seine Erforschung hat ja erst vor zwei Jahren begonnen. Wir haben das Lithium gespalten. Gespalten . . .? Nachgezogen . . .! Denn die ersten waren Cambridge, Paris, Rom! Warum nicht Charkow? Warum nicht Leningrad? Liegt es etwa an der russischen Rückständigkeit? Nein, zum Teufel! Diese Zeit ist vorbei! Keiner von uns wurstelt schließlich für sich allein wie unsere Vorgänger. In Charkow gab es noch vor drei Jahren keine Physikforschung, heute haben wir da bereits ein ausgezeichnetes Institut. Mit seinen Anlagen haben wir in nur zwei Monaten nachgeholt, was in Cambridge getan wurde — das Laboratorium *Rutherfords* aber besteht schon seit zwanzig Jahren!

Wir haben nachgezogen.

Wir müssen mit Forschungen beginnen, die uns helfen, die Kernstruktur besser zu verstehen. Wir müssen experimentell die Besonderheiten des Kerns studieren. Wenn wir mal mit unserem Latein zu Ende sein sollten, so werden uns eben die Theoretiker — *Frenkel, Tamm, Landau* — vorwärtshelfen.«

*Kurčatov* hatte sich der Kernphysik verschrieben. Schon 1935 gelang ihm die Entdeckung der Kernisomerie künstlich radioaktiver Nuklide. Drei Jahre später berichtete er auf der »Zweiten Allunionskonferenz über den Atomkern« über Arbeiten zur Weiterentwicklung und Ergänzung der *Fermi*schen Untersuchungen der Neutronenbestrahlung von Atomkernen. Auf einer weiteren Unionskonferenz über die Physik des Atomkerns, die im November 1940 in Moskau stattfand, berichteten *Kurčatov* und der Leningrader Physiker *Juli Chariton* über die Bedingungen, unter denen eine Kettenreaktion im Uran ablaufen könne. Damit war das Problem der Gewinnung von Kernenergie angesprochen.

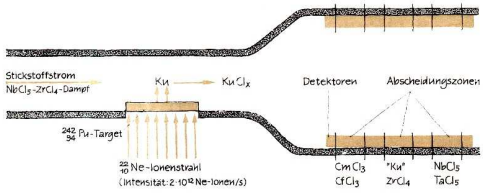
Während des Krieges war *Kurčatov* anfangs mit aktuellen Aufgaben zur Verteidigung seiner Heimat beschäftigt. Im Frühsommer des Jahres 1942 hatte nun die sowjetische Regierung zuverlässige Informationen darüber erhalten, daß in Deutschland und den USA unter strengster Geheimhaltung an der Entwicklung von Atomwaffen gearbeitet wurde. In Anbetracht dieser Situation entschloß man sich in der Sowjetunion, das Tempo der kernphysikalischen Forschungen zu beschleunigen. Ende des Jahres 1942 wurde *Kurčatov* zum wissenschaftlichen Leiter der Atomforschung berufen.

Nach der verbrecherischen Bombardierung von Hiroshima und Nagasaki durch die Amerikaner und auf Grund der unverhüllten Drohungen diplomatischer Kreise in den USA, einen Atomkrieg gegen die Sowjetunion führen zu wollen, sah sich die sowjetische Regierung gezwungen, das Atombombenmonopol der Amerikaner zu brechen. Unter Leitung von *Kurčatov* wurde die erste Atombombe gebaut, der 1953 die erste Wasserstoffbombe folgte.

*Kurčatov* wurde der breiteren Öffentlichkeit im Jahre 1954 bekannt: Als am 27. Juni 1954 in Obninsk bei Moskau das erste Atomkraftwerk der Welt eingeweiht wurde, war er dessen Leiter. *Kurčatovs* kernphysikalische Arbeiten betreffen zahlreiche Gebiete der Atomphysik. Hier sei nur noch erwähnt, daß von ihm auch der Entwurf des großen Beschleunigers stammt, mit dem in Dubna experimentiert wurde.

Am 7. Februar 1960 starb *Kurčatov* in Moskau. Mit ihm verlor die Sowjetunion nicht nur einen hervorragenden Physiker, sondern auch einen großen

[1]) Golowin, J., Wochenpost **16**, 14 (1969).




Schematische Darstellung des Versuchs zum „chemischen" Nachweis von Atomen des Elements 104

Humanisten, der bis zu seinem Lebensende unermüdlich für das Verbot aller Kernwaffen eingetreten war.

Doch zurück zum Element 104! Der Theorie nach mußte es sich bei diesem um das »Eka-Hafnium« handeln.

Auch der »chemische« Beweis hierfür wurde von den sowjetischen Forschern in überzeugender Weise angetreten [18]. Danach leiteten sie an dem mit Neon-Kernen bestrahlten Plutonium-242 einen chlorierenden Gasstrom vorbei. Als Trägergas diente Stickstoff von 1,5 Atmosphären, dem $ZrCl_4$- und $NbCl_5$-Dampf im Verhältnis 3:1 mit einem Partialdruck von 0,2 Torr beigemischt war. Die Temperatur dieses Gasgemisches lag zwischen 300 und 350 °C. Die (als Folge des bei der Kernreaktion erlittenen Rückstoßes) herausgeschleuderten Kurtschatowium-Atome wurden chloriert und vom Gasstrom mitgeführt. In Vergleichsversuchen hatte man vorher die Stelle markiert, an der sich die Kurtschatowiumverbindung niederschlagen müßte, wenn sie sich analog der Zirkonium- bzw. Hafniumverbindung verhielte. Ebenso kannte man auch die Zonen, an denen sich bei analog durchgeführten Versuchen Kurium- und Kalifornium- bzw. Niob- und Tantalchlorid abgeschieden hatten. Der Vergleich mit der Kurium- bzw. Kalifornium-verbindung war wichtig, um daran das »aktinidenähnliche« bzw. »aktinidenfremde« Verhalten der Kurtschatowiumverbindung zu erkennen; der Vergleich mit der Niob- bzw. Tantalverbindung konnte darüber Auskunft geben, ob man im Periodensystem nicht »zu weit gekommen« war.

Das Experiment zeigte eindeutig die chemische Zugehörigkeit des Kurtschatowiums zu den Elementen der vierten Nebengruppe. Und somit war, dreißig Jahre nach *Fermis* ersten Neutronenbestrahlungsversuchen, das erste wirkliche »Eka«-Element jenseits des Urans entdeckt.

Im Jahre 1967 fand die Arbeitsgruppe um *G. N. Flerov* am Vereinigten Kernforschungsinstitut in Dubna beim Beschuß von Amerizium-243 mit hochbeschleunigten Neon-22-Kernen Hinweise auf das Entstehen von Atomen des Elements 105:

$$^{243}_{95}\mathrm{Am} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \longrightarrow {}^{261\text{ bzw. }260}105 + 4 \text{ bzw. } 5\ \mathrm{n}$$

Auch in den USA nahm man sich der Synthese des Elements 105 an. *A. Ghiorso* und seine Mitarbeiter vom California Lawrence Radiation Laboratory in Berkeley konnten 1970 melden, daß ihnen durch Beschuß von Kalifornium-249 mit Stickstoff-15-Kernen der Energie 84MeV ebenfalls die Synthese von Atomen des Elements 105 gelungen war:

$$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} \longrightarrow {}^{260}105 + 4\ \mathrm{n}$$

Anfangs wurden in der Stunde etwa sechs neue Atome aufgebaut. Diese konnten jeweils an Hand ihrer α-Strahlung (Halbwertszeit $\tau\ ^1/_2 = 1{,}6 \pm 0{,}3$ s) und des Zerfalls der »Tochterkerne«, $^{256}_{103}$Lr, identifiziert werden:

$$^{260}105 \longrightarrow {}^{256}_{103}\mathrm{Lr} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

$\longrightarrow$ weiterer Zerfall

Die in Dubna laufenden Untersuchungen ergaben für die Atome des Elements 105 eine Halbwertszeit des α-Zerfalls von 1,8 ± 0,6 s. Daneben wurde auch ein geringer Anteil an Spontanspaltung des ($^{243}$Am + $^{22}$Ne)-Reaktionsprodukts registriert.
Ebenso wie beim Element 104 wurde der »chemische« Beweis für die Zugehörigkeit der neu synthetisierten Atome zur 5. Nebengruppe des Periodensystems in Dubna durch *I. Zvara* und Mitarbeiter geführt. Sie fanden, daß das Chlorid des neu entstandenen Elements weniger flüchtig als Niob(V)-chlorid, $NbCl_5$, aber flüchtiger als Hafnium(IV)-chlorid, $HfCl_4$, ist. Dieses Verhalten entspricht dem Gang der Eigenschaften, die bei den bisher bekannten Chlorid»paaren« der vierten und fünften Nebengruppe beobachtet wird. Somit ist auch von der »chemischen Seite« der Platz des Elements 105 als »Eka-Tantal« sichergestellt.
Mit der gelungenen Synthese von Atomen eines weiteren Transaktiniden-Elements ergibt sich zwangsläufig die Frage: Wie wird es weitergehen?

## g,g-Kerne und »Magische Zahlen«

Für den Aufbau von Atomen des Elements 105 haben die Kernphysiker auch noch weitere Reaktionsmöglichkeiten »in Reserve«. So kann man als Ausgangsmaterial Berkelium-249 bzw. Einsteinium-254 wählen; als Geschoßteilchen kommen Sauerstoff- bzw. Kohlenstoff-Kerne in Frage:

$^{249}_{97}\mathrm{Bk} + {}^{16}_{8}\mathrm{O} \longrightarrow$ Element 105

$^{254}_{99}\mathrm{Es} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow$ Element 105

Man kann nun ziemlich genau abschätzen, daß die letzte Kernreaktion den größten Wirkungsquerschnitt haben müßte, während die »$^{243}$Am$^{22}$Ne- bzw. $^{249}_{98}\mathrm{Cf}/{}^{16}_{7}$N-Reaktion« am »schlechtesten« wegkommen. Weshalb beschritten die sowjetischen und amerikanischen Forscher trotzdem diese »ungünstigen« Wege?
Beim Aufbau eines höheren Kerns hat man fast immer die Auswahl zwischen verschiedenen Kombinationen von »Ausgangskern : Geschoß«. In zahlreichen Experimenten konnte man zeigen, daß die Kombination

»Ausgangskern mit hoher Kernladungszahl plus Geschoß mit kleiner Kernladungszahl«

jeweils die höchsten Ausbeuten ergibt. Dies leuchtet ein, da bei Verwendung immer schwererer Geschoßteilchen in steigendem Maße die Projektilenergie erhöht werden muß, um die »Coulomb-Abstoßung« zu überwinden. Zwangsläufig ist damit aber auch eine erhöhte Anregung des Zwischenkerns verbunden, die dessen verstärkte Spaltung nach sich zieht.
In der Wahl der Ausgangskerne (und damit auch der Geschoßkerne) ist man nun insofern beschränkt, als z. Z. noch nicht beliebige Mengen aller Transurane zur Verfügung stehen und bei einigen Elementen bestimmte Nuklide auch in ferner Zukunft noch nicht bereitgestellt werden können. Die zunehmende Instabilität von Atomkernen höherer Elemente ist hierfür verantwortlich. Ehe ausreichende Mengen an höheren Transuranen (speziell der Transkurium-Elemente) in Hochflußkernreaktoren bei Neutronenflüssen von maximal $5 \cdot 10^{15}$ Neutronen/cm$^2 \cdot$ s aufgebaut werden können, ist wegen des konkurrierenden radioaktiven Zerfalls ein Großteil der Kerne schon wieder zerfallen. Aus diesen einleuchtenden Gründen »wählte« man z. B. in Dubna eben Ausgangskerne niederer Transurane ($_{94}$Pu für Element 104, $_{95}$Am für Element 105) und beschoß sie mit den »schweren« Neuonenkernen der Masse 22.
Im Prinzip wäre nach bisher Gesagtem natürlich ein Beschuß mit den »leichten« Neonkernen der Masse 20 günstiger gewesen. Bei Kernreaktionen mit schweren Ionen entstehen aber infolge Neutronen»verdampfung« aus dem Zwischenkern nur Nuklide mit einem Neutronenunterschuß. Dieses Neutronendefizit ist einer der Gründe, daß derartige Kerne instabiler sind als neutronenreichere Kerne des betreffenden Elements. Durch Verwendung von schweren Neonkernen versuchte man in Dubna das Neutronendefizit in den Endkernen zu verringern. Ebenso ging man auch bei den Ausgangsatomen Plutonium bzw. Americium von möglichst schweren Kernen aus.

