

Historischer Überblick

Von der Steinzeit zur Neuzeit

Als sich im Lauf des 19. Jahrhunderts die Archäologie von der Schatzgräberei zu einer systematischen Wissenschaft entwickelte, zeigte sich, dass die zivilisatorischen Entwicklungsschübe in der Frühzeit der Menschheitsgeschichte ganz wesentlich von der Entdeckung und Entwicklung neuer Materialien abhängig waren. Es war der Engländer Ch. J. Thomson, der in einer Publikation über frühe Zivilisationen im Jahre 1836 erstmals die Begriffe Steinzeit, Bronzezeit und Eisenzeit verwendete. Diese Klassifizierung der zivilisatorischen Entwicklungsstufen in den Jahrtausenden vor Christi Geburt wurde später beibehalten, aber in zwei Richtungen weiter entwickelt. Es wurde eine Feingliederung eingeführt, in der die Steinzeit in eine ältere Phase, Altsteinzeit oder Paläolithikum genannt, und eine jüngere als Jungsteinzeit oder Neolithikum bezeichnete Periode unterteilt wurde. Ferner wurde zwischen Neolithikum und Bronzezeit die »Kupferzeit« eingeschoben. In dieser Periode wurde schon Kupfer erzeugt und genutzt, aber Zinn war für die Herstellung von Bronze noch nicht verfügbar. Eine weitere Feingliederung dieser Zivilisationsstufen erfolgte dann nach regionalen Gesichtspunkten. Es wurden Kulturkreise definiert, die vor allem anhand spezifischer Keramik oder aufgrund bestimmter Bestattungssitten, klassifiziert wurden. Namen wie Glockenbecher- und Schnurkeramik oder Hünengräber sind wohl die bekanntesten Beispiele für Begriffe aus dieser Klassifizierungsmethodik.

Eine andere Art und Weise die klassische Unterteilung in Stein-, Bronze- und Eisenzeit dem sich ständig erweiternden Kenntnisstand der Archäologie anzupassen, besteht in der zeitlichen Abstufung je nach Land. So fand der Übergang vom Neolithikum zur Kupferzeit in Kleinasien zu einem viel früheren Zeitpunkt statt als etwa in Dänemark.

Während manche Erfindungen und Entdeckungen der Menschheit in verschiedenen Ländern und zu verschiedenen Zeitpunkten unabhängig voneinander gemacht wurden (z. B. der Bau von Pyramiden), scheint es im Fall der Kupfergewinnung aus Sulfiderzen einen einzigen Ursprung zu geben, von dem sich die Kenntnis dieser Technologie nach allen Himmelsrichtungen ausgebreitet hat. Nach dem Kenntnisstand des Jahres 2010 scheint die Technologie des Kupferschmelzens erstmals in Anatolien im 7. Jahrtausend v. Chr. erarbeitet worden zu sein. Von dort erfolgte die Ausbreitung der Kupfer- und Bronzezeit über Europa und über das Mittelmeer hinweg und erreichte Skandinavien etwa um 1700–1500 v. Chr. Die Archäologie der letzten dreißig Jahre hat hierzu einige neue Ergebnisse und Einsichten gebracht, die für einige Regionen frühere Datierungen erfordern. So sind aus den Balkanländern einige Kupferlagerstätten mit Verhüttungsprozessen bekannt geworden, die bis ins 5. Jahrtausend zurückreichen. Ferner wurden im Inntal erste Versuche zur Verarbeitung von Kupfererzen schon ab 4000 v. Chr. unternommen. Allerdings muss man berücksichtigen, dass von ersten Experimenten mit Kupfererzen bis hin zu einer kontinuierlichen und effizienten Produktion von Kupfer mehrere Jahrhunderte vergangen sein können.

Der Übergang vom Neolithikum zur Kupferzeit war auch aus anderen Gründen fließend und erstreckte sich zumindest in Kleinasien sowie in Südosteuropa über Jahrhunderte. Da Kupfer ein relativ weiches und duktileres Metall ist, war es zur Herstellung unzerbrechlicher Schmuck-, Kult- und Gebrauchsgegenstände sehr gut geeignet und brachte für die Menschen des ausgehenden Neolithikums erheblichen Fortschritt und materiellen Gewinn mit sich. Für die Herstellung von Waffen und Werkzeugen wie Messer, Beile oder Pfeile, die harte und scharfe Spitzen oder Schneiden erfordern, war Kupfer jedoch wenig geeignet. Für derartige Anwendungen waren geeignete Steine, wie etwa Obsidian, sicherlich noch so lange im Gebrauch, bis sie durch die harte, aber gießbare Bronze ersetzt werden konnten. Nun machten die Menschen der Frühzeit wohl die Beobachtung, dass Kupfer, das aus verschiedenen Lagerstätten gewonnen wurde, unterschiedliche Härtegrade aufweisen konnte. In sulfidischen Lagerstätten findet sich Kupfer nicht nur in Gesellschaft von Eisen, mit dem es sich kaum legieren lässt, sondern auch in Gesellschaft von Arsen, Antimon und Blei. Während ein Zusatz von Blei das Kupfer weicher

macht und auch den Schmelzpunkt deutlich erniedrigt, bewirkt ein Zusatz kleiner Mengen an Arsen oder Antimon eine merkliche Härtung. Beide Elemente konnten jedoch während der Kupfer- und Bronzezeit auch nicht annähernd rein dargestellt werden, sodass eine gezielte Metallurgie mit diesen Elementen damals nicht möglich war. Arsen und Antimon wurden schließlich in der Antike bekannt, zumal Arsen in geringen Mengen gediegen, d. h. als Element, in der Natur vorkommt. Eine technische Produktion aus den Sulfiderzen wurde aber erst in den letzten vierhundert Jahren möglich.

