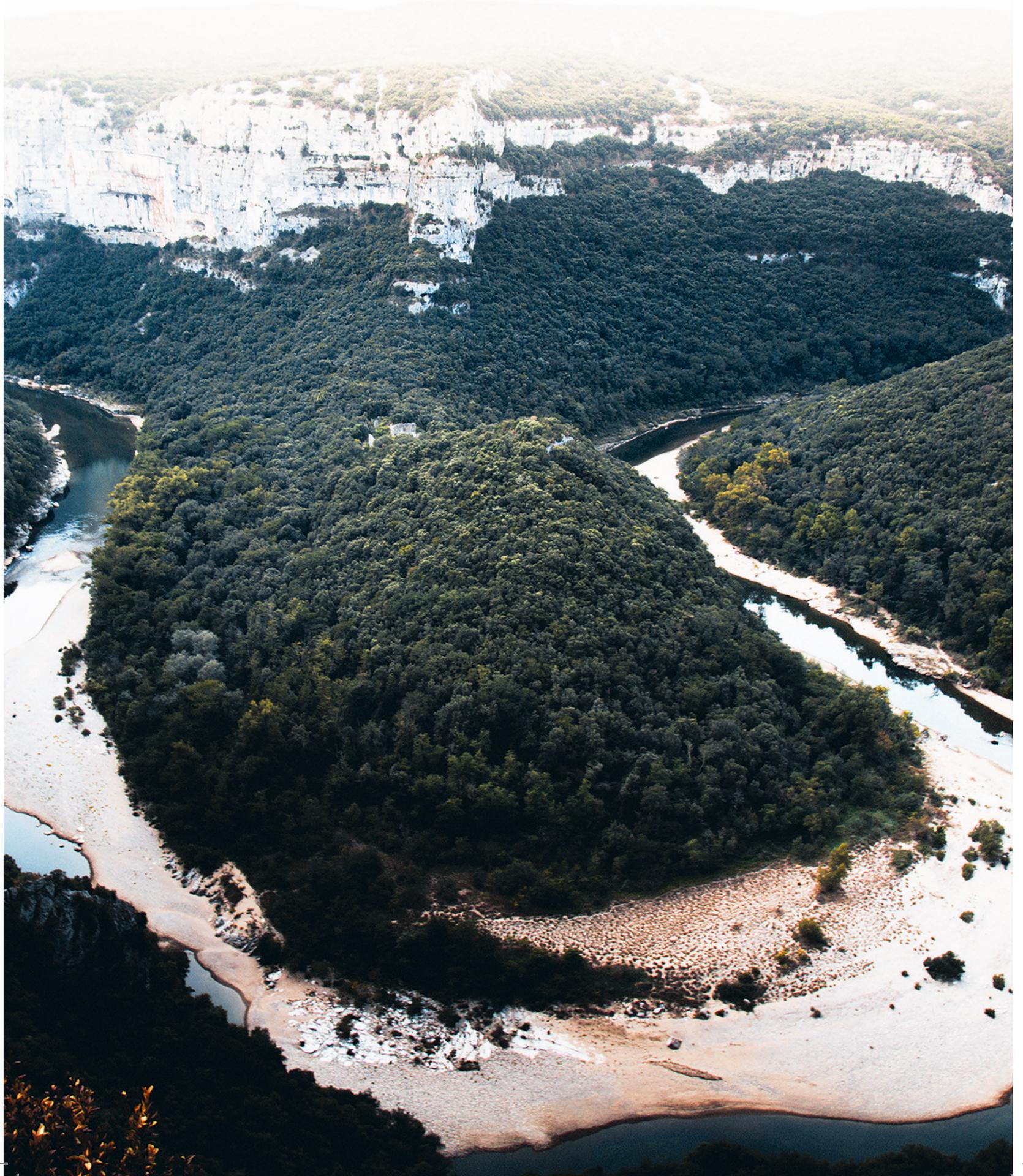




1. PHÄNOMENE DER CHEMIE



1.1 Stoffe wollen verstanden sein

Die uns Menschen bekannten Kultur- und Zivilisationsgeschichten sind durch das Erfahren und Nutzen der stofflichen Realität mitgeprägt [HUPPENBAUER und RELLER, 1996]. Der damit einhergehende, für uns selbstverständlich gewordene Umgang mit Stoffen setzt aber voraus, dass natürlich vorliegende Stoffe zunächst anhand ihrer offensichtlichen, d.h. mit unseren Sinnen wahrnehmbaren, Eigenschaften wie Farbe, äußerer Erscheinungsform, Beschaffenheit, Geruch, Geschmack und Gewicht erkannt und in Bezug auf ihre Nutzung bzw. Nutzbarkeit bewertet, später gemessen werden. Das Identifizieren von Nahrungs- und Heilmitteln, von Rohstoffen für Kleidung und Behausung kann demnach als Sortiervorgang angesehen werden. Auch das Erkennen von Beständigkeit bzw. Veränderbarkeit eines Stoffes innerhalb der Lebensspanne eines Menschen war und ist heute noch ein entscheidendes Beurteilungskriterium.

Sortieren

Räumliches Trennen von Stoffen auf Grund wahrnehmbarer unterschiedlicher Eigenschaften.

Diese Zusammenhänge zeigen sich, wenn wir das Eintreten eines Stoffes in eine Kulturgeschichte betrachten: Stellen wir uns eine altsteinzeitliche Sippe vor, die entlang des engen Flusstals der Ardèche in Frankreich wandert (Abb. 1.1-1). Ein Mitglied dieser Gruppe beobachtet zwischen den braunen und grauen Erden und Steinen der Flussböschung eine Schicht von auffallend gelber Farbe. Durch diese Eigenschaft unterscheidet sich der Stoff dieser Schicht klar sichtbar von den ihn umgebenden Stoffen.

Dieser Stoff könnte das Mitglied dazu verführt haben, Teile davon zu betasten, herauszubrechen und zwischen den Fingern zu zerreiben (Abb. 1.1-2). Dabei beobachtet es, dass seine Finger gelb werden und bleiben. Das mag es verleitet haben, diesen Stoff als Farbe zum Malen oder Schminken zu verwenden, wie es zum Beispiel durch Höhlenmalereien (Abb. 1.1-3) in Afrika und Europa dokumentiert ist, und heute noch bei den Aborigines

◀ **Abbildung 1.1-1.** Schluchten der Ardèche.



Abbildung 1.1-2. Ocker, Auripigment und Schwefel in natürlicher Umgebung, gemahlen und als Schminke genutzt.



Abbildung 1.1-3. Höhlenmalerei von Lascaux.

in Australien oder den Yanomamis in Südamerika Brauch ist [ANATI, 2002]. Diese Vorgehensweise zeigt, wie Stoffe in unserer an sich stofflich hoch differenzierten Welt zu Anfang der Kultur- und Zivilisationsgeschichte nutzbar gemacht wurden. Deshalb ist es leicht vorstellbar, dass in einer anderen Region mit einer anderen stofflichen Umgebung bei demselben Vorgang ein anderer gelber Farbstoff wie Auripigment oder Schwefel gewonnen wird. Denn, wie wir heute wissen, können uns gelb erscheinende Stoffe unterschiedlich zusammengesetzt sein.

In diesem Sinne werden kulturelle Entwicklungen durch die jeweils aufgefundenen Stoffe und ihre erkannten Eigenschaften mitgeprägt.

Sind Stoffe einmal als nutzbar erkannt, wird dieser Befund an die Mitmenschen weitervermittelt, tradiert, und gegebenenfalls ein spezifischer Beschreibungsmodus erfunden. Es entsteht so ein vorerst regional unterschiedliches, von den jeweiligen stofflichen Realitäten abhängiges, Gewinnen, Sammeln und Vermitteln von Erfahrungen, wobei Stoffe entsprechend ihrer erkannten Eigenschaften und Nutzungsmöglichkeiten eingeordnet werden.

Dieses Vorgehen des Auswählens eines bestimmten Stoffes aus dem Spektrum der vorliegenden Stoffe macht ihn zum Rohstoff für die jeweilige Anwendung. Im Fall von gleichzeitig oder sequentiell erfolgendem Zuordnen und Nutzbarmachen von verschiedenen Merkmalen sprechen wir von Konditionierung der Rohstoffe. Konditionierte Rohstoffe, d.h. Stoffe, die von Menschenhand verändert wurden, nennen wir Materialien. Das Erkennen, (Ab)trennen, Charakterisieren, Benennen, Nutzbarmachen und Ordnen von Stoffen sowie das Gewinnen von Materialien gehörten und gehören immer noch zu den zentralen Voraussetzungen für erfolgreiche Entwicklungen von Kulturen, Zivilisationen und Technologien. Wenn Rohstoffe und Materialien gebraucht wurden, lokal aber nicht zur Verfügung standen, konnten sie schon früh über weit verzweigte Handelswege transportiert und importiert werden.

Stoff

Stoffe sind an sich vorliegende, wahrnehmbare bzw. erkennbare Entitäten, die sich durch Merkmale wie Farbe, Erscheinungsform, Geruch, Geschmack, Beschaffenheit, Gewicht unterscheiden, identifizieren und wiedererkennen lassen.

Rohstoff

Rohstoffe sind auf Grund ihrer Merkmale bzw. Eigenschaften identifizierte und für einen bestimmten Zweck nutzbare Stoffe.

Eigenschaft

Eigenschaften sind die mit unseren Sinnen, Werkzeugen und Instrumenten wahrnehmbaren bzw. erkennbaren Unterscheidungsmerkmale der stofflichen Realität.

Konditionieren

Vorgang des gezielten Gewinnens und Veränderns von Stoffen anhand ihrer erkannten und als nützlich befundenen Eigenschaften.

Die Prozesssequenz der Konditionierung umfasst:



Materialien sind an menschliche Aktivitäten gebunden. Es haftet ihnen immer eine durch den Menschen geprägte Geschichte an. Indem Materialien durch Menschenhand geschaffen werden, tragen sie mehr oder weniger erkennbare Merkmale ihrer Prägung in sich. Dadurch haben diese Stoffe Teil an der Kultur- und Zivilisationsgeschichte, d.h. an der Geschichte des Umgangs der Menschen mit der Natur. So können wir heute anhand äußerer Erscheinungsformen und Verarbeitungsmerkmalen Werkzeuge aus Flintstein der Mittel- und Jungsteinzeit unterscheiden (Abb. 1.1-4) oder eine Bronzefibel der späten Bronzezeit zuordnen [HEIN und LUND, 2022].

Wenn die Stoffe im Einzelnen nicht differenziert werden sollen, bezeichnet man sie in ihrer Gesamtheit als Materie.

Material (naturwissenschaftliche Definition)

Materialien sind von Menschenhand veränderte, konditionierte Rohstoffe.

Materie (naturwissenschaftliche Definition)

Summe aller Stoffe im Universum einschließlich ihrer elementaren Bestandteile.

Den Prozess des zweckgebundenen Veränderens von Stoffen und Materialien wollen wir mit dem Begriff Funktionalisieren bezeichnen. Das Brennen von Lehm, zum Beispiel, führt zu einem Material, welches in einer gegebenen Form als Behältnis für Wasser oder andere Flüssigkeiten verwendet wird. Dies ist die Funktion des aus Stoffen hergestellten, geformten Materials. In diesem Sinn ist auch die Beschaffung und Aufbereitung von Nahrungsmitteln zu verstehen: durch Braten, Kochen und Garen werden vorerst unbekannte oder vorerst unbrauchbar erscheinende natürliche Stoffe pflanzlicher und tierischer Provenienz in bekömmliche und schmackhafte Speisen umgewandelt.

Das Funktionalisieren von Rohstoffen und Materialien kann aber nur dann zum Erfolg führen, wenn Energie zur Verfügung steht, die wieder nur aus anderen Quellen gewonnen werden kann. Einen Brotladen zu backen oder ein Stück Fleisch zu grillen gelingt nur, wenn durch das Verbrennen von Holz oder Kohle Hitze erzeugt wird.



Abbildung 1.1-4. Kern- und Scheibenbeil aus dem Mesolithikum ca. 5000 v. Chr. und geschliffenes Beil aus dem Neolithikum ca. 3000 v. Chr.

Funktionalisieren

Zweckbestimmtes Verändern eines Rohstoffs oder Materials. Dies erfordert entsprechende Kenntnisse bzw. Konzepte.

Funktion

Innewohnendes, zweckdienliches Potenzial von Stoffen und Materialien, das erkannt und genutzt werden kann. Während und nach der Nutzung können auch zunächst nicht erkannte Funktionen zum Tragen kommen.

Schon in diesen Betrachtungen sind entscheidende Zusammenhänge zu finden: Die Erde ist nicht denkbar ohne ständig ablaufende Stoffumwandlungen, Leben ist weder zu erkennen noch zu denken ohne stetige Veränderungen der stofflichen Realität. In der Kultur- und Zivilisationsgeschichte spiegelt sich der „Großversuch“ der Menschen wider, für ihre Bedürfnisse und Zwecke aus Stoffen auf Grund tradierter Vorgaben Materialien mit bestimmten Eigenschaften herzustellen, damit zu handeln und sie zu nutzen. Bei der Erzeugung neuer Materialien ist zu beachten, dass in der Regel neben dem gewünschten Material auch noch neue, andere, oder auch bekannte Stoffe und Materialien entstehen. Oft haben gerade diese unbeachteten, aber unvermeidbaren Stoffe und Materialien erhebliche Konsequenzen, indem sie auf bedrohliche Art und Weise in der Biosphäre wirken.

Die Funktionalisierung von Stoffen ist einerseits eine Erfolgsgeschichte der Spezies Mensch, die als eine der wenigen in jedem Winkel der Erde, ja schon auf Mond und Mars Spuren hinterlässt. Während oder nach Nutzung von Stoffen und Materialien können auch nicht erkannte oder vernachlässigte Funktionen zum Tragen kommen, und insofern Schadens- oder Innovationspotential in sich tragen. So können wir heute mit Sicherheit sagen, dass die Menge von Kohlenstoff in Atmosphäre, Biosphäre und Pedosphäre über die vergangenen zwei Milliarden Jahre in etwa konstant geblieben ist, aber dessen Erscheinungsformen und räumliche Verteilung — als Bestandteil von Kalk, Kohle, Erdöl, Erdgas, Biomasse, Kunststoffen und Kohlendioxid — durch Aktivitäten der Menschen drastisch verändert wurden.

Gegenwärtig kennen wir Millionen von Stoffen und Materialien (Abb. 1.1-5). Je nach Entstehungsgeschichte unterscheiden wir heute:

- **kosmogene Stoffe** (die bekannten Bausteine der stofflichen Realität),
- **geogene Stoffe** (z.B. Gesteine, Mineralien, Exhalationen von Vulkanen),
- **biogene Stoffe** (z.B. Algen, Holz, Sumpfgas, Muschelschalen, Knochen),
- **biogeogene Stoffe** (z.B. Kohle, Erdöl, Muschelkalk),
- **anthropogene Stoffe** (z.B. Brot, Stahl, Beton, Kunststoffe), die wir auch als „Materialien“ bezeichnen.

Wir beschreiben die Stoffe mit unterschiedlichen Konzepten, z.B. entsprechend ihrer Funktion, ihrer Zusammensetzung, ihres Werdegangs, etc. Es stellt sich die berechnete Frage, wie viele Stoffe es überhaupt gibt, wie viele durch Menschenhand geschaffen wurden und wie viele dank ihrer Verwendbarkeit für die Gestaltung des

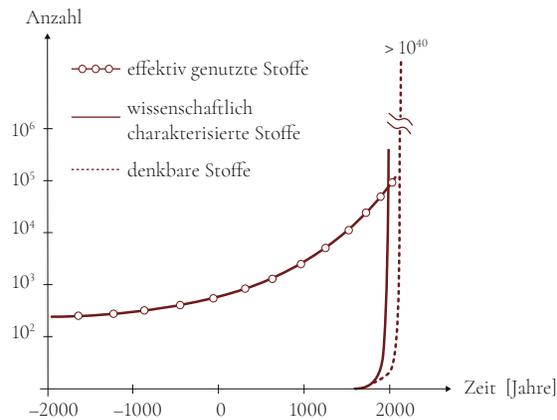


Abbildung 1.1-5. Anzahl der verschiedenen Arten von Stoffen.

alltäglichen Lebens notwendig sind. Interessant ist der Unterschied zwischen Anzahl der kulturhistorisch erkannten, also beschriebenen Stoffe, der verwendeten sowie der denkbaren Stoffe.

Es wird deutlich, dass die Anzahl der isolierten, veränderten und charakterisierten Stoffe viel größer ist, als die Anzahl der effektiv verwendeten Stoffe. Wie viele Stoffe in der Natur vorhanden sind, ist noch nicht bekannt. Wie später gezeigt wird, ist eine Klassifizierung all dieser Stoffe, aber auch das Wissen um ihre Veränderbarkeit absolut notwendig, um neue Funktionen finden oder neue Materialien herstellen zu können. Man kann sagen, dass aus diesen vorerst pragmatischen Ansätzen die moderne Chemie als Wissenschaft der Stoffe und der Materialien, deren Charakterisierung und deren gezielter Umwandlung bzw. Funktionalisierung entstanden ist.

Bis ins 19. Jahrhundert befasste sich die Chemie nur mit dem Sammeln von Rezepten zur verlässlichen Herstellung von Materialien. Sie konnte sich später als Wissenschaft etablieren, indem Stoffe durch Sortieren und Konditionieren in Materialien mit definierten Eigenschaften umgewandelt, d.h. reproduzierbar erzeugt, werden konnten. Dabei stellte sich heraus und bestätigt sich bis heute, dass die angestrebten Eigenschaften von Stoffen und Materialien an Baueinheiten mit bestimmten räumlichen Formen gebunden sind. Diese Baueinheiten nennen wir Bausteine der stofflichen Entitäten mit potenziellen Funktionen.

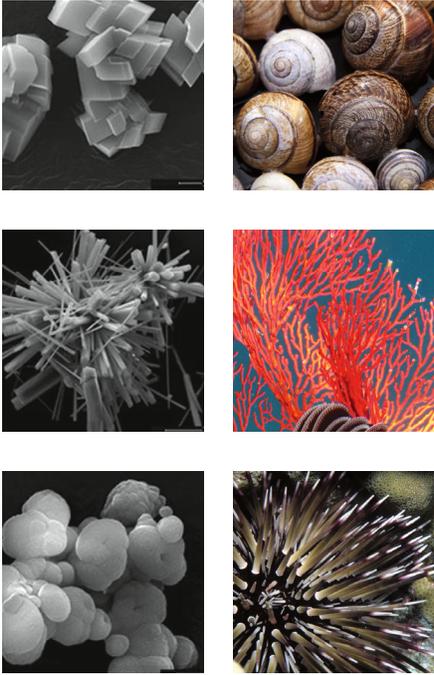
Chemie

Wissenschaft von den Stoffen und Materialien, von ihrer Charakterisierung sowie ihrer gezielten Umwandlung bzw. Funktionalisierung.

Baustein

Bausteine sind ausgewählte Entitäten, aus denen ein Stoff oder ein Material mit definierten, einheitlichen Funktionen aufgebaut ist oder aufgebaut werden kann.

Betrachten wir den Stoff „Kalk“ (Abb. 1.1-6). Er tritt uns in sehr unterschiedlichen Formen entgegen: geogen in Form der Mineralien Calcit, Aragonit und Vaterit [BALZER, 1998],



(a) Geogene Formen von Kalk: Calcit, Aragonit, Vaterit (Elektronenmikroskopbilder); (b) Biogene Formen von Muschelkalk: Schneckenhäuser, Korallenstock, Seeigelstacheln.

biogenen in Form von Muschelkalk, biogen in Form von Schneckenhäusern oder Korallenstöcken, und anthropogen als Kalkmörtel. Die mineralisch (geogen und/oder biogenen) vorkommenden Kalkformen Kreide und Marmor dienten schon von alters her als Rohstoff für Bauwerke und Skulpturen (Abb. 1.1-7) [BARRY, 2022].

Die chemische Charakterisierung dieser Erscheinungsformen von Kalk zeigte und zeigt noch immer, dass ihnen identische Bausteine zugrunde liegen, deren unterschiedliche räumliche Anordnung uns jedoch — als Folge ihrer Entstehungsgeschichte — in vielfältigen Ausprägungen, d.h. Formen, entgegentritt. Dies bedeutet, dass unterschiedliche Wechselwirkungen bzw. Kräfte zwischen den Bausteinen vorhanden sind.

Das gezielte Umwandeln von Rohstoffen und Materialien erfordert also Kenntnisse über die Bausteine, deren räumliche Anordnungen und Verteilungen sowie deren Wechselwirkungen mit Bausteinen der gleichen Art oder anderen Bausteinen.

Wenn wir heute Stoffe und Materialien in gewünschter Weise gewinnen, herstellen, umwandeln und nutzen können, kennen wir in der Regel die sie konstituierenden Bausteine, deren räumliche Anordnung sowie die zwischen ihnen herrschenden und in Konkurrenz zu anderen Bausteinen wirkenden Kräfte. Das Zusammenspiel dieser drei Faktoren lässt sich anschaulich durch das Schema in Abb. 1.1-8 darstellen.

Daraus ist ersichtlich, dass jede Stoff- und Materialumwandlung eine Veränderung aller drei Faktoren bedingt.

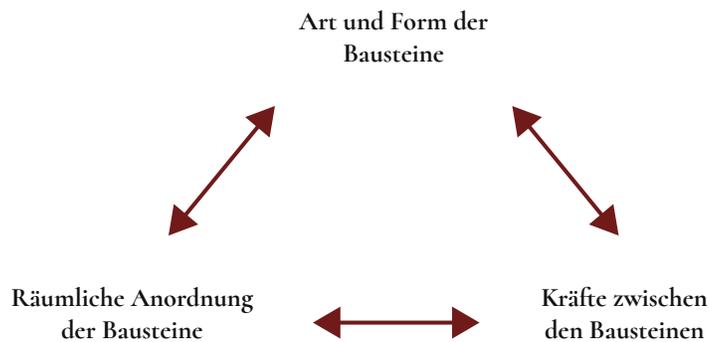


Abbildung 1.1-8. Baustein/Anordnung/Kräfte-Beziehung (Wechselwirkungs-dreieck zur Beschreibung des Zustands eines Stoffes).



Abbildung 1.1-7. Marmor vom Rohstoff zum Kunstwerk.

Literatur:

ANATI E., *Höhlenmalerei*, Albatros-Verlag, Wien, **2002**.

BALZER R., COOPER M. P., DAMASCHUN F., *Calcit — Das formenreichste Mineral der Erde*, extraLAPIS, **1998**, 14.

BARRY F., *Painting in Stone — Architecture and the Poetics of Marble from Antiquity to Enlightenment*, Yale University Press, New Haven, **2022**.

HEIN W. und LUND M., *Flinthandwerk*, 5. Auflage, Verlag Angelika Hörnig, Ludwigshafen, **2022**.

HUPPENBAUER M. und RELLER A., *Stoff, Zeit und Energie: Ein interdisziplinärer Beitrag zu ökologischen Fragen*, GAIA, **1996**, 5, 103–115.

1.2 Erste Quantifizierungen halten Einzug

Sehr früh wollten die Menschen außer über Nahrungsmittel auch über andere Stoffe und Materialien wie Kleidung, Schmuck, Werkzeuge, Waffen usw. verfügen können. Sie begannen daher bald, diese als Waren zu tauschen. Je stärker sich dann eine Gesellschaft differenzierte — etwa in Bauern, Handwerker, Krieger — desto mehr mussten anhand von Bewertungsmaßstäben Tauschregeln festgelegt werden.

In vielen antiken Kulturen bildete Getreide (in Ägypten, Babylonien, Israel und Syrien war es Gerste, in China war es Hirse) die Basis von Maßsystemen [WIEDEMANN und BAYER, 1991]. Der biogene Stoff „Getreide“ ist nämlich gut reproduzierbar und aus ungefähr gleich großen und gleich schweren Körnern aufgebaut. Die einzelnen Körner waren als kleinste, natürliche Einheiten gut erkennbar („offensichtlich“), aber wegen ihrer geringen Masse bzw. Gewichts wiederum recht unhandlich. Ein Gerstenkorn wiegt entsprechend unserer heutigen Masse- bzw. Gewichtsangaben (siehe unten) ca. 40 mg, ein Hirsekorn ca. 7 mg. Daher nahm man eine definierte Anzahl von Getreidekörnern als analoge Masse- bzw. Gewichtseinheit. Um das langwierige Abzählen nicht jedes Mal wiederholen zu müssen, wurden mit Hilfe eines Messinstruments, in diesem Fall der Waage [EULER, 2012, und WEISSER, 2013], entsprechende Gewichte geeicht. Z.B. waren in Ägypten schon Balkenwaagen in Gebrauch (siehe Abb. 1.2-1 und Abb. 1.2-2). Alternativ definierte man Hohlmaße über den Raumbedarf einer bestimmten Anzahl von Getreidekörnern. Mit diesen Gewichten bzw. Hohlmaßen ließ sich dann auf einfache Weise der Wert eines Getreidehaufens (z.B. der Ertrag eines Feldes) bestimmen.

Instrument (Messinstrument)

Vorrichtung zur Bestimmung einer quantifizierbaren Stoffeigenschaft. Um reproduzierbare Messgrößen liefern zu können, darf sich das Instrument bei dem Messvorgang stofflich nicht verändern.



Abbildung 1.2-1. Relief mit Werkzeugdarstellungen, u.a. einer Balkenwaage, auf der Rückseite des Kom Ombo Tempels in Ägypten etwa 2100 v. Chr.

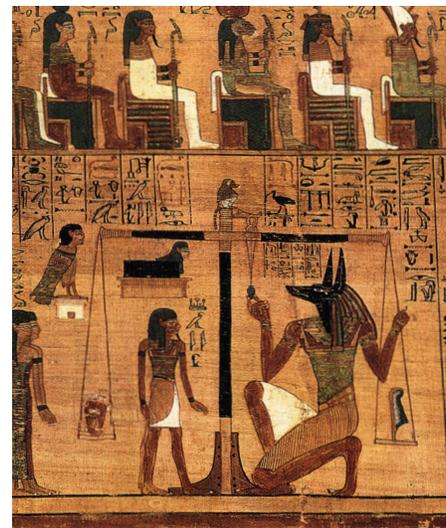


Abbildung 1.2-2. Wägevorgang beim Totengericht etwa 1280 v. Chr. (ägyptische Malerei auf Papyrus).

Exkurs

Beispiele für die Maßeinheiten von der Antike bis heute

Viele Maßeinheiten für Länge und Volumen definieren sich über biologische Bezüge, seien es in der Natur reproduzierbar vorkommende Getreidekörner (Abb. 1.2-3) oder auch Körperteile des Menschen (Abb. 1.2-4). Die Reproduzierbarkeit der Einheit musste durch Mittelung über mehrere gleiche Entitäten sichergestellt werden.

Ägypten

Altes bis Mittleres Reich

300 Gerstenkörner (ungeschält) = 1 Deben (13,64 g)

325 Gerstenkörner (geschält) = 1 Beka (13,10 g)

Mittleres bis Ptolemäisches Reich

200 Gerstenkörner (ungeschält) = 1 Kedet (9,10 g)

10 Kedet = 1 Deben (91,0 g)

Babylonien/Israel

360 Gerstenkörner (ungeschält) = 1 Goldschekel (16,37 g)

360 Gerstenkörner (geschält) = 1 Silberschekel (14,55 g)

1/2 Goldschekel = 1 Beka (8,19 g)

60 Goldschekel = 1 Mine (987,50 g)

3600 Goldschekel = 1 Talent (58,944 kg)

China

100 Hirsekörner = 1 Shu (0,695 g)

20 Shu = 1 Liang (13,92 g)

320 Shu = 1 Chin (222,73 g)

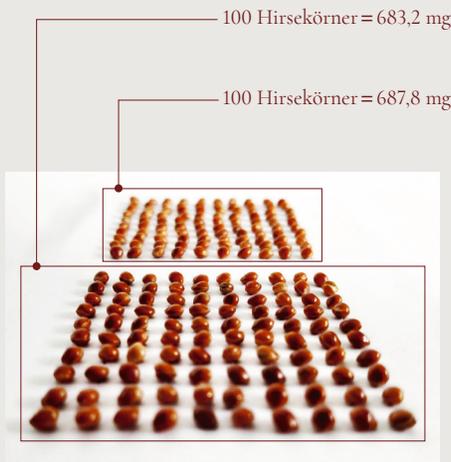


Abbildung 1.2-3. Zweimal 100 Hirsekörner (*Panicum miliaceum*, L.) jeweils abgewogen. Die Gewichte unterscheiden sich um weniger als 1%. Von der alten chinesischen Maßeinheit 1 shu = 100 Hirsekörner = 695 mg ist die Abweichung jeweils kleiner als 2%.



Abbildung 1.2-4. Nach dem Gottesdienst messen 16 Männer mit ihren Füßen eine mittlere Rute (Maßeinheit 16 mittlere Fuß) aus. Illustration aus dem „Geometrie-Buch“ des Rechenmeisters, JACOB KÖBEL (1460–1533), Ausgabe von 1608.