Bezeichnet man gerade bzw. ungerade Zahlen von Z (Z=Kernladungszahl=Protonenzahl) und N (N=Neutronenzahl) mit g und u, so kann man die Nuklide (und damit auch die Kerne) in vier Gruppen aufteilen: g,g-, g,u-, u,g-, und u,u-Nuklide bzw. Kerne.

Von den rd. 270 stabilen Nukliden sind
rd. 160 g,g-Nuklide (z.B. $^{4}_{2}\mathrm{He}, {}^{12}_{6}\mathrm{C}, {}^{16}_{8}\mathrm{O}$)
rd. 55 g,u-Nuklide (z.B. $^{3}_{2}\mathrm{He}, {}^{9}_{4}\mathrm{Be}, {}^{13}_{6}\mathrm{C}$)
rd. 50 u,g-Nuklide (z.B. $^{7}_{3}\mathrm{Li}, {}^{11}_{5}\mathrm{B}, {}^{15}_{7}\mathrm{N}$)
4 u,u-Nuklide ($^{2}_{1}\mathrm{H}, {}^{6}_{3}\mathrm{Li}, {}^{10}_{5}\mathrm{B}, {}^{14}_{7}\mathrm{N}$)

| Ordnungszahl | Reaktionstyp (geordnet nach abnehmenden Wirkungsquerschnitten) |
|---|---|
| 106 | $(^{254}_{99}\mathrm{Es} + {}^{14}_{7}\mathrm{N}) > (^{252}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{16}_{8}\mathrm{O}) > (^{244-248}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne})$ |
| 107 | $(^{254}_{99}\mathrm{Es} + {}^{16}_{8}\mathrm{O}) > (^{249}_{97}\mathrm{Bk} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne})$ |
| 108 | $(^{252}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne})$ |
| 109 | $(^{254}_{99}\mathrm{Es} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne})$ |
| 110 | $(^{257}_{100}\mathrm{Fm} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne})$ |

Wir sehen also, daß die Kernphysiker schon sehr genaue Vorstellungen vom Aufbau höherer Aktiniden- und Transaktiniden-Elemente haben. So ist es von ihnen auch keine leichtfertige Spekulation, Synthesemöglichkeiten für weitere Elemente anzugeben. Danach dürften in gar nicht allzu ferner Zeit Atome der Elemente bis zur Ordnungszahl 110 (Eka-Platin) aufgebaut werden können: Neben der Verwendung von Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- (Fluor-) und Neonkernen als Geschoßteilchen bei Kernreaktionen werden von den Physikern auch Aufbaureaktionen mit »superschweren« Kernen (z. B. $^{24}_{12}\mathrm{Mg}$, $^{48}_{20}\mathrm{Ca}$) diskutiert. Für den Fall, daß der Ausgangskern nur einen Teil des Geschosses einfängt, sollten sich noch »vernünftige« Wirkungsquerschnitte ergeben, so daß man die wenigen entstehenden Atome nachweisen kann. Ein Beispiel für diesen Typ von Kernreaktionen wäre der Beschuß von Kalifornium-252 mit »schweren« Kalzium-Kernen:

$$^{252}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{48}_{20}\mathrm{Ca} \rightarrow {}^{276-274}108 + (4 \text{ bzw. } 6)\,\mathrm{n} + {}^{20}_{10}\mathrm{Ne}$$

Formal handelt es sich bei dieser Reaktion um einen Beschuß von Kalifornium-Atomen mit Neon-28-Kernen, wobei letztere »reichlich« Neutronen mitbringen. Auch hieran sieht man wieder, daß der Aufbau neutronenreicher Kerne ein erstrebenswertes Ziel der Kernphysiker ist. So richtet man auch das Augenmerk auf die Synthese neutronenreicher Nuklide bekannter Transurane, die dann als relativ langlebige Ausgangskerne bei weiteren Versuchen eingesetzt werden können.

Und wie sieht es nun mit den zu erwartenden Halbwertszeiten der höheren Transaktinidenelemente aus? Nach dem auf *Bohr* und *Wheeler* zurückgehenden »Tropfenmodell« des Atomkerns folgt zwar, daß die Halbwertszeiten der Spontanspaltung der schwersten Nuklide mit steigendem Quotienten von $Z^2/A$ ($Z$ — Kernladungszahl; $A$ — Atommasse) abnehmen. Doch gibt diese Beziehung nur ein grobes Bild der Verhältnisse wieder. Beispielsweise haben — im Gegensatz zu den Forderungen dieses Kernmodells — bei den Transuran-Elementen die g,u- und u,g-Kerne um den Faktor $10^3$ bis $10^6$ größere Halbwertszeiten als die g,g-Kerne. Deshalb kam man zu der Vermutung, daß das sonst so bewährte »Tropfenmodell« im Bereich der Transurane generell versagen könnte. Damit wären auch die Abschätzungen zu Halbwertszeiten noch unbekannter Nuklide höherer Elemente sicher nach oben zu korrigieren. Eine Bestätigung dieser Annahme ist die unlängst von *Seaborg* bekanntgegebene Entdeckung des Isotops $^{258}_{101}\mathrm{Md}$, das — obwohl hier sogar u,u-Kerne (Protonenzahl — 101, Neutronenzahl — 157) vorliegen — mit seiner Halbwertszeit des $\alpha$-Zerfalls von etwa zwei Monaten wesentlich langlebiger ist, als »theoretisch« voraussehbar war (theoretische Halbwertszeit — 10 Stunden) [19].

Ebenso berechtigen auch die Schlußfolgerungen aus dem »Schalenmodell« des Atomkerns zu der Hoffnung, bei den Transaktinidenelementen auf Nuklide mit Halbwertszeiten von Tagen, Monaten und u. U. sogar Jahren (!) zu stoßen. Man hat nämlich gefunden, daß sich einzelne Kerne mit bestimmten Protonen- und Neutronenzahlen durch ihre Bindungsenergie, die Zahl ihrer Isotope und ihre kosmische Elementhäufigkeit deutlich gegenüber ihren Nachbarkernen auszeichnen. Es sind dies in erster Linie Kerne, deren Protonen- und/oder Neutronenzahl einen der Zahlenwerte 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 bzw. 152 aufweisen. Wie die Physiker herausgefunden haben, sind auch Protonen und Neutronen

nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten in den Atomkernen auf »Schalen« geordnet. Jede dieser Schalen kann nur eine bestimmte Anzahl von Nukleonen (Protonen, Neutronen) aufnehmen; die jeweiligen Nukleonenzahlen, bei denen das eintritt, sind die zuvor angeführten Zahlenwerte! In der angelsächsischen Literatur hat sich für diese ausgezeichneten Zahlen der Name »magic numbers« (Magische Zahlen) eingebürgert. Dies hat historische Gründe. Einmal gelang die Deutung dieser Zahlen vor Aufstellen des Schalenmodells nicht im Rahmen der damals benutzten Kernmodelle, zum anderen ließ das anfangs bekannte spärliche empirische Material die Bevorzugung der Magischen Zahlen nur bei einiger Phantasie erkennen.

Nach der Theorie des »Schalenmodells« wäre die nächste »magische (Neutronen-)Zahl« 184. Diese dürfte bei den Elementen mit Ordnungszahlen in der Gegend von 109 bis 112 erwartet werden. Hier hätte man dann vielleicht wieder mit längeren Halbwertszeiten der Nuklide zu rechnen. Wie weit diese Vermutung »vernünftig« ist, kann aber schließlich nur durch das Experiment entschieden werden. Denn schon oft hat sich bei der Erforschung höherer Transurane gezeigt, daß Analogiebetrachtungen sowie Extrapolationen zu schweren Fehlschlüssen führen können. Aber auch unabhängig davon, wie »weit« man beim Aufbau neuer Kerne noch kommen wird, dürfte schließlich doch einmal der Fall eintreten, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Kerns größer ist als seine Bildungsgeschwindigkeit. Für das »erste Element«, bei dem dieses Verhalten dann beobachtet würde, schlug 1962 der französische Kernphysiker *M. Haissinsky* den Namen »Cosmium« vor.

Benutzte Literatur:


[1] *Fermi, E.:* Nature **133**, 898 (1934).
[2] *Hahn, O.*, u. *F. Straßmann:* Naturwissenschaften **27**, 11 (1939).
[3] *Noddack, I.:* Angew. Chem. **47**, 653 (1934).
[4] *Meitner, L.*, u. *O. R. Frisch:* Nature **143**, 239 (1939).
[5] *Hahn, O.*, u. *L. Meitner:* Naturwissenschaften **24**, 158 (1936).
[6] *McMillan, E. M.*, u. *P. H. Abelson:* Physic. Rev. **55**, 510 (1939); **57**, 1185 (1940).
[7] *Starke, K.:* Unveröffentl. Forsch.-Ber. vom 20. Mai 1941.
[8] *Starke, K.:* Naturwissenschaften **30**, 107, 577 (1942); *Straßmann, F.*, u. *O. Hahn:* Naturwissenschaften **30**, 256 (1942).
[9] *Hahn, O.:* Vom Radiothor zur Uranspaltung, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1962, S. 150.
[10] Vgl. u. a. *Ghiorso, A.*, et al.: Physic. Rev. **99**, 1048 (1955).
[11] *Ghiorso, A.*, et al.: Physic. Rev. **98**, 1518 (1955).
[12] *Fields, P. R.*, et al.: Physic. Rev. **107**, 1460 (1957).
[13] *Flerov, G. N.*, et al.: Dokt. Akad. Nauk SSSR **120**, 73 (1958).
*Flerov, G. N.:* Proc. 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 14, S. 151;
vgl. auch *Flerov, G. N.*, et al.: Ž. éksper. teoret. Fiz. **38**, 82 (1960).
[14] *Ghiorso, A.*, et al.: Physic. Rev. Letters **1**, 18 (1958).
[15] *Donets, E. D.:* Dubna, Preprint R-1383 (1963); Atom. Énerg. (russ.) **16**, 195 (1964).
[16] Wissenschaft und Fortschritt **18**, 154 (1968).
[17] *Flerov, G. N.*, et al.: Physics Letters **13**, 73 (1964).
Joint Institute of Nuclear Research (Dubna/UdSSR), Preprint D-1818 (1964);
[18] *Zvara, I., Ju. T. Čuburkov, R. Caletka, T. S. Zvarova, M. R. Šalaevskij* u. *B. V. Silov:* Atom. Énerg. **21**, 83 (1966); *Zvara, J., Ju. T. Čuburkov* et al.: J. inorg. nuclear Chem. **32**, 1885 (1970).
[19] Wissenschaft und Fortschritt **18**, 160 (1968).