Die Situation änderte sich mit dem Auffinden von Zinnoxid-(Kassiterit-)Lagerstätten, etwa 2000–3000 v. Chr. Durch die Reduktion des Oxids (SnO_2) ließ sich einigermaßen reines Zinn relativ leicht gewinnen. Da Zinn trotz seiner Weichheit bei einem Zusatz von ca. 5–15% eine deutliche Härtung des Kupfers bewirkt, wurde mit der Verfügbarkeit von Zinn auch eine systematische Metallurgie möglich: Die Bronzezeit wurde geboren. Den Namen Bronze erhielten die Kupfer-Zinn-Legierungen von der süditalienischen Hafenstadt Brindisi (aes brundisium), die sich in der Antike zu einem wichtigen Umschlagplatz für Metalle und deren Legierungen entwickelte. In dem Maße, wie harte Bronze verfügbar wurde, verschwanden allmählich Pfeil und Speerspitzen, Messer und Schaber aus Stein.

Die Verhüttung von Eisenerzen und die Herstellung von Waffen und Geräten aus Eisen ist von den Hethitern etwa ab 1300 v. Chr. in Kleinasien nachgewiesen und später im östlichen Mittelmeer. Durch seine größere Härte verdrängte Eisen die Bronze schnell aus allen Anwendungen, bei denen Härte die entscheidende Eigenschaft war. Ferner fanden sich oberflächennahe Eisenerzlagerstätten wesentlich häufiger als Zinnminen, sodass Eisen schließlich auch billiger wurde als Bronze. Für eine breitere Anwendung des Eisens bestand jedoch bis zum Anfang des 18. Jahrhunderts der Nachteil, dass die Menschheit den Bau von Hochöfen nicht beherrschte, in welchen Temperaturen von über 1600 °C erreicht werden konnten. Da reines Eisen erst bei 1535 °C schmilzt, ließ es sich daher nicht in Formen gießen. Bei den Temperaturen von 1200–1300 °C, die in den Verhüttungsprozessen der vorausgehenden drei Jahrtausende erreicht werden konnten, wurde das Eisen in Form von inhomogenen Plaques, sogenannten Luppen, erhalten. Diese Luppen mussten durch aufwendige Schmiedearbeiten zu den gewünschten Waffen oder Geräten weiter verarbeitet werden. Erst etwa ab dem 14. Jahrhundert konnten

Schachtöfen und ab 1720 konnten Hochöfen gebaut werden, die ein vollständiges Schmelzen des Eisens und den Guss in vorgefertigte Formen erlaubten. Bis zu diesem Zeitpunkt stellte die Verwendung von Bronze immer einen Vorteil dar, wenn es darum ging, das gewünschte Objekt durch Guss herzustellen. Von der Antike bis in die Neuzeit war dies beispielsweise immer der Fall, wenn Kultgegenstände wie Amulette oder Kerzenständer, Kunstobjekte wie Statuen, Schmuckstücke wie Armreifen und Ohrringe oder auch Gebrauchsgegenstände wie Löffel und Vasen hergestellt werden sollten. Nach der Völkerwanderung kam das Gießen von Glocken sowie etwa ab 1400 das Gießen von Kanonenrohren hinzu. Der Beginn der Eisenzeit bedeutete daher keineswegs eine rasche und vollständige Verdrängung der Bronze, nicht einmal bei den Waffen.

Bronze ist zudem wesentlich weniger korrosionsanfällig als Eisen und auch leichter zu schmieden und zu prägen. Dementsprechend hatte die Bronze schon in der Antike bis in die Völkerwanderungszeit hinein einen hohen Stellenwert als Münzmetall. Für die Verwendung als Zahlungsmittel war Eisen also aus mehreren Gründen völlig ungeeignet.

Will man für die Zeit nach der Völkerwanderung große Zivilisationsschübe durch das Aufkommen neuer Materialien definieren, so fällt zunächst die Zeit von 1400–1500 ins Auge. In diesem Zeitraum fanden unabhängig voneinander zwei weitgehend parallele Entwicklungen statt, die auf unterschiedliche Weise die Zivilisation und Geschichte Europas prägten. Da wäre einmal die Entstehung einer mechanisierten, quasi technischen, Produktion von Papier zu nennen. Papier wurde in China zu Beginn der Han Dynastie (ca. 200 v. Chr.) erfunden. Die Kenntnis der Papierherstellung konnte lange Zeit geheim gehalten werden, doch durch die Ausbreitung des Islam entlang der Seidenstraße, änderte sich nach 700 die Situation. Insbesondere durch die Eroberung Samarkands kamen in der ersten Hälfte des achten Jahrhunderts mit der Papierherstellung vertraute, chinesische Handwerker an die Höfe arabischer Herrscher. Allmählich breitete sich die Kenntnis im gesamten islamischen Kulturkreis aus und gelangte so auch nach Spanien, das nach 750 von Mauren in Besitz genommen worden war (Eroberung Gibraltars um 742). In Xetiva bei Valencia wurde um 1144 die erste »Papierproduktion« Europas in Gang gesetzt. Dort und anschließend in Italien wurden die ersten Schritte zur Mechanisierung des Herstellungsprozesses erarbeitet. In

all den Jahrhunderten zuvor war die Papiergewinnung ein Vorgang, bei dem jeder der zahlreichen Schritte ausschließlich Handarbeit war. Dazu gehörte das Zerkleinern des Rohmaterials, das die Cellulosefasern lieferte, deren Reinigung im Wasserbad, das Abschöpfen dünner Schichten von Cellulosefasern mit geeigneten Sieben und schließlich das Pressen und Trocknen des Vlieses. Bei anspruchsvolleren Papieren umfasste dieser Prozess auch die Zugabe von Pflanzenleimen und anorganischen Salzen. Besonders zeit- und kraftaufwendig war das Zerkleinern der Pflanzenfasern und Lumpen, die als Lieferanten der Cellulosefasern dienten. Mit Wasserkraft getriebene »Papiermühlen« brachten hier einen wesentlichen Fortschritt für die Produktion von Papier in größeren Mengen und zu niedrigeren Kosten. Die Kenntnis der Papierherstellung gelangte schließlich von Spanien über Südfrankreich sowie von Italien über die Alpen nach Süddeutschland. Hier wurde soweit bekannt die erste mit Wasserkraft betriebene Papiermühle, Geismühl genannt, im Jahre 1389 bei Nürnberg in Betrieb genommen. In den anschließenden fünf Jahrzehnten folgten zahlreiche deutsche und nordeuropäische Städte diesem Beispiel.