Hohlmaße

Anstelle von Gewichten wurden auch Hohlmaße, die einer bestimmten Zahl von Getreidekörnern entsprachen, verwendet.

Längeneinheiten (Ägypten)

6 Gerstenkörner (OOOOOO) = 1 Fingerbreite (1,875 cm)

4 Fingerbreiten = 1 Handfläche (7,500 cm)

5 Fingerbreiten = 1 Handbreite (9,375 cm)

6 Fingerbreiten = 1 Faustbreite (11,250 cm)

20 Fingerbreiten = 1 Unterarmlänge (37,5 cm)

24 Fingerbreiten = 1 kleine Elle (45,0 cm)

28 Fingerbreiten = 1 königliche Elle (52,5 cm)

Im anglo-amerikanischen Sprachraum findet man solche Einheit noch bis heute.

Z.B. die Einheit *foot*, wobei 1 ft = 30,48 cm. In Mittelalter entsprachen 16 Fuß in Deutschland einer „Rute“.

Um einen Stoff eindeutig identifizieren zu können, werden allgemein anerkannte Bezugsgrößen benötigt, auf die immer wieder zurückgegriffen werden kann und muss. Heute hat man das „Système International“ (SI) etabliert, das mit sieben Grundgrößen auskommt, die als solche akzeptiert und deren Einheiten definiert und realisiert werden müssen. Auf die Definition der jeweiligen Einheiten kann hier noch nicht eingegangen werden. Sie werden in der Folge, soweit erforderlich, noch eingeführt. Im Einzelnen sind es die sieben in Tab. 1.2-1 aufgeführten Kenngrößen.

Tabelle 1.2-1 Die Basisgrößen des SI

Größe	Symbol	Einheit	Symbol
Länge	l	Meter	m
Masse	m	Kilogramm	kg
Zeit	t	Sekunde	s
elektrische Stromstärke	I	Ampere	A
(thermodynamische) Temperatur	T	Kelvin	K
Lichtstärke	I_v	Candela	cd
Stoffmenge	n	Mol	mol

In der Praxis werden oft Vielfache oder aber Bruchteile dieser Einheiten verwendet, für die die in Tab. 1.2-2 aufgeführten Bezeichnungen gelten.

Tabelle 1.2-2 Vorsilben zur Bezeichnung von Vielfachen und Bruchteilen der SI-Einheiten

Vielfaches	Vorsilbe	Symbol	Bruchteil	Vorsilbe	Symbol
10^4	Deka	da	10^{-1}	Dezi	d
10^2	Hekto	h	10^{-2}	Zenti	c
10^3	Kilo	k	10^{-3}	Milli	m
10^6	Mega	M	10^{-6}	Mikro	μ
10^9	Giga	G	10^{-9}	Nano	n
10^{12}	Tera	T	10^{-12}	Piko	p
10^{15}	Peta	P	10^{-15}	Femto	f
10^{18}	Exa	E	10^{-18}	Atto	a

Im SI lassen sich alle Messgrößen auf diese Grundgrößen zurückführen, wobei nicht alle jeweils benötigt werden. Für später auftretende Messgrößen werden diese in den üblichen SI-Einheiten definiert, obwohl sie für das Verständnis der dargelegten Kontexte nicht unbedingt erforderlich sind. Jede Messgröße G lässt sich schreiben als Produkt einer Maßzahl $\{G\}$ und einer Einheit $[G]$, z.B. eine Länge $l = 1 \text{ m}$ mit $\{l\} = 1$ und $[l] = \text{m}$. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der Dimension einer Messgröße, z.B. hat ein Volumen V die Dimension Länge \times Länge \times Länge, damit die Einheit $[V] = \text{m}^3$. Messgrößen werden durch Größengleichungen miteinander in Bezug gesetzt.

Generell bezeichnet man einen beliebigen Haufen eines Stoffes als Stoffportion. Kleinste, vorerst noch mit unseren Sinnen erkenn- und zuordenbare Stoffportionen, wie die Getreidekörner, wollen wir Standardstoffportionen nennen. Diese Vorgehensweise setzt voraus, dass Stoffe mit definierter und konstanter Zusammensetzung vorliegen.

Stoffportion

Beliebig großer Haufen eines Stoffes, der über seine Masse (sein Gewicht) definiert wird.

Standardstoffportion

Kleinste Portion (Fragment) eines Stoffes. Ist eine Standardstoffportion so klein, dass sie praktisch nicht mehr handhabbar ist, verwendet man eine definierte Anzahl davon als Basis der Stoffportion, die durch ihre Masse (ihr Gewicht) bzw. ihr Volumen erfasst wird.

Aus einer gegebenen Stoffportion Getreide konnte nach dem Mahlen eine bestimmte Stoffportion Teig und daraus wiederum eine bestimmte Stoffportion Brot erhalten werden. Solange beim Brotbacken das gleiche Rezept befolgt wurde, war die erhaltene Brotportion direkt mit der Getreideportion korrelierbar.

Über den Nährwert des Brots ließ sich eine Brotportion bewerten und damit auch die ihr äquivalente Getreideportion. Aus den Massenverhältnissen der beiden Portionen ergibt sich dann das Stoffäquivalent Getreide/Brot.

Stoffäquivalent

wird durch Stoffumwandlung aus einem Stoff A ein Stoff B erzeugt, so ergibt sich das Stoffäquivalent A/B aus dem Verhältnis der Masse der Stoffportion A und der Masse der maximal erreichbaren Stoffportion B.

Zum besseren Verständnis des Begriffs „Stoffäquivalent“ soll im Folgenden noch die Kupferproduktion im Zweistromland näher betrachtet werden (Abb. 1.2-5). Schon im 3. Jahrtausend v. Chr. beruhte die Wirtschaft einerseits auf einer ausgeklügelten Nahrungsmittelversorgung auf der Basis einer Dreifelderwirtschaft und andererseits auf handwerklichen Fertigkeiten, insbesondere auf der Kenntnis der Herstellung von Werkzeugen und Waffen aus Kupfer. Das Kupfer (anthropogener Stoff) wurde durch Erhitzen von Kupfererz (geogener Stoff) mit Holzkohle (anthropogener Stoff), die aus Holz (biogener Stoff) erzeugt wurde, gewonnen.



Die Rohstoffe wurden importiert:

Das Kupfererz stammte aus Minen im Sinai (später bekannt geworden als „Salomons Minen“) und in Afghanistan. Das Holz wurde im Quellgebiet von Euphrat und Tigris gefällt und nach Ur geflößt. Zum Abrechnen wurden die herbeigeschafften Baumstämme gezählt, als Gedächtnisstütze wurden bald abstrakte Zeichen erfunden, aus denen sich dann die Keilschrift entwickelt hat.

Um den Wert eines Baumstamms beurteilen zu können, mussten die sumerischen Handwerker herausfinden, wie groß unter optimalen Bedingungen die Kohleportion ist, die aus einer gegebenen Holzportion produziert werden kann.

Genauso wichtig war es zu wissen, in welchem Verhältnis die Kupfererz- und Kohleportionen stehen müssen, um eine maximale Ausbeute an Kupfer zu erhalten. Zur Bewertung der Rohstoffe sowie der erzeugten Materialien waren also die Relationen Holz/Kohle sowie Kohle/Kupfererz/Kupfer, d.h. die jeweiligen Stoffäquivalente, von Bedeutung; aber auch die Relation Brot/Kupfer spielte dabei eine Rolle, um die eingesetzte Arbeitskraft abgelden zu können.

Die Stoffäquivalente lassen sich durch Wägung bestimmen, doch um deren maximal nutzbare Werte zu erreichen, war auch noch handwerklicher (oder wie wir heute sagen würden, chemischer) Sachverstand erforderlich; außerdem musste auch die Arbeitskraft berücksichtigt werden. Es ist daher einzusehen, dass der Handel — insbesondere über die Kulturgrenzen hinaus — durch die Einführung von Geld auf der Basis bestimmter Stoffportionen der allgemein geschätzten Edelmetalle Gold (oder Silber, später auch Kupfer oder Bronze) erleichtert wurde. Gold eignete sich besonders gut für diese Zwecke, weil es gediegen vorkommt, selten ist, auch mit konstanter

Abbildung 1.2-5. Produktion von Kupfer im Zweistromland für die Herstellung von Werkzeugen und Waffen: Handelswege für den Import von Kupfererz und Holz und den Export von Kupfer.

Zusammensetzung reproduzierbar („unveränderbar“) ist und Feuer überlebt. Wegen der Seltenheit von Gold wurde später auch Silber oder Bronze für Münzsysteme verwendet. Silber wurde höher geschätzt als Kupfer. Wenn die verfügbare Menge an Silber nicht ausreichte, konnte durch Zumischen von Kupfer ein geringerwertiges Silber erzeugt werden, das von reinem Silber äußerlich nicht zu unterscheiden war. Durch dieses Strecken reichte das wertvolle Silber für eine größere Anzahl an Münzen.

Strecken

Zumischen eines fremden Stoffs zu einem Material mit dem Ziel, die äußeren Eigenschaften des Materials aufrecht zu erhalten und durch den Zusatz des billigeren Stoffs die Verfügbarkeit des ursprünglichen Ausgangsstoffs des Materials zu erhöhen.

Eine gegebene Stoffportion mit der Masse (dem Gewicht) m lässt sich in eine bestimmte Zahl von Teilchen n , jeweils mit der Masse (dem Gewicht) M aufteilen. Mit den heute gültigen Maßeinheiten ergibt sich aus:

$$[m] = \text{g} \quad \text{und} \quad [M] = \text{g/Teilchen} \quad (\text{Gl. 1.2-1})$$

dann:

$$\begin{aligned} [n] &= [m]/[M] = \text{Teilchen} \\ \text{bzw. } [M] &= [m]/[n] = \text{g/Teilchen} \\ \text{bzw. } [m] &= [n] \cdot [M] = \text{g} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 1.2-2})$$

Im SI-System haben M und m die Dimension einer Masse mit der Einheit g. Eigentlich ist das Kilogramm die SI-Einheit der Masse, aber in der Chemie wird meist das Gramm verwendet. Die Teilchenzahl n ist eine dimensionslose Größe. Ihr Wert $\{n\}$ hängt aber von dem Teilchen ab, auf das n bezogen wird, deshalb muss dieses immer angegeben werden. Die „Teilchen“ werden bei der Dimension von M bzw. n hier aber mitgeführt, um später, bei der Einführung des Molbegriffs, einer modernen Version einer bestimmten Anzahl von Teilen, die Zusammenhänge besser aufzeigen zu können.

Teilchenmasse

Masse (Gewicht) eines zu definierenden Teilchens.

Teilchenzahl

Zahl der Teilchen mit definierter Masse (definiertem Gewicht), in die sich eine gegebene Stoffportion aufteilen lässt.

Exkurs

Römische Silbermünzen: ein Beispiel für das Strecken von Stoffen

Die Silbermünze Denar (Abb. 1.2-6) wurde ursprünglich schon im 3. Jahrhundert v. Chr. in der Römischen Republik eingeführt, Kaiser AUGUSTUS (27 v. Chr.–14 n. Chr.) machte sie 23 v. Chr. zur Hauptmünze des Römischen Reiches. Zu Anfang war der Denar aus Silber, sollte ein Gewicht von 3,89 g haben, 1/84 des römischen Pfundes, und einen Durchmesser von 18–19 mm. Silbergehalt, Gewicht und Größe nahmen im Laufe der Zeit ab (Tab. 1.2-3), was die zunehmende Inflation, überlagert durch Schwankungen der wirtschaftlichen Situation, widerspiegelt (siehe Tabelle 1.2-3). Um 215 n. Chr. führte CARACALLA (211–217 n. Chr.) parallel zum Denar, den sogenannten Antoninian (oder Doppel-Denar) ein, unter DIOKLETIAN (253–260 n. Chr.) wurde der Denar schließlich ganz abgeschafft. Ob der Antoninian wirklich den doppelten oder nur den 1,5-fachen Zahlungswert des Denars hatte, ist unklar. Er wog zunächst etwa 4,7–5,3 g (auf jeden Fall nicht doppelt so viel wie der damalige Denar!) und war zunächst wieder aus gutem Silber mit einem Durchmesser von 20–22 mm. Der Antoninian erlitt dann das gleiche Schicksal wie der Denar. Silbergehalt und Größe reduzierten sich schnell unter CARACALLAS Nachfolgern, unter GALLIENUS (260–268 n. Chr.) war er nur mit einer dünnen Silberschicht überzogen, die nur 4% des Gewichts ausmachte und war praktisch zu einer Bronzemünze verkommen. In der Zeit CONSTANTINS des Großen (306–336 n. Chr.) wurde er dann ganz aus dem Verkehr genommen und eine Münzreform durchgeführt.

Tabelle 1.2-3 Inflation bei den Römischen Silbermünzen (Denarii) während der Kaiserzeit [ELMER, 1956, GÖBL, 1960, KANKELFITZ, 1974, 1976].

	Gewicht eines Denar als Bruchteil eines röm. Pfundes à 327,45 g bzw. in Gramm	Silbergehalt (Rest Kupfer)	Silber pro Denar	Zahl der mit 1 röm. Pfund Silber herstellbaren Denare		Kaiser
1/84	3,90 g	95 %	3,70 g	88,5	ab 27 v. Chr.	AUGUSTUS (27 v. Chr.–14 n. Chr.)
1/87	3,76 g	95 %	3,57 g	91,7	ab 12 v. Chr.	
1/90	3,64 g	95 %	3,46 g	94,6	ab 51 n. Chr.	CLAUDIUS (41–54 n. Chr.)
1/96	3,41 g	95 %	3,24 g	101,1	ab 64 n. Chr.	NERO (54–68 n. Chr.)
		80 %	2,73 g	119,9		TRAJAN (98–117 n. Chr.)
		48%	1,63 g	200,9		SEPTIMUS SEVERUS (193–211 n. Chr.)
1/108	3,03 g				ab 238 n. Chr.	MAXIMINUS THRAX (235–238 n. Chr.)
1/144	2,27 g				ab 264 n. Chr.	GALLIENUS (260–268 n. Chr.)
1/162	2,02 g	1 %*	0,02 g	16373	ab 294 n. Chr.	DIOKLETIAN (284–305 n. Chr.)



Abbildung 1.2-6. Römische „Silbermünzen“. Links: Antoniniane, rechts: Denare.

* im Silbersud (Weißsud)-Verfahren hergestellt, d.h., nur noch auf der Oberfläche versilbert.

So kann man also aus einer Stoffportion Teig viele kleine oder wenige große Brote formen. Man kann aber auch rein rechnerische, also fiktive, Teilchen einführen, etwa einen Bissen (ein „Maulvoll“) gemäß

$$\begin{aligned}M_{\text{Bissen}} &= 1/10 \cdot M_{\text{Brötchen}} \\ \text{bzw.} & \\ M_{\text{Brötchen}} &= 10 \cdot M_{\text{Bissen}}\end{aligned}\tag{Gl. 1.2-3}$$

und damit die Zahl der Bisse bestimmen, die notwendig sind, um die Brotportion aufzuessen, die aus einer gegebenen Teigportion erhalten wird.

Diese Einführung von standardisierten Stoffportionen bzw. Stoffäquivalenten ergab sich aus recht pragmatischen Herangehensweisen der Handwerker. Sie ist Ausgangspunkt der Quantifizierung von bzw. des Umgangs mit Stoffen und Materialien. Wie wir heute wissen, war die Quantifizierung von Wirkungsäquivalenten von zentraler Bedeutung für die Entwicklung der Chemie als naturwissenschaftlicher Disziplin.

Literatur:

ELMER G., *Verzeichnis der Römischen Reichsprägungen von Augustus bis Anastasius*, 2. Aufl., Akademischer Druck- und Verlagsanstalt, Graz, **1956**.

EULER W. und WEISSER H., *History of Scales: Weights, scales and weighing in the course of time*, Serie aus fünf Artikeln in OIML Bulletin, Vol. LIII No 3, 18–21 & No 4, S. 11–17, **2012**, Vol. LIV No 1, S. 17–21 & No 2, S. 17–23 & No 3, 24–30, **2013**.

GÖBL R., *Einführung in die Münzgeschichte der Römischen Kaiserzeit*, Münzhandlung Herinek, 2. Aufl., Wien, **1960**.

KANKELFITZ R., *Katalog Römischer Münzen, Bd 1 & 2*, Battenberg Verlag, München, **1974, 1976**.

WIEDEMANN H. G. und BAYER G., *Events in the Historical Development of Weights and Money*, Materials Research Society Symposium Proceedings, **1991**, 185, 741–752.



1.3 Zustandsformen werden erkannt

Kommen wir noch einmal zurück auf unsere altsteinzeitliche Sippe im Tal der Ardèche. Nachdem sie dort einige Jahre gelebt hat, wird sie erfahren, dass Flusswasser meist fließt, im Winter bei großer Kälte aber zu Eis erstarrt. Erst im Frühjahr, wenn es warm wird, taut das Eis wieder auf. Sie wird auch registrieren, dass bei großer Hitze Wasser rasch verdunstet, d.h., in einen Zustand übergeht, der — ähnlich wie die sie umgebende Luft — nur schwer erkennbar und noch weniger fassbar ist. Schließlich wird sie feststellen, dass sich bei Kälte aus der ausgeatmeten Luft nebelartige Wolken aus Wassertröpfchen bilden, die sich bei strengem Frost eisartig als Reif auf der Kleidung oder dem Bart niederschlagen.

Daraus kann man erschen, dass sich die Eigenschaften von Stoffen dann erkennen lassen, wenn sie selbst veränderbar sind, oder umgekehrt dann, wenn sich die äußeren Bedingungen, denen sie unterworfen sind, ändern.

Die Sippe lernt auf diese Weise, dass Stoffe und Materialien in den Zuständen fest, flüssig oder gasförmig vorliegen können und dass es von der Temperatur abhängt, welche der Formen vorherrscht. Diese drei Zustandsformen bezeichnen wir heute als Aggregatzustände. Die möglichen Übergänge zwischen diesen Zuständen in Abhängigkeit von der Temperatur und ihre Bezeichnungen sind in dem Schema in Abb. 1.3-2 zusammengestellt:

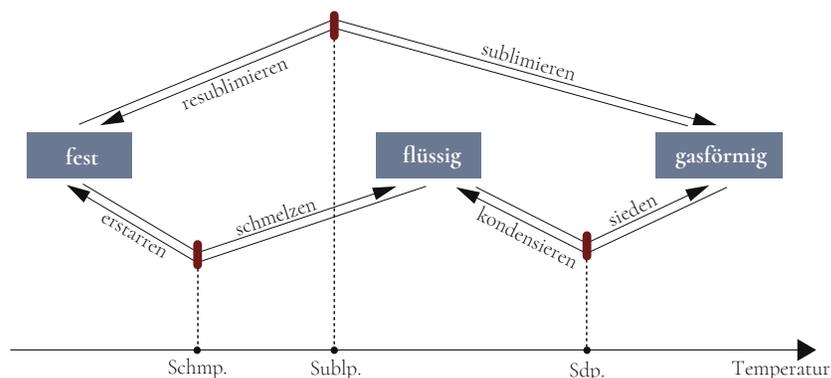


Abbildung 1.3-2. Aggregatzustände und Übergänge zwischen ihnen.

Abbildung 1.3-1. Heißluftballon über Wasser.



Abbildung 1.3-3. JAN INGENHOUSZ, niederländischer Arzt und Botaniker (geb. am 08. 12. 1730 in Breda, Niederlande, gest. am 07. 09. 1799 in Bowood, Wiltshire, England).



Abbildung 1.3-4. JAN BAPTISTA VAN HELMONT, flämischer Arzt und Naturforscher (geb. am 12. 01. 1580 in Brüssel, gest. am 30. 12. 1644 in Brüssel).

Viele Stoffe und Materialien gehen bei Temperaturerhöhung (Energiezufuhr) vom festen über den flüssigen in den gasförmigen Zustand über, manche vom festen direkt in den gasförmigen; andere lassen sich ohne Zersetzung nicht mehr schmelzen oder verdampfen.

Die Temperatur, bei der ein fester Stoff flüssig wird, also schmilzt, oder derselbe Stoff aus dem flüssigen Zustand wieder fest wird, also erstarrt, wird Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt) genannt. Die Temperatur, bei der ein fester Stoff (ohne vorher zu schmelzen) gasförmig wird, d.h. sublimiert, oder derselbe Stoff aus dem gasförmigen Zustand wieder erstarrt, d.h. resublimiert, wird als Sublimationspunkt bezeichnet. Die Temperatur, bei der ein flüssiger Stoff gasförmig wird, d.h. kocht, siedet oder verdampft, oder derselbe Stoff aus dem gasförmigen wieder in den flüssigen Zustand übergeht, d.h. kondensiert, nennt man Siedepunkt (Kochpunkt). Wann ein Stoff vom festen Zustand über den flüssigen Zustand in den gasförmigen Zustand übergeht und wann direkt vom festen in den gasförmigen Zustand, hängt noch von weiteren Rahmenbedingungen ab, die wir später in diesem Abschnitt noch einmal aufgreifen werden.

Temperatur in °C oder K

(lat.: *temperare* «mischen, mildern, sich mäßigen») Die Temperatur beschreibt den Wärmezustand eines Stoffes oder Materials.

Aggregatzustand

(lat.: *aggregare* «beigesellen») Zustand (fest, flüssig oder gasförmig), der durch Aggregation, (d.h. Anhäufung oder Ansammlung) von Stoffen oder Materialien entsteht.

Gas

INGENHOUSZ (Abb. 1.3-3), der sich mit den Miasmen, d.h. mit den krank machenden Ausdünstungen, befasste, bezeichnete diese in Anlehnung an *Ghoast* = Geist als Gas. Nach einer anderen Version wurde der Begriff „Gas“ von VAN HELMONT (Abb. 1.3-4) geprägt und kommt von griech. *chaos* «Durcheinander, Unordnung».

Kondensation, Kondensieren

(lat.: *condensare* «verdichten») Überführung eines Gases in den flüssigen Zustand durch Abkühlung.

Sublimation, Sublimieren

(lat.: *sublimus* «schwebend, hoch, erhaben») beschreibt den direkten Übergang fest/gasförmig unter Umgehung des flüssigen Zustands.

Schmelzpunkt in °C oder K

Schmelzpunkt (Schmp.), Festpunkt (Fp.), melting point (m.p.). Für einen Stoff oder ein Material charakteristische Temperatur, bei der (in Gegenwart von Luft unter Normaldruck) der reversible Übergang zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand erfolgt.

Siedepunkt in °C oder K

Siedepunkt (Sdp.), Kochpunkt (Kp.), boiling point (b.p.). Für einen Stoff oder ein Material charakteristische Temperatur, bei der in Gegenwart von Luft unter Normaldruck der reversible Übergang vom flüssigen zum gasförmigen Zustand erfolgt.

Sublimationspunkt in °C oder K

Sublimationspunkt (Sublp.), sublimation point (subl.p.). Für einen Stoff oder ein Material charakteristische Temperatur, bei der (in Gegenwart von Luft unter Normaldruck) der reversible Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand erfolgt.

Generell sind die Schmelz-, Siede- oder Sublimationspunkte Kriterien, die zur Charakterisierung von Stoffen oder Materialien herangezogen werden können, und ein Ausdruck für die spezifischen Kräfte, durch die die Bausteine von Stoffen zusammengehalten werden. Diese Kriterien hängen von äußeren Bedingungen, nämlich dem Luftdruck, ab.

Exkurs

Energie und Energieformen

Es gibt unterschiedliche Energieformen, die, wie wir heute wissen, nur in definierter Weise ineinander umgewandelt werden können, so dass sie alle mit derselben Größe beschrieben werden können.

Diese Größe lässt sich anhand der potentiellen Energie eines Körpers wie folgt herleiten: Aus unserem Alltag wissen wir, dass ein Stein „nach unten“, d.h. in Richtung des Erdmittelpunkts, fällt. Auf Grund der konstanten Kräfteeinwirkung (Erdbeschleunigung) nimmt die Fallgeschwindigkeit stetig zu. Man spricht deshalb von einer gleichmäßig beschleunigten Bewegung.

Um einen angehobenen Stein am Fallen zu hindern, muss die Erdanziehung durch eine ihr entgegengesetzte Kraft kompensiert werden. Diese Kraft lässt sich an einer Federwaage als Gewicht des Steines messen. Derselbe Stein hätte in einem anderen Kraftfeld ein anderes Gewicht, z.B. auf dem Mond nur noch ein Sechstel seines Gewichts auf der Erde. Da es aber derselbe Stein ist, muss es eine Größe geben, die den Stein unabhängig vom Kraftfeld beschreibt: die Masse des Steines. Also steckt in dem (um die gleiche Höhe) angehobenen Stein auf dem Mond eine andere Energie als auf der Erde.

Man kann also sagen, dass die im angehobenen Stein gespeicherte Energie (potentielle Energie) proportional zur zu überwindenden Anziehungskraft und proportional zu der Höhe ist, auf die er entgegen der in diesem Falle konstanten Anziehungskraft angehoben wird. Daraus folgt*:

$$\text{Energie} = \text{Arbeit} = \text{Kraft} \cdot \text{Weg} \quad (\text{Gl. 1.3-1})$$

Die Kraft, die aufgewandt werden muss, ist proportional zur Masse und zur Erd- bzw. Mondbeschleunigung. Für die Kraft gilt dann:

$$\text{Kraft} = \text{Masse} \cdot \text{Beschleunigung} \quad (\text{Gl. 1.3-2})$$

Die Beschleunigung ist generell umso größer, je höher die erreichte Geschwindigkeit und je kürzer die dafür benötigte Zeit ist; es gilt also:

$$\text{Beschleunigung} = \text{Geschwindigkeit} / \text{Zeit} \quad (\text{Gl. 1.3-3})$$

Ihrerseits ist die Geschwindigkeit umso größer, je größer die zurückgelegte Strecke und je kürzer die dazu erforderliche Zeit ist, also:

$$\text{Geschwindigkeit} = \text{Weg} / \text{Zeit} \quad (\text{Gl. 1.3-4})$$

* Die nachfolgenden Formeln sind Vereinfachungen und gelten nur in Spezialfällen, stellen aber die Dimensionen der Größen in den richtigen Bezug. Formal korrekt ist die geleistete Arbeit an einem Körper, der von einem Punkt zu einem anderen gebracht wird, gegeben durch das Wegintegral über die auf ihn wirkende Kraft entlang des genommenen Weges. Die (Momentan-)Geschwindigkeit ist die Ableitung des Weges nach der Zeit und die (Momentan-)Beschleunigung ist die Ableitung der Geschwindigkeit nach der Zeit.

Damit ergeben sich im SI folgende Einheiten („Dimensionen“):

- für die Geschwindigkeit m s^{-1}

Im Alltag wird die Geschwindigkeit sehr oft mit km/h (Auto) angegeben; Umrechnung:

$$1 \text{ km} / 1 \text{ h} = 1000 \text{ m} / 3600 \text{ s} = 0,278 \text{ m} / \text{s} = 0,278 \text{ m s}^{-1}$$

$$1 \text{ m} / 1 \text{ s} = (1000)^{-1} \text{ km} / (3600)^{-1} \text{ h} = 3,6 \text{ km} / \text{h} = 3,6 \text{ km h}^{-1}$$

- für die Beschleunigung $\text{m s}^{-1} / \text{s} = \text{m s}^{-2}$;
- für die Kraft $\text{kg m s}^{-2} = \text{kg m s}^{-2} = \text{N}$ (Newton);
- für die Energie $\text{kg m s}^{-2} \text{ m} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} = \text{J}$ (Joule).

Früher wurde speziell für die Energieform Wärme die Kalorie (cal) als Einheit verwendet, wobei 1 cal der Wärmemenge bzw. Energie entspricht, die aufgewendet werden muss, um 1 g Wasser von $14,5 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $15,5 \text{ }^\circ\text{C}$ aufzuwärmen. 1 cal entspricht im SI-System 4,184 J. Mit dieser Energiemenge ließe sich 1 g Wasser um 426,5 m gegen die Erdanziehung anheben.

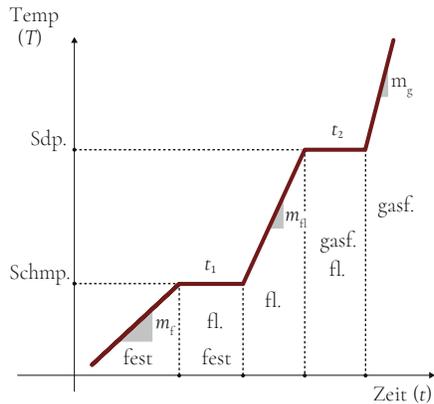


Abbildung 1.3-5. (a) Temperatur/Zeit-Diagramm für einen Stoff, der einer konstanten Wärmezufuhr unterworfen wird.

Weitere Charakteristiken eines Stoffes oder Materials ergeben sich aus einem Diagramm, in dem für eine gegebene Menge bei konstanter Wärmezufuhr (Energie/Zeit) die Zunahme der Temperatur mit der Zeit aufgetragen ist, in Abbildung 1.3-5 (a).