## Entdeckungsjahre der einzelnen Elemente

| Element | Entdeckungsjahr |
|---|---|
| Aktinium | 1899 |
| Aluminium | 1754 |
| Amerizium | 1944/45 |
| Antimon | um 3000 v. u. Z. |
| Argon | 1894 |
| Arsen | 4. Jh. |
| Astat | 1940 |
| Barium | 1774 |
| Berkelium | 1949 |
| Beryllium | 1797 |
| Blei | 2500 v. u. Z. |
| Bor | 1808 |
| Brom | 1826 |
| Chlor | 1774 |
| Chrom | 1797 |
| Dysprosium | 1886 |
| Einsteinium | 1952 |
| Eisen | 2000 v. u. Z. |
| Erbium | 1843 |
| Europium | 1901 |
| Fermium | 1952 |
| Fluor | 1886 |
| Franzium | 1939 |
| Gadolinium | 1880 |
| Gallium | 1875 |
| Germanium | 1886 |
| Gold | um 5000 v. u. Z. |
| Hafnium | 1922 |
| Helium | 1895 |
| Holmium | 1879 |
| Indium | 1863 |
| Iridium | 1804 |
| Jod | 1813 |
| Kadmium | 1817 |
| Kalifornium | 1950 |
| Kalium | 1807 |
| Kalzium | 1808 |
| Kobalt | um 1735 |
| Kohlenstoff | vor 20 000 v. u. Z.*) |
| Krypton | 1898 |
| Kupfer | um 5000 v. u. Z. |
| Kurium | 1944 |
| Kurtschatovium | 1964 |
| Lanthan | 1839 |
| Lawrenzium | 1961 |
| Lithium | 1817 |
| Lutetium | 1905—1907 |
| Magnesium | 1808 |
| Mangan | 1774 |
| Mendelevium | 1955 |
| Molybdän | 1778 |
| Natrium | 1807 |
| Neodym | 1885 |
| Neon | 1898 |
| Neptunium | 1940 |
| Nickel | 1751 |
| Niob | 1801/1844 |
| »Nobelium« | 1957 ff. |
| Osmium | 1804 |
| Palladium | 1803 |
| Phosphor | 1669 |
| Platin | 16. Jh. |
| Plutonium | 1940 |
| Polonium | 1898 |
| Praseodym | 1885 |
| Promethium | 1941 ?<br>1945/1946 |
| Protaktinium | 1913/1918 |
| Quecksilber | vor 400 v. u. Z. |
| Radium | 1898 |
| Radon | 1900 |
| Rhenium | 1925 |
| Rhodium | 1803 |
| Rubidium | 1861 |
| Ruthenium | 1844 |
| Samarium | 1879 |
| Sauerstoff | 1771/1772 |
| Schwefel | Altertum |
| Selen | 1817 |
| Silber | um 2500 v. u. Z. |
| Silizium | 1811 |
| Skandium | 1879 |
| Stickstoff | 1772 |
| Strontium | 1793 |
| Tantal | 1802 |
| Technetium | 1936/1937 |
| Tellur | 1782 |
| Terbium | 1843 |
| Thallium | 1861 |
| Thorium | 1829 |
| Thulium | 1879 |
| Titan | 1791 |
| Uran | 1789 |
| Vanadin | 1801/1830—1831 |
| Wasserstoff | 1766 |
| Wismut | vor 1200 |
| Wolfram | 1781 |
| Xenon | 1898 |
| Ytterbium | 1878 |
| Yttrium | 1794 |
| Zäsium | 1860 |
| Zer | 1803 |
| Zink | Altertum |
| Zinn | um 1500 v. u. Z. |
| Zirkonium | 1789 |
| Element 105 | 1967—1970 |

*) Als Element erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts erkannt.

# Chronologische Übersicht über wichtige Fortschritte in der Kenntnis und Verwendung der chemischen Elemente

| | | |
|---|---|---|
| Zwischen 20 000 und 15 000 v. u. Z. Kohlenstoff | | Der Mensch der ausgehenden Altsteinzeit entdeckt verschiedene Methoden zum Feueranzünden nach dem Prinzip der Umwandlung von Arbeit in Wärme. Er kennt und verwendet Kohlenstoff in Form von Holzkohle als Zeichenmaterial. |
| Zwischen 6000 und 5000 v. u. Z. | | Kurz vor oder gleichzeitig mit dem Anbau von Hirse und Halmgetreide wird die Herstellung von Tongefäßen entwickelt. |
| Um 5000 v. u. Z. Kupfer und Gold | Kleinasien | Der Mensch der Jungsteinzeit beginnt mit der Benutzung von Kupfer und Gold, die, zunächst aus gediegenen Vorkommen gewonnen, kalt verarbeitet und vorwiegend für Schmuck und Repräsentation verwendet werden. |
| Zwischen 4500 und 3500 v. u. Z. Kupfer und Gold | Ägypten | Das Warmbearbeiten und Schmelzen von Kupfer und Gold sowie Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus karbonatischen Erzen werden entwickelt. |
| Um 3300 v. u. Z. Kupfer, Blei und Zinn | Ägypten, Mesopotamien | Zur Verbesserung seiner Eigenschaften werden dem Kupfer bei seiner Gewinnung Erze des Bleis und anderer Metalle zugesetzt; die ersten zinnhaltigen Bronzen treten auf. |
| Um 3000 v. u. Z. Antimon | China | Vereinzelt wird »metallisches« Antimon hergestellt. |
| Zwischen 3000 und 2000 v. u. Z. Eisen und Blei | Ägypten, Kleinasien | Das Eisen und seine Herstellung (Rennverfahren) werden bekannt; metallisches Blei wird hergestellt. In den Mittelmeerländern herrscht die Hochbronzezeit. |
| Um 2500 v. u. Z. Silber | Kleinasien | Das Silber wird als weitgehend reines Metall gewonnen; die bereits länger bekannte Gold-Silber-Legierung »Asem« wird nun auch künstlich hergestellt. |
| Um 2000 v. u. Z. Kupfer | Ägypten | Primitive Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus sulfidischen Erzen werden entwickelt. |
| Um 1800 v. u. Z. Zinn | China, Japan | Metallisches Zinn wird möglicherweise erstmalig hergestellt. |
| Zwischen 1500 und 500 v. u. Z. | Ägypten, Phönizien, Israel | Die ersten Alkalien (Pflanzenasche, Soda, gebrannter Kalk) werden bemerkt und (wahrscheinlich zunächst als Haarbeizen) in Benutzung genommen; die Herstellung einfacher Glasflüsse wird entdeckt. |
| Um 1200 v. u. Z. Zinn | Indien | Metallisches Zinn wird erstmalig hergestellt. |
| Um 600 v. u. Z. | Griechenland | Die ersten Naturphilosophen (*Thales, Anaximander*) treten auf. Ihre Lehren enthalten starke materialistische Elemente. |
| Um 600 v. u. Z. Silber | Griechenland | Der Treibprozeß zur Gewinnung von Silber aus Blei bzw. armen Erzen wird angewendet. |
| Um 400 v. u. Z. Quecksilber | Griechenland | Das Quecksilber ist nachweislich bekannt. |
| Um 400 v. u. Z. | Griechenland | *Leukipp* und *Demokrit* begründen die — zunächst noch spekulative — Atomtheorie. |
| Um 350 v. u. Z. | Griechenland | *Aristoteles* entwickelt — ausgehend von Anschauungen des *Empedokles und Platons* — die Vier-Elementen-Lehre. |

| | | |
|---|---|---|
| Im 4. Jh. u. Z.<br>Arsen | | Metallisches Arsen wird vereinzelt hergestellt. |
| Im 9. Jh. u. Z. | Alexandria? | Erste primitive Destillationsverfahren werden entwickelt. |
| Im 5. Jh. u. Z. | Alexandria? | Die alchemistische Zwei-Elementen-Lehre (Schwefel/Quecksilber) entsteht. |
| Im 13. Jh. u. Z.<br>Wismut | Deutschland | Metallisches Wismut wird hergestellt. |
| Im 14. Jh. u. Z.<br>Eisengewinnung | Deutschland | Nachdem bereits v. u. Z. verschiedene Arten von Schachtöfen zur Metallgewinnung benutzt wurden, werden jetzt die ersten Hochöfen zur Eisengewinnung errichtet. |

---

| | |
|---|---|
| Um 1527 | *Paracelsus* entwickelt die Lehre von den »Tria prima«, den drei Elementen Schwefel, Quecksilber und Salz, und setzt den alchemistischen Versuchen zur Umwandlung unedler Metalle in Gold die latrochemie als praktische Nutzanwendung chemischer Kenntnisse vor allem in der Medizin entgegen |
| Um 1557<br>Platin | Erste schriftliche Nachricht über das in Kolumbien bereits bekannte Platin durch *J. C. Scaliger* |
| 1642 | *J. Jungius* entwickelt — anknüpfend an die griechischen Atomisten und zunächst ebenfalls noch spekulativ — einen auf der chemischen Analyse fußenden Elementbegriff |
| Um 1643 | *E. Torricelli* beweist die Existenz des Vakuums |
| Um 1648 | *J. B. van Helmont* führt die ersten Untersuchungen über Gase durch |
| 1669<br>Phosphor | *H. Brand* gewinnt durch Destillation von Urin elementaren Phosphor |
| Um 1671<br>Wasserstoff | *R. Boyle* stellt durch Lösen von Eisennägeln in Schwefel- oder Salzsäure erstmalig Wasserstoff her, ohne jedoch dessen Natur zu erkennen |
| Um 1697 | *G. E. Stahl* entwickelt die Phlogistontheorie |
| 1702<br>Borsäure | *W. Homberg* stellt Borsäure durch Erhitzen von Borax mit einer wäßrigen Eisen(II)-sulfatlösung dar. |
| Um 1727 | *St. Hales* entwickelt die experimentelle Technik der Gasanalyse |
| Um 1735<br>Kobalt | *G. Brandt* entdeckt in Wismuterzen das Kobalt |
| Um 1746<br>Schwefelsäure | *J. Roebuck* und *S. Garbett* stellen erstmalig Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren in technischem Maßstab her |
| 1747 | *M. W. Lomonossow* veröffentlicht die — von ihm intuitiv gefundene — kinetische Theorie der Wärme |
| 1748 | *M. W. Lomonossow* erkennt die Rolle der Luft beim »Verkalken« der Metalle |
| 1750 | *W. Watson* und *W. Brownrigg* veröffentlichen eine ausführliche Beschreibung des Platins |
| 1751<br>Nickel | *A. F. Cronstedt* entdeckt in scheinbar kupferhaltigem Erz einer schwedischen Kobaltmine das Nickel |
| 1754<br>Aluminiumoxid | *A. S. Marggraf* entdeckt im Alaun das Aluminiumoxid, $Al_2O_3$ |
| 1766<br>Wasserstoff | *H. Cavendish* beweist in seiner Veröffentlichung »Experiments on factitious air«, daß es von der Luft völlig verschiedene Gase gibt, und gibt die Entdeckung des Wasserstoffs bekannt |
| 1771/72<br>Sauerstoff | *C. W. Scheele* beobachtet bei der thermischen Zersetzung von Silberkarbonat das Auftreten von »Vitrolluft« (Sauerstoff) |
| 1772<br>Stickstoff | *D. Rutherford* und *H. Cavendish entdecken* — unabhängig voneinander — den Stickstoff |

| | |
|---|---|
| 1774<br>Sauerstoff | *J. Priestley* entdeckt — unabhängig von *C. W. Scheele* — den Sauerstoff |
| 1774<br>Chlor | *C. W. Scheele* erhält beim Behandeln von Braunstein mit »muriatischer Säure« (Salzsäure) »dephlogistisierte Salzsäure« (Chlor) |
| 1774<br>Bariumoxid,<br>Mangan(II)-oxid | *C. W. Scheele* entdeckt im Schwerspat das Bariumoxid, BaO, und in Braunsteinproben das Mangan(II)-oxid, MnO |
| 1774<br>Mangan | *J. G. Gahn* erhält durch Reduktion von Braunstein mit Kohlenstoff unreines Mangan-metall |
| 1778<br>»Molybdänsäure« | *C. W. Scheele* gewinnt aus Molybdänglanz, $MoS_2$, die »Molybdänsäure« ($MoO_3 \cdot 2\,H_2O$) |
| 1781<br>»Wolframsäure« | *C. W. Scheele* entdeckt im »Tungstein« die »Wolframsäure« ($WO_3 \cdot 2\,H_2O$) |
| 1781<br>Molybdän | *P. J. Hjelm* erhält bei der Reduktion von »Molybdänsäure« mit Kohlenstoff durch Karbide verunreinigtes Molybdän |
| 1782<br>Tellur | *Müller von Reichenstein* entdeckt in rumänischen Golderzen das Tellur |
| 1783 | *A. L. Lavoisier* gibt seine umfassende Theorie der Oxydationsvorgänge bekannt |
| 1783<br>Wolfram | *F.* und *J. J. de Elhuyar* stellen aus Wolframit »Wolframsäure« und aus dieser durch Reduktion mit Kohle metallisches Wolfram her |
| 1787 | *A. L. Lavoisier* entwickelt das »System der antiphlogistischen Chemie«, das sich durch zutreffende Erklärung der Oxydations-Reduktions-Vorgänge, eine neue Festlegung der Elemente, annähernd richtige Erkenntnis der Natur von Säuren, Basen und Salzen sowie starke Betonung quantitativer Untersuchungen auszeichnet, und schafft — gemeinsam mit *L. B. Guyton de Morveau, C.-L. Berthollet* und *A.-F. de Fourcroy* — die im wesentlichen heute noch gültige Nomenklatur der (anorganischen) Chemie |
| 1789<br>Zirkonium(IV)-oxid | *M. H. Klaproth* entdeckt bei der Untersuchung eines aus Ceylon stammenden Edelsteins das Zirkonium(IV)-oxid, $ZrO_2$ |
| 1789<br>Uran(IV)-oxid | *M. H. Klaproth* entdeckt im Uranpecherz das Uran(IV)-oxid, $UO_2$, das er für metallisches Uran hält |
| 1791<br>Titan(IV)-oxid | *W. Gregor* entdeckt in dem cornwallischen Eisensand das Titan(IV)-oxid, $TiO_2$ |
| 1793<br>Strontiumoxid | *M. H. Klaproth* entdeckt im Strontianit das Strontiumoxid, SrO |
| 1794<br>Yttererde | *J. Gadolin* isoliert aus dem Mineral Ytterbit die »Yttererde« |
| 1795<br>Titan(IV)-oxid | *M. H. Klaproth* entdeckt — unabhängig von *W. Gregor* — das Titan(IV)-oxid, $TiO_2$ |
| 1797<br>Berylliumoxid | *L. N. Vauquelin* entdeckt im Beryll das Berylliumoxid, BeO |
| 1797<br>Chrom | *L. N. Vauquelin* und *M. H. Klaproth* entdecken — unabhängig voneinander — im roten sibirischen Bleispat das Chrom |
| 1798<br>Tellur | *M. H. Klaproth* erkennt die elementare Natur des 1782 von *Müller von Reichenstein* entdeckten Tellurs |
| 1801<br>Vanadin | *A. M. del Rio* entdeckt in einem Bleierz von Zimapan in Mexiko das Vanadin, das er »Erythronium« nennt. Später hält er es für unreines Chrom |
| 1801<br>Niob | *Ch. Hatchett* entdeckt im Columbit, einem Eisen-Mangan-Erz aus Kolumbien, das Niob in Form seines Pentoxides, das allerdings stark durch Tantal(V)-oxid, $Ta_2O_5$, verunreinigt ist |
| 1802<br>Tantal | *A. G. Ekeberg* entdeckt das Tantal in Form seines Pentoxides, das allerdings stark durch Niob(V)-oxid, $Nb_2O_5$, verunreinigt ist |