In all den Jahrhunderten zuvor war in Europa die Vervielfältigung oder Neufassung von Texten durch Schreiben mit Tinte auf Pergament erfolgt. Auf diese umständliche Art und Weise ließen sich Informationen jedoch nur sehr langsam vervielfältigen und verbreiten. Da außerdem nur ein kleiner Teil der Bevölkerung, vor allem Mönche und der höhere Klerus, des Schreibens kundig war, unterlag die Überlieferung und Verbreitung von Texten aller Art auch einer Zensur durch die Kirche. In den Jahren 1448 bis 1450 erfand Johann Gensfleisch, genannt Gutenberg, in Mainz den Buchdruck mit beweglichen Lettern. Dieses relativ effiziente Druckverfahren ließ sich nun nicht nur zur Vervielfältigung der Bibel und anderer Bücher, sondern auch zur Herstellung von Flugblättern und Zeitungen nutzen. Diese neue Anwendung kam etwa ab 1480 zunehmend in Schwung. Die Verfügbarkeit von großen Mengen an Papier (gemessen an der damaligen geringen Bevölkerungsdichte) ermöglichte nun eine rasche und weitreichende Verbreitung von Nachrichten und Texten aller Art. Spielten die Flugblätter zunächst vor allem die Rolle der Sensationspresse, welche vorzugsweise über Verbrechen, Monster und übernatürliche Vorgänge berichtete, so änderte sich die Situation rasch, nachdem Martin Luther 1517 seine 95 Thesen gegen den Ablasshandel an der Schlosskirche in Wittenberg angeschlagen hatte. Damit war der

Startschuss für die Reformationsbewegung gegeben und Flugblätter wie Zeitungen füllten sich nun überwiegend mit religiösen und politischen Texten. Andersherum lässt sich feststellen, dass die schnelle Produktion und Verbreitung von Flugblättern und Zeitungen eine wesentliche Voraussetzung für die rasche Verbreitung der Reformationsbewegung war. Kurz gesagt, in den Jahren von 1480 bis 1530 ereignete sich die erste »Medienrevolution Europas«, die am ehesten mit der Entstehung des Internets im 20. Jahrhundert vergleichbar ist.

Eine in mancherlei Hinsicht parallele Entwicklung, die sich jedoch auf einer ganz anderen Ebene abspielte, ergab sich durch die Entdeckung des Schwarzpulvers und seiner Verwendung als Schießpulver und Explosivstoff. Auch Schwarzpulver, bestehend aus Holzkohle, Schwefel und Kalisalpeter (KNO_3), wurde wie Papier zuerst in China erfunden, allerdings wesentlich später, nämlich im 11. Jahrhundert. Schwarzpulver wurde in China zunächst vor allem für Feuerwerkskörper verwendet. Ferner wurden in zahlreichen Kriegen, vor allem gegen die Mongolen, verschiedene Arten von Brandsätzen eingesetzt. Diese enthielten Kalisalpeter, um ein intensives Abbrennen auch ohne größere Sauerstoffzufuhr von außen zu gewährleisten. Diese Brandsätze wurden vor allem dazu verwendet, die hölzernen Bauwerke belagerter Städte, Belagerungsmaschinen und die Schiffe angreifender Truppen in Brand zu setzen. Eine systematische Entwicklung von Feuerwaffen mit metallenen Rohren fand dagegen in China für lange Zeit nicht statt.

Ob die Kenntnis der Schwarzpulver-Zubereitung auf denselben Wegen wie die der Papierherstellung nach Europa gelangte oder es in Europa zu einer unabhängigen Erfindung und Entwicklung kam, ließ sich bis heute nicht eindeutig klären. Derartige Brandsätze wurden als »griechische Feuer« aus verschiedenen Angriffs- und Verteidigungskriegen Konstantinopels bekannt. Das Geheimnis ihrer Zusammensetzung kann sehr wohl über die Seidenstraße nach Kleinasien gelangt sein. Derartige Brandbeschleuniger sind aber nicht mit der Entwicklung eines für Schieß- und Sprengzwecke optimierten Schwarzpulvers gleichzusetzen. Fest steht, dass der Minoritenmönch Roger Bacon in seiner um 1247 in Oxford verfassten Schrift »De secretis operibus artis et naturae« eine optimale Zusammensetzung von Schwarzpulver beschreibt. Dagegen ist die Erfindung von Schwarzpulver durch den Franziskanermönch Berthold Schwarz Anfang des 14. Jahrhunderts in Freiburg i. Br. eine unbewiesene Legende.