Am Schmelzpunkt eines Stoffes oder Materials lässt sich die Temperatur erst dann wieder erhöhen, wenn die gesamte Menge geschmolzen ist, und am Siedepunkt erst, wenn die gesamte Menge verdampft ist. Aus den Zeiten t_1 und t_2 und dem Energieeintrag ergeben sich die Schmelz- und Verdampfungswärmen eines Stoffes oder Materials, d.h. diejenigen Energiemengen, die für die Überwindung der den Aggregatzustand bedingenden Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen einer definierten Menge eines Stoffes aufgebracht werden müssen. Eine Dimensionsbetrachtung ergibt nämlich:

$$(\text{Energie} / \text{Zeit}) \cdot \text{Zeit} = \text{Energie} \quad (\text{Gl. 1.3-5})$$

Um entsprechende Stoffeigenschaften vergleichen zu können, muss auf die gut messbare Masse eines Stoffes zurückgegriffen werden. In der Chemie bezieht man sich i. Allg. bei den Massen statt auf ein Kilogramm (SI-Norm) auf ein Gramm.

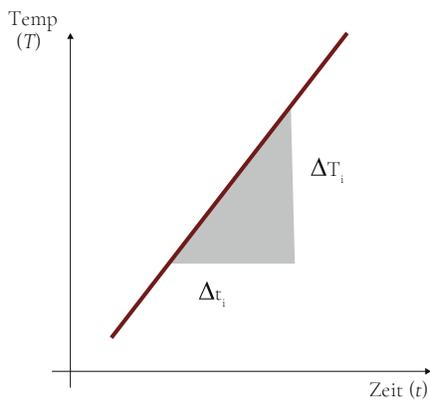


Abbildung 1.3-5. (b) Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten aus den Temperatur/Zeit-Diagrammen.

Schmelzwärme in J g^{-1}

Energie, die erforderlich ist, um eine bestimmte Portion eines Stoffes oder Materials zu schmelzen. Sie wird beim Erstarren wieder frei (Erstarrungswärme).

Verdampfungswärme in J g^{-1}

Energie, die erforderlich ist, um eine bestimmte Portion eines Stoffes oder Materials zu verdampfen. Sie wird beim Kondensieren wieder frei (Kondensationswärme).

Für die Bereiche fest, flüssig oder gasförmig ergeben sich in den Temperatur/Zeit-Diagrammen lineare Beziehungen. Die Steigungen m_i ($i=\text{fest, fl., gasf.}$) der jeweiligen Geraden sind ein Maß für die spezifischen Wärmekapazitäten der festen, flüssigen oder gasförmigen Zustände des Stoffes.

Die Steigung m_i ist definiert durch $\Delta T_i / \Delta t_i$ und kann aus dem Temperatur/Zeit-Diagramm bestimmt werden (Abb. 1.3-5 (b)). Um dieselbe Temperaturerhöhung zu erreichen, sind für den festen, flüssigen bzw. gasförmigen Zustand abnehmend kürzere Zeiten Δt_i erforderlich. Das bedeutet, dass immer weniger Energie aufgewendet werden muss, um die gleiche Masse des Stoffes im jeweiligen Aggregatzustand um einen bestimmten Betrag zu erwärmen. Zur Standardisierung wird wieder auf die Masse Gramm zurückgegriffen. Man bezeichnet die für die Erwärmung von einem Gramm eines Stoffes um ein Grad aufgewandte Energie als seine spezifische Wärme, oder genauer seine spezifische Wärmekapazität.

Spezifische Wärme(kapazität) in $J g^{-1}$

gibt an, wie viel Energie erforderlich ist, um eine bestimmte Portion eines Stoffes (i. Allg. 1 g) um $1^\circ C$ zu erwärmen (hängt vom Aggregatzustand und etwas von der Temperatur ab).

Die drei Aggregatzustände unterscheiden sich in ihrer Form- und Volumenbeständigkeit (Abb. 1.3-6). Feste Stoffe oder Materialien verändern eine ihnen gegebene Form nicht und das dazugehörige Volumen von sich aus auch nicht. Flüssigkeiten passen ihre Form den Gefäßen an, in denen sie aufbewahrt werden, das jeweilige Volumen bleibt aber gleich. Gase dagegen füllen einen ihnen zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig aus, unabhängig von dessen Form und Volumen: Ein in einer Ecke eines Raums frei gesetztes, geruchsintensives Gas ist bald überall zu riechen; das Phänomen der Ausbreitung bezeichnet man als Diffusion.

Diffusion

(lat.: diffundere «ausbreiten, sich zerstreuen») Zur Durchmischung führende Ausbreitung verschiedener, miteinander in Verbindung stehender gasförmiger, flüssiger oder fester Stoffe auf Grund der Relativbewegung der Teilchen, aus denen sie aufgebaut sind.

Dieses Verhalten lässt sich mit Hilfe des Wechselwirkungs-dreiecks mit den Faktoren Bausteine/ räumliche Anordnung/wirksame Kräfte (Abb. 1.1-8) gut verstehen. Makroskopische äquivalente Situationen zeigt Abb. 1.3-7. Im festen Zustand sind die Bausteine in direktem Kontakt und nehmen wohl definierte Positionen relativ zueinander ein. Die Bausteine können diese Positionen nicht verlassen, nur Schwingungen um die Schwerpunktslagen ausführen. Zwischen den Bausteinen wirken starke Kräfte (Kohäsionskräfte). Im flüssigen Zustand berühren sich die Bausteine auch noch, ihre relative Anordnung ist aber unregelmäßig und sie können sich aneinander vorbeiwälzen, die Kohäsionskräfte sind daher kleiner als im festen Zustand. Im Gaszustand sind die Bausteine weit voneinander entfernt und können sich daher weitgehend unabhängig voneinander bewegen, d.h., Kohäsionskräfte sind nicht mehr wirksam. Allerdings stoßen die Teilchen bei ihren Bewegungen aufeinander; dadurch ändern sich die Bewegungsrichtungen. Die Wegstrecken zwischen zwei Zusammenstößen (freie Weglänge) variieren, z.B. in Luft betragen sie im Mittel ca. 10^3 Bausteindurchmesser. Die resultierende Zickzackbahn eines Gasteilchens zeigt Abb. 1.3-8.

Kohäsionskraft in N

(lat.: cohaerere «zusammenhängen») Kraft zwischen den Bausteinen von Stoffen oder Materialien, die deren Zusammenhalt bewirkt.

Freie Weglänge in cm

Durchschnittsstrecke, die ein Baustein eines Gases zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt.

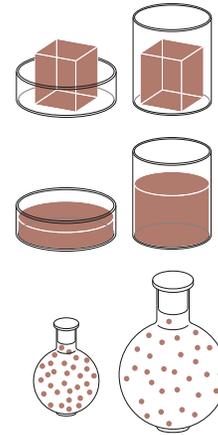


Abbildung 1.3-6. Veranschaulichung der Form- und Volumenbeständigkeit der drei Aggregatzustände.



Abbildung 1.3-7. Veranschaulichung der relativen Anordnung der Bausteine in den drei Aggregatzuständen.

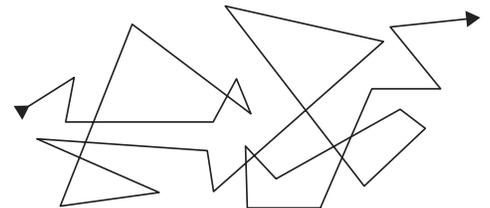


Abbildung 1.3-8. Zickzackbahn eines Gasteilchens.



Abbildung 1.3-9. Schwimmender Eisberg.

I. Allg. nimmt die Dichte in der Reihenfolge fest/flüssig/gasförmig ab. Es gibt aber Ausnahmen von dieser Regel, so wird z.B. für Wasser (Abb. 1.3-9) oder Wismut (Abb. 1.3-10), bedingt durch spezielle Strukturen im festen Zustand, bei der flüssigen Form eine größere Dichte gefunden als bei der festen Form.

Dichte in kg m^{-3} bzw. in g cm^{-3} oder in g ml^{-1}

Maß für die gemittelte Masse von Bausteinen pro Volumeneinheit.



Abbildung 1.3-10. Wismut-Kristall schwimmt auf flüssigem Wismut.

Diese Befunde sind in der folgenden Zusammenstellung noch einmal aufgeführt:

	fest	flüssig	gasförmig
formbeständig	ja	nein	nein
volumenbeständig	ja	ja	nein
Abstand zwischen den Bausteinen	in direktem Kontakt	berühren sich	im Mittel 10^3 Durchmesser
relative Anordnung der Bausteine	wohl definiert	unregelmäßig	statistische Verteilung
Bewegungsmöglichkeit der Bausteine	fixiert, nur Schwingungen möglich	können sich aneinander vorbeiwälzen	unabhängig voneinander, frei
Kohäsionskräfte	stark	schwach	vernachlässigbar

Entsprechend den intrinsischen Eigenschaften der verschiedenen Aggregatzustände erfordert der Umgang mit

- kompakten Festkörpern keine zusätzliche Maßnahme,
- pulverförmigen Festkörpern eine feste Unterlage,
- Flüssigkeiten ein offenes Gefäß (z.B. Becher),
- Gasen ein hermetisch abgeschlossenes Gefäß (z.B. Kolben).



Abbildung 1.3-11. EVANGELISTA TORRICELLI, italienischer Physiker und Mathematiker (geb. am 15. 10. 1608 in Faenza bei Ravenna, gest. am 25. 10. 1647 in Florenz).

Erst als man Gase in geschlossenen Systemen zu handhaben lernte, hat man erkannt, dass Gase auf die Gefäßwände einen Druck ausüben (sogenannter Gasdruck). Erst dann war man in der Lage, über die schon im Altertum bekannten, qualitativen Bezeichnungen fest, flüssig, gasförmig hinaus, den Einfluss äußerer Faktoren wie Druck und Temperatur auf die Aggregatzustände quantitativ zu erfassen. Dazu war es aber notwendig, diese Faktoren selbst messen zu können.

Unsere Erkenntnisse über den Gasdruck gehen zurück auf Experimente von TORRICELLI (Abb. 1.3-11). Er fand heraus, dass ein an einem Ende geschlossenes, mit Quecksilber gefülltes Glasrohr nicht ausläuft, wenn es mit dem offenen Ende nach unten in eine Wanne mit Quecksilber taucht.

Ist das Rohr länger als 760 mm, so läuft solange Quecksilber aus, bis die Säule im Rohr 760 mm hoch ist. Am oberen Ende des Rohres bildet sich ein luftleerer Raum (TORRICELLISches Vakuum), wie in Abb. 1.3-12 gezeigt.

Druck in Pascal, Pa ($1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$)

Kraft pro Flächeneinheit.

Vakuum

(lat.: vacuum «Leere») Zustand in einem gasgefüllten Raum bei Gasdrücken kleiner als der Normaldruck.

Diese Erscheinung lässt sich mit Hilfe kommunizierender Röhren erklären: Füllt man in den einen Schenkel eines mit Quecksilber teilweise gefüllten U-Rohrs (Abb. 1.3-13 (a)) zusätzlich noch Wasser (Abb. 1.3-13 (b)), so sinkt der Quecksilberspiegel auf dieser Seite und wird auf der anderen Seite entsprechend angehoben, bis das Gewicht der entstehenden Quecksilbersäule mit der Höhe h_1 gleich dem Wassersäule mit der Höhe h_2 ist ($h_2 = 13,6 \cdot h_1$; Dichte von Wasser $1,0 \text{ g cm}^{-3}$, von Quecksilber $13,6 \text{ g cm}^{-3}$). Füllt man nun den geschlossenen Schenkel eines schräggestellten U-Rohrs mit Quecksilber (Abb. 1.3-13 (c)), so bleibt nach dem Aufrichten eine Quecksilbersäule von 760 mm stehen, weil auf dem offenen Schenkel eine (kilometerhohe) Luftsäule dagegen drückt (Abb. 1.3-13 (d)). Man sagte daher früher der Luftdruck betrage 760 mm einer Quecksilbersäule oder 760 Torr ($= 1$ Atmosphäre, 1 atm). Die Einheit heißt Torr zu Ehren von TORRICELLI. Im SI entspricht dies einem Druck von $101,325 \text{ kPa}$ bzw. $1,013 \text{ bar}$.

760 Torr bezeichnet man als Normaldruck der Atmosphäre. Schwankungen des Atmosphärendrucks lassen sich wie oben beschrieben erkennen; auf diesem Messprinzip beruhten die ersten Barometer.

Barometer

(griech.: baros «Gewicht») Messanordnung zur Bestimmung des Luftdrucks.

Manometer

Messanordnung zur Bestimmung des Gasdrucks.

Mit einer Messanordnung analog der zur Bestimmung des Atmosphärendrucks — sie wird nun als Manometer (Abb. 1.3-14) bezeichnet — lässt sich zeigen, dass eingeschlossene Gase einen gleichmäßigen Druck auf die Gefäßwände ausüben. Dies ist nur dann zu verstehen, wenn die Bausteine des Gases Translationsbewegungen ausführen, bei denen alle drei Raumrichtungen gleichberechtigt sind (statistische Verteilung), weil sich innerhalb der Gefäßdimensionen die Änderung der Schwerkraft nicht merklich auswirkt. Der Druck wird dann durch Stöße der Bausteine an die Gefäßwände hervorgerufen, ähnlich wie die Schläge eines Boxers auf einen Sandsack Wirkung zeigen (Abb. 1.3-15). Ein gleichmäßiger Druck kann nur entstehen, wenn pro Zeiteinheit sehr viele Teilchen an die Wände stoßen. Auf Grund dieser Bewegungen wird ein Druckgefälle rasch abgebaut. Beim Ausgleich eines Druckgefälles erhalten die Bausteine eine Vorzugsrichtung. Bei der Luft spricht man dann von Wind, dessen Druck schon von alters her zum Segeln genutzt wird, bzw. von Sturm, dessen Druck oft zu Verwüstungen führt.

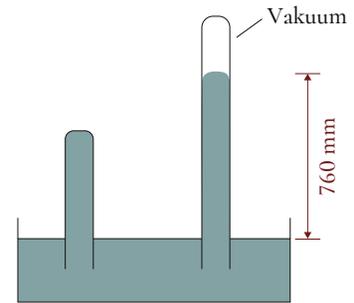


Abbildung 1.3-12. Experimentelle Versuchsanordnung zur Demonstration des TORRICELLISchen Vakuums.

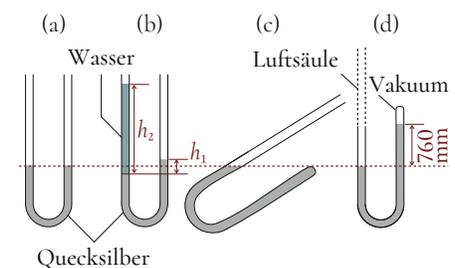


Abbildung 1.3-13. Experimentelle Versuchsanordnung zur Erklärung der Luftdruckmessung nach TORRICELLI.

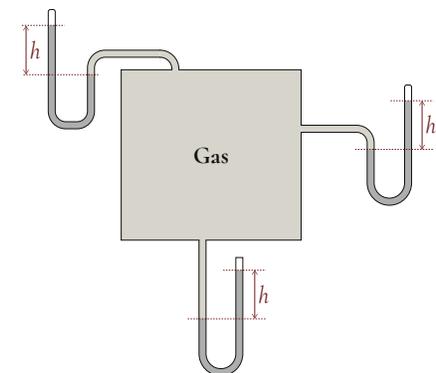


Abbildung 1.3-14. Experimenteller Nachweis des Gasdrucks mit Hilfe von Manometern.

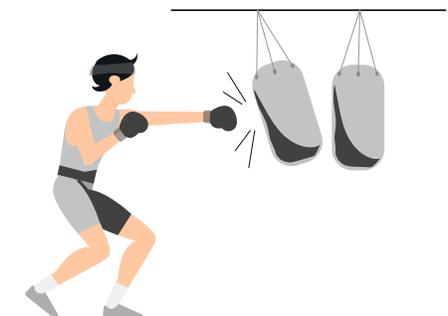


Abbildung 1.3-15. Veranschaulichung des Gasdrucks.

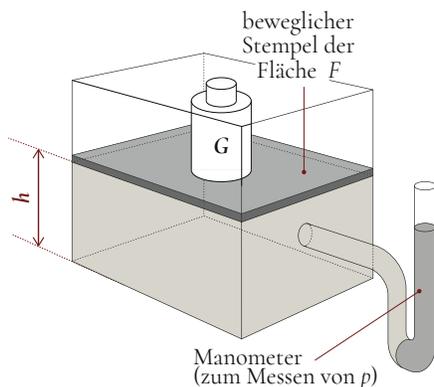


Abbildung 1.3-16. Messanordnung zur Bestimmung der Auswirkung eines äußeren Drucks auf das Volumen eines Gases (bei konstanter Menge und konstanter Temperatur).

Schließt man ein Gas in einen Zylinder mit einem beweglichen, mit einem Gewicht belasteten Stempel ein, so bleibt der Stempel in einer bestimmten Höhe h stehen, bei der der nach oben gerichtete Gasdruck p gleich dem nach unten gerichteten äußeren Druck (Gewicht G pro Fläche F) ist (Abb. 1.3-16). Damit ist auch das Volumen ($V = F \cdot h$) des Gases festgelegt. Erhöht man den äußeren Druck durch ein größeres Gewicht, so wird das Gas zusammengedrückt, sein Volumen verkleinert, gleichzeitig erhöht sich der Gasdruck, denn durch Volumenverringern erhöht sich die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit und damit auch die Zahl der Teilchen, die an die Wände stoßen.

Wie schon 1656 von BOYLE (Abb. 1.3-17) und unabhängig von ihm noch einmal 1676 von MARIOTTE (Abb. 1.3-18) gefunden wurde, gilt, solange Gasmenge und Temperatur nicht verändert werden:

$$p \cdot V = \text{konstant} \quad \text{Gesetz von BOYLE und MARIOTTE} \quad (\text{Gl. 1.3-6})$$

Dies ist das sogenannte Gesetz von BOYLE und MARIOTTE, dessen Verlauf in Abb. 1.3-19 dargestellt ist.



Abbildung 1.3-17. ROBERT BOYLE, Naturforscher (geb. am 25. 01. 1627 in Lismore, Irland, gest. am 30. 12. 1691 in London).

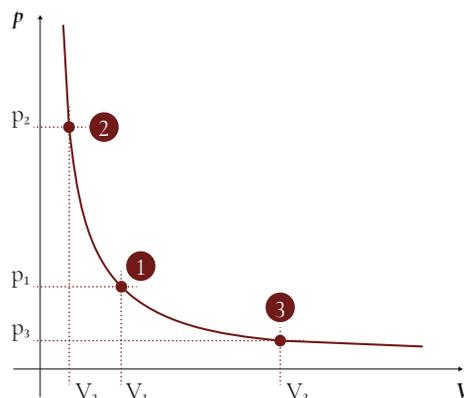


Abbildung 1.3-19. Druck/Volumen — Diagramm eines Gases (bei konstanter Gasmenge und konstanter Temperatur): Im Vergleich zum Zustand 1 ist z.B. im Zustand 2 der Druck dreimal so groß und damit das Volumen nur ein Drittel so groß.

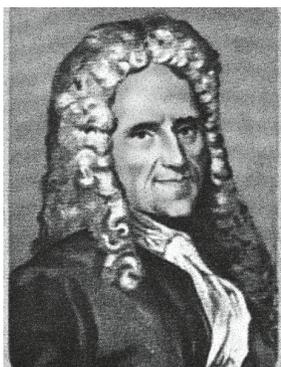


Abbildung 1.3-18. EDMÉ MARIOTTE, französischer Physiker (geb. um 1620, gest. am 12. 05. 1684 in Paris).

Bei sehr hohen Drücken gilt diese Beziehung nicht mehr streng. Dann nämlich sind die dazugehörigen Volumina so klein und damit auch die Abstände zwischen den Bausteinen der Gase, dass Kohäsionskräfte wirksam zu werden beginnen und das Eigenvolumen der Bausteine sich bemerkbar macht. Die Bausteine bewegen sich nicht mehr völlig unabhängig voneinander, was aber die Voraussetzung für das BOYLE/MARIOTTESche Gesetz ist.

Die Auswirkung unterschiedlicher Abstände und damit einhergehender unterschiedlicher Kohäsionskräfte zwischen den Bausteinen fester, flüssiger oder gasförmiger Zustände zeigt sich auch, wenn man untersucht, welchen Einfluss die Temperatur auf die Volumina von Stoffen oder Materialien hat. Generell führt Temperaturerhöhung bei konstantem Druck zu einer Volumenzunahme; das Ausmaß ist aber für die einzelnen Aggregatzustände verschieden.

Bei Festkörpern liegt die relative Volumenänderung bei Temperaturerhöhung in der Größenordnung von ca. 10^{-5} pro Grad, hängt aber noch von der Natur der Bausteine ab. Insbesondere wenn die Festkörper in Form wohl ausgebildeter Kristalle vorliegen, kann die Ausdehnung in den verschiedenen Raumrichtungen unterschiedlich (anisotrop) sein, wenn die Anordnung der Bausteine in dieser Hinsicht unterschiedlich ist (Abb. 1.3-20 und 1.3-21). Es gibt aber auch Kristalle mit isotroper Anordnung der Bausteine und dementsprechend isotroper Ausdehnung.

Bei Flüssigkeiten beträgt die relative Volumenänderung ca. 10^{-3} pro Grad; ihr genauer Betrag ist ebenfalls abhängig vom jeweiligen Stoff oder Material. Da Flüssigkeiten nicht formstabil sind, kann man die sich ausdehnende Flüssigkeit in eine angebaute Glaskapillare lenken, in der wegen ihres geringen Innendurchmessers die Volumenzunahme zu einer sichtbaren Verlängerung des Flüssigkeitsfadens führt. Dieser Effekt kann zur Temperaturmessung genutzt werden (Prinzip des Flüssigkeitsthermometers).

Kristall (makroskopisch)

(griech.: *krystallos* «Eis»; *makroskopische Definition*) Fester, von Ebenen Flächen begrenzter Stoff mit typischen Anordnung der Ebenen zueinander.

Anisotropie

(griech.: *aniso* «ungleich», *tropoin* «richten, wenden» bzw. *tropos* «Richtung») Ein Stoff oder Material zeigt anisotropes Verhalten, wenn bei ihm Kräfte zwischen den Bausteinen in den verschiedenen Raumrichtungen verschiedenartig wirken.

Kapillare

(lat.: *capillus* «Haar») Feiner, langgestreckter Hohlraum, vor allem in Glasröhrchen mit kleinem Innendurchmesser.

Thermometer

(griech.: *thermos* «warm, heiß») Gerät zur Temperaturmessung, das entsprechend der gewählten Temperaturskala geeicht ist.

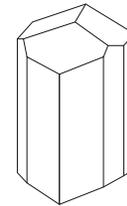
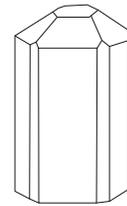
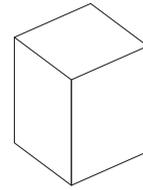


Abbildung 1.3-20.
Beispiele für
Kristallformen.

Abbildung 1.3-21.
Kristalle von Pyrit,
Apatit, Turmalin.

Exkurs

Temperaturmessung, Temperaturskalen [MIDDLETON, 1966]

GALILEI (Abb. 1.3-24) beobachtete, dass sich alle Stoffe bei Temperaturerhöhung ausdehnen, wobei der Grad des Ausdehnens von fest über flüssig nach gasförmig zunimmt. Er erkannte, dass dieser Effekt zur Temperaturmessung genutzt werden kann.

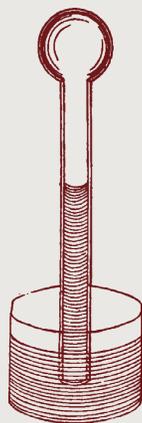


Abbildung 1.3-22. Thermoskop nach GALILEI.

In ständigem Austausch mit GALILEI baute dann SAGREDO (Abb. 1.3-25) 1612 eine erste für die Temperaturmessung geeignete Apparatur, die er Thermoskop (Abb. 1.3-22) nannte. Sie besteht aus einem großen Glaskolben mit einer dünnen Glasröhre, die kopfüber in ein mit gefärbtem Wasser gefülltes Gefäß eingetaucht ist. Wird der Glaskolben dann von Raumtemperatur ab erhitzt, so dehnt sich die darin befindliche Luft stärker aus als der Glaskolben und ein Teil des Wassers entweicht. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur benötigt die in Glaskolben und Glasröhre verbliebene Luft jetzt ein geringeres Volumen, so dass zum Ausgleich Wasser in die Glasröhre hochgesaugt wird. Bei Änderung der Außentemperatur verändert sich das Luftvolumen entsprechend und damit auch die Höhe der Wassersäule in der Glasröhre.

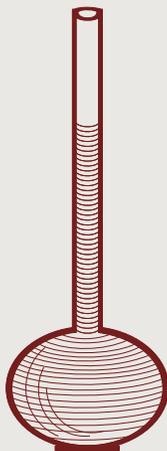


Abbildung 1.3-23. Thermoskop nach REY.

Der französische Arzt und Chemiker REY baute 1631 unabhängig von GALILEI und SAGREDO eine Apparatur bestehend aus einem Glaskolben mit enger nach oben offener Glasröhre, bei der nun aber der Kolben unten und die Röhre oben angeordnet sind. Der Kolben und der untere Teil der Röhre sind mit gefärbtem Wasser gefüllt. Temperaturerhöhung bewirkt eine Ausdehnung des Wassers und damit einen Anstieg der Wassersäule in der Glasröhre. Auch REY nannte seine Apparatur Thermoskop (Abb. 1.3-23).

Bei beiden Thermoskopen wird der Stand der Wassersäule auch vom äußeren Luftdruck beeinflusst, die Temperaturanzeige ist dementsprechend intrinsisch ungenau.

Der deutsche Instrumentenbauer und Glasbläser FAHRENHEIT (Abb. 1.3-26) baute 1714 das erste Flüssigkeitsthermometer mit abgeschmolzener Kapillare und Quecksilber als temperaturanzeigende Flüssigkeit (Abb. 1.3-30). Dieses Thermometer war jetzt unabhängig vom äußeren Luftdruck und konnte auch unterhalb des Gefrierpunkts des Wassers eingesetzt werden. Als Fixpunkte seiner Temperaturskala wählte FAHRENHEIT die tiefste ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) bzw. höchste Temperatur ($+38\text{ }^{\circ}\text{C}$), die er im Laufe eines Jahres gemessen hatte. Diesen Temperaturbereich teilte er in 100 Skalenteile (Grad, $^{\circ}\text{F}$). Später wählte RENÉ RÉAUMUR (Abb. 1.3-27) (1683–1757) als Fixpunkte seiner Temperaturskala den Schmelz- bzw. den Siedepunkt von Wasser; diesen Temperaturbereich teilte er in 80 Skalenteile ($^{\circ}\text{R}$).



Abbildung 1.3-24. GALILEO GALILEI, italienischer Universalgelehrter: Philosoph, Physiker, Mathematiker, Ingenieur, Astronom, Kosmologe (geb. am 15. 02. 1564 in Pisa, gest. am 08. 01. 1642 in Arceti bei Florenz).



Abbildung 1.3-25. GIOVANNI FRANCESCO SAGREDO, venezianischer Mathematiker und Freund von Galileo (geb. am 19. 06. 1571 in Venedig, gest. am 05. 03. 1620 ebenda).

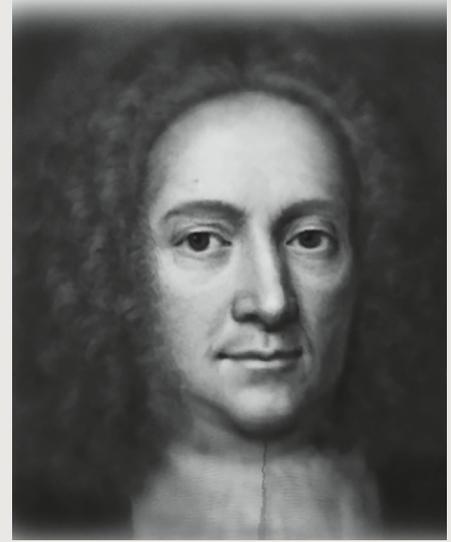


Abbildung 1.3-26. GABRIEL DAVID FAHRENHEIT, deutscher Physiker und Instrumentenbauer (geb. am 24. 05. 1686 in Danzig, gest. am 16. 09. 1736 in Den Haag).



Abbildung 1.3-27. RENÉ-ANTOINE FERCHAULT DE RÉAUMUR, französischer Natur- und Materialforscher (geb. am 28. 02. 1683 in La Rochelle, gest. am 17. 10. 1757 in Gut Bermondière, Dép. Maine).



Abbildung 1.3-28. ANDERS CELSIUS, schwedischer Astronom, Mathematiker und Physiker (geb. am 27. 11. 1701 in Uppsala, gest. am 25. 04. 1744 ebenda).