| | |
|---|---|
| 1803<br>Zeriterde | *J. J. Berzelius* und *W. Hisinger* sowie *M. H. Klaproth* finden — unabhängig voneinander — die »Zeriterde« |
| 1803<br>Palladium,<br>Rhodium | *W. H. Wollaston* entdeckt in Platinerzproben Palladium und Rhodium |
| 1804<br>Osmium,<br>Iridium | *S. Tennant* entdeckt in den königswasserunlöslichen Rückständen von Platinerzproben Osmium und Iridium. Unabhängig von ihm stoßen *N.-L. Vauquelin* und *A.-F. de Fourcroy* auf das Osmium und *H.-V. Collet-Descotils* auf das Iridium |
| 1807<br>Kalium,<br>Natrium | *H. Davy* stellt Kalium und Natrium durch Schmelzflußelektrolyse her |
| 1808<br>Kalzium,<br>Magnesium,<br>Strontium,<br>Barium | *H. Davy* erhält durch Schmelzflußelektrolyse unter Verwendung einer Quecksilberkatode Kalzium, Magnesium, Strontium und Barium |
| 1808<br>Bor | *L.-J. Gay-Lussac* und *L. J. Thénard* erhalten durch Erhitzen von »glasiger« Borsäure mit Kalium erstmals (unreines) Bor |
| 1810<br>Chlor | *H. Davy* erkennt die elementare Natur der von *C. W. Scheele* 1774 entdeckten »dephlogistisierten Salzsäure« (Chlor) |
| 1811<br>Silizium | *L.-J. Gay-Lussac* und *L.-J. Thénard* erhalten durch Reduktion von Siliziumtetrafluorid, $SiF_4$, mit Kalium erstmals (unreines) amorphes Silizium |
| 1813<br>Jod | *B. Courtois* entdeckt in der Asche von Braunalgen das Jod |
| 1813/14<br>Jod | *H. Davy* und *L.-J. Gay-Lussac* erkennen — unabhängig voneinander — die elementare Natur des Jods |
| 1816 | *Cooper* erfindet die Phosphorzündhölzer |
| 1817<br>Lithium | *J. A. Arfwedson* entdeckt im Petalit das Lithium |
| 1817 | *J. W. Döbereiner* unternimmt erste Versuche zur systematischen Ordnung der Elemente (Triadenregel) |
| 1817<br>Selen | *J. J. Berzelius* entdeckt im Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm das Selen |
| 1817<br>Kadmium | *C. Hermann* entdeckt in schlesischem Zinkoxid das Kadmium. *F. Stromeyer* bemerkt die Anwesenheit von Kadmiumoxid, CdO, in einem Zinkkarbonat, ohne jedoch sogleich die volle Tragweite seiner Entdeckung zu erkennen |
| 1823 | *J. W. Döbereiner* benutzt (in dem nach ihm benannten Feuerzeug) erstmalig eine Katalysatoreneigenschaft des Platins (Aktivierung der Wasserstoffmolekel) |
| 1824<br>Silizium | *J. J. Berzelius* erhält nach der Methode von *L.-J. Gay-Lussac* und *L.-J. Thénard* ein wesentlich reineres Silizium |
| 1824<br>Zirkonium | *J. J. Berzelius* stellt durch Erhitzen von Kalium-hexafluorozirkonat(IV) mit Kalium (unreines) Zirkonium her |
| 1824<br>Tantal | *J. J. Berzelius* erhält (unreines) metallisches Tantal durch Reduktion von Kalium-hexafluorotantalat(V) mit Kalium |
| 1825<br>Aluminium | *H. Chr. Ørsted* erhält bei der Umsetzung von wasserfreiem Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, mit Kaliumamalgam stark mit Kalium verunreinigtes Aluminium |
| 1825<br>Titan | *J. J. Berzelius* stellt durch Reduktion von Kalium-hexafluorotitanat(IV) erstmals (unreines) Titan her |
| 1826<br>Brom | *A.-J. Balard* entdeckt im Meerwasser das Brom und weist dessen Verwandtschaft mit Chlor und Jod nach |
| 1827<br>Aluminium | *F. Wöhler* verbessert das Verfahren *Ørsteds* zur Gewinnung von Aluminium, indem er wasserfreies Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, mit Kalium reduziert |

| | |
|---|---|
| 1828<br>Beryllium | *F. Wöhler* und *A.-A.-B. Bussy* stellen — unabhängig voneinander — metallisches Beryllium durch Reduktion von Berylliumchlorid, $BeCl_2$, mit Kalium her |
| 1829 | *J. J. Berzelius* entdeckt in dem Mineral Thorit das Thorium(IV)-oxid, $ThO_2$ |
| 1830/31<br>Vanadin | *N. G. Sefström* und *J. J. Berzelius* entdecken das Vanadin in einem schwedischen Eisenerz |
| 1831<br>Schwefelsäure | *P. Phillips* meldet ein Patent über die Umsetzung schwefeldioxidhaltiger Gase mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Platin zu Schwefelsäure an |
| 1832 | *L.-J.-M. Daguerre* und *W. H. F. Talbot* entdecken die Grundlagen des photographischen Prozesses mit Silberhalogenid |
| 1836 | *J. J. Berzelius* erkennt die typischen Eigenschaften katalytisch beschleunigter Reaktionen |
| 1839/40<br>Zer,<br>Lanthan | *C. G. Mosander* spaltet die »Zeriterde« in die Oxide des Zers, »Didyms« und Lanthans auf |
| 1841<br>Uran | *E.-M. Péligot* stellt durch Reduktion von wasserfreiem Uran(IV)-chlorid mit metallischem Kalium (unreines) Uran dar |
| 1843<br>Yttrium,<br>Terbium | *C. G. Mosander* spaltet die »Yttererde« in die Oxide des Yttriums, »Erbiums« und Terbiums auf |
| 1843 | *M. Faraday* entwickelt den Prozeß der galvanischen Vernickelung |
| 1844<br>Niob | *H. Rose* isoliert aus Tantaliten das Niob(V)-chlorid, $NbCl_5$. Von *Rose* stammt auch der Name »Niob« |
| 1844<br>Ruthenium | *K. K. Klaus* entdeckt in Platinrückständen das Ruthenium |
| 1847<br>Phosphor | *A. v. Schrötter* stellt erstmalig den vor ihm schon mehrfach beobachteten roten Phosphor rein dar |
| 1848 | *R. Böttger* erfindet die Sicherheitszündhölzer |
| 1854 | Einführung des Bessemer-Verfahrens zur Stahlherstellung |
| 1854<br>Chrom | *R. W. Bunsen* stellt durch Elektrolyse einer wäßrigen Chrom(III)-chloridlösung erstmalig reines Chrom dar |
| 1854<br>Silizium | *H. St.-Cl. Deville* erhält erstmals grobkristallines Silizium |
| 1854<br>Aluminium | *H. St.-Cl. Deville* entwickelt das erste Verfahren zur industriellen Gewinnung von Aluminium (durch Reduktion von Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, mit Natrium) |
| 1859 | *G. R. Kirchhoff* und *R. W. Bunsen* entdecken die Emissions-Spektralanalyse |
| 1860<br>Zäsium | *R. W. Bunsen* und *G. R. Kirchhoff* entdecken mittels der Spektralanalyse im Dürckheimer Mineralwasser das Zäsium |
| 1861<br>Thallium | *W. Crookes* entdeckt in Aufarbeitungsrückständen von Bleikammerschlamm mittels der Spektralanalyse das Thallium |
| 1861<br>Rubidium | *R. W. Bunsen* und *G. R. Kirchhoff* entdecken mittels der Spektralanalyse im Dürckheimer Mineralwasser das Rubidium |
| 1863<br>Indium | *F. Reich* und *H. Th. Richter* entdecken mittels der Spektralanalyse in der Freiberger Zinkblende das Indium |
| 1863/66 | *J. A. R. Newlands* formuliert das „Gesetz der Oktaven" zur Systematisierung der chemischen Elemente |
| 1864 | Einführung des Siemens-Martin-Verfahrens zur Stahlherstellung |
| 1865 | *W. Odling* erzielt Fortschritte in der Systematisierung der Elemente |
| 1866<br>Niob,<br>Tantal | *J.-Ch. G. de Marignac* erhält erstmals reine Niob- und Tantalverbindungen (durch fraktionierte Kristallisation der Alkali-doppelfluoride) |

| | |
|---|---|
| 1867<br>Vanadin | *H. E. Roscoe* erhält reines Vanadinpulver bei der Reduktion von Vanadin(II)-chlorid, $VCl_2$, mit Wasserstoff |
| 1867<br>Arsen | *A. J. Bettendorf* erhält durch Abschrecken von Arsendampf gelbes (nichtmetallisches) Arsen |
| 1868<br>Helium | *P.-J.-C. Janssen* findet bei der spektroskopischen Untersuchung von Sonnenprotuberanzen eine gelbe Spektrallinie, die von *J. N. Lockyer* und *E. Frankland* einem neuen Element (Helium) zugeordnet wird |
| 1869 | *D. I. Mendelejew* und *L. Meyer* stellen — unabhängig voneinander — das Periodensystem der Elemente auf |
| 1875<br>Gallium | *P.-É. Lecoq de Boisbaudran* entdeckt mittels der Spektralanalyse in einer Zinkblende das Gallium |
| 1875<br>Schwefelsäure | *Cl. Winkler* berichtet über Versuche zur Darstellung von Schwefelsäure durch Oxydation von reinem Schwefeldioxid mit Sauerstoff in Gegenwart von Platin-Trägerkatalysatoren |
| 1878 | Einführung des Thomas-Verfahrens zur Stahlherstellung |
| 1878<br>Ytterbiumoxid | *J.-Ch. G. de Marignac* trennt aus »Erbiumoxid« das Ytterbiumoxid, $Yb_2O_3$, ab |
| 1879<br>Skandiumoxid | *L. F. Nilson* entdeckt in »Erbiumoxid«-Proben das Skandiumoxid, $Sc_2O_3$ |
| 1879<br>Thulium-,<br>Holmiumoxid | *P. Th. Cleve* gelingt die Abtrennung von Thulium- und Holmiumoxid, $Tm_2O_3$ bzw. $Ho_2O_3$, aus »Erbiumoxid« |
| 1879<br>Samariumoxid | *P.-É. Lecoq de Boisbaudran* entdeckt in »Didymoxid« das Samariumoxid, $Sm_2O_3$ |
| 1880<br>Gadoliniumoxid | *J.-Ch. G. de Marignac* isoliert aus »Didymoxid« das Gadoliniumoxid, $Gd_2O_3$ |
| 1880 | Einführung des Elektroschmelzverfahrens zur Stahlherstellung durch *W. Siemens* |
| 1885 | *C. Auer v. Welsbach* gelingt die Trennung des »Didymoxids« in Neodym- und Praseodymoxid, $Nd_2O_3$ bzw. $Pr_2O_3$ |
| 1886<br>Fluor | *H. Moissan* erhält durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff erstmalig elementares Fluor |
| 1886<br>Germanium | *Cl. Winkler* entdeckt im Argyrodit das von *Mendelejew* vorausgesagte Germanium |
| 1886<br>Aluminium | Die großtechnische Herstellung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse eines Gemischs von Aluminiumoxid und Kryolith, $Na_3[AlF_6]$, wird — unabhängig voneinander — von *C. M. Hall*, *P.-L. T. Héroult* und *M. Kiliani* entwickelt |
| 1886<br>Dysprosiumoxid | *P.-É. Lecoq de Boisbaudran* gelingt die Isolierung des Dysprosiumoxids, $Dy_2O_3$, aus »Holmiumoxid« |
| 1887<br>Titan | *L. F. Nilson* und *S. O. Petterson* erhalten bei der Reduktion von Titan(IV)-chlorid, $TiCl_4$, mit Natrium unter Luftausschluß elementares Titan mit einer Reinheit von etwa 95 % |
| 1894<br>Argon | *Lord Rayleigh* und *W. Ramsay* entdecken das Argon |
| 1895<br>Helium | *W. Ramsay* entdeckt in Cleveit das Helium |
| 1896 | *H. Becquerel* entdeckt die natürliche Radioaktivität (der Pechblende) |
| 1896<br>Thorium | *M. Curie* und *G. C. Schmidt* entdecken — unabhängig voneinander — die natürliche Radioaktivität des Thoriums |
| 1897 | *H. Goldschmidt* führt das von ihm entwickelte »aluminothermische« Verfahren einer breiten Öffentlichkeit vor |