Parallel zur »technischen« Produktion von Papier in Papiermühlen entstanden nach 1350 mit Wasserkraft betriebene Pulvermühlen, die es ermöglichten Schwarzpulver in größeren Mengen herzustellen. Das »Feinmahlen« der Komponenten und deren innige Durchmischung waren entscheidend für ein reproduzierbares schnelles Abbrennen des Pulvers. Diese Entwicklung zog dreierlei Konsequenzen nach sich. Als erste, allerdings unbedeutendste Konsequenz ist die Entstehung einer ausgefeilten Pyrotechnik zu nennen. Im Barock konnte kein Fürst darauf verzichten, ein größeres Fest mit einem beeindruckenden Feuerwerk zu krönen. Eine zweite, wesentlich wichtigere Konsequenz der Verfügbarkeit von Schwarzpulver war die Entwicklung der Artillerie und deren Einfluss auf die äußere Gestalt der europäischen Städte. Im Unterschied zu China setzte in Europa schon kurz nach Bekanntwerden des Schwarzpulvers auch die Entwicklung von Feuerwaffen ein, deren Zweck es war, Geschosse möglichst weit und zielgenau gegen den Feind zu schleudern. Die erste erhalten gebliebene Abbildung eines primitiven Kanonenrohres, aus dem dicke Bolzen mit scharfen Spitzen verschossen wurden, ist aus dem Jahre 1326 (englische Handschrift des Walter de Milimete) überliefert. Erste große Kanonenrohre, die zum Verschießen von Steinkugeln geeignet waren, wurden gegen Ende des 14. Jahrhunderts angefertigt. Diese noch sehr primitiven Rohre wurden aus zahlreichen gleich langen Eisenstangen, die parallel um einen Baumstamm angeordnet waren, mühsam zusammengeschnitten. Sie wurden auf Schlitten gezogen oder mithilfe mehrerer gekürzter Baumstämme vorwärts gerollt und dienten ausschließlich zur Belagerung von Burgen und Städten. Mit der Entdeckung neuer Zinnlagerstätten, vor allem im Erzgebirge, wurde etwa ab 1450 Bronze in größeren Mengen zugänglich, und in der Folgezeit wurden Kanonen unterschiedlicher Größe, vor allem aus Bronze, gegossen und in der Feldschlacht eingesetzt. Bronzene Kanonenrohre dienten in allen europäischen Armeen noch bis zum Ende der Napoleonischen Kriege.

Die Verwendung von Kanonen zur Belagerung von Städten hatte gravierende Folgen für den Städtebau. Die Mauern, mit denen die mittelalterlichen Stadtkerne und die angrenzenden Vorstädte geschützt waren, konnten dem Beschuss aus Kanonen nicht lange standhalten. Daher wurden im 16. und 17. Jahrhundert mächtige Erdwälle vor den Stadtmauern aufgeworfen, in denen die Kanonenkugeln ohne Schaden anzurichten stecken blieben. Für den Ausbau die-

ser Wallanlagen und um freies Schussfeld für die Kanonen der Stadt zu schaffen, mussten die meisten Vorstädte aufgegeben und eingeebnet werden. Die solchermaßen stark befestigten Städte steckten nun für 300 Jahre im engen Korsett ihrer Wallanlagen und konnten nicht mehr wachsen.

Die dritte und mit Abstand bedeutendste Konsequenz des Beherrschens der Pulverproduktion war die Entwicklung von Kanonen und Handfeuerwaffen für die Verwendung auf Schiffen und in Schlachten auf freiem Felde. Damit hatten die Europäer die militärische Potenz die Weltmeere zu beherrschen und Kolonien zu erobern. So gelang es z. B. einer relativ geringen Zahl von Spaniern die großen und kriegserfahrenen Reiche der Azteken und Inkas zu erobern. Ganz Süd- und Mittelamerika sowie der Südwesten Nordamerikas wurden von Portugiesen und Spaniern in Besitz genommen. Im Falle Afrikas errichteten zuerst die Portugiesen befestigte Handelsplätze entlang der Küste, und anschließend erfolgte die schrittweise Kolonisierung des ganzen Kontinents durch alle größeren europäischen Mächte. Indien, China und andere asiatische Länder wurden nach dem gleichen Muster teils unterworfen, teils zu Handelsverträgen gezwungen, die nur für den europäischen Vertragspartner günstig waren. Kaum einer dieser Eroberungspläne hätte Erfolg gehabt, wenn die Europäer nicht über effektive Feuerwaffen verfügt hätten.

Um 1500, als die Kolonialisierung fremder Länder ihren Anfang nahm, waren Reichweite, Treffsicherheit und Schussfolge einer Arkebuse oder Muskete auch nicht nennenswert besser als die einer guten Armbrust, aber die psychologische Wirkung der Schüsse war ungleich größer. Dieser psychologische Effekt war insbesondere bei Völkern wirksam, für die Blitz und Donner noch göttliche Attribute waren. Die mit Feuerwaffen auftretenden Weißen hatten zunächst den Nimbus über göttliche Kräfte zu verfügen auf ihrer Seite.

Im Gefolge der Eroberung Süd- und Mittelamerikas sowie Indiens und Indochinas gelangten ungeheure Schätze an Silber, Gold, Edelsteinen, Seide und Gewürzen nach Europa. Dieser ungeheure Gewinn finanzierte einerseits die kulturelle Blüte der Renaissance und des Barocks, andererseits aber auch die zahlreichen Kriege im Europa des 16., 17. und 18. Jahrhunderts.