| | |
|---|---|
| 1898<br>Polonium,<br>Radium | *M.* und *P. Curie* entdecken in der Pechblende das Polonium und (gemeinsam mit *G. Bémont*) das Radium |
| 1898<br>Krypton,<br>Neon,<br>Xenon | *W. Ramsay* und *M. W. Travers* entdecken Krypton, Neon und Xenon |
| 1898<br>Beryllium | *P. Lebeau* gelingt die Darstellung des Berylliums durch Schmelzflußelektrolyse von Berylliumfluorid mit Natrium- bzw. Kaliumfluorid |
| 1899<br>Aktinium | *M. A. Debierne* entdeckt in der Pechblende das Aktinium |
| Um 1900 | *W. Ostwald* definiert den Katalysator als einen Stoff, der die Geschwindigkeit einer Reaktion ändert, ohne in ihrem Endprodukt zu erscheinen |
| 1900<br>Radon | *F. E. Dorn* vermutet, daß beim radioaktiven Zerfall von Radium ein radioaktives Gas (Radon) ausgesendet wird |
| 1900<br>Radon | *E. Rutherford* und *F. Soddy* entdecken bei der Untersuchung »emanationsbildender« Stoffe die »Radium-Emanation« (das Element Radon) |
| 1901<br>Europiumoxid | *E.-A. Demarçay* gelingt die Abtrennung von Europiumoxid, $Eu_2O_3$, aus dem bis dahin für rein gehaltenen Samariumoxid |
| 1902<br>Polonium | *M. Marckwald* gelingt die Abscheidung von »Radiotellur«, das sich als identisch mit dem von *M.* und *P. Curie* entdeckten Polonium erweist |
| 1902<br>Aktinium | *F. O. Giesel* entdeckt — unabhängig von *M. A. Debierne* — das Aktinium (Emanium) |
| 1903<br>Zer | *C. Auer v. Welsbach* führt das pyrophore Ferrozer für Zündsteine ein |
| 1903/06<br>Niob,<br>Tantal | *W. v. Bolton* gelingt die Darstellung kleinster Mengen duktilen Niobs und Tantals durch Vakuum-Lichtbogenschmelzen |
| 1904<br>Antimon | *A. Stock* erhält aus Antimonwasserstoff mit ozonhaltigem Sauerstoff das gelbe (nichtmetallische) Antimon |
| 1905 | *O. Hahn* entdeckt das »Radiothorium« ($^{228}_{90}Th$) |
| 1905/07<br>Lutetium | *G. Urbain* und *C. Auer v. Welsbach* entdecken — unabhängig voneinander — in Ytterbiumoxidproben das »Cassiopeium« (Lutetium) |
| 1905/10 | *W. Nernst* und *F. Haber* formulieren die theoretischen Gesetzmäßigkeiten für die Synthese von Ammoniak unter Druck |
| 1908 | Entwicklung des Verfahrens zur katalytischen Oxydation von Ammoniak durch *W. Ostwald* |
| 1909<br>Bor | *E. Weintraub* erhält erstmals kristallisiertes Bor durch Reduktion von Bor(III)-chlorid, $BCl_3$, mit Wasserstoff im Hochspannungslichtbogen |
| 1910<br>Radium | *M. Curie* und *M. A. Debierne* gelingt die Darstellung metallischen Radiums durch Reduktion einer Radiumchloridlösung mittels einer Quecksilberkatode |
| 1911 | *E. Rutherford* entwickelt die erste Modellvorstellung über den Atombau (Kern-Hülle-Modell) |
| 1913 | *H. Moseley* entdeckt das nach ihm benannte Gesetz, das eindeutige Aussagen über die Einordnung der Elemente in das Periodensystem auf Grund ihrer Röntgenspektren gestattet |
| 1913 | *N. Bohr* entwickelt das »Planetenmodell« des Atombaus |
| 1913 | *F. Soddy* stellt die heute noch gültige Definition des Isotops auf |

| | |
|---|---|
| 1913<br>Protaktinium | *K. Fajans* und *O. H. Göhring* entdecken das »Radioelement« $UX_2$ »Brevium« (Protaktinium-234, $^{234}_{91}Pa$) |
| 1914<br>Phosphor | *P. W. Bridgman* erhält durch Erhitzen von Phosphor auf 200 °C bei über 10000 at schwarzen (metallischen) Phosphor |
| 1914<br>Thorium | *D. Lely jr.* und *L. Hamburger* gewinnen 99%iges Thorium durch Umsatz von Thorium(IV)-chlorid, $ThCl_4$, mit Natrium |
| 1918<br>Protaktinium | *O. Hahn* und *L. Meitner* geben die Entdeckung des langlebigen Protaktiniumisotops $^{231}_{91}Pa$ bekannt. Unabhängig von ihnen stoßen *F. Soddy* und *J. A. Cranston* ebenfalls auf das Protaktinium |
| 1922<br>Hafnium | *G. v. Hevesy* und *D. Coster* entdecken mittels der Röntgenspektroskopie in Zirkoniummineralien das Hafnium |
| 1925 | Aufstellung des »Pauli-Prinzips« über die Anordnung der Elektronen in der Atomhülle (durch *W. Pauli*) |
| 1925<br>Rhenium | *W. Noddack* und *I. Tacke* entdecken mittels Röntgenspektroskopie das Rhenium in Anreicherungsprodukten des Kolumbits und Gadolinits |
| 1925/26 | *A. E. van Arkel* und *J. H. de Boer* publizieren ihre Methode zum »chemischen Transport« von Stoffen über die Gasphase, die zur Reindarstellung zahlreicher bisher nur verunreinigt erhältlicher Elemente führt |
| 1926<br>Schwefeldioxid | Einführung des *Müller-Kühne*-Verfahrens zur Gewinnung von Schwefeldioxid aus Gips |
| 1927<br>Vanadin | *J. W. Marden* und *M. N. Rich* erhalten Vanadin mit einem Reinheitsgrad von etwa 99,8% durch Reaktion eines Gemisches von Vanadin(V)-oxid, $V_2O_5$, metallischem Kalzium und Kalziumchlorid |
| 1929<br>Parawasserstoff | *K. F. Bonhoeffer* und *P. Hartek* stellen erstmals reinen Parawasserstoff dar |
| 1929 | *J. N. Brönsted* stellt eine neue Definition des Säure- und Basenbegriffs auf |
| 1932 | *J. Chadwick* entdeckt bei der Reaktion von α-Teilchen mit Bor und Beryllium das Neutron |
| 1932<br>schwerer<br>Wasserstoff | *H. C. Urey* entdeckt den »schweren« Wasserstoff ($^2_1H$, »Deuterium«) |
| 1933 | *L. Pauling* macht die ersten Voraussagen über Edelgasverbindungen |
| 1934 | *F.* und *I. Joliot-Curie* entdecken beim Beschuß von Aluminium mit α-Teilchen die künstliche Radioaktivität |
| 1934 | *E. Fermi* und Mitarbeiter beginnen mit Versuchen über den Beschuß von Uran mit Neutronen |
| 1936/37<br>Technetium | *E. Segré* und *C. Perrier* entdecken in mit Deuteronen bestrahlten Molybdänproben das Technetium |
| 1937 | *K. Clusius* und *G. Dickel* wenden erstmals die Thermodiffusion zur Isotopentrennung an |
| 1938<br>Spaltung<br>des Urankerns | *O. Hahn* und *F. Straßmann* entdecken die Spaltung des Urankerns beim Beschuß mit energiearmen Neutronen |
| 1939<br>Franzium | *M. Perey* entdeckt das Franzium als Abzweigungsprodukt der natürlichen radioaktiven Aktinium-Zerfallsreihe |
| 1939 | *O. Frisch* und *F. Joliot-Curie* berechnen — unabhängig voneinander — auf der Basis des Tropfenmodells des Atomkerns die Energie, die bei der Spaltung des Urankerns frei wird |
| 1939<br>»Kettenreaktion« | *F. Joliot-Curie, H. Anderson, L. Szilard* u. a. gelingt der experimentelle Nachweis der »Kettenreaktion« beim Uran |

| | |
|---|---|
| 1940<br>Astat | *D. R. Corson, K. R. Mackenzie* und *E. G. Segré* erhalten durch Beschuß von Wismut mit α-Teilchen das Astat |
| 1940<br>Technetium | *E. G. Segré* und *C. S. Wu* entdecken das Technetium in Spaltprodukten des Urans |
| 1940<br>Neptunium | *E. M. McMillan* und *P. H. Abelson* entdecken das Neptunium in Form des Isotops $^{239}_{93}$Np als Zerfallsprodukt des Uranisotops 239 |
| 1940<br>Plutonium | *G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy* und *A. C. Wahl* erhalten das Plutonium in Form des Isotops $^{238}_{94}$Pu beim Beschuß von Uran-238 mit Deuteronen |
| 1942 | *E. Fermi* setzt an der Universität von Chicago den ersten Atommeiler in Betrieb |
| 1944/45<br>Amerizium,<br>Kurium | *G. T. Seaborg* und Mitarbeiter stellen Amerizium und Kurium durch Bestrahlen von Uran-238 mit α-Teilchen bzw. von Plutonium-239 mit α-Teilchen in Form der Isotope $^{241}_{95}$Am bzw. $^{242}_{96}$Cm her |
| 1945<br>Atombombe | Am 16. 7. wird auf einem Versuchsgelände bei Los Alamos (USA) die erste Atombombe der Welt gezündet. Einen Monat später werden die Städte Hiroshima und Nagasaki durch den militärisch unnötigen Abwurf von zwei weiteren amerikanischen Atombomben völlig zerstört. Insgesamt werden dabei etwa 170 000 Menschen getötet und etwa die gleiche Anzahl schwer verletzt |
| 1945/46<br>Promethium | *J. A. Marinsky* und Mitarbeiter finden unter den Spaltprodukten des Urans ein Isotop des Elements 61, für das sie den Namen »Prometheum« vorschlagen |
| 1949<br>Berkelium | *G. T. Seaborg* und Mitarbeiter erhalten Berkelium durch Beschuß von Amerizium-241 mit α-Teilchen in Form des Isotops $^{243}_{97}$Bk |
| 1950<br>Kalifornium | *G. T. Seaborg* und Mitarbeiter erhalten Kalifornium in Form des Isotops $^{245}_{98}$Cf beim Beschuß von Kurium-242 mit α-Teilchen |
| 1951 | Einführung des von *Durrer* und *Hellbrügge* entwickelten Sauerstoff-Aufblasverfahrens für die Stahlherstellung |
| 1952<br>Einsteinium,<br>Fermium | Einsteinium und Fermium werden in Form der Isotope $^{253}_{99}$Es bzw. $^{255}_{100}$Fm im Explosionsstaub der ersten amerikanischen Wasserstoffbombe nachgewiesen. Erst 1955 wird ihre Entdeckung veröffentlicht |
| 1953/54<br>Kohlenstoff | *Bundy, Hall, Strong* und *Wentdorf* gelingt die Synthese der Diamantmodifikation des Kohlenstoffs bei 100 000 at und 3000 °C. Unabhängig von ihnen wird der gleiche Erfolg von einer sowjetischen und einer schwedischen Gruppe erreicht |
| 1955<br>Mendelevium | *A. Ghiorso* und Mitarbeiter erhalten Mendelevium in Form des Isotops $^{256}_{101}$Md beim Beschuß von Einsteinium-253 mit α-Teilchen |
| 1957/58<br>Element 102<br>(»Nobelium«) | Drei Arbeitsgruppen (*P. R. Fields* und Mitarbeiter in Stockholm, *G. N. Flerov* und Mitarbeiter in Moskau und *A. Ghiorso* und Mitarbeiter in Berkeley) bemühen sich um die Herstellung des Elements 102. *Flerov* gelingt es, die ersten Atome des Isotops mit der Massenzahl 252 darzustellen |
| 1961<br>Lawrenzium | *A. Ghiorso* und Mitarbeiter erhalten Lawrenzium in Form des Isotops $^{257}_{103}$Lr durch Beschuß von Kalifornium-Isotopen mit Bor-10- und Bor-11-Kernen |
| Ab 1961 | *G. N. Flerov* und Mitarbeiter untermauern durch systematische Versuche in Dubna ihre Arbeiten über das Element 102 und stellen von diesem fünf Isotope her |
| 1962<br>Verbindungen<br>der Edelgase | *N. Bartlett* liefert mit der Synthese von Xenon-fluoroplatinat, $Xe[PtF_6]_n$ $(1 < n < 2)$, den ersten experimentellen Beweis für die Existenz von Edelgasverbindungen.<br>Im gleichen Jahr erhalten *R. Hoppe* und Mitarbeiter beim Umsatz von Xenon mit Fluor mit Hilfe von elektrischen Entladungen das Xenondifluorid, $XeF_2$, und *H. H. Claassen* und Mitarbeiter aus den Elementen unter Druck das Xenontetrafluorid, $XeF_4$ |
| 1964<br>Kurtschatovium | *G. N. Flerov* und Mitarbeiter erhalten das Element 104 (Kurtschatovium) in Form des Isotops $^{260}_{104}$Ku beim Beschuß von Plutonium-242 mit Neon-22-Kernen |

| | |
|---|---|
| 1967<br>»Bohrium« | *G. N. Flerov* und Mitarbeiter erhalten beim Beschuß von Amerizium-243 mit Neon-22-Kernen Hinweise auf die Existenz von Atomen des Elements 105.<br>In den folgenden Jahren untermauern sie ihre Arbeiten über das neue Element. |
| 1969 | Mitarbeitern der Universität von Bristol (England) gelingt der Nachweis von Teilchen mit Kernladungszahlen über 100 in der kosmischen Strahlung |
| 1969/70 | *A. Ghiorso* und Mitarbeiter gelingt beim Beschuß von Kalifornium-249 mit Stickstoff-15-Kernen die Synthese von Atomen des Elements 105. *I. Zvara* und Mitarbeiter erbringen den chemischen Beweis der Zugehörigkeit des Elements 105 zur fünften Nebengruppe des Periodensystems |
| 1970 | Einer Gruppe sowjetischer Physiker unter Leitung von *J. D. Prokoschkin* gelingt es, am z. Z. größten Teilchenbeschleuniger der Welt, in Serpuchov, die ersten fünf Kerne von Antihelium-3 (bestehend aus zwei Antiprotonen und einem Antineutron) zu erzeugen |

# Weiterführende Literatur

Die folgenden Hinweise sollen es interessierten Lesern erleichtern, sich mit Hilfe der Literatur genauer über Fakten zu informieren, die in dem vorliegenden Buch aus Gründen der Thematik nur gestreift werden konnten. Dies ist nicht ganz einfach, weil es sich dabei um Fakten aus der Chemie, der chemischen Technologie und der Technik sowie der Chemie-, Wissenschafts- und Kulturgeschichte handeln kann. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurden die Angaben daher entsprechend den Voraussetzungen, die sie an die Vorkenntnisse der Leser stellen, in die Gruppen »Populärwissenschaftliche Literatur und Biographien« und »Wissenschaftliche Literatur« eingeteilt. Lehrbücher der Chemie wurden dabei nicht erwähnt.

*Populärwissenschaftliche Literatur und Biographien*[1])


*Bugge, G.*, Das Buch der großen Chemiker, 2 Bde., Berlin 1929

*Heinig, K.* (Hrsg.), Biographien bedeutender Chemiker, Berlin 1968

*Herneck, F.*, Bahnbrecher des Atomzeitalters, Berlin 1970

*Kunisch, J.*, und *W. Steiner*, Technologie der chemischen Industrie, Leipzig 1960

*Spauszus, S.*, Streifzüge durch die anorganische Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1962

*Strube, I.*, Bilder chemischer Vergangenheit, Leipzig 1960

*Taube, P. R.*, und *J. I. Rudenko*, Vom Wasserstoff bis zu den Transuranen, Leipzig 1968

*Weißmantel, Ch.*, Elementare Einführung in die Radioaktivität, Leipzig 1961

Deutsche Forscher aus sechs Jahrhunderten, Leipzig 1966


*Wissenschaftliche Literatur*[1])


*Bernal, J. D.*, Die Wissenschaft in der Geschichte, 3. Aufl., Berlin 1967. Grundlegendes Werk über Wissenschafts- und Kulturgeschichte

*Childe, V. G.*, Der Mensch schafft sich selbst, Dresden 1959. Einführung in die Vor- und Frühgeschichte

Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Weinheim, ab 1924, etwa 70 Bde., teilw. mit Ergänzungsbänden. Grundlegendes und umfangreichstes Handbuch der anorganischen Chemie, nach Elementen geordnet; gleichzeitig wichtiges chemiehistorisches Quellenwerk durch umfangreichen historischen Teil zu Beginn jedes Bandes (bzw. als Sonderband A)

*Kopp, H.*, Geschichte der Chemie, 4 Bde. in 2 Tln., Braunschweig 1843–1847 (mehrfach nachgedruckt). Bis heute Standardwerk für die Chemiegeschichte bis 1800, gleichzeitig wichtiges Quellenwerk

*Lippmann, E. v.*, Entstehung und Ausbreitung der Alchemie, 3 Bde., Berlin/Weinheim 1919–1931–1954

*Meyer, E. v.*, Geschichte der Chemie, 3. Aufl., Leipzig 1905

Poggendorf's Biographisch-literarisches Handwörterbuch der exakten Naturwissenschaften, Leipzig/Berlin ab 1863, 7 Bde, in mehreren Teilen. Bibliographie sämtlicher naturwissenschaftlicher Arbeiten, nach Verfassern geordnet

*Szabadvary, F.*, Geschichte der analytischen Chemie, Budapest/Braunschweig 1965

Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie (Hrsg.: W. Foerst), 3. Aufl., München/Berlin 1951, 1967, 18 Bde. Grundlegendes und umfangreichstes Handbuch der chemischen Technologie, mit z. T. ausgezeichneten historischen Abschnitten zu zahlreichen Stichworten


[1]) Für weitere Literaturhinweise vgl.: *Nowak, A.*, Fachliteratur des Chemikers, 2. Aufl., Berlin 1967, insbes. S. 120–123

Abelson, P. H. 271, 298
Agatharchides 44, 45, 46
Agricola, G. 61, 62, 80, 83, 145, 175, 184, 194, 231
Ampère, A.-M. 115, 117
Anaxagoras 39
Anaximander 38, 39, 290
Anaximenes 38
Anderson, H. 270, 297
Andree, R. 22, 25
Arfwedson, J. A. 106, 293
Aristoteles 27, 41, 42, 105, 174, 290
Arkel, A. E. van 149, 151, 203, 297
Arrhenius, C. A. 213
Åström, B. 280
Atterling, H. 280
Auer, C. Baron von Welsbach 152, 214, 215, 216, 249, 295, 296

Balard A.-J. 116, 293
Bartlett, N. 242, 243, 244, 298
Becquerel, A.-H. 127, 248, 249, 253, 295
Beketow, N. N. 145
Bémont, G. 251, 296
Berg, O. 198, 259
Bergman, T. 68, 85, 86, 94, 168, 189, 194, 196
Bernal, J. D. 14, 15, 17, 21, 38
Berthollet, C.-L. 89, 112
Berzelius, J. J. 63, 104, 105, 107, 133, 145, 149, 151, 167, 168, 169, 194, 202, 204, 205, 213, 214, 220, 222, 225, 248, 249, 293, 294
Bettendorf, A. J. 63, 295
Böttger, R. Chr. 66, 294
Boer, J. H. de 149, 151, 203, 297
Bohr, N. 128, 152, 269, 270, 275, 282, 287, 296
Boisbaudran, P.-É. L. de 124, 127, 139, 140, 172, 214, 215, 295
Bolton, W. v. 205, 296
Bonhoeffer, K. F. 95, 297
Boyle, R. 42, 50, 57, 58, 63, 81, 83, 84, 86, 94, 233, 291
Brand, H. 56, 57, 58, 61, 66, 291
Brandt, G. 187, 189, 291
Bridgman, P. W. 63, 77, 78, 297
Brownrigg, W. 219, 291
Bunsen, R. W. 107, 134, 139, 156, 157, 158, 193, 294
Bussy, A.-A.-B. 137, 294

Cavendish, H. 68, 85, 87, 93, 94, 95, 98, 99, 148, 238, 239, 291
Chadwick, J. 266, 297
Childe, V. G. 15, 30, 45
Choppin, G. R. 278
Clément, N. 114, 115
Cleve, P. Th. 214, 215, 295
Collet-Descotils, H.-V. 202, 222, 293
Cooper 64, 293
Corson, D. R. 257, 298
Coryell, C. D. 246, 262
Coster, D. 152, 153, 297
Courtois, B. 114, 115, 293
Cranston, J. A. 256
Cronstedt, A. F. 189, 193, 195, 291
Crookes, Sir W. 158, 159, 294
Cunningham, B. B. 272, 276
Curie, M. 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 258, 276, 295, 296
Curie, P. 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 258, 276, 296

Daguerre, L.-J.-M. 234, 294
Davy, H. 104, 105, 106, 112, 114, 115, 116, 117, 133, 145, 146, 147, 158, 196, 293
Debierne, M. A. 251, 254, 296
Demarçay, E.-A. 214, 215, 296
Demokrit 39, 40, 41, 81, 290
Desormes, Ch.-B. 114, 115
Döbereiner, J. W. 116, 125, 126, 225, 293
Dorn, F. E. 258, 296
Duhamel du Monceau, H.-L. 85, 106

Einstein, A. 270, 278
Ekeberg, A. G. 203, 204, 213, 292
Elhugar, J. J. F. de 195, 292
Elhuyar, J. J. de 195, 292
Empedokles 39, 40, 41, 290
Engels, F. 13, 73, 125, 247
Epikur 42
Erämetsa 212

Fajans, K. 127, 255, 256, 297
Feit, W. 198
Fermi, E. 128, 260, 266, 267, 268, 270, 271, 278, 297, 298
Fields, P. R. 280, 298
Fierz-David, H. E. 26, 59
Figurowski, N. A. 14
Flerov, G. N. 280, 282, 283, 285, 298
Forsling, N. 280
Fourcroy, A. F. de 89, 135, 220, 222, 293
Frankland, E. 240, 295
Friedman, A. M. 280
Frisch, O. R. 269, 297

Gadolin, J. 213, 214, 277, 292
Gahn, J. G. 58, 196, 292
Garbett, S. 165, 291
Gay-Lussac, L.-J. 112, 115, 117, 144, 146, 165, 293
Geber 83, 106, 146
Ghiorso, A. 275, 277, 278, 281, 285, 298, 299
Giesel, F. O. 254, 296
Glendenin, L. E. 216, 262
Goethe, J. W. v. 41, 48, 187, 262
Göhring, O. H. 255, 256, 297
Goldschmidt, H. 137, 193, 196, 295
Gregor, W. 148, 168, 292