Will man nun in den letzten vier Jahrhunderten einen auf neuen Materialien basierenden Zivilisationsschub identifizieren, so scheint dem Autor am ehesten die Zeit von 1920 bis 1970 dafür infrage zu

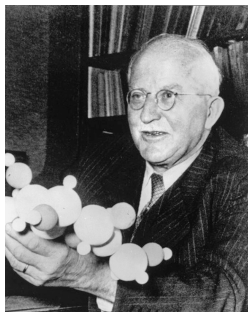
kommen. In diese Zeit fallen die Entwicklung der Polymerchemie und die Nutzung von Erdölquellen als neue Ressourcen für Chemikalien und Energie. Die großtechnische Herstellung von Polymeren, oft etwas irreführend unter dem Begriff Kunststoffe summiert, hatte sowohl weitreichende Folgen für den Fortschritt auf mehreren Forschungsgebieten (neben Polymerchemie auch Biochemie, Molekularbiologie, Gentechnik und Medizin) als auch für die Gestaltung des alltäglichen Lebens. Es sind nicht nur die zahlreichen Gebrauchsgegenstände und Verpackungsmaterialien, die den heutigen Alltag dominieren. Ohne billig zugängliche, elektrisch isolierende Materialien hätte auch die nach 1900 verfügbare Elektrizität nicht in Industrie und Privatleben Einzug halten können. Es lässt sich daher etwas salopp sagen, dass die Menschheit seit etwa 1920 im »Kunststoff-Zeitalter« lebt. Eine ausführlichere Darstellung dieser wichtigen Entwicklung soll im folgenden Abschnitt gegeben werden.

Das Zeitalter der Kunststoffe

Unter den zahlreichen Erfindungen und Entdeckungen, mit denen Chemiker die Menschheit beglückt haben, gibt es wohl nur zwei, die man als weitgehende Paradigmenwechsel einstufen kann. Da ist zum einen die Synthese organischer Moleküle im Labor, vor allem die erste Harnstoffsynthese, die Friedrich Wöhler im Jahre 1826 aus dem anorganischen Ammoniak (NH_3) und Cyanationen (OCN) vollzogen hat (s. Kapitel »Aluminium«), und zum anderen die von Hermann Staudinger (1881–1965) erarbeitete Beweisführung für die Existenz langer, ausschließlich kovalent (d.h. aus stabilen Atombindungen) aufgebauter Polymerketten. In den Jahrzehnten und Jahrhunderten vor Wöhlers bahnbrechender Arbeit waren alle mit Alchemie oder Chemie mehr oder weniger vertrauten Wissenschaftler, Apotheker und Mediziner der Ansicht, dass zwischen der anorganischen und organischen Chemie keine Querverbindungen bestünden. In anderen Worten, die Chemie der unbelebten Materie und die organische Chemie der Lebewesen wurden als zwei Bereiche der Schöpfung aufgefasst, zwischen denen eine für den experimentellen Chemiker unüberwindbare Barriere existierte. In allen Lebewesen wurde eine besondere, auf alle organischen bzw. biochemischen Reaktionen einwirkende Kraft (*vis vitalis* oder *phlogiston*) vermutet. Wöhler verän-

derte daher zwar das Weltbild der Menschheit, hatte aber auf den Alltag und das Niveau der damaligen Zivilisation keinen direkten Einfluss.

Die Entstehung der Polymerchemie, der Wissenschaft von den Kunststoffen, zu Anfang des 20. Jahrhunderts speiste sich aus mehreren Quellen. Eine herausragende Rolle spielte dabei der spätere Nobelpreisträger Hermann Staudinger. Zum besseren Verständnis sollen jedoch zunächst einige fundamentale Begriffe der Polymerchemie hinsichtlich ihres Ursprungs und ihrer Bedeutung erklärt werden.



Hermann Staudinger der
Vater der Polymerchemie

Das Adjektiv »polymer« (direkt aus dem Griechischen übersetzt: »vielteilig«) wurde erstmals von dem schwedischen Chemiker J. Berzelius 1832 in einer schwedischen Publikation gebraucht (ein Jahr später auch in einer deutschen Veröffentlichung). Gemessen an unserem heutigen Verständnis basierte dieser Begriff jedoch auf drei Missverständnissen. Erstens wurde er für vermeintliche Oligomere (»wenigteilige« Moleküle) des Ethylens verwendet. Zweitens bezeichnete Berzelius damit ölige Beiprodukte der Weinherstellung, die gar keine Oligomere des Ethylens waren, und drittens verstand Berzelius unter Ethylen ein Gas mit der Formel CH_2 . Dennoch setzten sich die Begriffe polymer und Polymer durch, wurden aber noch etwa hundert Jahre lang für Oligomere benutzt. So berichtete Berthelot 1866 und 1867 über die Polymerisation von Acetylen, beschrieb aber die Reaktionsprodukte Benzol und Styrol. Ferner wurden in Arnolds »Repetitorium der Chemie« noch 1896 Formaldehyd (CH_2O), Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), Milchsäure ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) und Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) als eine Serie von Polymeren vorgestellt. Erst ab 1933 verwendete Helferich die Begriffe Oligosaccharide und Oligopeptide im heutigen Sinne, wodurch indirekt auch der Begriff Polymere auf die Bezeichnung langer Molekülketten festgelegt wurde.

Die erstaunlich späte Festlegung dieser fundamentalen Begriffe ist erwähnenswert, weil sie die Denkweise der Wissenschaftler vor 1935 widerspiegelt. In der Zeit davor waren fast alle Chemiker und mit Naturprodukten befassten Wissenschaftler davon überzeugt, dass alle Biopolymere (Cellulose, Stärke, Proteine, Naturkautschuk) und deren Derivate sowie die wenigen damals bekannten synthetischen Polymere (Polystyrol, Polyformaldehyd) Assoziante von kovalent aufgebauten Oligomeren darstellen. Es war das besondere Verdienst Staudingers eindeutig nachgewiesen zu haben, dass lange Polymerketten existieren können, deren Hunderte oder Tausende von Atomen ausschließlich durch Kovalenzen (feste Atombindungen) zusammengehalten werden. Staudinger benötigte zwanzig Jahre intensiver Arbeit, um die internationale Wissenschaftsgemeinde von der Richtigkeit seiner Hypothese überzeugen zu können. Zu seinen wissenschaftlichen Gegnern gehörten auch zahlreiche »Koryphäen« der damaligen Zeit, insbesondere die Nobelpreisträger E. Fischer (1852–1919, Nobelpreis 1902) und H. Wieland (1877–1957, Nobelpreis 1927).