Hahn, O. 128, 255, 256, 267, 268, 269, 271, 272, 296, 297
Hales, St. 93, 291
Hall, Ch. M. 134
Hamburger, L. 151, 249, 297
Harteck, P. 95, 297
Harvey, B. G. 278
Hatchett, Ch. 203, 292
Haüy, R.-J. 135
Helmont, J. B. van 68, 80, 83, 93, 291
Heraklit 38, 39, 40
Hermann, C. 177, 293
Héroult, P.-L. T. 134, 135, 295
Hesiod 20, 21, 23
Hevesy, G. v. 152, 153, 297
Hillebrand, W. F. 239
Hisinger, W. v. 104, 213, 214, 293
Hjelm, P. 194, 292
Holm, L. W. 280
Homberg, W. 85, 146, 291

Inochodzev, P. B. 182

James, R. A. 275
Janssen, P.-J.-C. 240, 295
Joliot-Curie, J.-F. 253, 266, 269, 270, 297
Joliot-Curie, I. 266
Jungius, J. 42, 80, 81, 291, 297

Kennedy, J. W. 272, 298
Kiliani, M. 134, 135, 295
Kirchhoff, G. R. 139, 157, 158, 294
Kitaibel, P. 169
Klaproth, M. H. 106, 136, 148, 149, 151, 168, 169, 192, 213, 214, 248, 292, 293
Klaus, K. K. 222, 294
Knietsch, R. 167, 172, 226
Kopp, H. 59, 84
Kurčatov, I. W. 283, 284

Lamy, Cl.-A. 159
Lavoisier, A.-L. 42, 57, 68, 70, 84, 86, 87, 88, 89, 93, 95, 98, 99, 112, 292
Lawrence, E. O. 261, 283
Lebeau, P. 137, 296
Lehmann, J. G. 192, 195
Leist, E. J. 182
Lely, D. 151, 249, 297
Leukipp von Milet, 39, 40, 290
Libavius, A. 59, 83, 175
Liebig, J. v. 63, 64
Lippmann, G. O. v. 46, 48
Lockyer, Sir J. N. 240, 295
Lomonossow, M. W. 84, 86, 87, 93, 94, 98, 192, 291

Mackenzie, K. R. 257, 298
McMillan, E. M. 271, 272, 298
Magnus, A. 50, 60, 61
Marckwald, M. 251, 252, 296
Marden, J. W. 203, 297
Marggraf, A. S. 57, 63, 85, 106, 116, 132, 220, 291
Marignac, J.-Ch. G. de 204, 205, 213, 214, 215, 294, 295
Marinsky, J. A. 246, 262, 298
Meitner, L. 128, 255, 256, 267, 268, 269, 271, 297
Mendelejew, D. I. 55, 116, 122, 123, 124, 125, 127, 140, 172, 173, 174, 196, 242, 223, 238, 240, 241, 259, 279, 295
Menšutkin, N. A. 123
Meyer, L. 116, 122, 124, 125, 127, 240, 295
Milsted, J. 280
Mittasch, A. 226
Moissan, H. 78, 116, 118, 242, 295
Morgan, L. O. 275
Morveau, L.-B. G. de 85, 89
Mosander, C. G. 213, 214, 294
Moseley, H. G. J. 127, 152, 261, 296
Müller, F. J., Baron von Reichenstein 168, 169, 292

Nernst, W. 226, 296
Newlands, J. A. R. 126, 294
Niepce, J. N. 233, 234
Nilson, L. F. 124, 127, 140, 149, 172, 212, 213, 214, 295
Noddack, W. 68, 197, 259, 297

Odling, W. 122, 126, 294
Örsted, H. Chr. 133, 293
Osann, G. W. 222, 223
Ostwald, W. 226, 296

Paracelsus 51, 56, 59, 61, 80, 83, 175, 291
Parmenides 39, 40
Pauling, L. 242, 297
Pauli, W. 128, 297
Péligot, E.-M. 248, 294
Perey, M. 256, 257, 297
Perrier, C. 260, 261, 271, 297
Petržak, K. A. 282
Pettenkofer, M. v. 126
Pettersson, S. O. 149, 213, 295
Phillips, P. 167, 293
Piltschikow, N. D. 182
Platon 41, 42, 83, 290
Plinius, d. Ä. 25, 46, 60, 68, 105, 176, 195, 231
Pontin, M. 105
Priestley, J. 85, 89, 93, 96, 97, 98, 99, 292

Ramsay, Sir W. 127, 239, 240, 241, 242, 255, 258, 259, 295, 296
Rayleigh, Lord J. W. 238, 239, 241, 295
Reich, F. 159, 294
Rich, M. N. 203, 297
Richter, H. Th. 159, 172, 294
Richter, V. v. 173
Rio, A. M. del 202, 292
Roebuck, J. 165, 291
Roloff, R. 177
Roscoe, H. E. 203, 295
Rose, H. 204, 205, 294
Rose, V. 148
Rutherford, D. 98, 99, 291
Rutherford, Sir E. 127, 258, 296

Saint-Claire Deville, H. 133, 134, 145, 147, 294
Scaliger, J. C. 219, 291
Scheele, C. W. 58, 85, 86, 93, 96, 97, 98, 99, 106, 112, 114, 117, 144, 193, 195, 196, 233, 291, 292
Schmidt, G. C. 249, 295
Schorlemmer, C. 73
Schrötter, A. v. 63, 294
Seaborg, G. T. 122, 272, 275, 275, 277, 278, 279, 283, 287, 298
Sefström, N. G. 107, 168, 202, 293
Segre, E. G. 128, 257, 258, 260, 261, 271, 272, 297, 298
Semjonow, J. 21, 32
Soddy, F. 127, 128, 255, 256, 258, 259, 296
Stahl, G. E. 42, 84, 85, 86, 87, 95, 96, 98, 106, 291
Starke, K. 272
Stock, A. 63, 137, 296
Straßmann, F. 128, 267, 268, 269, 271, 272, 297
Stromeyer, F. 177, 293
Strube, I. 40, 194
Szabadvary, F. 47, 86, 89
Szilard, L. 270, 297

Tacke, I. 197, 259, 268, 297
Talbot, W. H. F. 234, 294
Tennant, S. 68, 221, 222, 293
Thales von Milet 38, 39, 290
Theard, L.-J. 112, 115, 117, 144, 146, 293
Thompson, S. G. 277, 278
Torricelli, E. 39, 92, 291
Travers, M. W. 240, 241, 296

Ulloa, A. de 219
Urbain, G. 152, 153, 214, 216, 296

Valentinus, B. 48, 49, 56, 59, 62, 195
Vauquelin, L. N. 135, 136, 192, 193, 202, 220, 222, 292, 293

Wahl, A. C. 272, 298
Watson, W. 219, 220, 291
Weintraub, E. 147, 296
Weisbach, A. 172
Winkler, Cl. A. 124, 127, 140, 159, 167, 172, 173, 174, 226, 295
Wöhler, F. 133, 134, 136, 146, 147, 148, 202, 204, 205, 248, 293, 294
Wollaston, W. H. 148, 204, 220, 221, 293
Wu, C. S. 261, 298

Zvara, I. 286, 299

Aktinium .....246, **254**, 274, 289, 296
Aluminium .....15, 108, 131, **132**, 139, 141, 145, 146, 174, 193, 212, 249, 266, 289, 293 294, 295
Amerizium.....265, 274, **275**, 285, 286, 289, 298
Antimon .....16, 24, 55, **58**, 83, 88, 126, 168, 187, 289, 290, 296
Argon .....127, 128, 237, **238**, 289, 295
Arsen .....24, 34, 55, **60**, 88, 97, 126, 187, 220, 289, 291, 295
Astat .....111, 112, 128, 247, 256, **257**, 298

Barium.....15, 97, **104**, 112, 125, 133, 267, 268, 289, 293
Berkelium .....265, 274, **277**, 286, 289, 298
Beryllium .....17, 103, 107, 131, **135**, 252, 266, 289, 294, 296, 297
Blei .....**19**, 24, 25, 26, 32, 33, 45, 46, 47, 48, 54, 62, 83, 84, 88, 107, 125, 126, 160, 165, 170, 171, 174, 175, **176**, 179, 187, 206, 230, 231, 253, 254, 289, 290
Bor .....62, 87, 88, **146**, 212, 266, 289, 293, 296, 297
Brom .....111, 112, **116**, 126, 160, 289, 293

Chlor .....15, 52, 87, 88, 97, 111, **112**, 126, 196, 289, 292, 293
Chrom .....15, 97, 190, 191, **192**, 198, 199, 201, 206, 289, 292, 294

Dysprosium .....209, 210, 211, 212, **213**, 289

Einsteinium.....265, 274, **277**, 286, 287, 289, 298
Eisen .....15, **19**, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 32, 34, 51, 64, 78, 83, 87, 88, 97, 157, 160, 175, 181, **183**, 189, 195, 196, 199, 218, 249, 289, 290
Element 105 (»Bohrium«) 261, 265, **285**, 289, 298, 299
Erbium .....209, 210, 211, 212, **213**, 289
Europium .....209, 210, 211, **213**, 262, 276, 289

Fermium .....17, 265, 274, **277**, 280, 281, 287, 289, 298
Fluor .....15, 87, 88, 111, 112, **116**, 126, 243, 244, 289, 295, 298
Franzium .....103, 246, **256**, 289, 297

Gadolinium .....17, 209, 210, 211, **213**, 262, 289
Gallium .....125, 127, 131, **139**, 172, 289, 295
Germanium .....62, 124, 127, 140, 171, **172**, 179, 289, 295
Gold .....15, 18, **19**, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 35, 39, 41, **43**, 59, 88, 104, 107, 125, 160, 169, 175, 187, 210, 218, 219, 220, 229, 230, 231, 279, 289, 290, 291

Hafnium .....128, **151**, 289, 297
Helium .....17, 95, 96, 109, 237, **239**, 289, 295, 299
Holmium .....209, 210, 211, 212, **213**, 289

Indium .....139, 140, 141, 155, **158**, 175, 289, 294
Iridium .....118, 199, 217, 218, 247, **220**, 226, 289, 293

Jod .....111, 112, **114**, 119, 126, 128, 149, 289, 293

Kadmium .....62, 125, 160, 171, 175, **177**, 289, 293
Kalifornium .....18, 265, 274, **277**, 283, 285, 287, 289, 298
Kalium.....15, **104**, 115, 126, 127, 128, 133, 136, 145, 146, 147, 149, 151, 158, 289, 293
Kalzium .....15, **104**, 125, 157, 203, 289, 293
Kobalt .....88, 128, 175, 181, **187**, 199, 218, 252, 289, 291
Kohlenstoff .....15, 17, 26, 67, **68**, 75, 76, 77, 78, 88, 125, 126, 280, 289, 290, 292, 298
Krypton.....237, **240**, 244, 258, 289, 296
Kupfer .....15, **19**, 23, 24, 25, 26, **29**, 34, 35, 45, 46, 53, 54, 88, 108, 125, 137, 160, 174, 175, 176, 183, 187, 189, 190, 199, 218, 229, 249, 289, 290
Kurium .....265, 274, **275**, 280, 281, 289, 298
Kurtschatovium ..265, 274, **283**, 285, 289, 298

Lanthan .....208, 210, 211, **213**, 254, 262, 289, 294
Lawrenzium .....265, 274, **282**, 285, 289, 298
Lithium .....**103**, 109, 126, 176, 206, 289, 293
Lutetium .....152, 209, 210, 211, 212, **213**, 289, 296

Magnesium .....15, **104**, 133, 137, 147, 149, 151, 156, 190, 196, 289, 293
Mangan .....15, 88, 97, 108, 112, 190, 191, **195**, 259, 260, 261, 271, 289, 292
Mendelevium.....17, 122, 265, 274, **278**, 287, 289, 298
Molybdän .....88, 97, 191, **193**, 198, 199, 206, 260, 261, 289, 292, 297

Natrium .....15, **104**, 113, 115, 126, 133, 141, 146, 151, 157, 158, 206, 248, 249, 289, 293
Neodym .....208, 210, 211, 212, **213**, 262, 289
Neon.....237, **240**, 258, 289, 296
Neptunium .....264, **271**, 274, 275, 289, 298
Nickel.....15, 24, 88, 118, 128, 160, 174, 181, 187, **189**, 195, 199, 206, 218, 249, 289, 291
Niob .....201, **203**, 261, 289, 292, 294, 296
»Nobelium« .....265, 274, **280**, 282, 289, 298

Osmium .....217, 218, 217, **220**, 289, 293

Palladium .....160, 175, 217, 218, 217, **220**, 223, 224, 289, 293
Phosphor .....15, 16, 35, 55, **56**, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 86, 88, 97, 112, 126, 266, 289, 291, 297
Platin .....18, 88, 118, 160, 167, 199, 210, 217, 218, **217**, 231, 289, 291, 293, 294
Plutonium .....249, 264, **271**, 278, 280, 283, 285, 286, 289, 298
Polonium .....62, 163, 164, 247, **249**, 252, 253, 258, 289, 296
Praseodym .....208, 210, 211, **213**, 262, 289
Promethium .....208, 210, 211, 212, 214, 215, 216, 259, **261**, 289, 298
Protaktinium .....128, 247, 249, **255**, 274, 275, 289, 297

Quecksilber .....**19**, 25, 26, 46, 47, 48, **51**, 81, 83, 86, 88, 98, 107, 125, 133, 141, 160, 187, 206, 289, 290, 291

Radium .....15, 103, 107, 189, 246, **249**, 251, 253, 254, 256, 257, 258, 267, 268, 289, 296
Radon .....237, 241, 244, 247, **258**, 275, 289, 296
Rhenium .....128, 191, **197**, 259, 260, 261, 271, 289, 297
Rhodium .....199, 217, 218, 217, **220**, 223, 224, 227, 289, 293
Rubidium .....15, 103, 126, 155, **156**, 158, 159, 160, 289, 294
Ruthenium .....217, 218, 217, **222**, 261, 289, 294

Samarium .....209, 210, 211, 212, **213**, 262, 289
Sauerstoff .....15, 16, 17, 18, 63, 68, 70, 71, 73, 84, 85, 86, 87, 88, 91, **96**, 104, 112, 126, 137, 144, 163, 164, 167, 238, 242, 243, 289, 291, 292
Schwefel.....15, 26, 34, 47, 48, 51, 64, 65, 66, 71, 73, 81, 83, 85, 86, 88, 112, 126, 163, **164**, 172, 289, 291
Selen.....126, 159, 163, 164, **167**, 210, 289, 293
Silber .....15, **19**, 23, 24, 25, 26, **27**, 34, 35, 45, 46, 47, 49, 50, 51, 53, 59, 60, 125, 172, 175, 176, 187, 189, 210, 218, 219, 220, 229, **230**, 249, 289, 290
Silizium .....15, 18, 62, 125, 126, **144**, 168, 266, 289, 293, 294
Skandium .....124, 127, 140, 172, 208, 210, **212**, 289
Stickstoff .....15, 55, 62, 70, 71, 73, 88, 91, 96, **98**, 101, 107, 126, 238, 239, 285, 289, 291
Strontium .....15, **104**, 125, 148, 289, 293

Tantal .....168, 201, **203**, 289, 292, 293, 294, 296
Technetium .....18, 191, 198, **259**, 261, 271, 289, 297, 298
Tellur .....62, 126, 128, 148, 159, 163, 164, **167**, 289, 292
Terbium .....209, 210, 211, **213**, 277, 289, 294
Thallium .....140, 155, **158**, 289, 294
Thorium.....168, 247, **248**, 253, 255, 274, 275, 289, 295, 296, 297
Thulium .....209, 210, 211, 212, **213**, 278, 289
Titan .....15, **143**, 168, 193, 289, 293, 295

Uran .....18, 128, 148, 160, 247, **248**, 253, 261, 262, 266, 267, 270, 271, 272, 274, 275, 276, 278, 282, 284, 289, 292, 294, 297, 298

Vanadin .....15, 55, 168, 201, **202**, 206, 289, 292, 294, 295, 297

Wasserstoff .....15, 17, 52, 70, 71, 72, 73, 86, **87**, 88, 91, 93, **94**, 99, 104, 147, 203, 207, 225, 238, 239, 240, 241, 251, 259, 289, 291, 297
Wismut .....55, **61**, 88, 126, 187, 252, 257, 289, 290
Wolfram .....88, 97, 176, 190, 191, **194**, 198, 199, 206, 207, 289, 292

Xenon .....237, **240**, 243, 244, 258, 289, 296, 298

Ytterbium .....209, 210, 211, 212, **213**, 289
Yttrium .....208, 210, 212, **213**, 262, 289, 294

Zäsium .....103, 107, 126, 155, **156**, 158, 160, 289, 294
Zer .....108, 148, 208, 210, 211, **213**, 221, 254, 262, 289, 294, 296
Zink .....15, 24, 31, 32, 62, 88, 108, 125, 145, 156, 171, **174**, 179, 187, 190, 230, 289
Zinn .....**19**, 24, 25, 26, 27, **29**, 31, 32, 33, 34, 62, 83, 88, 107, 125, 126, 141, 160, 174, 175, 187, 289, 290
Zirkonium .....15, 108, 143, **151**, 168, 206, 261, 289, 293

# Bildquellenverzeichnis

Binas, M.: 234

Chemie-Lehrbuch für Ingenieur- und Fachschulen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969: 77, 166/2.

Kanitz (Werkfoto): 74

Karl-Sudhoff-Institut, Leipzig (Archivbilder): 95, 97/2, 105, 123/2., 133/1., 133/2., 135, 149, 157/1., 157/2., 173, 226/2.

Lingelbach/Sommer/Wolfgramm, Vom Rohstoff zum Chemieprodukt, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968: 100, 134/1., 166/1., 227

Meyers Lexikon, VEB Bibliographisches Institut, Leipzig: 124/2.

Sammlung Dr. A. Nowak: 16, 33/1., 38, 41, 47, 48, 49, 50, 51, 56, 80, 82/1., 87, 88, 94, 145, 157/3., 184, 231

Sammlung K. Thieme: 82/2., 274

Sammlung des Instituts für grafische Technik, Leipzig: 60

Skladowska-Curie, M. Selbstbiographie, B. G. Teubner, Leipzig: 250, 251, 252/1., 252/2.

Staatliche Museen zu Berlin, Münzkabinett: 218, 232

Spittel, M. 31, 138/1., 183/2.

Taube/Rudenko, Vom Wasserstoff bis zu den Transuranen, VEB Fachbuchverlag, Leipzig: 186, 188/1., 188/2., 206, 226/1., 249, 267, 268/1., 281

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (Archivbilder): 69, 144

Veröffentlichung der Nationalen Forschungs- und Gedenkstätten der klassischen deutschen Literatur, Weimar: 262

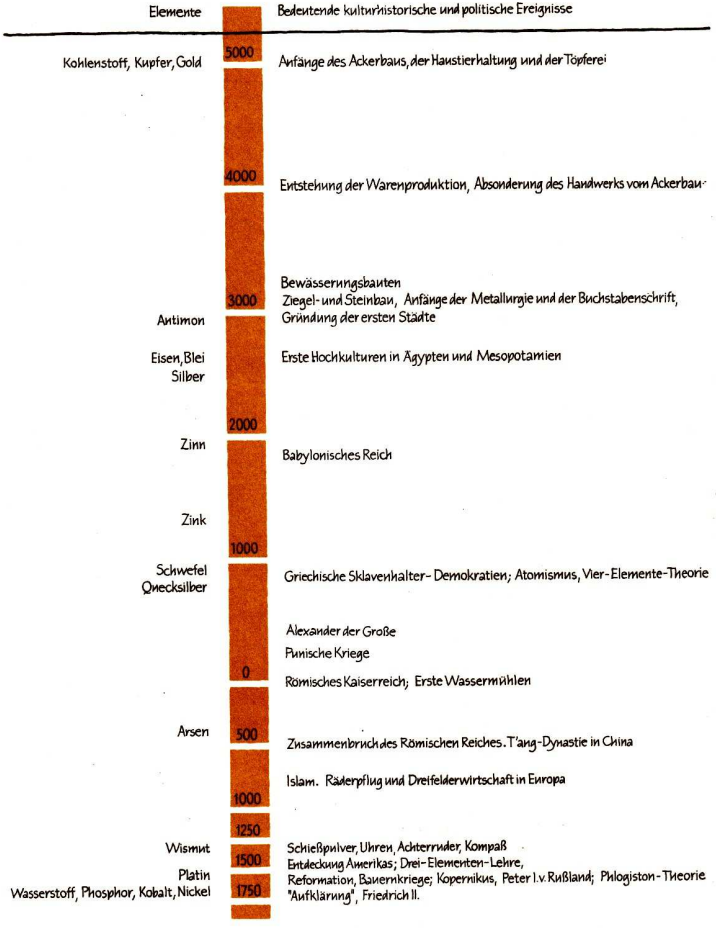
Volk und Wissen Volkseigener Verlag (Archiv): 239

Wissenschaft und Fortschritt, Berlin **15** (1965): 20, 21, 114, 140, 150/1., 150/2., 195, 243, 266, 268/2., 276

Zeitschrift für Chemie Leipzig, **9** (1969) 81: 123/1., 124/1., 126, und **9** (1969) 55: 177/1., 177/2., 178

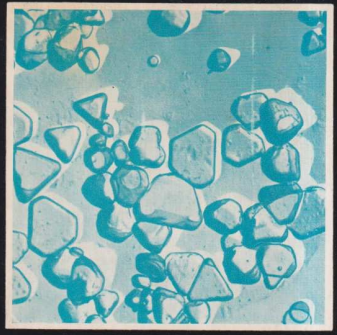
Zentralbild Berlin: 33/2. (Schmidt), 35 (Kühne-Pohl), 44 (ČTK), 58 (Krüger), 65 (Kühne-Wittig), 71 (Ahnert), 136 (Quasch. Ho.), 138 (Kohls), 224, 225, 279 (TASS), 282 (TASS), 284 (Camera Press)

# Synoptische Zeittafel der Entdeckung der chemischen Elemente



Als Zeitpunkt der Entdeckung wurde die erstmalige Identifizierung des Elements als solches oder in einer seiner Verbindungen angesehen

| Elemente | | Bedeutende kulturhistorische und politische Ereignisse |
|---|---|---|
| | 1750 | |
| | 1760 | |
| | 1770 | Dampfmaschine |
| Sauerstoff, Chlor, Stickstoff, Mangan | 1780 | |
| Molybdän, Wolfram, Tellur | 1790 | Lavoisiers "System der Chemie" |
| Zirkonium, Uran, Titan, Strontium | | Französische Revolution |
| Beryllium, Chrom, Vanadium, Niob Tantal, Palladium, Rhodium, Iridium Osmium, Kalium, Natrium, Kalzium | 1800 | |
| Magnesium, Barium, Bor, Silizium | 1810 | Napoleonische Kriege |
| Jod, Lithium, Selen, Kadmium Aluminium | 1820 | |
| Brom | 1830 | Erste Eisenbahn |
| Zer, Lanthan | 1840 | |
| Yttrium, Terbium, Ruthenium | 1850 | "Kommunistisches Manifest" |
| | 1860 | |
| Zäsium, Thallium, Rubidium, Indium | 1870 | Dynamo, Periodensystem der Elemente |
| Gallium | | Pariser Kommune, Deutsches Kaiserreich |
| Ytterbium, Skandium, Thulium Holmium, Samarium, Gadolinium | 1880 | Otto-Motor |
| Neodym, Praseodym, Fluor Germanium | 1890 | Kolonialkriege |
| Argon, Helium, Polonium, Radium Neon, Xenon, Aktinium | 1900 | Diesel-Motor |
| Radon, Europium Lutetium | 1910 | Russische Revolution; Quantentheorie, spezielle Relativitätstheorie; Flugzeug |
| Protaktinium | 1920 | Bohrsches Atommodell, allgemeine Relativitätstheorie 1. Weltkrieg, Große Sozialistische Oktoberrevolution |
| Hafnium, Rhenium | 1930 | Rundfunk Weltwirtschaftskrise Faschismus |
| Technetium, Franzium | 1940 | Uranspaltung, Beginn des II. Weltkrieges |
| Neptunium, Plutonium, Astat Kurium, Amerizium, Promethium | 1950 | Atombombe, Ende des II Weltkrieges |
| Berkelium, Kalifornium | 1960 | |
| Einsteinium, Fermium, Mendelevium Element 102 | | |
| Lawrentium, Kurtschatowium Element 105 | 1970 | |
| | | |





VEB DEUTSCHER VERLAG
FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE