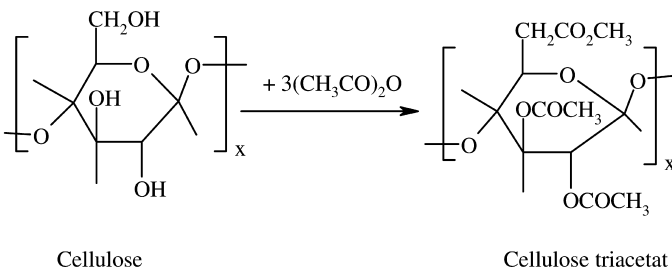
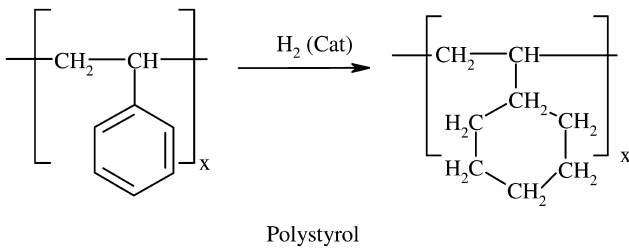
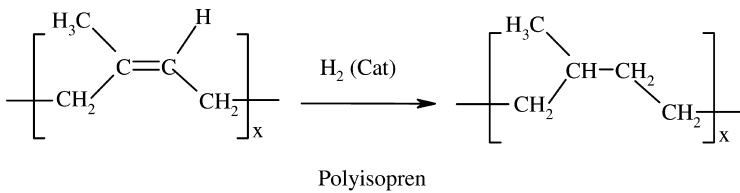
Fischer und seinen zahlreichen hervorragenden Mitarbeitern war es noch vor der Jahrhundertwende gelungen, Polysaccharide durch schrittweise Synthese mit Molekulargewichten bis zu 4000 g/mol herzustellen. Bei Polypeptiden gelang die schrittweise Synthese bis zu Molekulargewichten um 2000 g/mol. Fischer war der Ansicht, dass auch die von lebenden Organismen produzierten Biopolymere keine Molekulargewichte oberhalb von 5000 g/mol haben könnten. Er starb 1919 und konnte somit keinen Einfluss mehr auf den weiteren Verlauf der Auseinandersetzung nehmen.

Staudinger wurde am 23. März 1881 in Worms geboren, wo er auch zur Schule ging. Er studierte zunächst Botanik in Halle, wechselte aber auf Rat seines Vaters zum Chemiestudium über. Nach Studien in Heidelberg und München promovierte er 1903 in Halle und habilitierte 1907 bei Thiele in Straßburg mit Forschungsarbeiten über Ketene. Noch im gleichen Jahr erhielt er eine Professur an der TH Karlsruhe und trat 1912 als ordentlicher Professor die Nachfolge von Willstätter an der TH Zürich an. Dort forschte er zunächst fast ausschließlich über Synthese und Eigenschaften niedermolekularer, organischer Verbindungen. Ab 1920 begann er jedoch mit Arbeiten über Strukturen und Eigenschaften von Naturkautschuk, Polystyrol (s. Formel 1) und Polyoxymethylen (Polyformaldehyd). Im Jahre 1926 wurde er zum Direktor des chemischen Laboratoriums der Uni-

versität in Freiburg i. Br. berufen. Dort arbeitete er dann bis zu seinem Rücktritt 1956 ausschließlich über Synthese, Modifizierung und Charakterisierung von Polymeren. Während seines Umzugs nach Freiburg i. Br. traf er dort einige Male mit seinem Vorgänger Wieland zusammen, von dem folgender wohlgemeinter Ratschlag überliefert ist:

»Lieber Herr Kollege, lassen Sie doch die Vorstellung mit den großen Molekülen; organische Moleküle mit einem Molekulargewicht über 5000 g/mol gibt es nicht. Reinigen Sie Ihre Produkte, wie z. B. Kautschuk, dann werden diese kristallisieren und sich als niedermolekulare Stoffe erweisen.«

Formel 1



Dieser Kommentar zeigt, wie schwierig es selbst für die kreativsten Chemiker jener Zeit war, sich die Existenz langer Molekülketten aus festen Atombindungen (Kovalenzen) vorzustellen, die von Staudinger als Makromoleküle bezeichnet wurden. Allerdings gab es experimentelle Befunde, welche die »ältere Micellartheorie« zu bestätigen schienen. So lassen sich Polystyrol und Polyformaldehyd beim Erhitzen im Vakuum fast vollständig zu den Monomeren abbauen, und auch beim Naturkautschuk ist ein weiter gehender Abbau zu Isopren durchführbar. Ferner wurden Molekulargewichtsmessungen von Cellulose und deren Derivate veröffentlicht, die Werte unter 900 g/mol ergaben. Warum diese (ebullioskopisch oder kryoskopisch durchgeführten) Messungen dermaßen falsche Werte ergaben, wurde später nie vollständig aufgeklärt. Dazu kamen Kristallstruktur-Analysen mit der damals noch neuen Röntgenstrahlung. Die Elementarzellen der kristallinen Bereiche ließen sich typischerweise mit zwei oder drei Wiederholungseinheiten der Polymere beschreiben. Da damals die aus der organischen Chemie herrührende Überzeugung herrschte, dass durch die Elementarzelle auch die maximale Größe der kovalent aufgebauten Moleküle definiert ist, schien die Röntgenanalyse zu bestätigen, dass die typischen Polymereigenschaften auf Assoziaten von Oligomeren beruhen (ältere Micellartheorie). Ein Widerspruch dazu ergab sich erst 1927 aus einer Publikation, in der nachgewiesen wurde, dass die durch Endgruppenanalyse ermittelten Polymerisationsgrade von höheren Oligo(formaldehyden) die Dimensionen der Elementarzellen deutlich überschritten.

Staudingers Beweisführung zugunsten großer Makromoleküle beruhte vor allem auf den (seit 1928 sogenannten) polymeranalogen Umsetzungen. Hierbei handelt es sich um eine chemische Modifizierung von Makromolekülen, die zwei Bedingungen erfüllen müssen:

1. Die Modifizierung der funktionellen Gruppen muss für alle Wiederholungseinheiten quantitativ sein.
2. Es darf kein Bruch der Hauptkette, d. h. kein Abbau des Polymerisationsgrades stattfinden.

Durch die quantitative Umwandlung der funktionellen Gruppen sollten sich die Eigenschaften der Polymere vollständig ändern. Eine Änderung des Assoziationsverhaltens musste andere Molekulargewichte liefern, wenn die Micellartheorie zutraf. Staudinger war zunächst

mit der Hydrierung von fraktioniertem Naturkautschuk erfolgreich (s. Formel 1). Danach gelang es, eine homologe Serie von Polystyrolen zu Polyvinylcyclohexanen zu hydrieren (s. Formel 1) und immer entsprachen die Molekulargewichte weitgehend denjenigen der ungesättigten Ausgangspolymere. Es folgten Umsetzungen von Cellulose, Amylopektin (Stärke) und Glykogen zu den entsprechenden Triacetaten (s. Formel 1). Die meisten dieser polymeranalogen Umsetzungen von Polysacchariden wurden von E. Husemann durchgeführt, die auch nach 1956 Staudingers Nachfolge als Direktorin des neu gegründeten Instituts für Makromolekulare Chemie in Freiburg i. Br. antrat, das ab 1962 in einem eigenen Neubau, dem »Hermann-Staudinger-Haus«, untergebracht wurde.

Die Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen wurden unterstützt durch Molekulargewichtsbestimmungen einzelner Polymere in verschiedenen Lösungsmitteln. Assoziate sollten in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche Größen haben und somit unterschiedliche Molekulargewichte ergeben. Identische Molekulargewichte sprachen dagegen eindeutig für die Existenz langer Kovalenzketten. Bis Anfang der 1930er Jahre hatte Staudinger den größten Teil der internationalen Fachwelt von der Richtigkeit seiner Theorie überzeugt. Da kam noch mal ein Rückschlag in Form der »Neuen Micellartheorie«. K. H. Meyer und H. Mark propagierten in mehreren Veröffentlichungen die Hypothese, dass Polymere mit Polymerisationsgraden von 50 bis 60 Monomereinheiten wohl existieren könnten, dass aber erst durch Bündelung oder Assoziation dieser Polymere die typisch viskosen Lösungen und kolloidalen Eigenschaften zustande kämen. Bis zu Beginn des 2. Weltkrieges konnte Staudinger auch diese »Neue Micellartheorie« widerlegen. Die lange Zeit, die Staudinger um die internationale Anerkennung seiner Vision der Makromoleküle kämpfen musste, erklärt, warum ihm der Nobelpreis erst im Jahre 1953 verliehen wurde, zwei Jahre nach seiner Emeritierung. Staudinger starb am 8.9. 1965 in Freiburg i. Br.

Zu den kuriosen Aspekten der Geschichte der Polymerchemie gehört es, dass sich die chemische Industrie verschiedener Länder mit der Produktion von Polymeren zu befassen begann, lange bevor die Diskussion über die Existenz von Makromolekülen ein Ende gefunden hatte. Ja sogar schon vor Beginn von Staudingers Forschungsarbeiten, d. h. schon vor 1915, gab es in mehreren Ländern Firmen, die sich um Produktion und Kommerzialisierung verschiedener Polyme-

re bemühten. Auslöser dieser Entwicklung war vor allem der Naturkautschuk, welcher zunächst nur von »Gummibäumen« (*Hevea brasiliensis*) in Brasilien, später aber auch von Plantagen in Ostasien bezogen werden konnte. Naturkautschuk besteht aus Polyisoprenketten, die ähnlich wie Spaghetti in einem losen Haufen unter Zug oder Druck voneinander abgleiten können. Das heißt, chemisch unveränderter Naturkautschuk ist eine zähe, viskos fließende Masse, die zunächst nur wenige Anwendungen fand, z. B. zum Imprägnieren von Stoffen, um diese wasserdicht zu machen.

Um ein gebrauchsfähiges Gummimaterial zu erhalten, müssen die Polyisoprenketten durch kovalente Vernetzung am Abgleiten, also am Fließen, gehindert werden. Ch. Goodyear entwickelte von 1839–1844 den ersten technisch brauchbaren Vernetzungsprozess, das Vulkanisieren, durch Erhitzen von Naturkautschuk mit wenig elementarem Schwefel. Dieser Basiserfindung folgten in den anschließenden Jahrzehnten zahlreiche Nutzenwendungen, wobei die Entwicklung aufblasbarer Reifen eine herausragende Rolle spielte. Die Erfindung des Laufrades und Fahrrades durch den Freiherrn Drais von Sauerborn sowie die Erfindung und Entwicklung des Personenkraftwagens durch K. Benz und G. Daimler nach 1885 sorgten für eine rapide Steigerung des Gummibedarfs, sodass sich eine neue Reifenindustrie entwickeln konnte. Zwei voneinander im Prinzip unabhängige Erfindungen befruchteten sich hier gegenseitig aufs Beste.

Der Bedarf und der Preis von Naturkautschuk stiegen schon gegen Ende des 19. Jahrhunderts so stark an, dass man bei den Farbenfabriken Bayer nach einer preiswerten synthetischen Alternative zu suchen begann. Schon 1912 begann die Produktion von Pol(2,3-Dimethylbutadien) in kleinen Mengen. Obwohl die Eigenschaften dieses ersten synthetischen Elastomeren nicht ganz den Wünschen der Reifenhersteller entsprachen, war hiermit der Durchbruch zur Herstellung des ersten vollsynthetischen Gummimaterials gelungen, eine Entwicklung, die sich nach dem 1. Weltkrieg verstärkt fortsetzte (s. Kapitel »Natur-Kautschuk, Gummi-Elastomere«).

Ein erster Weg zur technischen Produktion eines thermostabilen Kunststoffes ergab sich aus der Erfindung des in die USA ausgewanderten belgischen Chemikers L. Baekeland. Er entwickelte um 1905 ein durch Erhitzen härteres Polykondensat aus Phenol und Formaldehyd, das er Bakelit nannte (s. Kapitel »Kunststoffe, Werkstoffe, Plastik«). Dieser leichte, feste Werkstoff war elektrisch isolierend und

weniger zerbrechlich als Porzellan oder Glas. Er ermöglichte nun eine preiswerte Herstellung von Bauteilen für Transformatoren und Kondensatoren sowie für Steckdosen und Stecker. Er leistete daher einen entscheidenden Beitrag zur Nutzbarmachung der Elektrizität in Alltag und Industrie. Ferner eignete sich Bakelit zur Herstellung zahlreicher Gebrauchsgegenstände für Haushalt und Küche. Die braune Farbe sowie die schlechte Anfärbbarkeit verhinderten allerdings den ganz großen Erfolg und ermöglichten es anderen Kunststoffen in der Zeit bis zum Zweiten Weltkrieg Bakelit wieder vom Markt zu verdrängen. Es bleibt aber festzustellen, dass mit Naturkautschuk, Synthesekautschuk und Bakelit das Kunststoffzeitalter begann, das durch Staudingers Arbeiten nach dem 1. Weltkrieg seinen Siegeszug verstärkt fortsetzte. Weitere Einzelheiten dieser Entwicklung sind in den Kapiteln der einzelnen Produktgruppen aufgeführt.

Tabelle 1 Produktgruppen und Anwendungen synthetischer Polymere

Produktgruppe	Anwendungen
Kunststoffe, genauer Werkstoffe	werden für die Herstellung fester Formteile verwendet, vom Kugelschreiber über Kaffeemaschinen zu Auto- und Bootskarosserien oder Flugzeugrümpfen
Fasern und Garne Elastomere	für industrielle Gewebe, Textilien, Taue und Sportartikel finden vielseitige Anwendung; vom Radiergummi über Hosenträger zu Fahrzeugreifen und Ventildichtungen
Filme und Folien	werden genutzt für Kino- und Fotofilme, Lebensmittelverpackungen, Einkaufstüten oder Abdeckplanen
Farben und Lacke: Klebstoffe	Polymere bilden die Deckschicht bzw. Schutzschicht des bemalten Objektes und fixieren die Farbstoffe und Pigmente finden heute nicht nur Anwendung für die Fixierung von Papier auf Pappe oder Holz auf Holz, sondern auch für die Verbindung von Metall und Holz, Metall und Metall, Metall und Keramik oder die Verbindung verschiedener Keramik und Glassorten
Schaumstoffe	gibt es weich und hart, mit offenen und geschlossenen Poren; sie dienen als Sitze und Liegepolster, als Verpackungsmaterial oder zur Wärmeisolierung z. B. in Kühlschränken
Resorbierbare Materialien	finden vielseitige Anwendung in der Medizin, z. B. als Nähfäden im Körper, als Wundabdeckungen oder resorbierbare »Drug Delivery Systems«
Trägermaterialien	für chromatographische Methoden aller Art, dienen analytischen Zwecken in der Forschung, für Schnelltests in der Diagnose von Schwangerschaften oder Krankheiten sowie für die Gewinnung von destilliertem Wasser

Um Missverständnisse zu vermeiden, soll hier jedoch aufgezeigt werden, dass der in der Umgangssprache gebräuchliche Begriff »Kunststoff« die vielfältigen Eigenschaften und Anwendungen der im 20. Jahrhundert entwickelten Polymere (Makromoleküle) nicht adäquat wiedergibt. Tabelle 1 zeigt auf der vorherigen Seite eine kurze Aufstellung der wichtigsten Produktgruppen.

Literatur

- R. Pittioni »Zur kulturhistorischen Bedeutung der urzeitlichen Kupfergewinnung« in »Kupfer«, Jubiläumsband der Norddeutschen Affi (jetzt Aurubis AG), 1966
- B. Höppner, M. Bartelheim, M. Hunsman, R. Krauss, K.P. Martinek, E. Pernicka, R. Schwab, *Archaeometry*, 2005, 47, 293–315
- H. Breuer »Kolumbus war Chinese« Societätsverlag, Frankfurt 1970
- E. Egg, J. Jobe, W. Lachouque, Ph. E. Olator, D. Ruchel »Kanonen«, M. Pawlak Hersching Verlag, 1975
- H. Staudinger »Arbeitserinnerungen«, Dr. A. Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg 1961
- H. Morawetz »Polymers-The Origins and Growth of a Science«, J. Wiley & Sons Inc 1985
- J. Berzelius, *Jahresber. Fortschr. Phys. Wissensch.* 1833, 16, 63
- P. E. M. Berthelot, *Compt. Rend.* 1866, 63, 479 und 575
- P. E. M. Berthelot, *Liebigs Ann. Chem.* 1867, 141–173
- B. Helferich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1930, 63, 989
- B. Helferich, *Liebigs Ann. Chem.* 1940, 545, 178
<http://de.wikipedia.org/wiki/papier>
6.12.2009
- http://de.wikipedia.org/wiki/Friedrich_Wöhler 17.07.2010