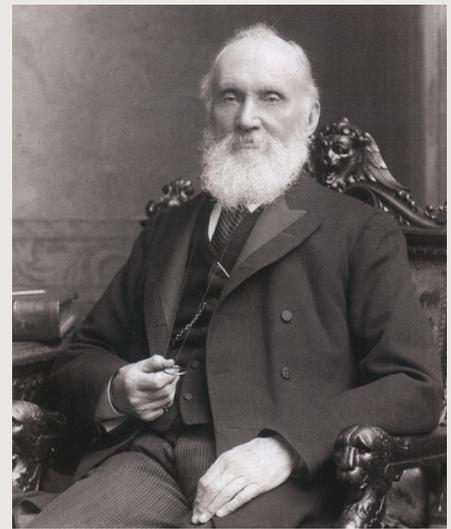


Abbildung 1.3-29. SIR WILLIAM THOMSON, seit 1892 LORD KELVIN OF LARGS, britischer Mathematiker und Physiker (geb. am 26. 06. 1824 in Belfast, Irland, gest. am 17. 12. 1907 in Largs/Schottland).

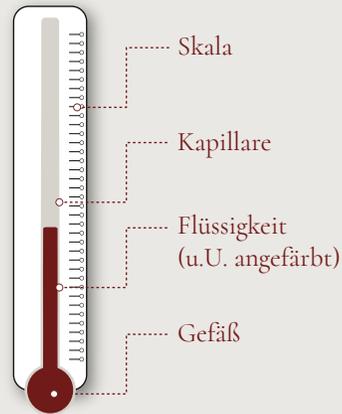


Abbildung 1.3-30. Prinzip des Flüssigkeitsthermometers.

Dies war ein großer Fortschritt; denn statt der von FAHRENHEIT verwendeten, nicht wiederholbaren, zufälligen Ereignisse werden nun von jedermann überall reproduzierbare Vorgänge zur Eichung herangezogen. Die heute gültige Temperaturskala wurde von CELSIUS (Abb. 1.3-28) eingeführt, der den Bereich zwischen Schmelz- und Siedepunkt des Wassers in 100 Skalenteile ($^{\circ}\text{C}$) einteilte und damit dem Dezimalsystem besser anpasste. In den angelsächsischen Ländern wird auch heute noch die FAHRENHEIT-Skala verwendet. Sie ist inzwischen auch auf das Wasser bezogen; und hier liegt der Schmelzpunkt bei $+32\text{ }^{\circ}\text{F}$, der Siedepunkt bei $+212\text{ }^{\circ}\text{F}$. Damit ergeben sich folgende Gleichungen zur Umrechnung:

$$y [\text{in } ^{\circ}\text{F}] = \frac{9}{5} x [\text{in } ^{\circ}\text{C}] + 32 \quad \text{bzw.} \quad x [\text{in } ^{\circ}\text{C}] = \frac{5}{9} (y [\text{in } ^{\circ}\text{F}] - 32)$$

Heute benutzt man in den Naturwissenschaften die absolute Temperaturskala nach KELVIN (Abb. 1.3-29):

$$z [\text{in K}] = x [\text{in } ^{\circ}\text{C}] + 273,15.$$

Da die Kohäsionskräfte bei Gasen unter nicht zu hohen Drücken vernachlässigbar sind, ist die Ausdehnung mit steigender Temperatur für alle Gase gleich; dadurch unterscheiden sie sich von den Flüssigkeiten und Festkörpern. Wird der Druck konstant gehalten, so dehnen sich Gase bei Temperaturerhöhung pro Grad Celsius um $1/273,15$ ihres Volumens V_0 bei 0 °C aus. Hält man aber das Volumen konstant, so steigt wegen $p \cdot V = \text{konst.}$ (Gesetz von BOYLE/MARIOTTE) der Gasdruck mit jedem Grad um $1/273,15$ des Drucks p_0 bei 0 °C . Diese Gesetzmäßigkeit wurde 1802 von JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC (Abb. 1.3-32) gefunden.

Für eine gegebene Menge eines Gases gilt also für eine Temperaturerhöhung um $t\text{ °C}$

- bei konstantem Druck (Abb. 1.3-31 (a)):

$$V_t = V_0 + \frac{V_0}{273,15} t = V_0 \frac{273,15 + t}{273,15}$$

$$V_t = V_0 \frac{T}{T_0}$$

Gesetz von GAY-LUSSAC

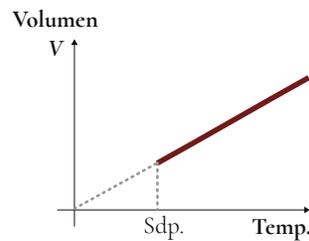


Abbildung 1.3-31. (a) Volumen/Temperatur-Diagramm für Gase bei konstanter Gasmenge und konstantem Druck.

- bei konstantem Volumen (Abb. 1.3-31 (b)):

$$p_t = p_0 \frac{T}{T_0}$$

Gesetz von GAY-LUSSAC

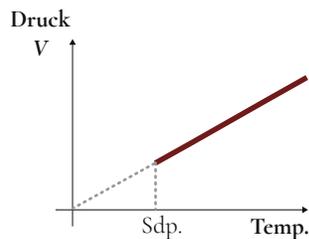


Abbildung 1.3-31. (b) Druck/Temperatur-Diagramm für Gase bei konstanter Gasmenge und konstanter Temperatur.

$T = 273,15 + t$ (t in $^{\circ}\text{C}$ gemessen) wird als absolute Temperatur bezeichnet. Denn aus den V/T - bzw. p/T -Diagrammen von Gasen geht hervor, dass die jeweiligen Geraden bei Extrapolation zu Temperaturen unterhalb des Siedepunkts die Abszisse genau bei $-273,15\text{ °C}$ schneiden; es kann also keine tiefere Temperatur als $-273,15\text{ °C}$ (absoluter Nullpunkt) erreicht werden. Die absolute Temperatur wird gemessen in Kelvin (K) und stellt die Grundeinheit der (thermodynamischen) Temperatur dar; sie ist benannt nach dem Forscher THOMSON, später LORD KELVIN OF LARGS. 0 °C entspricht dann $+273,15\text{ K}$ und wird auch mit T_0 bezeichnet.

Im Gegensatz zu Gasen ist die Volumenänderung von Flüssigkeiten pro Grad Celsius verschieden für unterschiedliche Flüssigkeiten. Der Grund ist, dass diese aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sind und zwischen den jeweiligen Bausteinen andere Kräfte wirken. Darüber hinaus ist für fast jede Flüssigkeit die Volumenänderung pro Grad Celsius temperaturabhängig, anders als bei Gasen, wo sie konstant also temperaturunabhängig ist.

Diese Temperaturabhängigkeit der Volumenzunahme pro Grad Celsius bei Flüssigkeiten birgt Probleme bei der Eichung von Flüssigkeitsthermometern (Abb. 1.3-33). Eichet man ein Alkohol-Thermometer an den Fixpunkten gegeben durch Eiswasser bei 0 °C und siedendes Wasser bei 100 °C , und definiert dazwischen eine lineare Skala mit 100 Gradschritten, dann findet man, dass das so erhaltene Thermometer bei einer Realtemperatur von 50 °C etwa 2 °C zu wenig anzeigt.



Abbildung 1.3-32. JOSEPH-LOUIS GAY-LUSSAC, französischer Physiker und Chemiker (geb. am 06. 12. 1778 in St.-Léonard, in der Provinz Limousin, gest. am 09. 05. 1850 in Paris).

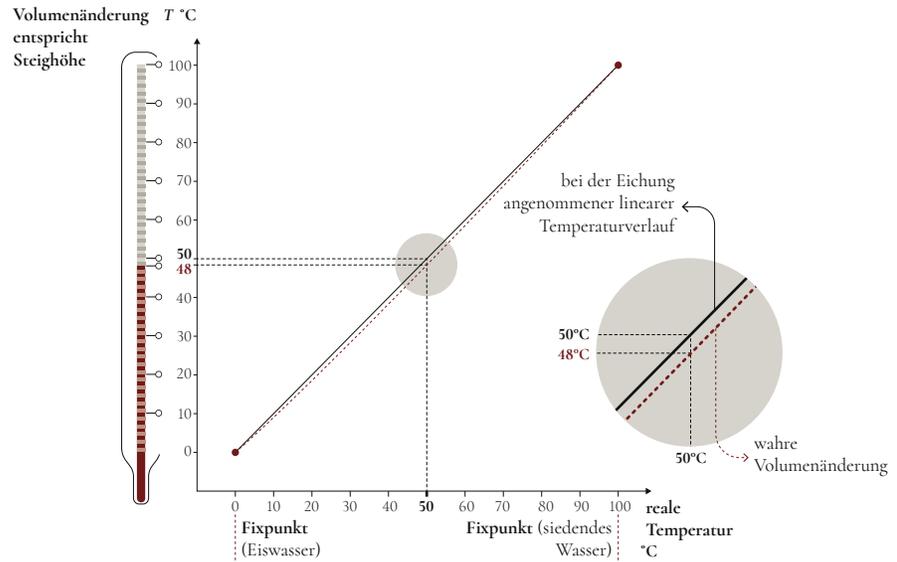


Abbildung 1.3-33. Auswirkung der nichtlinearen Volumenausdehnung von Flüssigkeiten auf die Eichung von Flüssigkeitsthermometern.

Wie gesagt, sind bei Gasen die Kohäsionskräfte zwischen den Bausteinen so gering, dass sich die Teilchen gegenseitig nicht beeinflussen; daher durchmischen sich Gase völlig (jede Gasart füllt den zur Verfügung stehenden, gemeinsamen Raum gleichmäßig aus). Bei Flüssigkeiten sind die Kohäsionskräfte nicht mehr vernachlässigbar (Abb. 1.3-34). Beim Zusammengeben zweier Flüssigkeiten kommt es dann darauf an, ob die Kohäsionskräfte zwischen gleichartigen Bausteinen größer sind oder die zwischen unterschiedlichen. Im ersten Fall erfolgt keine Durchmischung, im zweiten Fall entsteht eine einheitliche bzw. homogene Lösung.

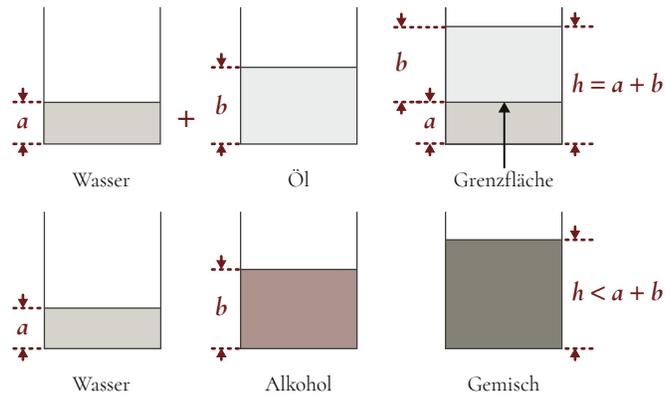


Abbildung 1.3-34. Schematische Darstellung von nicht mischbaren und mischbaren Flüssigkeiten.

Zwischen Festkörpern erfolgt auf Grund der starken Kohäsionskräfte i. Allg. keine Durchmischung. Beim Erstarren von Schmelzen, wie z.B. bei der Granitbildung (Abb. 1.3-35), kann aber ein fester Verbund verschiedener, nebeneinander vorliegender, optisch unterscheidbarer Formen entstehen.

Liegen gleichzeitig verschiedene Formen im selben Aggregatzustand, z.B. flüssig/flüssig bzw. fest/fest, aber auch in verschiedenen Aggregatzuständen, z.B. gasförmig/flüssig, gasförmig/fest oder flüssig/fest, nebeneinander vor, so spricht man auch von Kombinationen entsprechender Phasen. Zwischen zwei Phasen befindet sich immer eine Grenze (Phasengrenze), die die eine Stoffart von der anderen (jeweils mit unterschiedlichen Eigenschaften) trennt und an der sich die Eigenschaften sprunghaft ändern.

Phase

(griech.: *phasis* «Erscheinung») Homogenes, d.h. in allen messbaren Eigenschaften gleichartiges System mit Grenzflächen (Phasengrenzen), an denen sich die Eigenschaften sprunghaft ändern.

Es kommt immer dann zur Ausbildung einer Phasengrenze, wenn die Kräfte zwischen den Bausteinen der jeweiligen Phase größer sind als die zwischen den Bausteinen verschiedener, aneinandergrenzender Phasen.

Auch bei ein und demselben Stoff oder Material können zwei Phasen nebeneinander vorliegen, z.B. bei schmelzendem Eis die feste und flüssige, bei siedendem Wasser die flüssige und gasförmige Phase.

Die Ausbildung von Phasengrenzen lässt sich mit Hilfe des Wechselwirkungsdreiecks (Abb. 1.1-8) der Faktoren Bausteine/Anordnung/Kräfte gut verstehen. Bei Flüssigkeiten z.B. mitteln sich für ein Teilchen im Innern, das allseitig von weiteren seiner Art umgeben ist, die Kohäsionskräfte aus. Ähnliches gilt für ein Teilchen an der Phasengrenze flüssig/fest, da die Packung der Teilchen in diesen beiden Phasen vergleichbar dicht ist.

Für ein Teilchen an der Grenzfläche zur Gasphase mit einer um Größenordnungen geringeren Dichte, das daher im Endeffekt nur noch zur Hälfte von weiteren Teilchen umgeben ist, ergeben die auf es einwirkenden Kohäsionskräfte eine Resultierende, die es in das Innere der Flüssigkeit zu ziehen versucht. Wegen der dichten Packung der Flüssigkeitsteilchen ist dies aber nicht möglich, ohne dass ein anderes Teilchen dafür an die Oberfläche wandert (Abb. 1.3-36).

Generell ist bei Flüssigkeiten der Zustand am stabilsten, bei dem sich möglichst wenige Teilchen an der Grenzfläche zur Gasphase befinden. Daher passen sich Flüssigkeiten der Gefäßform an. Kleine Flüssigkeitsmengen, aber auch Gasblasen in Flüssigkeiten, nehmen Kugelform an, da die Kugel der geometrische Körper ist, der bei gegebenem Volumen die kleinste Oberfläche besitzt (Abb. 1.3-37 (a)).

Treten Flüssigkeitstropfen in Kontakt zueinander, so werden die kleinen von den größeren gefressen, weil bei Kugeln das Verhältnis Oberfläche/Volumen umgekehrt proportional zum Radius ist (für eine Kugel mit dem Radius r ist die Oberfläche proportional zu r^2 , das Volumen zu r^3), z.B. bei Quecksilber (Abb. 1.3-38).

Die nach innen wirkende Zugkraft auf die Teilchen einer Flüssigkeit an ihrer Grenzfläche zur Gasphase führt dazu, dass Flüssigkeiten eine „Haut“ haben.



Abbildung 1.3-35. Granit. Die Phasengrenzen zwischen den farblich und chemisch unterschiedlichen Stoffen sind klar ersichtlich.

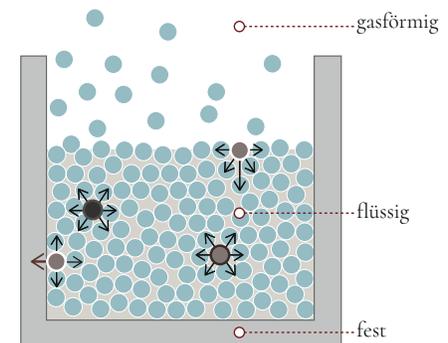


Abbildung 1.3-36. Kohäsionskräfte zwischen Bausteinen einer Flüssigkeit.

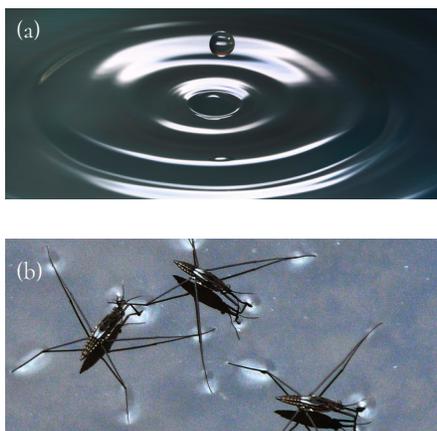


Abbildung 1.3-37. (a) Fallender Wassertropfen hat Kugelform; (b) Wasserläufer verformen die Wasseroberfläche, ohne dass die Wasseroberfläche aufreißt.

Diese Erscheinung bezeichnet man als Oberflächenspannung. Sie bewirkt, dass zur Vergrößerung der Oberfläche Energie (Arbeit) benötigt wird. Z.B. verformen Wasserläufer auf Grund ihrer Gewichtskraft die Wasseroberfläche (Abb. 1.3-37 (b)) oder Quecksilbertropfen vereinigen sich, um ihre Oberflächenenergie zu minimieren (Abb. 1.3-38).

Oberflächenspannung in J/m^2

Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten oder Festkörpern gegenüber einer Gasphase; sie ist definiert als das Verhältnis aus der für den Oberflächenzuwachs erforderlichen Arbeit und der neu geschaffenen Fläche.

Über verdampfenden Flüssigkeiten sind im Gasraum nicht nur beim Siedepunkt, sondern auch bei tieferen Temperaturen deren Bausteine nachweisbar, wie das folgende Experiment zeigt (Abb. 1.3-39):

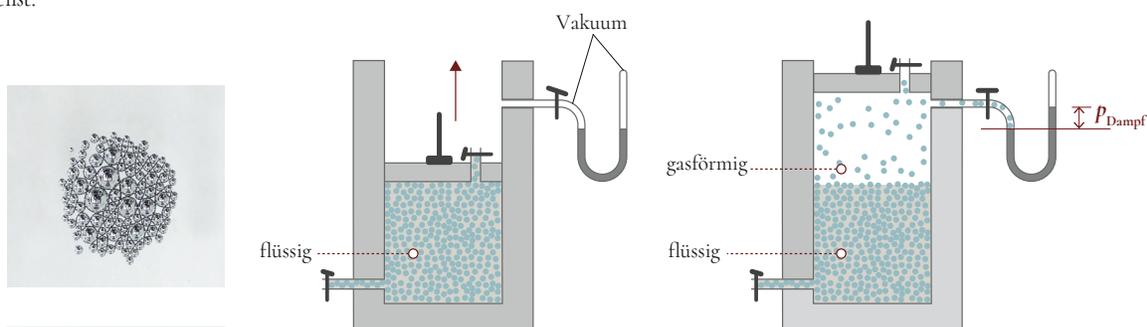


Abbildung 1.3-39. Nachweis des Gas- bzw. Dampfdrucks einer Flüssigkeit.



Abbildung 1.3-38. Änderung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Tropfenanzahl bei gleicher Masse bei Vereinigung von Quecksilbertropfen; die Gesamtoberfläche des Quecksilbers nimmt von oben nach unten ab.

Zunächst wird ein Zylinder mit beweglichem Stempel vollständig mit einer Flüssigkeit gefüllt. Zieht man den Stempel nach oben, entsteht kein perfektes Vakuum, vielmehr verdampft ein Teil der Flüssigkeit. Flüssigkeiten haben also einen Dampfdruck, der unterhalb der Siedetemperatur kleiner, oberhalb aber größer als der Atmosphärendruck ist. Der Vorgang ist reversibel: durch Druckerhöhung (Senken des Stempels) kann die gesamte Gasphase wieder in den flüssigen Zustand übergeführt werden. Dies bedeutet, dass das TORRICELLIsche Vakuum eigentlich kein perfektes Vakuum ist, weil das Quecksilber einen, wenn auch sehr geringen, Dampfdruck besitzt ($p_{\text{Quecksilber}}(20\text{ °C}) = 10^{-3}\text{ Torr} = 0,13\text{ Pa}$).

Dampfdruck in Pa oder N/m^2

Druck, der sich in einem abgeschlossenen Behälter über einem Bodenkörper (fest oder flüssig) aufbaut.

Mit steigender Temperatur und steigendem Druck nimmt der Dichteunterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase eines Stoffes immer mehr ab, bis schließlich nur noch eine Phase vorliegt; dann ist der sogenannte kritische Punkt erreicht, der durch einen kritischen Druck und eine kritische Temperatur gekennzeichnet ist (Abb. 1.3-40). In diesem sogenannten überkritischen Bereich lässt sich ein Gas nicht mehr verflüssigen.

Auch Festkörper besitzen einen Dampfdruck, der mit steigender Temperatur zunimmt. Schließlich hängt auch der Phasenübergang fest/flüssig von Temperatur und Druck ab.

In einem Druck/Temperatur-Diagramm lassen sich die Existenzbereiche der drei Phasen eines Stoffes anschaulich darstellen (Abb. 1.3-41). Sie beschreiben den Stoff in Abwesenheit anderer Stoffe. Solche Diagramme heißen Zustands- oder Phasendiagramme.

Die folgende Abbildung zeigt ein solches Phasendiagramm.

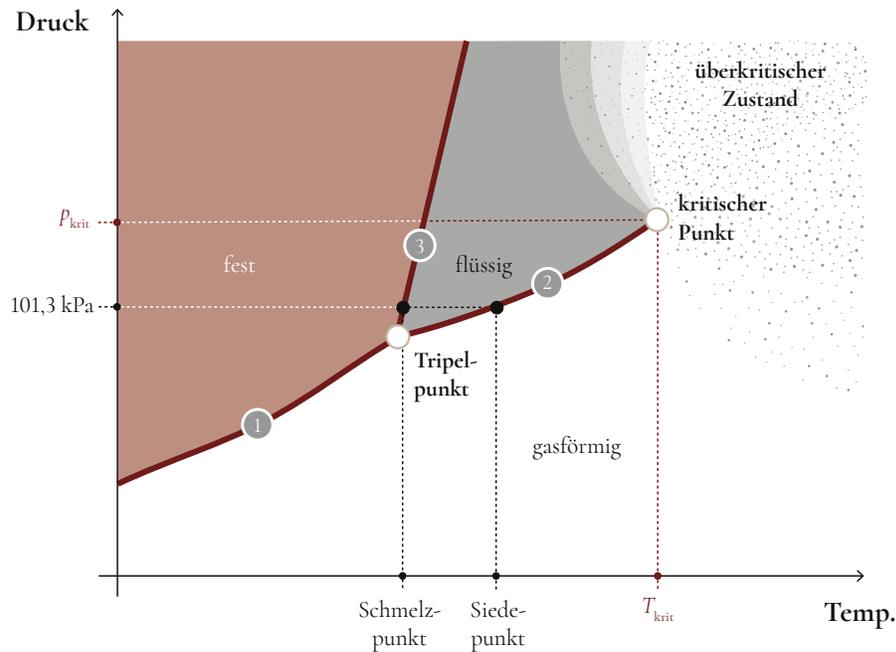


Abbildung 1.3-41. Phasendiagramm eines Stoffes.

Ein Phasendiagramm wird zunächst durch die Dampfdruckkurven für die feste Phase (1) und die flüssige Phase (2) sowie durch die Schmelzdruckkurve (3) in drei Felder eingeteilt. In den Druck- und Temperaturbereichen dieser Felder existiert jeweils nur eine der drei Phasen eines Stoffes. An den Trennlinien, d.h. den Dampf- und Schmelzdruckkurven, liegen jeweils zwei Phasen im Gleichgewicht nebeneinander vor.

In jedem Phasendiagramm finden sich zwei ausgezeichnete Punkte, der Tripelpunkt und der schon erwähnte kritische Punkt.

Der Tripelpunkt [K bzw. °C] ist der gemeinsame Schnittpunkt der Dampf- und Schmelzdruckkurven; er ist nonvariant gegenüber Druck und Temperatur, d.h. für jedes System spezifisch. Der Tripelpunkt ist nicht mit dem Schmelzpunkt identisch, der definitionsgemäß bei einem Druck von 1,03 bar (Normaldruck) in Gegenwart von Luft bestimmt wird.

Der kritische Punkt [K bzw. °C] liegt dort, wo die Dampfdruckkurve endet, er ist also der Punkt, an dem die Phasengrenze zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase verschwindet. Insofern existieren überkritische Zustände, d.h., ein Phasendiagramm weist noch ein weiteres Feld auf.

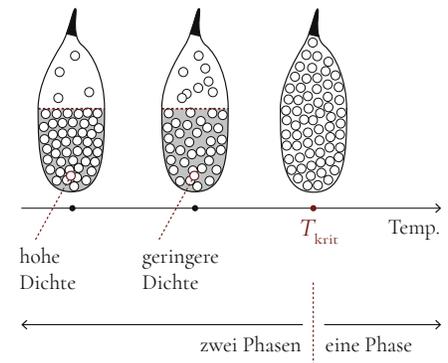


Abbildung 1.3-40. Übergang einer Flüssigkeit vom Normalzustand in den kritischen Zustand.

Phasendiagramm

Druck/Temperatur-Diagramm, in dem bei einem Einstoffsystem durch die Dampf- und Schmelzdruckkurven die Existenzbereiche (Felder) der Phasen fest, flüssig und gasförmig dargestellt sind.

Dampfdruckkurve

beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks, der sich bei einem Einstoffsystem über der festen bzw. flüssigen Phase aufbaut.

Schmelzdruckkurve

beschreibt bei einem Einstoffsystem die Druckabhängigkeit der Temperatur, bei der der Phasenübergang fest/flüssig stattfindet.

Tripelpunkt in °C oder K

Ausgezeichneter Punkt im Phasendiagramm eines Einstoffsystems, bei dem die drei Phasen (fest, flüssig, gasförmig) miteinander in einem nonvarianten Gleichgewicht stehen.

Kritischer Punkt in °C oder K

Punkt im Phasendiagramm eines Einstoffsystems, charakterisiert durch den kritischen Druck und die kritische Temperatur, oberhalb derer ein Gas nicht mehr verflüssigt werden kann, da dann die gasförmige und die flüssige Phase nicht mehr zu unterscheiden sind (überkritischer Zustand).

Literatur:

MIDDLETON W. E. K., *A History of the Thermometer and Its Use in Meteorology*, John Hopkins, Baltimore, 1966.



1.4 Stoffe und Materialien werden isoliert und raffiniert

Unserer altsteinzeitlichen Sippe im Tal der Ardèche genügte es noch, den gelben Stoff, so wie sie ihn in der Uferböschung fand, zu nehmen und nach der Konditionierung, d.h. nach dem Mahlen und Vermischen mit Fett, als Farbe oder Schminke zu verwenden. Ähnlich konnte bei der Herstellung einfacher Keramikgefäße jeder anstehende Ton verarbeitet werden. Als dann aber die zu erzeugenden Materialien immer raffinierter wurden, benötigte man für ihre Produktion schon mehr als einen Ausgangsstoff, so z.B. für Porzellan die drei Stoffe: Kaolin, Quarz und Feldspat. Dies erforderte neben der Kenntnis von Rohstoffen auch die Erstellung und Tradierung von Rezepturen. Nur dann nämlich lassen sich Materialien mit bestimmten, gewünschten Eigenschaften immer wieder reproduzierbar herstellen (Abb. 1.4-2).

Rezeptur, Rezept

(lat.: recipere «aufnehmen») Allgemeine Vorschrift zur Herstellung eines Materials aus mehreren Bestandteilen in bestimmten Mengenverhältnissen unter genau beschriebenen Bedingungen.

In den Ländern rund ums Mittelmeer wird noch heute nach uraltem Verfahren Kochsalz aus Meerwasser gewonnen, indem man es in flachen Becken („Salzgärten“) langsam eindunsten lässt (Abb. 1.4-1).

Dabei hatte man schon bald erkannt, dass außer Kochsalz auch andere Salze, u.a. auch die unerwünschten Bittersalze, im Meerwasser enthalten sind. Aus dieser Erfahrung lernte man, dass das Meerwasser nur soweit eingedunstet werden durfte, dass allein das Kochsalz auskristallisierte und auf diese Weise abgetrennt werden konnte.

Die Ausarbeitung von Trennmethode zur Isolierung reiner Stoffe gewann im Laufe der Geschichte von dem Umgang des Menschen mit Rohstoffen und Materialien und insbesondere im Zuge der Entwicklung der Alchemie zur Chemie als Wissenschaft

◀ **Abbildung 1.4-1.** Salzgärten auf Malta.



Abbildung 1.4-2. Produkte aus unterschiedlichen Kulturkreisen, die durch verbesserte Stoffkenntnisse und raffiniertere Rezepturen hergestellt werden konnten: Schnurkeramik (2800–2300 v. Chr.), ägyptischer Glaskelch (1550–1255 v. Chr.) grün-glasierte Keramik aus China (25–220 n. Chr.).

zunehmende Bedeutung. Denn erst, wenn ein Stoff einheitlich ist, lassen sich seine Eigenschaften eindeutig bestimmen. Erst dann lässt er sich optimal für die Herstellung eines neuen Materials einsetzen; erst dann lassen sich auch Konzepte zur Beschreibung des Aufbaus eines Stoffes und seiner Eigenschaften ausarbeiten.

Auf die Trennmethoden soll im Folgenden näher eingegangen werden. Die Ausgangssituation lässt sich noch statisch mit dem Wechselwirkungs-dreieck aus den drei Faktoren Bausteine/Anordnung/Kräfte beschreiben. Bei der eigentlichen Trennung von Stoffen und Materialien muss noch die zeitliche Änderung der Beziehungen zwischen diesen drei Faktoren berücksichtigt werden, d.h., die Trennverfahren sind als Prozesse zu sehen (Abb. 1.4-3).

Prozess

(lat.: *procedere* «fortschreiten») Zeitliche Änderung der Wechselwirkungen zwischen den drei Faktoren Art der Bausteine/Anordnung /Kräfte.

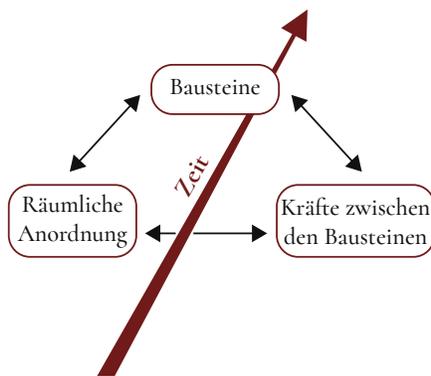


Abbildung 1.4-3. Das zeitabhängige bzw. prozessbestimmende Wechselwirkungs-dreieck.

Bei näherer Betrachtung der uns umgebenden Umwelt können wir feststellen, dass sie aus einer Vielzahl nebeneinander vorliegender Phasen aufgebaut ist. Die Phasen sind — wie schon gesagt — die homogenen Teile eines heterogenen Systems und durch Grenzflächen, an denen sich die Eigenschaften sprunghaft ändern, voneinander getrennt.

Heterogenes System

(griech.: *heterogenis* «verschiedenartig») Gemisch aus verschiedenen homogenen Teilen (Phasen, die durch Phasengrenzen voneinander getrennt sind).

Homogenes System

(griech.: *homogenis* «gleichartig») Bezüglich der räumlichen Verteilung der Bausteine, die aus einer oder mehreren Arten bestehen können, und messbarer Eigenschaften einheitliche Phase.

Je nach Art der kombinierten Phasen haben heterogene Systeme unterschiedliche Bezeichnungen (siehe auch Abb. 1.4-4)

- **fest/fest:** Gemenge (z.B. Sand/Goldfitter)
- **fest in flüssig:** Suspension (z.B. Schlammwasser),
- **flüssig in fest:** (Flüssigkeits)einschluss,
- **fest in gasförmig:** Rauch,
- **gasförmig in fest:** (Gas)einschluss (z.B. Bimsstein),
- **flüssig/flüssig:** Emulsion (z.B. Milch),
- **flüssig in gasförmig:** Nebel,
- **gasförmig in flüssig:** Schaum.

Suspension

(lat.: suspendere «aufhängen, schwebend halten») Dispersion unlöslicher Feststoffteilchen (Durchmesser > 100 nm) in Flüssigkeiten.

Emulsion

(lat.: emulgere «ab-, ausmelken») Disperse Systeme aus zwei oder mehr miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten.

Dispersion

(lat.: dispersio «Zerteilung») System aus mehreren Phasen, von denen eine kontinuierlich (Dispersionsmittel) und mindestens eine weitere fein verteilt ist (dispergierte Phase).



Unter Trennen soll eine Veränderung der räumlichen Anordnung der Bausteine verstanden werden:

- bei heterogenen Systemen erfordert dies eine räumliche Separation verschiedener Phasen. Sie kann durch Einwirkung zusätzlicher Kräfte erreicht werden. Anders als bei einem lockeren muss bei einem festen Verband verschiedener Phasen noch eine Konditionierung (Mahlen o.ä.) vorgeschaltet werden;
- bei homogenen Systemen erfordert dies eine räumliche Separation verschiedener Bausteine. Dabei wird i. Allg. die unterschiedliche äußere Gestalt oder die unterschiedliche Masse der Bausteine genutzt. Die Trennung kann aber auch auf chemischen Wegen durch Änderung der Bausteine und damit der Kräfte zwischen ihnen erreicht werden. In diesem Fall wird meist das homogene in ein heterogenes System übergeführt, so dass dann die für heterogene Systeme entwickelten Trennmethoden angewendet werden können.



Trennen

Veränderung der räumlichen Anordnung, die bei heterogenen Systemen einer räumlichen Separation der Phasen, bei einem homogenen System die räumliche Separation der Bausteine erfordert.

Generell erfolgt die Trennung eines Gemisches aus verschiedenen Phasen oder Bausteinen anhand geeigneter Unterscheidungskriterien, die mit entsprechenden Sensoren erfasst werden müssen. Die Trennung wird dann unter der Einwirkung äußerer Kräfte mit einem passenden Werkzeug realisiert. Im Folgenden werden wir vor allen Dingen allgemeinverständliche Alltagsbeispiele diskutieren, aber auch schon einige Beispiele anführen, die ein tieferes chemisches Wissen erfordern. Die fachlichen Hintergründe dazu sind Inhalt des zweiten Teils des Buches. Nichtfachleute sollen sich durch diese chemischeren Beispiele nicht schrecken lassen.

Abbildung 1.4-4. Beispiele für heterogene Systeme:

- fest-flüssig: Kirschsaff-Bananensaft (KiBa), Milch (Fett-Wasser), Wasser-Öl;
- fest-fest: Rosinenkuchen;
- fest-gasförmig: Schnee-Luft;
- fest-flüssig: Müsli;
- fest-fest: Studentenfutter;
- flüssig-gasförmig: Mineralwasser, Bier mit Schaum.

Trennmethoden auf Basis physikalischer Effekte

Zunächst werden **Trennmethoden auf der Basis physikalischer Effekte** vorgestellt; bei ihnen bleiben die **Bausteine** der Stoffe und Materialien **unverändert**.

Auslese

Dieses uralte Verfahren ist beschränkt auf Gemenge aus makroskopischen, vom menschlichen Auge spezifizierbaren Aggregationen. Es verwertet leicht erkennbare Eigenschaften, verwendet die Hand als Werkzeug und nutzt bei der räumlichen Separation die Muskelkraft zur Überwindung der Schwerkraft.

Aggregation

(lat.: aggregare «beigesellen») Jede Art von räumlicher Anhäufung oder Ansammlung von Bausteinen, zusammengehalten durch Kohäsionskräfte.

► *Eigenschaften, die ein Trennen ermöglichen*

Zur Erkennung der Unterscheidungsmerkmale werden unsere Sinne herangezogen und zwar wird erfasst

- die **Konsistenz** mit den tastenden Fingern

Beispiel:

- Sortieren reifer und unreifer Früchte anhand der unterschiedlichen Härte.



- die **Farbe** mit dem Auge (siehe auch Abb. 1.4-5)

Beispiele:

- Handverlesen von weißen und roten Johannisbeeren,
- Sortieren von Weiß- und Buntglas,
- Sortieren der blauen und grünen Komplexverbindungen gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Struktur, die sich aus Kupfercarbonat und Glycin bilden.



- der **Geruch** mit der Nase

Beispiel:

- Unterscheidung von Knollenblätterpilz und Wiesenchampignon am Geruch.

Abbildung 1.4-5. Systeme, die eine Auslese erlauben.

- die **räumliche Ausdehnung** (Größe) mit dem Auge (bei Tag), der ordnenden Hand (bei Nacht)

Beispiel:

- Sortieren von Straußen-, Gänse-, Hühner- und Taubeneiern.

- die **Form, Gestalt** (Ausfüllung des realen Raums) mit dem Auge (eventuell ermöglicht durch Lupe oder Mikroskop)

Beispiele:

- Sortieren von Äpfeln und Birnen (Abb. 1.4-5),
- Sortieren von Eicheln verschiedener Eichenarten,
- Sortieren von Schneckenhäusern, die stofflich identisch sind, sich aber wie Bild und Spiegelbild verhalten (Abb. 1.4-6).

- das **Gewicht** mit der wägenden Hand

Beispiel:

- Sortieren gleichgroßer Kugeln aus Silber bzw. Platin.

Silber und Platin

(span.: plata «Silber», platina «Silberchen») Platin wurde gediegen in den Flüssen Kolumbiens gefunden; es hat einen silberähnlichen Glanz. Silber und Platin unterscheiden sich aber deutlich in ihrer Dichte: Silber ($10,49 \text{ g cm}^{-3}$), Platin ($21,45 \text{ g cm}^{-3}$).

- Ein modernes Ausleseverfahren beruht auf den **Unterschieden im magnetischen Verhalten** von Metallen, die mit Hilfe des Magnetfeldes eines Magneten (gleichzeitig Werkzeug) unterschieden werden können.

Beispiele:

- Herausfischen von Konservendosen aus Müll,
- Trennen von Eisen und Nichteisenmetallen durch Elektromagnet (Abb. 1.4-7).

► Methoden zur Phasentrennung durch Ausnutzen von Dichteeffekten

Phasentrennungen lassen sich auch auf Grund **unterschiedlicher Dichte** erreichen. In den einfachsten Fällen genügt zur Trennung die Schwerkraft als von außen wirkende Kraft.

- **Separation:** Zwei nicht mischbare Flüssigkeiten bilden zwei Phasen, die visuell anhand von Farbe, Lichtbrechung o.ä. unterschieden und in einem Scheidetrichter (Abb. 1.4-8) durch vorsichtiges Ablassen getrennt werden können.

Beispiel:

- Scheidetrichter.



Abbildung 1.4-6. Schneckenkönig (links) und normale Schnecke (rechts). Etwa 1 Schnecke von 40.000 Schnecken ist ein Schneckenkönig, dessen Haus linksdrehend gewunden ist, während das der normalen Schnecken rechtsdrehend gewunden ist.

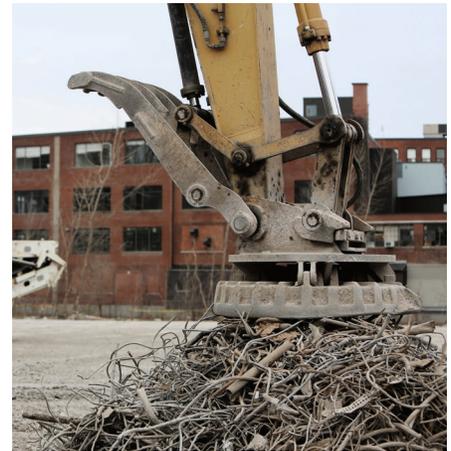


Abbildung 1.4-7. Eisenteile an Elektromagnet.

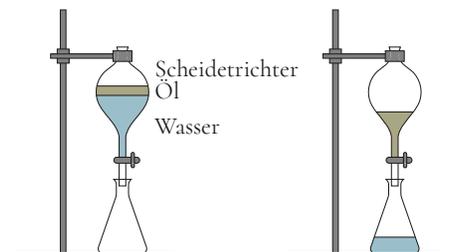


Abbildung 1.4-8. Trennung von Zweiphasen-Systemen mit dem Scheidetrichter.

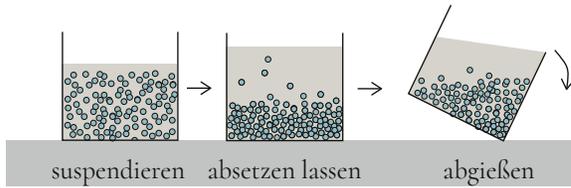


Abbildung 1.4-9. Vorgang des Dekantierens.

- **Dekantieren:** Bei Suspensionen setzen sich allmählich die dispergierten Feststoffe ab, wenn sie nicht allzu feinverteilt sind. Die überstehende Lösung kann dann vorsichtig abgegossen werden (Abb. 1.4-9).

Beispiel:

- Dekantieren des Weins vom Depot.

► Methoden zur Phasentrennung durch Impulsübertrag

Generell wird die Separationswirkung erhöht, wenn man zur Trennung nicht nur eine Kraft, sondern auch noch eine zweite, senkrecht zu ihr ausgerichtete Kraft verwendet. Bei Gemengen aus Feststoffen unterschiedlicher Dichte erreicht man dies durch das Übertragen von Impuls (Impulsübertrag (Kraftstoß)=Kraft·Einwirkzeit) auf die mikroskopischen Bausteine. Gleiche Impulsänderung bei einem leichteren Baustein bewirkt eine größere Geschwindigkeitsänderung als bei einem schwereren Baustein. So ein Impulsübertrag findet statt beim

- **Rütteln** durch Zusammenstoß der einzelnen Aggregationen reichert sich die mit der geringeren Dichte oben an. Als Unterscheidungskriterium eignet sich die Farbe, der Brechungsindex o.ä. der Phasen.

Beispiel:

- Separation von Quarz- und Monazitsand.

- **Schlämmen** durch einen Flüssigkeitsstrom. Die Phase mit der kleineren Dichte wird ausgeschwemmt, die mit der größeren Dichte bleibt zurück (Abb. 1.4-10).

Beispiel:

- Gold waschen.

- **Windsichten** durch einen Gasstrom. Die leichtere Phase wird weiter getragen als die schwerere (Abb. 1.4-11).

Beispiel:

- Trennen der Spreu vom Weizen.

► Methoden zur Phasentrennung auf Basis unterschiedlicher Größe

Eine wichtige Gruppe von Trennmethode nutzt die **unterschiedliche Größe (räumliche Ausdehnung)** der zu trennenden Teilchen. Es lassen sich damit nicht nur unterschiedlich große Aggregationen von Gemengen trennen, sondern auch unterschiedlich große Bausteine einzelner Phasen. Für die Separation werden **poröse bzw. durchlässige Materialien** verwendet, deren Porendurchmesser und Maschengrößen vom Meter- bis zum Nanometerbereich variiert werden kann. Hierzu zählen Verfahren wie



Abbildung 1.4-10. Goldwaschen.



Abbildung 1.4-11. Windsichten von Reis in Uttarakhand, Indien.

- **Sieben:** Es findet Anwendung bei der Klassifizierung von Gemengen aus makroskopischen Aggregationen. Als poröse Materialien dienen Siebe mit Maschendurchmesser im Meter- bis Mikrometerbereich. Als äußere Kraft, durch die die Trennung bewirkt wird, genügt die Schwerkraft.

Beispiel:

◦ *Klassifikation von Sand und Kies, von Kartoffeln, von Hühnereiern.*

- **Filtration:** Findet Verwendung bei der Abtrennung dispergierter Feststoffe aus Suspensionen. Sie erfolgt meist mit Hilfe von Papierfiltern (Porengröße im Mikrometerbereich) unter der Einwirkung der Schwerkraft.

Beispiel:

◦ *Filtration einer Suspension von Aktivkohle in Wasser.*

- **Vakuumfiltration:** Hierbei wird die Schwerkraft um den Luftdruck verstärkt, indem man das Lösungsmittel unter Vakuum absaugt.
- **Druckfiltration:** wird durch Anlegen eines äußeren Drucks in sogenannten Filterpressen die Abtrennung erreicht.

Beispiel:

◦ *Abtrennen von Farbpigmenten.*

- **Dialyse:** Diese Methode eignet sich zum Entsalzen kolloidaler Lösungen. Die Größe der Bausteine von Kolloiden liegt zwischen der der Bausteine von Salzen (< 1 nm) und der suspendierter Feststoffe (> 100 nm). Die Lösungen sind von einer Membran mit passender Porengröße umschlossen, die von reinem Lösungsmittel umspült wird. Die auf Grund der Konzentrationsgefälle wirkenden Diffusionskräfte können nur die kleinen Bausteine der Salze nach außen befördern.

Kolloid

(griech.: kolla «Leim», eidos «Form, Aussehen») Stoffe, die in charakteristischer Weise feinverteilt sind (Größe 1–100 nm) und mit wenig Wasser eine gallertartige Konsistenz annehmen.

- **Umgekehrte Osmose:** Dies ist eine Methode zum Entsalzen von Lösungen (homogene Phasen). Als poröses Material benötigt man semipermeable Wände, die durchlässig sind für die Bausteine des Lösungsmittels, aber nicht für die (elektrisch geladenen) Bausteine der gelösten Salze. Durch Druck lässt sich reines Lösungsmittel herauspressen. Diese Methode ist von großer Bedeutung zur Bereitstellung von Trinkwasser durch Entsalzen von Meerwasser.

Permeabilität

(lat.: *permeare* «durchgehen, durchwandern, passieren») bezeichnet die Durchlässigkeit von festen Trennwänden für die Bausteine beliebiger Stoffe (Gase, Flüssigkeiten, Lösungen).

Semipermeabilität

(lat.: *semi* «halb») Trennwand ist halbdurchlässig, d.h. durchlässig für das Lösungsmittel, aber nicht für die gelösten Stoffe.

- **Molekularsiebmethode:** Eignet sich für (homogene) Mischungen von Gasen oder leicht verdampfenden Flüssigkeiten. Verwendet werden mikroporöse Materialien (Gerüstsilicate, Zeolithe), deren Strukturen Porendurchmesser aufweisen, die im Bereich der Durchmesser von Gasteilchen liegen (400–800 pm). Sie können daher als Siebe für Moleküle dienen. Eine Trennung wird erreicht, weil die Adhäsionskräfte nur die Bausteine zurückhalten, die auf Grund ihrer Größe in die Poren eindringen können.

Beispiel:

- Trennung von *n*- und *i*-Alkanen (Kohlenwasserstoffen).

Adhäsion

(lat.: *adhaerere* «anhängen») Anlagerung von Bausteinen einer zweiten Phase (flüssig oder gasförmig) an die Oberfläche einer festen Phase.

► **Methoden zur Phasentrennung auf Basis der Masse**

Neben der unterschiedlichen Größe ist auch die **unterschiedliche Masse** ein wichtiges Unterscheidungskriterium und eignet sich besonders zur Trennung der Bausteine von Gasgemischen.

- **Zentrifugieren:** Bei Suspensionen mit fein dispergierten Feststoffen lässt sich das Absetzen mit Hilfe der Zentrifugalkraft ($>$ Schwerkraft) beschleunigen (Abb. 1.4-12). Anschließend muss dekantiert werden. Auch Emulsionen können durch Zentrifugieren separiert werden.

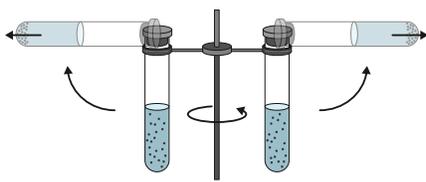


Abbildung 1.4-12. Zentrifuge.

Beispiel:

- Zentrifugieren von Milch.

- **Ultrazentrifugenmethode:** Sie nutzt die Kräfte, die durch die extrem großen Beschleunigungen in einer Ultrazentrifuge (bis zum 10^6 -fachen der Erdbeschleunigung) zugänglich sind. Durch Hintereinanderschalten vieler, gleichartiger Schritte lassen sich schließlich noch Bausteine trennen, deren Massen sich nur noch um Promille unterscheiden. Die Kontrolle des Trennerfolgs geschieht mit Hilfe des Massenspektrometers (siehe unten).

Beispiel:

- Abtrennung bzw. Anreicherung von Uranisotopen über ihre flüchtigen Fluor-Verbindungen.

Exkurs

Zeolithe

Die Bausteine salzartiger Verbindungen sind raumfüllend gepackt. Z.B. sind bei Salzen der Zusammensetzung AB mit der Cäsiumchlorid-Struktur die Bausteine A von 8 Bausteinen B würfelförmig umgeben und die Bausteine B umgekehrt von 8 Bausteinen A (Abb. 1.4-13).

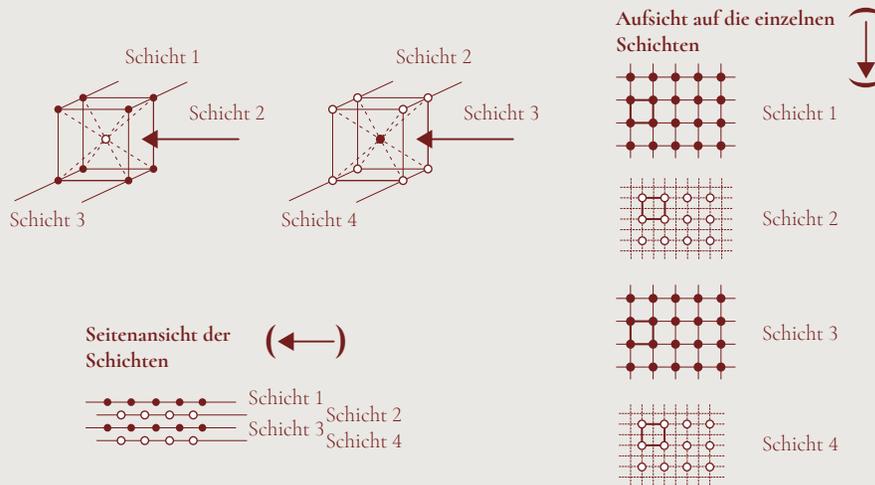


Abbildung 1.4-13. Packung der Bausteine in salzartigen Verbindungen der Cäsiumchlorid-Struktur.

Die Struktur lässt sich beschreiben mit ebenen, parallel zueinander ausgerichteten Schichten mit quadratischem Gitter. Die Schichten aus den Bausteinen A sind gegenüber denen mit Bausteinen B versetzt. Die Struktur ist hochsymmetrisch. Es existieren neben den gezeigten Schichten noch zwei weitere äquivalente Anordnungen senkrecht dazu und senkrecht zueinander, parallel zu den Flächen der Würfel.

Im Gegensatz zu den Salzen weisen die Zeolithe als Gerüstsilicate Hohlräume auf, die durch engere Kanäle verbunden sind. Die Zeolithe gehören zur Gruppe der Aluminosilicate, bei denen ein Teil der Siliciumatome durch Aluminiumatome ersetzt ist. Zu jedem Aluminiumatom kommt noch ein Natriumatom hinzu, da chemisch gesehen erst die Kombination Natrium/Aluminium äquivalent zu Silicium ist. Als Beispiel sei Zeolith A in Abb. 1.4-14 betrachtet, bei ihm gilt für die Bausteine des Gerüsts:

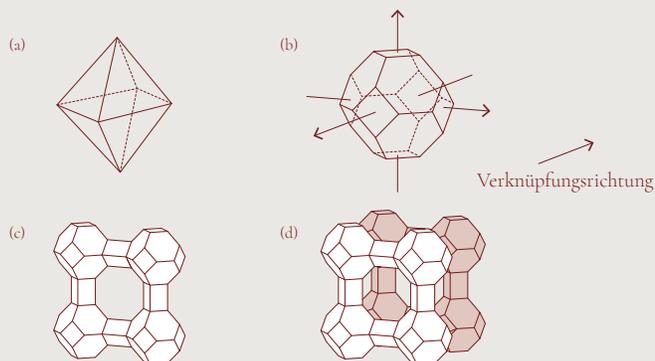


Abbildung 1.4-14. Kubooktaeder als Baueinheit und seine Verknüpfung zum Gerüst von Zeolith A.

Werden an einem Oktaeder (Abb. 1.4-14 (a)) alle sechs Ecken abgestumpft, so entsteht ein Kubooktaeder (Abb. 1.4-14 (b)), die Grundeinheit von Zeolith A. Mehrere Kubooktaeder lassen sich über die neuentstandenen Quadrate zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen. Schon bei der zweidimensionalen Anordnung von vier kubooktaedrischen Einheiten (Abb. 1.4-14 (c)) ist im Zentrum ein Kanal zu erkennen. Die dreidimensionale Anordnung von acht kubooktaedrischen Einheiten (Abb. 1.4-14 (d)) setzt den Kanal fort und bildet einen Hohlraum.

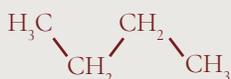
Abbildung 1.4-14 zeigt nur das Bauprinzip, der Übersichtlichkeit halber sind keine einzelnen Atome eingezeichnet. Alle 24 Ecken der kubooktaedrischen Grundeinheit sind von Silicium- und Aluminiumatomen im Verhältnis 1:1 statistisch besetzt. Die Verbindungslinien zwischen den Ecken innerhalb einer Baueinheit und auch zwischen zwei Baueinheiten sind eigentlich Sauerstoffbrücken, d.h., ein Sauerstoffatom verbindet immer zwei Silicium-/Aluminiumatome. Zur Verknüpfung zweier Baueinheiten über die Quadrate werden vier Sauerstoffbrücken aufgebaut, dafür stellt jede der beteiligten Einheiten zwei Sauerstoffatome zur Verfügung.

Atombilanz

- **Ecken im Kubooktaeder:** $6 \cdot 4 = 24$, d.h., es werden 12 Silicium- und 12 Aluminiumatome benötigt. Dementsprechend sind 48 Sauerstoffatome unterzubringen.
- **Kanten im Kubooktaeder:** $12 + 6 \cdot 4 = 36$, d.h., es bleiben zur Verknüpfung der Baueinheiten über die Quadrate $48 - 36 = 12$ Sauerstoffatome übrig. Das ist genau die Zahl, die für die Verknüpfung über die sechs Quadrate zu den sechs benachbarten kubooktaedrischen Einheiten im dreidimensionalen Netzwerk erforderlich ist: $6 \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} = 12$.

Raumbedarf
(Blick in Richtung
der Längsachse)

Butan



Dimethylbutan

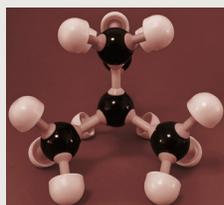
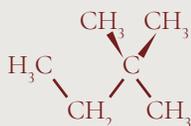


Abbildung 1.4-15. Kalottenmodelle von (a) Butan und (b) Dimethylbutan.

Die zu den zwölf Aluminiumatomen gehörenden zwölf Natriumatome sind in den Hohlräumen des Gerüsts untergebracht. Aber auch kleinere Moleküle, die durch die Kanäle der Gerüststruktur passen, können eingelagert werden. So enthält der natürlich vorkommende Zeolith A pro Grundeinheit 27 Wassermoleküle. Diese können durch Erhitzen ohne Zerstörung der Gerüststruktur ausgetrieben werden, wobei der Zeolith dann wie ein siedender Stein aussieht. Daher kommt der Name (griech.: *zein* «sieden», griech.: *lithos* «Stein»).

Anstelle von Wasser kann ein Zeolith — wie ein Schwamm — auch andere schlanke Moleküle aufsaugen. Z.B. lässt sich Butan (Abb. 1.4-15 (a)) von Dimethylbutan (Abb. 1.4-15 (b)) trennen, weil das dickere Dimethylbutan nicht mehr durch die engen Kanäle passt. Durch Erhitzen kann das Butan wieder aus dem Zeolith ausgetrieben werden.

- **Thermodiffusion:** Hier werden zwei senkrecht zueinander wirkende Kräfte ausgenutzt, nämlich die Impulsüberträge eines Gasstroms und die Diffusionskraft. Als Apparatur wird das Trennrohr von CLUSIUS (Abb. 14-16) verwendet, in dessen Mittelachse ein Heizdraht angebracht ist. Beim Heizen entsteht ein Konvektionsstrom, in der Mitte nach oben und an den Wänden nach unten. Gleichzeitig bildet sich ein Temperaturgefälle von innen nach außen aus; wegen der Volumenzunahme mit steigender Temperatur ist dies mit einem Konzentrationsgefälle (gemessen in Teilchen/Volumeneinheit) von außen nach innen verbunden, das die Teilchen durch Diffusion auszugleichen versuchen. Da die leichteren Teilchen die größere Diffusionsgeschwindigkeit haben, reichern sich die schwereren am Rand an. Diese werden vom Konvektionsstrom nach unten, die leichteren nach oben befördert und so räumlich getrennt.

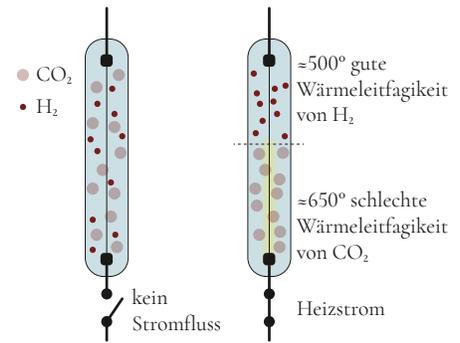


Abbildung 1.4-16. CLUSIUS'Sches Trennrohr. Als Beispiel ist die Trennung von Wasserstoff (leicht) und Kohlendioxid (schwer) gewählt; der Draht glüht oben, wo der Wasserstoff angereichert wird, nicht, da Wasserstoff ein sehr guter Wärmeleiter ist, Kohlendioxid dagegen nicht.

► **Methoden zur Phasentrennung auf Basis mit der Masse korrelierter Größen**

Statt der Masse selbst können zur Trennung auch **mit der Masse korrelierbare Größen** herangezogen werden. Solche Größen sind die Schmelz-, Sublimier- oder Verdampfbarkeit, die von **Kohäsionskräften** zwischen den Bausteinen der Stoffe bestimmt werden. Diese Größen wiederum nehmen bei vergleichbarer äußerer Gestalt mit der Masse der Bausteine zu. Daher erfordert die Überwindung der Kohäsionskräfte unterschiedliche Energien, d.h., die Stoffe besitzen unterschiedliche Schmelz-, Sublimations- bzw. Siedepunkte.

Kohäsionskraft

(lat.: cohaerere «zusammenhängen») Kraft zwischen den Bausteinen eines Stoffes, die dessen Zusammenhalt bewirkt.

Diese Effekte nutzt man bei folgenden Methoden:

- **Seigern:** Beruht auf unterschiedlichen Schmelzpunkten der Komponenten. Durch Einstellen der passenden Temperatur schmilzt die eine Komponente, die so erzeugte flüssige Phase fließt auf einer schrägen Unterlage (räumliches Gefälle) unter Nutzung der Schwerkraft als zusätzlicher Kraft ab.

Beispiel:

- Trennen von Eisen und Zinn.

- **Sublimation:** Bei passender Temperatur sublimiert eine Komponente, der erzeugte Dampf füllt den Gasraum der Sublimationsapparatur (Nutzung der Diffusionskraft als zusätzlicher Kraft) und kann am Kühlfinger resublimiert werden (Abb. 14-17).

Beispiel:

- Trennen von Iod und Sand.

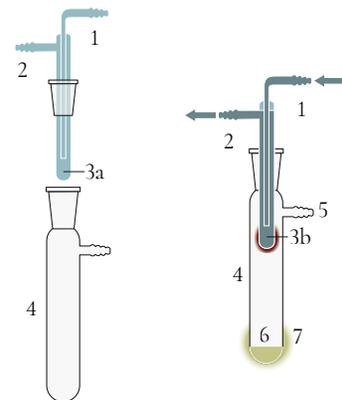


Abbildung 1.4-17. Sublimationsapparatur mit einem Kühlfinger, an dem der sublimierte Stoff sich abscheidet. 1. Eingang Kühlwasser; 2. Ausgang Kühlwasser; 3a. Kühlfinger; 3b. Kühlfinger mit sublimiertem Stoff; 4. Sublimationskammer; 5. Vakuumanschluss; 6. Unsublimierter Stoff; 7. Wärmezufuhr von außen.

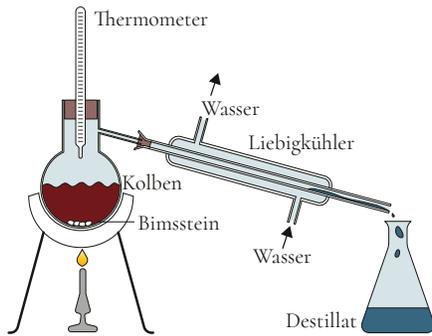


Abbildung 1.4-18. Destillationsapparatur.

- **Destillation:** Durch Einstellen der richtigen Temperatur lässt sich aus einem Gemisch flüssiger Stoffe eine der Komponenten verdampfen (Abb. 1.4-18). Wieder füllt der Dampf den Gasraum der Apparatur (Nutzung der Diffusionskraft) und wird in schräggeltem Kühler kondensiert und in der Vorlage gesammelt (Nutzung eines räumlichen Gefälles und der Schwerkraft als zusätzlicher Kraft). Ein eventuell nachfolgendes Verdampfen einer zweiten Komponente kann an der Siedetemperatur, die von einem in den Gasraum eintauchenden Thermometer angezeigt wird, erkannt werden. Destillation ist auch im industriellen Maßstab möglich (Abb. 1.4-19).

Beispiel:

- Wasser aus Meerwasser.

Destillation

(lat.: *destillare* «herabträufeln») Verdampfen einer Flüssigkeit und anschließendes Kondensieren des Dampfes durch Kühlung.



Abbildung 1.4-19. Industrielle Destillationstürme.

► Phasentrennung auf Grund unterschiedlicher Anlagerungsfähigkeit an Oberflächen fester Phasen

Auch die **unterschiedliche Anlagerungsfähigkeit an Oberflächen fester Phasen** kann zur Trennung herangezogen werden, d.h., es wird die **Adhäsionskraft** ausgenutzt, die im Wesentlichen von der chemischen Natur der Bausteine und der Gefäßoberfläche bestimmt wird. Je nach Methode kommen dann noch weitere zusätzliche Kräfte zum Einsatz, wie die folgenden Beispiele zeigen:

- **Flotation:** Lagert nur eine von zwei festen Phasen aus anorganischen Stoffen eine ölartige organische Substanz an, so ist sie mit Wasser nicht benetzbar und bildet mit ihm eine schaumartige Phase, die auf dem Wasser schwimmt; die andere Komponente ist benetzbar und sinkt ab (Nutzung der Schwerkraft als zusätzlicher Kraft, die zur räumlichen Trennung führt).

Beispiel:

- *Anreicherung von Kupfererzen: Kupfererz hat eine größere Dichte als die Gangart, die Kupfererz begleitende Gesteinsart. Durch die Schaumbildung nach dem Vermengen mit Buchenholzlöl wird die Dichte der Kupfererzphase so weit verringert, dass sie auf dem Wasser schwimmt, während sich die Gangart absetzt.*

- **Gaschromatographie:** Verwendet die aktive Oberfläche im Innern einer spiralförmig aufgewickelten Röhre aus festem Material (stationäre Phase), an der die Komponenten eines Gemisches aus Gasen oder leicht verdampfenden Stoffen adsorbiert werden können. Der Eintrag und auch der Austrag erfolgt mit einem Gasstrom (mobile Phase), letzterer aber unterschiedlich rasch entsprechend den unterschiedlichen Adhäsionskräften (Nutzung des Impulses der Gasteilchen zur

Erzeugung einer zusätzlichen Kraft). Die einzelnen Komponenten lassen sich mit geeigneten Detektoren (z.B. durch Messung der Wärmeleitfähigkeit) nachweisen.

Beispiel:

◦ Trennung von polychlorierten Biphenylen (PCBs).

- **Flüssigkeitschromatographie (Säulenchromatographie):** In einer Säule wird als stationäre Phase die Aufschlammung eines pulverförmigen Feststoffs mit großer aktiver Oberfläche in einem Lösungsmittel gegeben. Dann lässt man im gleichen Tempo, wie unten Lösungsmittel herauströpfelt, oben die Lösung der zu trennenden Stoffe aufziehen. Anschließend wird mit organischen Lösungsmitteln, deren Solvationsfähigkeit allmählich zunimmt, eluiert. Hier wird als zweite zusätzliche Kraft die Solvationskraft genutzt. Das Eluat wird in viele kleine Fraktionen aufgeteilt. Die Zuordnung der einzelnen Fraktionen zu den getrennten Substanzen geschieht meist mit Hilfe spektroskopischer Methoden.

Solvation (empirisch)

(lat. *solvere* «lösen, auflösen») Beim Lösen eines Stoffes in einem Lösungsmittel das Anlagern von Teilchen des Lösungsmittels an die Bausteine des Stoffes. Die von den Teilchen des Lösungsmittels umhüllten Bausteine des Stoffes heißen Solvate.

Elution

(lat.: *eluire* «auswaschen») Bei der Säulenchromatographie das Herauswaschen der an der stationären (festen) Phase adsorbierten Stoffe mit geeigneten Lösungsmitteln. Die bei der Elution anfallende Lösung heißt Eluat.

- **Dünnschichtchromatographie:** Man unterscheidet Dünnschichtchromatographie (Abb. 1.4-20), bei der die stationäre Phase auf einer Platte aus Glas, Polyester oder Aluminium aufgetragen wird, und Papierchromatographie (Abb. 1.4-21), bei der ein Papierstreifen als stationäre Phase dient. In beiden Fällen wird Lösung der Probe mit einer Kapillare unten auf die Startlinie aufgegeben. Dann wird die Platte bzw. der Papierstreifen in einen Trog gestellt bzw. gehängt, dessen Boden mit einem geeigneten Lösungsmittel bedeckt ist. Die Lösungsmittelfront steigt hoch und die unterschiedlichen Stoffe in der Probe wandern in Abhängigkeit von der Adhäsionskraft der stationären Phase unterschiedlich schnell nach oben. Sie werden durch ihren R_f -Wert (Verhältnis der Wegstrecken von Stoff und Lauffront) charakterisiert und unterschieden. Ähnlich funktioniert die Trennung von leichtem und schwerem Treibgut durch die Brandung am Meer (Abb. 1.4-22).

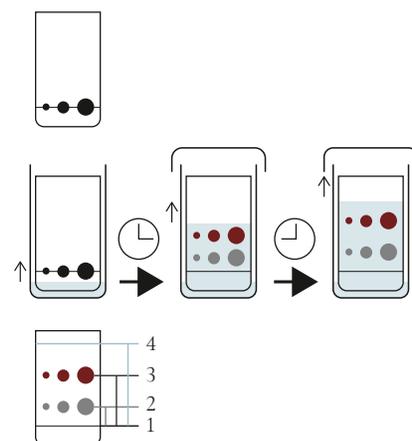


Abbildung 1.4-20. Prinzip der Dünnschichtchromatographie: 1- Startlinie; 2- und 3- Laufstrecken der grauen und roten Stoffe; 4- Lauffront des Lösungsmittels.

R_f -Wert (hellgrau)=Streckenverhältnis 2/4.

R_f -Wert (rot)=Streckenverhältnis 3/4.

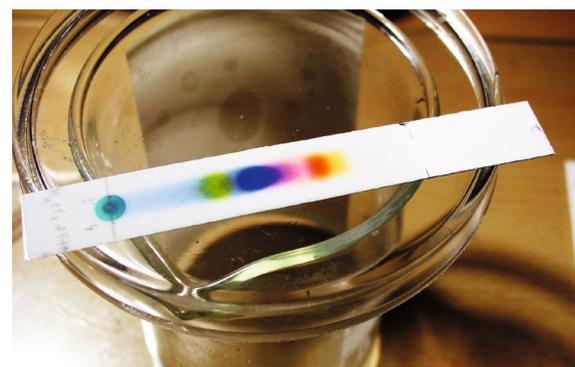


Abbildung 1.4-21. Ergebnis der Trennung der Farbstoffe eines schwarzen Permanent-Markers auf einem Chromatographiepapier mit einem Ethanol-Wasser Gemisch als Lösungsmittel.



Abbildung 1.4-22. Leichte Bestandteile des Treibguts im Meer werden von den Wellen höher an den Strand gespült als schwerere, ähnlich wie beim Chromatographie-Prozess.



Abbildung 1.4-23. Gesättigte Lösung von Bleiiodid. Beim Abkühlen von 52 °C bis 40 °C bildet sich ein Bodenkörper.

Chromatographie

(griech.: chroma «Farbe», graphein «schreiben») Bei der Chromatographie eines Farbstoffgemischs entstehen auf der Säule verschiedenfarbene Zonen, die nacheinander eluiert werden können. Diese Erscheinung führte zur Namensgebung.

Das **Solvatationsvermögen** flüssiger Phasen, das schon bei der Säulenchromatographie eine Rolle spielte, wird überwiegend genutzt bei den folgenden Methoden zur Trennung fester, unter bestimmten Bedingungen löslicher Stoffe:

- **Umkristallisieren:** Allgemein nimmt die Solvatationskraft von Lösungsmitteln mit steigender Temperatur zu, so dass aus einer heißen, gesättigten Lösung, wie in Abb. 1.4-23 gezeigt, beim Abkühlen wieder ein Teil des gelösten Stoffs auskristallisiert (kleine Mengen von Verunreinigungen bleiben in Lösung). Die Abtrennung erfolgt dann durch Filtration (siehe oben).

Beispiel:

- Reinigung von Bleiiodid, das geringe Mengen von Bleinitrat enthält.

Gesättigte Lösung

Lösung, die bei gegebener Temperatur die maximal mögliche Menge eines löslichen Stoffs aufgenommen hat, erkennbar an einem nicht mehr auflösbaren Bodenkörper.

- **Ausschütteln:** Zwei unterschiedliche Lösungsmittel zeigen gegenüber einem in beiden löslichen Stoff unterschiedliches Solvatationsvermögen. Sind die Lösungsmittel nicht mischbar, so erfolgt beim Schütteln (inniges Durchmischen, Bildung einer temporären Emulsion) eine Verteilung des Stoffes in den beiden Phasen, die sich durch Separation trennen lassen. Durch mehrfaches Wiederholen lässt sich der Stoff fast vollständig von der ursprünglichen in die neue Phase überführen und durch Abdestillieren des Lösungsmittels (siehe oben) isolieren.

► Methoden mit Hilfe elektrischer und magnetischer Felder

Bei den bisher vorgestellten Methoden konnten die Unterschiede zwischen den zu trennenden Phasen oder Bausteinen direkt mit unseren Sinnen (oder sie ersetzenden Geräten) festgestellt werden. Mit dem Fortschritt der Naturwissenschaften lernten wir dann auch Phänomene kennen, die über unsere Sinne hinaus als Sensoren zur Erkennung weiterer, neuer Unterscheidungskriterien herangezogen und damit nutzbar gemacht werden können. Dazu zählen die elektrischen und magnetischen Felder und die in ihnen auftretenden Wechselwirkungen mit geladenen Teilchen. Die Kräfte zwischen geladenen Teilchen wurden erstmals von COULOMB (Abb. 1.4-24) formuliert [KÖNIG, 1890]. Die Effekte lassen sich nutzen zur Trennung verschiedener Phasen aber auch von einzelnen Bausteinen.

- **Elektrofiltration** ist eine Methode der Rauchgasreinigung. Mit Hilfe einer Sprühelektrode werden die festen Bestandteile des Abgases negativ aufgeladen und in einem elektrischen Feld an der positiven Elektrode unter Nutzung der COULOMB-Kraft abgeschieden und damit abgetrennt.

COULOMB-Wechselwirkung

Kraft zwischen zwei punktförmigen elektrischen Ladungen. Gleichnamige Ladungen stoßen sich ab, Ladungen unterschiedlichen Vorzeichens ziehen sich an.

- **Elektrostatische Aufbereitung:** Dies ist eine Methode zur Trennung von Salzmischen. Das Gemisch wird mit geringen Mengen organischer Substanz (einige Gramm pro Tonne) vermahlen (konditioniert) und dann getrocknet. In Fließbettauftärmern laden sich die Komponenten durch Reibung unterschiedlich auf und werden beim freien Fall durch ein elektrisches Feld (Nutzung der Schwerkraft und einer dazu senkrecht wirkenden COULOMB-Kraft) seitlich verschieden weit abgelenkt und so separiert.
- **Massenspektrometrie:** Sie stellt eine analytische Methode zum Nachweis von Teilchen unterschiedlicher Massen dar. Sie ist sehr empfindlich und kann selbst die geringen Massenunterschiede der kleinsten Bausteine der Stoffe noch erkennen. Sie stellt aber keine präparative Methode dar, d.h., sie ist nicht geeignet zur Separation wägbarer Mengen. Der zu analysierende Stoff wird verdampft und seine Bausteine in einer Gasentladungsröhre in elektrisch geladene Teilchen übergeführt. Diese werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und dann zusätzlich in einem magnetischen Feld abgelenkt. Die Ablenkung hängt von der spezifischen Ladung (Ladung/Masse) ab und erlaubt, wenn die Ladung bekannt ist, die Bestimmung der Masse.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die im Einzelfall anwendbaren Trennmethode von der **räumlichen Anordnung der Bausteine** und den zwischen ihnen **wirksamen Kräften** abhängen. Beide Faktoren zusammen bestimmen im Wesentlichen, ob Phasengemische bzw. einheitliche Phasen vorliegen und welcher Aggregatzustand angetroffen wird. Die Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen lassen sich beeinflussen durch Temperatur, durch zusätzliche Solvatationskräfte von Lösungsmitteln oder Adhäsionskräfte von aktiven Oberflächen u.a. Sie lassen sich überwinden durch mechanische Kräfte, wie Schwer- und Zentrifugalkraft, Diffusionskräfte, durch Kräfte, die von den Impulsen der Teilchen strömender Flüssigkeiten oder Gase erzeugt werden, Kraftwirkungen elektrischer oder magnetischer Felder etc. Es können verschiedene Phasen oder die einzelnen Bausteine einer Phase getrennt werden.

Die **Art der Bausteine** — Aggregationen oder einzelne Teilchen — lassen sich erkennen anhand ihrer Masse durch die wägende Hand oder sie ersetzende **Massenselektoren** (Waage, Massenspektrometer), ihrer Gestalt durch das ordnende Auge oder es ersetzende **Formselektoren** (Siebe), ihrer Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung (Farbe) mit dem Auge oder es ersetzende **Farbselektoren**



Abbildung 1.4-24. CHARLES AUGUSTIN DE COULOMB, französischer Physiker, Begründer die Elektrostatik und Magnetostatik (geb. am 14. 06. 1736 in Angoulême, gest. am 23. 08. 1806 in Paris).

(Spektrometer, Refraktometer), ihrer Wärmeleitfähigkeit durch die fühlende Hand oder sie ersetzende Leitfähigkeitsdetektoren etc. Die **Einheitlichkeit** bzw. Reinheit isolierter Stoffe kann anhand reproduzierbarer, durch weitere Trenn- bzw. Reinigungsschritte nicht mehr veränderbarer, **intrinsischer Eigenschaften** wie Schmelz- oder Siedepunkt, Brechungsindex u.ä. erkannt werden.

Physikalische Eigenschaften

Qualitäten eines Stoffs oder Materials, die meist messbare Größen darstellen (z.B. Härte, Dichte, Schmelz- oder Siedepunkte, Farbe, Löslichkeit u.a.).

Chemische Eigenschaften

Qualitäten, die sich auf die Beteiligung eines Stoffes, des Agens, an einer chemischen Reaktion beziehen, also nur relativ zu einem Reaktionspartner, dem Reagens, angegeben werden können.

Spektrum

Darstellung einer Messgröße in Abhängigkeit von der Energie oder einer mit der Energie korrelierbaren Größe: energiedispersive Auftragung.

Spektrometer

Gerät zur Messung eines Spektrums.

Trennmethoden auf Basis chemischer Effekte

Die **chemischen Trennmethoden** gehen — anders als die schon besprochenen physikalischen — immer mit einer **Veränderung der Bausteine** einher. Es sollen nur einige Prinzipien dieser Methoden vorgestellt werden, da auf Einzelheiten an dieser Stelle noch nicht eingegangen werden kann. Bei der Trennung zweier Stoffe auf chemischem Wege wird i. Allg. angestrebt, dass das eine der neugebildeten Materialien in einem anderen Aggregatzustand anfällt als das andere, weil dann die schon besprochenen, leicht anwendbaren Trennoperationen für heterogene Systeme angewandt werden können. Bei diesen Prozessen wirkt das Lösungsmittel häufig noch als zusätzliches Agens, indem es die entstehenden Materialien unterschiedlich solvatisiert.

Dieser Effekt wird bei der folgenden Zusammenstellung nicht mehr explizit angegeben. Die einzelnen Methoden zur Trennung von zwei Stoffen unterscheiden sich in der Zahl der benötigten Agenzien.

Agens

(lat.: agens «wirkend») Bezeichnung für einen Wirkstoff.

► **Nur ein Agens ist erforderlich** (spezifische Reaktion)

In diesem Fall treten zwei Wechselwirkungen (WW) auf, von denen eine gegenüber der anderen stark überwiegt:



Beispiele:

- Herauslösen von Silber aus Silber/Gold-Legierungen mit heißer konzentrierter Schwefelsäure („Affination“),
- Reinigung von Rohkupfer durch Elektrolyse („Elektrolytische Raffination“),
- Abtrennen des Chlorids von Bromid und Iodid über das destillierbare Chromylchlorid durch Einwirkung von Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure,
- Trennen von Kalium- und Silber-Ionen durch Ausfällen von Silberchlorid mit Salzsäure („Fällung“).

► **Zwei Agenzien sind erforderlich**

Wenn zwei Stoffe mit demselben Agens in analoger Weise reagieren, so gilt für die Wechselwirkungen (WW):



Durch Hinzunahme eines zweiten Agens ergeben sich zwei Möglichkeiten, eine Trennung zu erreichen.

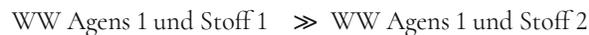
- **Konditionierung („Einstellen“) von Agens 1 mit Agens 2:** wenn Agens 2 nur mit Agens 1 reagiert, sind folgende Wechselwirkungen zu beachten:

WW Agens 1 und Agens 2

WW Agens 1 und Stoff 1

WW Agens 1 und Stoff 2

Agens 2 sorgt dafür, dass die Wirkungskraft von Agens 1 herabgesetzt wird, so dass Agens 1 nur noch mit Stoff 1 reagieren kann, aber nicht mehr mit Stoff 2, d.h., es gilt:



Beispiel:

- Fällung von Silberiodid aus einer ammoniakalischen Lösung von Kaliumchlorid und Kaliumiodid (in saurer Lösung wird auch Silberchlorid gefällt).



Abbildung 1.4-25. JOHN DALTON, englischer Chemiker und Physiker (geb. am 06. 09. 1766 in Eaglesfield/Cumberland, gest. am 27. 07. 1844 in Manchester).

- **Maskieren des einen Stoffes mit einem zweiten Agens:** hierzu müssen folgende Beziehungen zwischen den Wechselwirkungen bestehen:



Für Agens 1 ist so Stoff 2 nicht mehr verfügbar (nicht zu sehen, also maskiert), so dass nur Stoff 1 reagieren kann.

Beispiel:

- Fällung von Cadmiumsulfid mit Schwefelwasserstoff nach Versetzen einer Lösung von Kupfer- und Cadmiumsalzen mit Kaliumcyanid (in Abwesenheit von Cyanid wird auch das Kupfer ausgefällt).

Mit zunehmender Perfektionierung der Trennverfahren konnten die Chemiker immer mehr Materialien in reiner, einheitlicher Form isolieren und anhand physikalischer und chemischer Eigenschaften charakterisieren. Durch Anwendung chemischer Methoden ließen sich viele Stoffe noch weiter in ihre Bestandteile zerlegen, doch stieß man schließlich an eine Grenze: es gab Materialien, die mit allen verfügbaren chemischen Methoden nicht weiter aufzutrennen waren. Diese wurden, einem Vorschlag von ROBERT BOYLE (1661) folgend, als chemische Elemente bezeichnet.

Element (BOYLE)

enthält nur noch eine Art von chemisch nicht weiter zerlegbaren Bausteinen.

ELEMENTS			
Hydrogen	1	Strontian	46
Azote	5	Barytes	68
Carbon	5	Iron	50
Oxygen	7	Zinc	56
Phosphorus	9	Copper	56
Sulphur	13	Lead	90
Magnesia	20	Silver	190
Lime	24	Gold	190
Soda	28	Platina	190
Potash	42	Mercury	167

Abbildung 1.4-26. DALTONS Liste der Elemente (enthält z.T. noch Verbindungen):

- Magnesia: Magnesiumoxid;
- Lime: gebrannter Kalk, Calciumoxid;
- Soda: Natriumcarbonat;
- Potash: Kaliumcarbonat).

Die Problematik von Definitionen, die auf negativen Ergebnissen beruhen, also darauf, dass eine Eigenschaft oder Verhaltensweise nicht nachgewiesen werden kann, besteht darin, dass man nie sicher sein kann, ob später nicht doch einmal eine Methode bekannt wird, die zu einem positiven Ergebnis führt. So enthielt sogar noch die Liste von Elementen (Abb. 1.4-26), die 1803 von DALTON (Abb. 1.4-25) aufgestellt wurde, Materialien, die aus mehr als einem Element zusammengesetzt waren (z.B. Soda, Pottasche oder Magnesiumoxid) [DALTON, 1808]. Die Scheidekunst war damals noch nicht so weit entwickelt, dass man diese Verbindungen in die sie aufbauenden Elemente hätte aufzutrennen können.

Zivilisationshistorische Betrachtungen zeigen darüber hinaus, dass über die Kultur- und Zeitgrenzen hinweg bestimmte Stoffe bzw. Materialien in unterschiedlicher Form und Funktion anzutreffen sind, aber gleiche Zusammensetzung aufweisen. Wir wollen sie Leitstoffe bzw. Leitmaterialien nennen. Beispiele sind Kalk, Kohle, Schwefel, Zucker, Weingeist, Essig, Ammoniak etc. Auf Grund ihrer Erscheinungsformen lässt sich aus heutiger Sicht in vielen Fällen die Geschichte und Bedeutung ihrer Nutzung rekonstruieren.

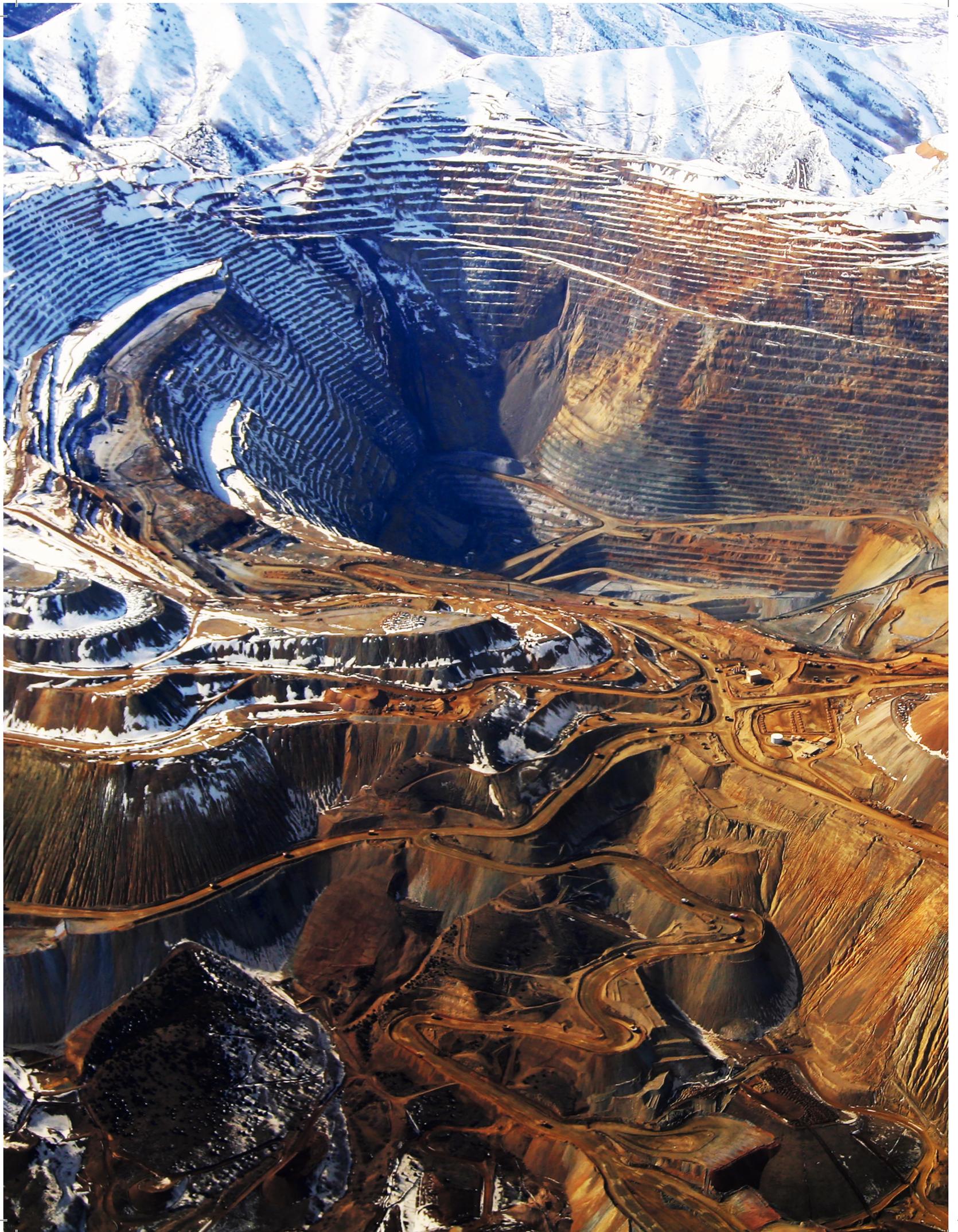
Leitstoffe, Leitmaterialien

In verschiedenen Kulturen anzutreffende Stoffe und Materialien gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Erscheinungsform, die eine Aussage über deren Geschichte zulässt.

Literatur:

DALTON J., *A New System of Chemical Philosophy (Part 1)*, R. Bickerstaff, London, **1808**.

KÖNIG W. (Übersetzer und Herausgeber), *Vier Abhandlungen über die Electricität und den Magnetismus von Coulomb (1785–1786)*, Verlag Wilhelm Engelmann, Leipzig, **1890**.



1.5 Analyse und Synthese erschließen erste Konzepte

Wie in Kapitel 1.2 beschrieben, wurde im Zweistromland die Kupferherstellung schon sehr früh beherrscht. Aber auch in anderen Regionen wurden früher oder später, aber zunächst unabhängig voneinander, Methoden zur Kupfergewinnung entdeckt und ausgearbeitet. Da in den einzelnen Regionen unterschiedliche Kupfererze (Abb. 1.5-2) zu Tage traten, nur selten als gediegenes Kupfer, meist als roter Cuprit, blauer Azurit, grüner Malachit oder goldglänzender Chalkopyrit, wurden zunächst regional unterschiedlich aufwändige Vorgehensweisen entwickelt, um aus den jeweils verfügbaren Rohstoffen das begehrte, neuartige Material Kupfer zu gewinnen. So entstanden in den einzelnen Regionen unterschiedliche Rezepte, die nur innerhalb des jeweiligen Kulturkreises tradiert wurden.

Erst als durch Ausweitung des Handels Kontakte zwischen den einzelnen Kulturen hergestellt worden waren, war es möglich, die verschiedenen Rezepte zu vergleichen. Dies führte dann zu ersten Konzepten, im vorliegenden Fall zu der Erkenntnis, dass alle verwendeten Rohstoffe als gemeinsamen Baustein Kupfer enthalten müssen. Wenn es dann gelingt, eine Methode zum Nachweis dieses Bausteins aufzufinden, sollte es möglich sein, zu erkennen, dass auch noch andere Erze, wie z.B. das in allen Farben schillernde Buntkupfererz, zur Kupferherstellung geeignet sind. Der Vergleich zwischen den Kupferrohstoffen zeigte, dass man pro Masseneinheit Kupfer unterschiedliche Mengen Erz einsetzen musste, d.h., „besseres“ oder „schlechteres“ Kupfererz existiert.

Wie das Kupfer werden generell neue Materialien durch Stoffumwandlungen gewonnen. Dabei kann man auch noch in der Gegenwart unbeabsichtigt, durch Zufall also, auf ein neues Produkt (Material/Stoff) stoßen. Sobald man aber Materialien mit bestimmten Eigenschaften in immer neuen Chargen, z.B. für Werkzeuge (Abb. 1.5-3), reproduzierbar herstellen will, muss man über Konzepte verfügen. Denn dann erst ist man in der Lage, in unterschiedlichen Rohstoffen gemeinsame Bausteine zu erkennen, verlässlich nachzuweisen, zu isolieren und aus ihnen das gewünschte Material zu erzeugen bzw. zu (re)produzieren. Dazu sind Analyse- und Syntheseschritte erforderlich.

◀ **Abbildung 1.5-1.** Die Kupfermine Bingham Canyon in den Oquirrh Mountains in Utah.

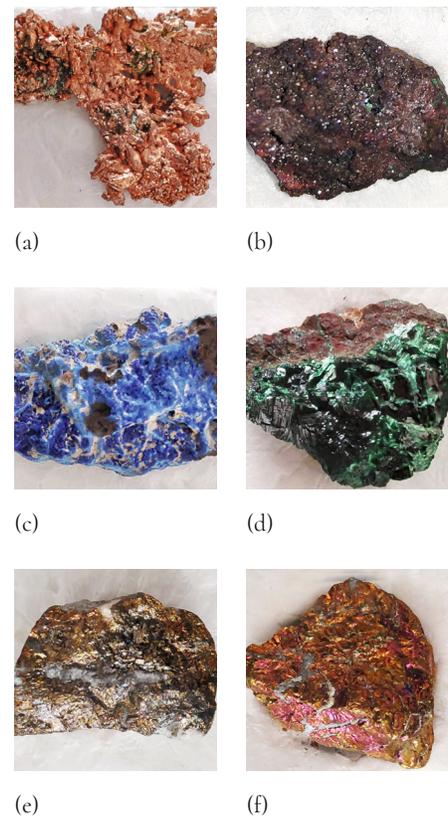


Abbildung 1.5-2. Rohstoffe für die Kupfergewinnung: (a) gediegenes Kupfer, (b) Cuprit, (c) Azurit, (d) Malachit, (e) Chalkopyrit, (f) Buntkupferkies.



Abbildung 1.5-3. Kupferwerkzeuge: (a) Speerspitzen, (b) Schälenseiten, (c) Messer, (d) Ahlen.

Konzept

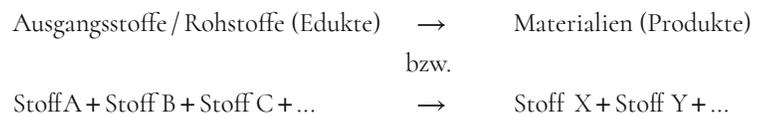
(lat.: concipere «zusammenfassen») Das Auffinden und Formulieren übergeordneter Zusammenhänge bzw. Prinzipien durch Vergleich (und Abgleich) unabhängig voneinander entwickelter Vorgehensweisen (zur kontrollierten Umwandlung von Stoffen).

Im weitesten Sinne ist Analyse die Zerlegung eines Ganzen in seine Teile (Fragmente).

Fragment

(lat.: fragmentum «Bruchstück, Splitter») Fragmente sind die Bestandteile, in die ein Stoff zerlegt werden kann. Die Art der Fragmente hängt von der verwendeten Methode ab, unter Umständen kann ein zunächst erhaltenes Fragment mit einer anderen Methode noch weiter zerlegt werden. Aus den Fragmenten kann auf die Bausteine geschlossen werden, aus denen der Stoff sich wieder aufbauen lässt oder zu neuen Materialien kombiniert werden kann.

Die Synthese bezeichnet die Bildung einer Einheit aus Teilen und wird in der Philosophie als Gegensatz zur Analyse gesehen. In der Chemie liegen die Dinge etwas anders. Sowohl Synthese als auch Analyse beruhen auf Stoffumwandlungen, i. Allg. also auf chemischen Reaktionen. Eine chemische Reaktion lässt sich in allgemeiner Form folgendermaßen formulieren:



Edukt

(lat.: educere «herausziehen, herausführen») Ausgangsstoff (-material) einer chemischen Reaktion.

Produkt

(lat.: producere «ausliefern, erzeugen») Bei einer chemischen Reaktion gebildetes Material.

Das Ziel einer Synthese ist es nun, eine Reaktion zu finden, bei der aus einem gegebenen Rohstoff das gewünschte Material in möglichst großer Ausbeute, hoher Reinheit anfällt und von den dabei i. Allg. noch entstehenden Nebenprodukten leicht abzutrennen ist.

Synthese

(griech.: *synthesis* «Zusammenstellung») Herstellung eines Materials aus Ausgangsstoffen mit Hilfe bekannter oder in Bezug auf eine neue Kombination von Ausgangsstoffen analoger chemischer Prozesse (Stoffumwandlungen).

Die Effizienz einer Synthese spielt heute bei zunehmender Knappheit der Ressourcen — sowohl der benötigten Rohstoffe als auch der erforderlichen Energie — eine immer wichtigere Rolle.

Ziel der Analyse ist es, eine Reaktion zu finden, bei der eines der Produkte für den nachzuweisenden Stoff bzw. Baustein eines Stoffs charakteristisch und auf Grund seiner Eigenschaften (Farbe, Geruch, Schwerlöslichkeit u. ä.) gut zu erkennen, vielleicht sogar zu messen ist. Durch Kombination verschiedener Nachweisreaktionen können letztlich alle Bestandteile eines Stoffs oder Materials erfasst werden (qualitative Analyse). Darüber hinaus kann man durch geeignete Reaktionen den mengenmäßigen Anteil der einzelnen Bestandteile bestimmen (quantitative Analyse). Dazu ist es erforderlich, dass diese Reaktionen eindeutig sind und zu 100% ablaufen oder zumindest doch soweit ablaufen, dass der nicht umgesetzte Teil nicht mehr ins Gewicht fällt.

Analyse

(griech.: *analysis* «Auflösung») Bestimmung der Bestandteile/Fragmente eines Stoffs oder Materials nach Art (qualitative Analyse) und Menge (quantitative Analyse) mit Hilfe bekannter, also vorhersehbarer Reaktionen (Stoffumwandlungen). Mit physikalischen Methoden sind auch Analysen ohne Stoffumwandlungen möglich (zerstörungsfreie Bestimmungen, siehe auch „Physikalische Trennmethode“, Kap. 1.4).

Bei der analytischen Vorgehensweise werden also die zu untersuchenden Stoffe bzw. Materialien mit bekannten Stoffen zur Reaktion gebracht und das Resultat anhand des Entstehens bzw. Fehlens bekannter, vorhersehbarer Produkte bewertet und interpretiert.

Heute gewinnt die Analyse bzw. Charakterisierung der Form von Stoffen bzw. Materialien immer mehr an Bedeutung, da insbesondere in mikroskopischen oder nanoskopischen Dimensionen Phänomene beobachtet werden, die nur auf Grund der jeweiligen räumlichen Ausprägung verstanden und darauf hin genutzt werden können.

So ist allgemein bekannt, dass Käfer einen Chitinpanzer tragen. Beim Käfer *Stenocara* (Abb. 1.5-4), der in der Namib-Wüste an der Südwestküste Afrikas zu Hause ist, ist die Oberfläche des Panzers jedoch so strukturiert, dass hexagonal angeordnete Noppen als Kondensationskeime für Wasser wirken. Dadurch gelingt es ihm, aus der morgendlichen Brise seinen Wasserbedarf zu decken und so in der Trockenheit der Wüste zu überleben [PARKER und LAWRENCE, 2001].

Während die Beschaffenheit der Panzeroberfläche mit dem Auge gerade noch erkannt werden kann, gibt es aber auch Erscheinungen wie den sogenannten Lotus-Effekt (Abb. 1.5-5 und 1.5-6), die auf Oberflächenstrukturen im Nanobereich ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) zurückzuführen sind und so nicht mit dem bloßen Auge erkannt werden können.



Abbildung 1.5-4. Der Käfer *Stenocara*.



Abbildung 1.5-5. Lotus-Effekt.

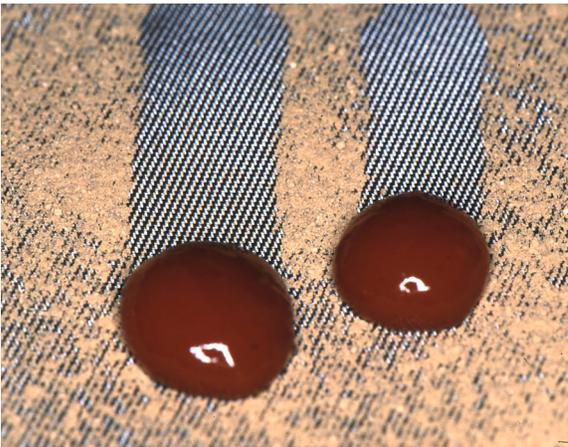


Abbildung 1.5-6. Künstlich erzeugter Lotus-Effekt auf Jeansstoff. Mit Tomaten-Ketchup kann der Staub vom Stoff gewaschen werden.

Diese Strukturen führen dann dazu, dass die Oberfläche nicht mehr mit Wasser benetzt werden kann.

Diese Erkenntnis wird heute praktisch ausgenutzt, indem Oberflächen in entsprechender Weise gezielt strukturiert und damit funktionalisiert werden.

Diese Beispiele belegen, dass nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die räumliche Anordnung eines Stoffes oder Materials für dessen Funktion entscheidende Bedeutung haben kann. Auch die klassische Chemie kennt dieses Phänomen: Während ein Eisenblock durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff nur oberflächlich rostet, reagiert feinstverteiltes Eisen unter Feuererscheinung, also sehr schnell und vollständig. In diesem Fall spricht man von pyrophorem („feuertragendem“) Eisen.

Eine Analyse als erfolgreiche Tätigkeit setzt voraus, dass die Zustände von Stoffen oder Materialien — gegebenenfalls auch ihre räumliche Ausprägung — über die Messzeit hinaus oder im Extremfall zumindest während der Messzeit unverändert bleiben.

Dies soll am Beispiel der zeitlichen Veränderungen von Fruchtsäften erläutert werden. Durch organoleptische Überprüfung konnten die Menschen schon früh die folgende Entwicklung

Traubensaft	→	Wein	→	Weinessig
Apfelsaft	→	Most (Cidre)	→	Apfelessig

feststellen, denn die Säfte schmecken süß, die Weine haben berauschende Wirkung und der Essig schmeckt sauer. Wenn also der eine einen Fruchtsaft nach kurzer Zeit, der andere später analysiert, so sind sie mit verschiedenen Ergebnissen konfrontiert. Werden sehr kurze Überprüfungsintervalle gewählt, so kann z.B. zwischen Traubensaft und Wein noch der sogenannte „Federweiße“ (Rauscher, Risser, Sauser) nachgewiesen werden.

Organoleptische Prüfung

Sensorische Geruchs- und Geschmacksanalyse zur Feststellung der Qualität eines Stoffes anhand von Unterschieden und Schwellenwerten sowie zur Feststellung der Rangordnung, der subjektiven Beliebtheit bzw. Bevorzugung eines Produkts (insbesondere in der Marktforschung).

Obwohl der Geschmack der verwendeten Rohstoffe (Trauben oder Äpfel) verschieden ist, laufen offensichtlich analoge Prozesse ab. Wie man später erkannt hat, handelt es sich um die Reaktionsfolge:

Zucker	→	Alkohol	→	Essigsäure
--------	---	---------	---	------------

Da aber während der beschriebenen Prozesse ein Teil der jeweils vorliegenden, für die Ausgangsstoffe spezifischen Begleitsubstanzen unverändert bleibt, ist es möglich, Wein- von Apfelessig zu unterscheiden. Wird dagegen das Experiment mit dem reinen Stoff Zucker vollzogen, wird ein Teil der Information ausgeblendet, dafür aber das gemeinsame Prinzip aufgezeigt. Analysen sind nur dann aussagekräftig, wenn eine Stoffkonstanz nachweisbar bzw. eine Stoffbilanz nachvollziehbar ist.

Das wesentliche Instrument zur Erstellung einer Stoffbilanz ist die Waage. Durch Analyse- und Syntheseschritte lassen sich Stoffe raffinieren, d.h., es lassen sich mittels erkannter Konzepte aus unterschiedlichen Rohstoffen spezifische Bausteine bzw. Materialien gewinnen. Durch Fragmentieren und Kombinieren von Stoffen können also Stoffumwandlungen kontrolliert durchgeführt werden. Dabei entstehen in der Regel Produkte, die einen gewünschten Zweck erfüllen, eine Funktion innehaben. Diese gezielte Herstellung von Stoffen mit bestimmten Eigenschaften, wird — wie erwähnt — als Funktionalisierung von Stoffen bezeichnet. Heute wird oft der Begriff „Funktionsmaterial“ verwendet, um auf die spezifischen, d.h. zweckmäßigen, Materialeigenschaften zu verweisen, die für eine bestimmte praktische Nutzung notwendig sind.

Funktionsmaterial

Material, das spezifisch bezüglich Zusammensetzung, chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie Form ist, um für eine bestimmte praktische Anwendung gezielt eingesetzt werden zu können.

Ein typisches Beispiel ist Backpulver: Für die Herstellung von Flachgebäck wird Hirschhornsalz zum Lockermachen des Teigs eingesetzt. Dies gelingt, weil es beim Backvorgang, d.h. bei erhöhter Temperatur, vollständig in die gasförmigen Produkte Kohlendioxid, Ammoniak und Wasser(dampf) zerfällt. Damit das übel riechende Ammoniak das Gebäck nicht beeinträchtigt, darf letzteres nicht zu dick sein, d.h., das Ammoniak muss leicht und vollständig entweichen können. Um die gewünschte Wirkung erfüllen zu können, muss das Hirschhornsalz-Backpulver folgendermaßen funktionieren bzw. funktionalisiert werden:

- um sich gleichmäßig im Teig verteilen zu können, muss es pulverförmig sein,
- es muss sich unter Bildung gasförmiger Produkte zersetzen,
- es darf keine Reaktionen mit dem Backgut eingehen,
- es muss inklusive der im Gebäck verbleibenden Zersetzungsprodukte ungiftig sein.

Nicht immer werden alle Funktionen eines Materials gleich erkannt. So erwiesen sich Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) unter normalen Bedingungen als völlig inert; daher wurden sie unter der Bezeichnung „Freon“ als Kühlmittel in Kühlschränken oder als Treibmittel für Sprays und unter der Bezeichnung „Halon“ als Löschmittel eingesetzt. Nachdem die freigesetzten FCKWs allmählich in die Stratosphäre abdiffundiert waren, stellte sich heraus, dass sie unter der UV-Strahlung der Sonne unter Bildung von Chlorradi-kalen zersetzt werden, die wiederum den Zerfall von Ozon bewirken und so die uns vor der UV-Strahlung schützende Ozonschicht zerstören („Ozonloch“-Problem). Nach dem inzwischen erfolgten Verbot der Verwendung von FCKWs werden die noch in der Atmosphäre vorhandenen FCKWs im Prozess der Ozonzerstörung aufgebraucht. Da keine FCKWs mehr nachkommen, baut sich die Ozonkonzentration langsam wieder auf.

Darüber hinaus bleibt bei der Herstellung und Nutzung von Materialien oft unbeachtet, dass außer dem Hauptprodukt noch Nebenprodukte entstehen. Zum Beispiel entsteht beim Verbrennen von Holz zur Erzeugung des Produkts „Wärme“ immer



Abbildung 1.5-7. SVANTE AUGUST ARRHENIUS, schwedischer Chemiker und Physiker, Nobelpreis für Chemie 1903 (geb. am 19. 02. 1859 auf Schloss Vik bei Uppsala, gest. am 02. 10. 1927 in Stockholm).

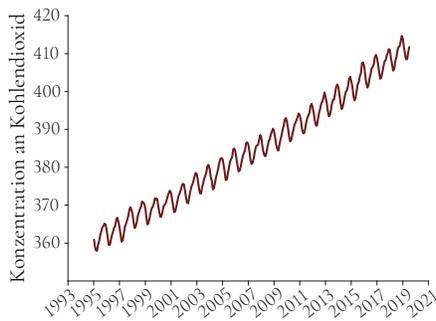


Abbildung 1.5-8. Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre (Monatsmittel) in parts per million bezogen auf das Volumen (ppmV). Quelle: www.umweltbundesamt.de; Januar, 2021.

Kohlendioxid: dies wurde erst im 18. Jahrhundert erkannt, doch bis in die neueste Zeit nicht als problematisch angesehen, obwohl ARRHENIUS (Abb. 1.5-7) schon 1896 den Zusammenhang zwischen Kohlendioxidgehalt in der Luft und Erwärmung der Erdoberfläche veröffentlichte [ARRHENIUS, 1896]. Erst jetzt, nachdem für Heizung, Straßenverkehr und technische Fertigung von Materialien wie Metallen, Baustoffen, Kunststoffen große Mengen fossiler Brennstoffe verbraucht werden und der Kohlendioxidgehalt der Luft deutlich messbar ansteigt, wird gesellschaftlich akzeptiert, dass das Kohlendioxid wegen seiner Fähigkeit, Infrarotstrahlung absorbieren zu können, wesentlich zur Erwärmung der Erdatmosphäre beiträgt (Treibhauseffekt).

Abb. 1.5-8 zeigt den Anstieg der Kohlenoxidkonzentration zwischen 1995 und 2020. Die kurzfristigen Schwankungen sind Folgen der photosynthetischen Aktivitäten (Wachstumsperioden, wobei die Nordhalbkugel einen höheren Beitrag als die Südhalbkugel liefert). Die langfristige Zunahme ist Folge der steigenden Nutzung fossiler Energieträger.

Während die Analyse auf bekannten Reaktionen beruht, kommt bei der Synthese als Erweiterung hinzu, dass die Produkte nicht immer vorhersehbar sind. Der Experimentator agiert, indem er die Stoffe zusammenbringt, die Stoffe reagieren dann. Bei „erfolgreichen“, d.h. den Konzepten des Experimentators entsprechenden Reaktionen, bilden sich vorhergesehene Produkte. In der Regel sind die Umsetzungen aber nicht vollständig bzw. es bilden sich gleichzeitig noch Nebenprodukte; diese werden oft nicht erkannt, häufig nicht analysiert (da sie den Vorstellungen nicht entsprechen oder nicht wichtig erscheinen) und meistens nicht bewertet (obwohl sie in anderen, z.B. ökologischen Zusammenhängen, relevant sind oder sein werden).

Unter ökonomischen Gesichtspunkten ist die Bildung des vorhergesehenen Produkts zu optimieren: Je höher die Ausbeute bezogen auf die eingesetzten Mittel, desto höher der Gewinn. Wie die beschriebene Kupferherstellung im Zweistromland zeigt, gilt dies schon von alters her. Heute kommt hinzu, dass Produktionsweisen auch unter ökologischen Gesichtspunkten optimiert werden. Vorteile dieses ökoeffizienten Umgangs mit Stoffen und Stoffumwandlungen sind hohe Produktionsausbeuten, minimaler Energieeinsatz, Vermeidung toxischer bzw. umweltgefährdender Nebenprodukte und sozioökonomische Optimierung.

Hat man die Synthese eines Materials mit bestimmten Eigenschaften im Griff, so kann man dazu übergehen, die Beiträge der einzelnen Bausteine zu der Funktion dieses Materials zu analysieren. Dies setzt voraus, dass die Rezepte quantifiziert worden sind und dass die schon erwähnten qualitativen und quantitativen Analysen- sowie die Syntheseschritte zu immer besser definierten Fragmenten bzw. Bausteinen bis hin zu chemisch nicht mehr weiter teilbaren Bausteinen geführt haben.

Kennt man die Beiträge der einzelnen Bausteine zur Funktion eines Materials, so kann man versuchen, durch Substitution bestimmter Bausteine durch andere die Eigenschaften des Materials zu verbessern. So findet man Halbleitereigenschaften nicht nur bei Silizium und Germanium, sondern auch bei Galliumarsenid oder Quecksilbertellurid, was mit der noch zu erklärenden Struktur der beteiligten Bausteine zusammenhängt. Elektrische Leiter können nicht nur Metalle wie Kupfer oder Aluminium sein, sondern auch keramische Materialien wie Yttrium/Barium/Kupferoxide oder Kombinationen organischer Verbindungen, die für sich allein Nichtleiter sind. Solche Materialien nennt man Funktionswerkstoffe. Bei der Bereitstellung bzw. Nutzung von Funktionsmaterialien sollte den oben genannten Argumenten betreffend ökoeffizienter Wirtschaftsweise Rechnung getragen werden.

Literatur:

PARKER A.R., LAWRENCE C. R., *Water capture by a desert beetle*, Nature, **2001**, 414, 33–34.

ARRHENIUS, SVANTE, *On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground*, Phil. Mag., **1896**, 41, 237–276.



1.6 Bausteine werden bereit gestellt

Schon in den frühen Gesellschaften — etwa ab der Jungsteinzeit — wurde die reine Selbstversorgung der Familienverbände von einer Arbeitsteilung innerhalb der Gemeinschaften durch die Ausbildung einzelner Berufe graduell abgelöst. Mit der zunehmenden beruflichen Differenzierung nahm die Notwendigkeit Handel zu treiben zu. Die Arbeitsteilung mit dem Verzicht auf Selbstversorgung kann so auch als Ursprung des Geldes angesehen werden. Die Weiterentwicklung des Geldes war und ist getrieben durch das Bestreben, es — heute weltweit — einfach austauschbar zu machen, was sich unter den Schlagworten Akzeptanz, Absatzfähigkeit und Umlauffähigkeit fassen lässt. Hierzu haben die Chemie und ihre Handhabarmachung von Materialien über die Jahrhunderte wesentlich beigetragen. Heute im Zeitalter des elektronischen Geldes ist dieser Bezug nicht mehr direkt ersichtlich (Abb. 1.6-2).

Bei der Herausbildung von Spezialisten für Materialien kam es im Laufe der Jahrhunderte auch zu einer Bifurkation, d.h. zu einer Aufspaltung in zwei Gruppen, von denen sich die eine eher mit der Praxis, die andere eher mit der Theorie der Stoffumwandlungen befasste.

Die Spezialisten für die Bereitung bzw. Herstellung von Nahrung, Heilmitteln, Baustoffen, also die Handwerker/Praktiker, entwickelten Werkzeuge, Waffen usw. durch eingehende Beschäftigung mit Stoffumwandlungen. Voraussetzungen waren:

- Verständnis (Gespür) für die Affinitäten von Stoffen,
- Wissen, wie unter den real herrschenden Randbedingungen bestimmte Umwandlungen durchführbar bzw. noch erzwingbar sind oder auch effizienter gestaltet werden können, z.B. durch Optimierung der eingesetzten Stoff- oder Materialportionen,
- Erkenntnisse über Fragmente als quantifizierbare Stoffportionen,
- Erfahrung in der Bewertung der verwendeten Materialien und in der Beurteilung ihres Tauscherts (Beginn des Handels, der Ökonomie),
- Fähigkeiten, Verfahrens- und Transportkosten gegeneinander abwägen zu können.

◀ **Abbildung 1.6-1.** Maurische Fliesen in der Moschee von Moulay Idriss, Marokko.

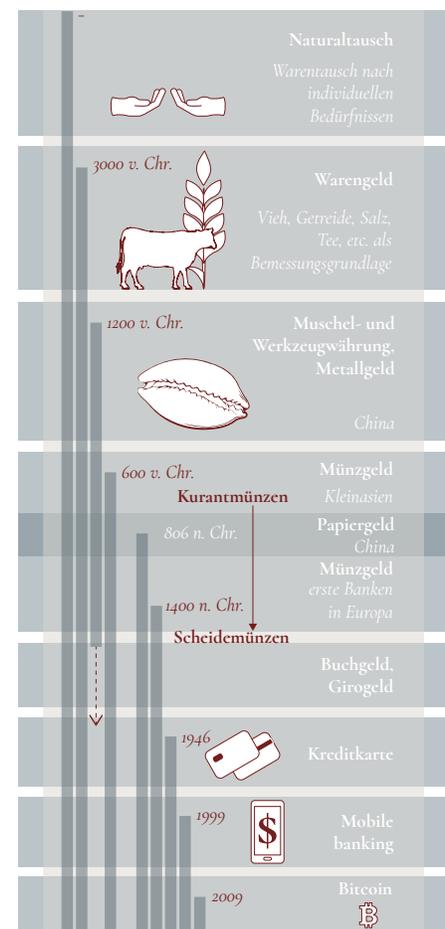


Abbildung 1.6-2. Geschichte des Geldes.

Affinität

(lat.: *affinitas* «Verwandtschaft») Tendenz, Neigung, chemische Triebkraft eines Stoffes, auf Grund seiner intrinsischen Eigenschaften Reaktionen mit anderen Stoffen einzugehen.

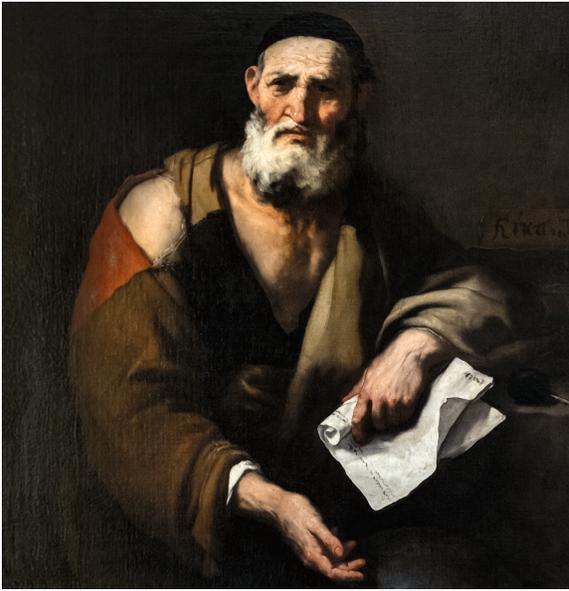


Abbildung 1.6-3. LEUKIPPOS von Milet, griechischer Philosoph (geb. in Milet, Kleinasien, 5. Jahrhundert v. Chr.).



Abbildung 1.6-4. DEMOKRITOS von Abdera, griechischer Philosoph (geb. in Abdera, Thrakien, um 460 v. Chr., gest. um 370 v. Chr.).

Auf der anderen Seite bildeten sich Berufe heraus wie die der

- Kalendermacher und Priester, die den jeweils richtigen Zeitpunkt für die verschiedenen Tätigkeiten, d.h. die zivilisatorisch notwendigen Tätigkeiten, herausfinden sollten,
- Steuereintreiber, die eine Bewertung der jeweiligen Produktionen vornehmen mussten,
- Philosophen, die Theorien entwickeln wollten, durch die die Vielzahl praktischer Erfahrungen zusammengefasst und erklärt werden sollte.

Formal waren die erarbeiteten Theorien mit den experimentellen Befunden im Einklang; sie waren auch weitgehend in sich konsistent. Es zeigte sich jedoch, dass sie eigentlich nur bedingt in der Lage waren, realisierbare Rezepte zu liefern. Dieser Befund deutet darauf hin, dass sich Experimentierkunst (Empirie) und Interpretationskunst (Theorie/Philosophie) mindestens teilweise voneinander unabhängig weiterentwickelten.

Den Handwerkern (Empirikern) gelang es schließlich, Produkte und Materialien mit erwünschten Eigenschaften aus Rohstoffen unterschiedlicher Provenienz oder gar mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung zu synthetisieren. D.h., im Falle einer Knappheit oder Erschöpfung eines Rohstoffs waren sie in der Lage, Substitute zu suchen, zu finden und einzusetzen.

Daraus haben die Theoretiker abgeleitet, dass für alle Stoffe kleinste Bausteine, die mit bestimmten Eigenschaften behaftet sind, definierbar seien. Durch „Zusammenbringen“ ausgewählter Bausteine (Fragmente) lässt sich dann ein Material mit bestimmten Eigenschaften herstellen. Dieses Zusammenbringen bedeutet aber auch, dass die Bausteine in einer gegebenen räumlichen (An)ordnung vorliegen. Es wird also eine Geometrisierung vorgenommen, d.h., die Bausteine werden zu geometrischen Punkten. Das äußere Erscheinungsbild der Stoffe würde dann die jeweilige Anordnung der kleinsten Bausteine widerspiegeln, was bei Kristallen in der Tat der Fall ist.

Im europäischen Kulturkreis entwickelten im 5. Jahrhundert v. Chr. die griechischen Philosophen LEUKIPP (Abb. 1.6-3) und später sein Schüler DEMOKRIT (Abb. 1.6-4) die Theorie, dass alle Stoffe aus unsichtbar kleinen, unteilbaren, unveränderlichen Bausteinen bestehen, die sie Atome nannten. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Stoffe wurden auf unterschiedliche Gestalt und Größe dieser „Atome“ sowie durch unterschiedliche räumliche Anordnung und damit unterschiedliche Kräfte und Wechselwirkungen zwischen ihnen erklärt. So sollte z.B. Wasser deshalb flüssig sein, weil seine „Atome“ kugelförmig und damit unfähig sind, sich gegenseitig zu verhaken; vielmehr sollten sie sich ständig aneinander vorbeiwälzen können. Dagegen sollten die Atome des Eisens uneben, rau und gezackt sein und aneinander haften, um so einen festen Körper formen zu können.

Atome (LEUKIPP, DEMOKRIT)

(griech.: *atomos* «unteilbar») *Kleinste, nicht weiter zerlegbare, unveränderliche Bausteine von Stoffen; ihre unterschiedliche Gestalt und Größe sollten die Eigenschaften der aus ihnen aufgebauten Stoffe bestimmen.*

Durch die Einführung dieser neuen, fundamentalen Betrachtungsweisen schufen LEUKIPP und DEMOKRIT die Grundlage für eine mathematische, abstrakte Beschreibung der Realität. Sie sprachen dann nicht mehr von Material (real), sondern von Materie (abstrakt).

Material (naturphilosophische Definition)

Die von uns Menschen sinnlich wahrgenommene und funktionalisierte stoffliche Realität, die immer eine Geschichte hat, welche sich in der Form der uns entgegentretenden Stoffe äußert.

Materie (naturphilosophische Definition)

Konstrukt/Theorie zur Beschreibung und Erklärung der stofflichen Realität bzw. stofflichen Entitäten. Die konstituierenden Prinzipien werden aus Rezepten (experimentelle Stoffumwandlungen) und Konzepten (Theorie der Stoffumwandlungen) abgeleitet und idealisiert. Sie stellt also eine „zeitlose“ Abstraktion der real ablaufenden Stoff- und Materialgeschichten dar.

Wie schon in Kapitel 1.1 diskutiert, tritt Kalk in unterschiedlichen Formen auf. Diese real existierenden (und sozial wirksamen) Erscheinungsformen sind aus naturwissenschaftlich-analytischer Sicht aus den Bausteinen der Elemente Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff im Verhältnis 1:1:3 aufgebaut. Diese Erkenntnis der chemisch identischen Zusammensetzung erlaubt es, alle diese verschiedenen Formen des Kalks als Rohstoffe für die Herstellung von calciumhaltigen Materialien zu verwenden. Allerdings geht bei dieser Betrachtungsweise bzw. Abstraktion das Wissen über die Entstehungsgeschichte bzw. Provenienz der jeweiligen Kalkform verloren.

Stoffgeschichte (einfache Definition)

beschreibt den (chemischen) Werdegang eines Stoffs- oder Materials.

Wenn wir wie in der Folge Stoffe mit ihrer chemischen Zusammensetzung beschreiben, behandeln wir sie konzeptionell auf der Basis idealisierter Modelle (abstrakte Materieebene). Dies hat den Vorteil, dass chemische Zusammenhänge leichter erkannt und hergeleitet werden können. Aber es gilt zu beachten, dass bei der Umsetzung der abstrakten Konzepte auf reale Stoffumwandlungen nicht notwendig die idealen Verhältnisse vorliegen, d.h., Rohstoffe, Materialien und Umwandlungen genutzt werden, die nicht völlig rein sind und so nicht ideale Eigenschaften aufweisen, da sie ihre eigene Geschichte in sich tragen.

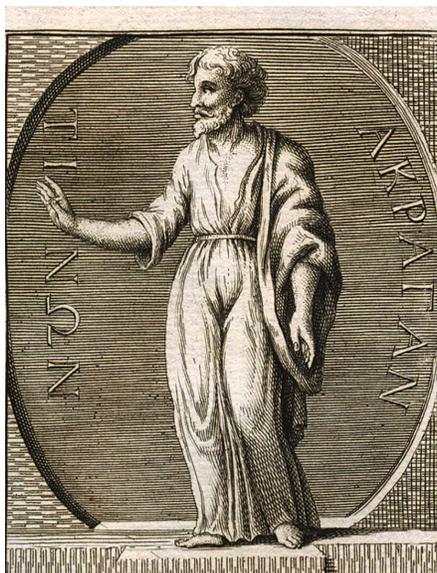


Abbildung 1.6-5. EMPEDOKLES, griechischer Naturphilosoph und Wanderarzt (geb. 490 v. Chr. in Agrigent, Sizilien, gest. 430 v. Chr. in Sizilien, durch Suizid; soll sich in den Krater des Ätna gestürzt haben).

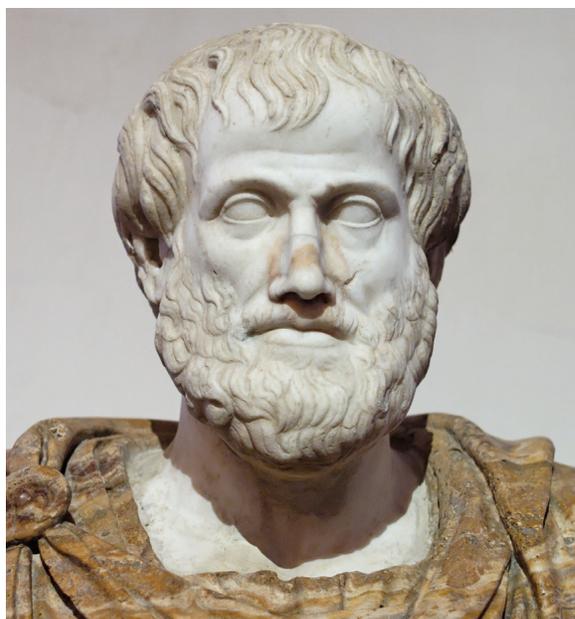


Abbildung 1.6-6. ARISTOTELES, griechischer Universalgelehrter (geb. 490 v. Chr. in Stagira/Makedonien, gest. 322 v. Chr. in Chalkis/Euböa.).

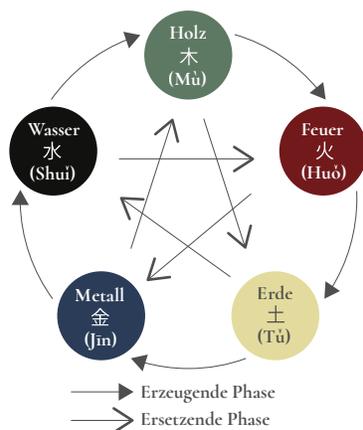


Abbildung 1.6-7. Chinesische Elemente.

Eine weitere Abstraktion erfolgte, indem im Konzept von EMPEDOKLES (Abb. 1.6-5) die „atoma“ der vielen verschiedenen Stoffe durch nur noch vier Elemente mit spezifischen Eigenschaften ersetzt wurden, nämlich durch Feuer, Wasser, Luft und Erde. Die Attribute dieser Elemente sind „heiß“, „feucht“, „trocken“ und „kalt“. ARISTOTELES (Abb. 1.6-6) erweiterte das System um ein fünftes Element: „Äther“ als Element des Himmels.

Element (Wortursprung)

(lat.: *elementum* «Ur- bzw. Grundstoff»). Das Wort stammt möglicherweise aus dem Etruskischen oder es ist eine Zusammenziehung der Mittelbuchstaben LMN des lateinischen Alphabets. Es könnte aber auch von „*elephantum*“ stammen, weil im alten Rom aus Elfenbein geschnitzte Buchstaben als Grundbausteine der Schrift zu Lernzwecken verwendet wurden.

Element (EMPEDOKLES, ARISTOTELES)

Durch geeignete Kombination der Grundbausteine Feuer (heiß), Wasser (feucht), Luft (trocken), Erde (kalt), und Äther (Element des Himmels) sollten alle Stoffe mit ihren charakteristischen Eigenschaften aufgebaut werden können.

Durch Zusammenfügen dieser Elemente in passenden Relationen lässt sich dann im Prinzip die Gesamtheit der stofflichen Erfahrungswelt komponieren, z.B. wäre danach Lehm aus Erde und Wasser zu erhalten.

Analoge Vorgehens- und Betrachtungsweisen zur Beschreibung der stofflichen Realität finden sich in fernöstlichen Kulturkreisen. Die Hindus in Indien verwendeten neun Elemente: Zusätzlich zu den aristotelischen (Feuer, Wasser, Luft, Erde, Äther) noch Zeit, Raum, Seele und Verstand. Die Chinesen ihrerseits entwickelten ihre Konzepte aus dem polaren Yin (negativ)/Yang (positiv)-Prinzip und kamen zu einem System aus den fünf Elementen Feuer, Wasser, Erde, Holz und Metall (Abb. 1.6-7).

Diese in unterschiedlichen Kulturkreisen erfolgte Abstraktion kann man als Reduktion und gleichzeitig Systematisierung der realen Vielfalt der Stoffe und ihrer Eigenschaften ansehen.

Simultan zu dieser Entwicklung theoretischer Betrachtungsweisen zur Beschreibung und Erklärung der Realität und unbeschadet durch sie werden von den Praktikern allerorts Rezepte neu erarbeitet oder verbessert. Erfolgreich angewandte Rezepte werden über die Periode des Römischen Imperiums tradiert und — dank des großen, über mehrere Kulturkreise reichenden Einflussbereichs bzw. Einzugsgebiets — gesammelt und gleichzeitig wie in einem Schmelztiegel vermischt und für unterschiedlichste Bedürfnisse allgemein zugänglich gemacht.

Alle diese Rezepte stellten zusammengenommen einen reichen Schatz an chemischer Erfahrung dar. Doch war eine Vereinheitlichung der chemischen Erkenntnisse damals noch nicht möglich, weil jegliches Wissen über die Art der Bausteine, deren räumliche Anordnung sowie über Energieformen bzw. energetische Wechselwirkungen noch fehlte.

Im arabischen und insbesondere im maurischen Kulturraum des 7. bis 15. Jahrhunderts wurden durch Umsetzung und Weiterentwicklung bekannter Rezepte

die Materialkenntnisse stark erweitert. Für das dadurch verfügbare chemische Wissen ergibt sich aus heutiger Sicht folgende grobe Einteilung, nämlich in die

- „Technische Chemie“ (Alltagschemie),
- „Medizinische Chemie“ (Iatrochemie),
- „Wissenschaftliche Chemie“ (Alchemie).

Die Technische Chemie befasste sich mit der Erzeugung von Alltagsprodukten und reichte von der Bereitstellung und Zubereitung von Nahrungsmitteln über die Herstellung von Bekleidung, Baumaterialien, Waffen und Instrumenten wie auch von Farben und Kosmetika bis hin zur Schaffung von Kunstgegenständen. Nicht nur die chemische Zusammensetzung bestimmt die Eigenschaften eines Werkstücks, sondern auch der Herstellungsprozess. Ein Beispiel ist die Herstellung besonders scharfer Messer oder Schwerter aus Damaszener Stahl (Abb. 1.6-8). Die Technische Chemie ist diejenige Chemie, die Leben gelingen und Kulturen bzw. Zivilisationen entstehen lässt, indem sie Essen, Wohnen, Sicherheit, Gesundheit, „Wellness“, Vergnügen, also Lebensqualität, garantiert.

Für die Sicherung des Wohlbefindens, aber auch für die Heilung von Krankheiten und Gebrechen entwickelte sich die Medizinische Chemie, d.h. die Iatrochemie. Die Akteure der Iatrochemie, sei es GALEN (Abb. 1.6-9) oder GEBER (Abb. 1.6-10), aber auch Iatrochemikerinnen wie HILDEGARD VON BINGEN (Abb. 1.6-11), RUTH oder all die namenlosen Kräuterfrauen waren auf Grund ihrer Kenntnisse der Zusammenhänge zwischen Stoff-, Wirkstoff- und Materialgeschichte und deren Einfluss auf individuelle Lebensgeschichten gleichzeitig Spezialisten und Generalisten, Wissenschaftler und Schamanen und Heiler.

Die Iatrochemie war mit der Erwartung konfrontiert, Wirkstoffe zu identifizieren und zu isolieren, deren Wirkung zu spezifizieren und sie angemessen zu dosieren. Es stellte sich also das Problem der Stoff/Wirkungs-Skalierung. Erst wenn reine Stoffe zur Verfügung stehen und auf einen sozusagen standardisierten Organismus einwirken, kann dieses Problem der Dosierung gelöst werden, was selbst heute noch nicht immer gelingt.

Die Alchemie versuchte mit den Mitteln ihrer Zeit die Welt der Stoffe und Materialien in ihrer Komplexität und ihrer scheinbaren Zufälligkeit zu systematisieren, deren Umwandlungen zu kontrollieren und zum Aufbau eines sinnvollen Wissensgebäudes zu funktionalisieren. Doch weil die technische Chemie in vielen Fällen schon sehr erfolgreich war und zivilisatorische und kulturelle Blütezeiten ermöglichte, war das Interesse an den inneren Zusammenhängen, also dem Zusammenspiel der Grundbausteine, deren räumlicher Verteilung und der Wechselwirkungen zwischen ihnen nicht sehr ausgeprägt.

Ziel der alchemistischen Aktivitäten wurde in zunehmendem Maße, sich Stoffumwandlungen dienstbar zu machen, um durch die Erweiterung des Wissens- und Erfahrungsstands Kontrolle über die Natur der Stoffe und deren Umwandlungen, dadurch Macht, oft auch Reichtum zu erlangen. Ein Hauptziel wurde, aus Dreck Gold zu machen, ein Unterfangen, das Elementumwandlungen (Transmutationen) erfordert und damals auf Grund der Unkenntnis energetischer Zusammenhänge unmöglich war und auch heute noch auf Grund der dazu erforderlichen Energie — obwohl prinzipiell möglich — unrentabel ist. Zu den Verdiensten der Alchemie gehört aber unbestritten, durch die Fülle der angedachten, durchgeführten und tradierten Stoffumwandlungen

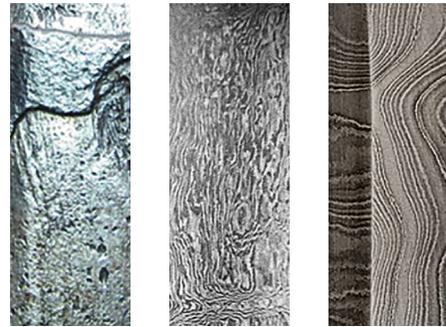
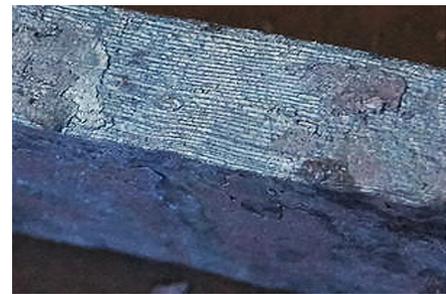


Abbildung 1.6-8. Schmieden von Damaszener Stahl durch Falten ähnlich wie beim Blätterteig. Im Rohling sind die einzelnen Schichten schon deutlich sichtbar. Vergleich von Damaszenerstahlklingen: Links Keltenzeit, Mitte 13. Jahrhundert Persien, rechts heute 2005.



Abbildung 1.6-9. GALEN (GALENUS), vorwiegend in Rom tätiger griechischer Arzt und Anatom (geb. 129 n. Chr. in Pergamon, gest. 199 n. Chr. in Rom).

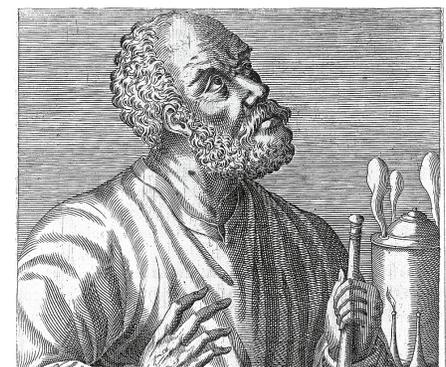


Abbildung 1.6-10. GEBER (DSCHABIR IBN HAIJAN), spanisch-arabischer Autor, gelebt um 800 n. Chr. Ihm werden umfangreiche Werke über medizinische, alchemistische und metallurgische Themen zugeschrieben.



Abbildung 1.6-11. HILDEGARD VON BINGEN, Benediktinerin, Äbtissin, Universalgelehrte und Expertin für Heilkräuter (geb. 1098 in Bernersheim bei Alzey, gest. am 17. 09. 1179 auf dem Rupertsberg bei Bingen am Rhein).



Abbildung 1.6-12. LEONARDO DA VINCI, italienischer Universalgelehrter: Maler, Bildhauer, Architekt, Mechaniker, Anatom (geb. am 15. 04. 1452 in Vinci bei Empoli, gest. am 02.05. 1519 auf Schloss Cloux bei Amboise).



Abbildung 1.6-13. Verschiedene Formen von Gold (Goldkristalle, Goldnugget, Blattgold in Auf- und Durchsicht, Goldpulver, kolloidales Gold).

einen Erfahrungsschatz angesammelt und — auf individueller Ebene — ein Gespür für Wechselwirkungen zwischen Agenzien und Reagenzien, d.h. für Affinitäten, aufgebaut und weiterentwickelt zu haben.

Rückblickend ist festzuhalten, dass in dem erwähnten Zeitraum erstaunliche Sachkenntnisse gewonnen wurden, daraus aber kein geschlossenes Theoriegebäude entstand. Wohl konnten experimentelle Befunde bestätigt bzw. wiederholt und dementsprechend technisch nutzbar gemacht werden. Aber die Entwicklung von schlüssigen Konzepten und deren Bestätigung durch (Kontroll-)experimente scheiterte damals daran, dass reine Stoffe noch nicht erkannt und spezifiziert werden konnten. Der Zusammenhang zwischen stofflichen Umwandlungen und energetischen Effekten konnte ebenfalls noch nicht in seiner Tragweite erfasst werden.

In der Zeit der Renaissance wurden physikalische und chemische Phänomene mehr und mehr mit Hilfe von geeigneten Instrumenten quantifiziert. Es stellte sich jedoch heraus, dass LEONARDO DA VINCIS (Abb. 1.6-12) Forderung «*Nessuna humana investigazione si pio dimandara vera sciencia s'essa non passa per le matematiche dimonstrazione*» (Forschungsergebnisse sind nur dann wissenschaftlicher Art, wenn sie mathematischen Gesetzmäßigkeiten gehorchen) für die Erfassung von Stoffeigenschaften und Stoffumwandlungen große Schwierigkeiten bereitete. Darin spiegelt sich die Tatsache wider, dass das Reaktionsverhalten, aber auch Eigenschaften wie Farbe, Konsistenz etc. von Stoff- und Materialportionen, von deren aktueller Form, d.h. von ihrer Entstehungsgeschichte (Herstellungsbedingungen) und deren Umfeld (Reaktions- oder Beobachtungsbedingungen), abhängen.

Dementsprechend erschließen die bisher bekannten Stoffe und ihre Eigenschaften nur einen Teil des Potenzials der stofflichen Realität. Die in Raum und Zeit möglichen Wechselwirkungen einer gegebenen Stoffportion können wir wahrnehmen, errahnen oder erfahren, aber nicht quantifizieren.

So war im 17. Jahrhundert schon bekannt, dass Gold nicht nur in seiner alltäglichen Erscheinungsform gewonnen und verwendet werden kann (Abb. 1.6-13): Dank seiner Duktilität lässt es sich zu dünnsten Folien verformen, die als sogenanntes Blattgold gegen das Licht gehalten grün durchscheinend werden. Dank seines spezifischen Reaktionsverhaltens gelingt es aber auch, herrliches Rubinglas zu erzeugen, dessen Farbe durch feinstverteilte submikroskopische Goldpartikel hervorgerufen wird. Derartige feinst verteilte Goldpartikel können auch in Wasser kolloidal gelöst werden; diese Lösungen sind tief violett („CASSIUSscher Goldpurpur“) (Abb. 1.6-14). Es ist also „nur“ die Form und Größe, die für offensichtliche Eigenschaften des Goldes verantwortlich sein kann.

Betrachten wir noch die Geschichte des Umgangs der Menschen mit Blei. Dieses Metall ist in Form von Bleirohren seit der Römerzeit, als Bleiweiß in der Buchmalerei, in Bleiglas seit dem Mittelalter, im Antiklopfmittel für Benzin noch am Ende des 20. Jahrhunderts und im Bleiakкумуляtor ein prägender Baustein der westlichen Zivilisation. Obwohl den alten Giftmischern schon bekannt, wurde die Toxizität von Blei lange unterschätzt und erst in jüngster Zeit in ihrer Tragweite verstanden.

Unbeschadet dieser Schwierigkeiten gelang es Ingenieuren wie BAUER (AGRICOLA) (Abb. 1.6-15) und Alchimisten wie GLAUBER (Abb. 1.6-16), BRAND (Abb. 1.6-17), KUNCKEL (Abb. 1.6-18) und BÖTTGER (Abb. 1.6-19) chemische Produkte auf Grund von (Geheim-)rezepten reproduzierbar und kommerziell verwertbar herzustellen.

Sie suchten den „Stein der Weisen“, mit dem jeder beliebige Stoff in ein Material mit den gewünschten Eigenschaften (insbesondere Gold) verwandelt werden kann.

Dabei entwickelte GLAUBER ein wirtschaftlich rentables Herstellungsverfahren für Natriumsulfat („GLAUBER-Salz“), BRAND entdeckte den Phosphor und BÖTTGER das Porzellan. Stoffe und Materialien wurden auf Grund ihrer sekundären Eigenschaften, d.h. dem Beobachtenden entgegnetretenden und von ihm genutzten Eigenschaften, verwendet. Die wissenschaftliche Neugier war jedoch gleichermaßen an den primären, sozusagen innewohnenden und quantifizierbaren Eigenschaften interessiert. Dies in der Hoffnung, sekundäre Eigenschaften ableiten und stoffunabhängig einordnen und voraussagen zu können und auf diese Weise zunächst die unbelebte, letztlich aber auch die belebte Natur beherrschbar zu gestalten.

Intrinsische bzw. primäre Eigenschaften

Reinen Stoffen innewohnende, potentiell wahrnehmbare und dadurch identifizierbare bzw. nutzbare Eigenschaften in Abhängigkeit von der räumlichen Verteilung ihrer Bausteine. Kenngrößen bzw. Charakteristika (Farbe, Härte, Dichte etc.) eines Stoffes in Abhängigkeit von physikalischen Faktoren (Druck, Temperatur, Strahlung) und chemischen Potentialen, d.h. potentiellen oder realen chemischen Reaktionspartnern.

Extrinsische bzw. sekundäre Eigenschaften

Vom Beobachtenden oder Produzierenden bewirkte Modifikation der Stoffeigenschaften durch gezieltes Einbringen oft schon kleinster Mengen anderer Bausteine oder durch Veränderung der Anordnung der ursprünglichen Bausteine des Reinstoffs.

Die vorerst kaum erkennbaren Unterschiede zwischen primären und sekundären Eigenschaften von Stoffen beruhen auf der beschriebenen Differenz zwischen den Geltungsbereichen für die Begriffe Materie im naturphilosophischen Sinne und Material.

Auf der Tradition der arabischen und europäischen Alchimisten, Naturwissenschaftler und Philosophen aufbauend wurden Konzepte entwickelt, deren Quintessenz ein mit den Phänomenen konsistentes Prinzip der Materie war.

PARACELSUS (Abb. 1.6-20) glaubte, alle Stoffe könnten aus Salz, Schwefel und Quecksilber aufgebaut werden, die er als „Prinzipien der Materie“ bezeichnete und die die Elemente des EMPEDOKLES ersetzen sollten.

Prinzipien der Materie (PARACELSUS)

Die vier Elemente von EMPEDOKLES wurden durch Salz (statt Wasser und Erde), Schwefel (statt Feuer) und Quecksilber (statt Luft) ersetzt.

Im 18. Jahrhundert, also zur Zeit der Erfindung der Dampfmaschine, d.h. der beginnenden industriellen Nutzung von Verbrennungsprozessen („Verkalken“, „Kalzinieren“), begann man dementsprechend, die Verbrennungsprozesse intensiv zu untersuchen.

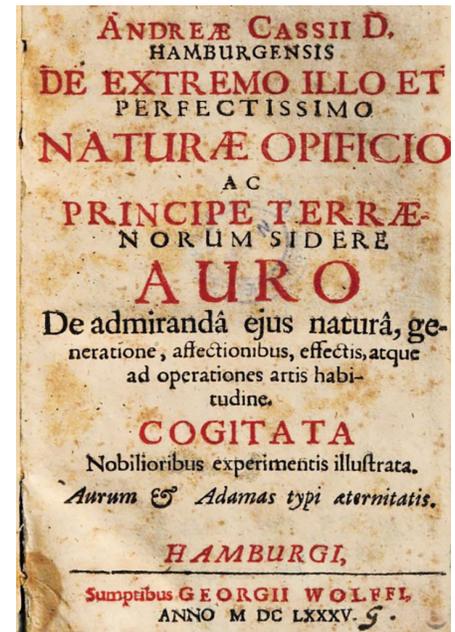


Abbildung 1.6-14. ANDREAS CASSIUS, deutscher Arzt und Erfinder eines Goldpurpur-Pigments — hier ein Buchtitel von 1685 (geb. um 1600 in Schleswig, gest. am 16. 05. 1673, in Hamburg).



Abbildung 1.6-15. AGRICOLA (GEORG BAUER), deutscher Arzt, Apotheker, als „Vater der Mineralogie“ und Begründer der Geologie und Bergbaukunde (geb. am 24. 03. 1494 in Glauchau, gest. am 21. 11. 1555 in Chemnitz).



Abbildung 1.6-16. JOHANN RUDOLF GLAUBER, Apotheker und Alchemist, Entwickler technischer Verfahren zur Chemikalienherstellung (geb. am 10. 03. 1604 in Karlstadt/Franken, gest. am 16. 03. 1670 in Amsterdam).

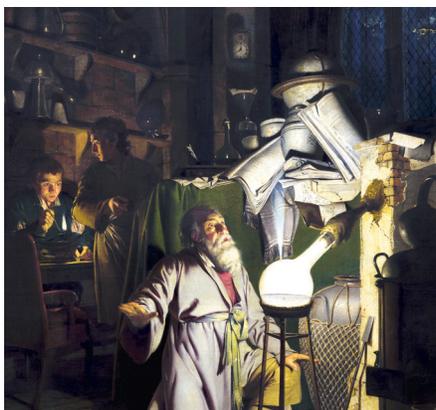
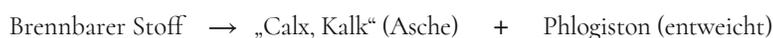


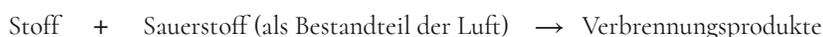
Abbildung 1.6-17. HENNIG BRAND, Apotheker, Entdecker des Phosphors (geb. 1630, gest. nach 1692). Hier Gemälde von JOSEPH WRIGHT OF DERBY.

Schon 1630 beschäftigte sich REY, der auch ein Thermoskop entwickelt hat (siehe Kapitel 1.3), mit der Kalzination von Zinn und Blei. Die dabei auftretende Gewichtszunahme führte er darauf zurück, dass in dem Kalzinierungsprozess ein Bestandteil der Luft zum Ausgangsstoff hinzukommt [REY 1630]. Diese Beobachtung ist aber nicht allgemein bekannt geworden oder wieder in Vergessenheit geraten. So setzte sich die von BECHER (Abb. 1.6-21) begründete und von STAHL (Abb. 1.6-22) weiterentwickelte „Phlogiston-Theorie“ durch, die alle bedeutenden Chemiker der damaligen Zeit in ihren Bann zog. Das Prinzip war



Dies entsprach der Beobachtung, dass Holz schwerer ist als die beim Verbrennen zurückbleibende Asche. Die Eigenschaften eines Stoffes sollten durch seinen Gehalt an Phlogiston bestimmt sein. Man unterschied phlogistonreiche und (mehr oder weniger) dephlogistonierte Stoffe. Dieses Konzept ist immer noch im Einklang mit den Vorstellungen des EMPEDOKLES: durch geeignete Kombination von Baustein- bzw. Elementeigenschaften kann ein Stoff/Material mit jeder gewünschten Eigenschaft erzeugt werden.

Erst LAVOISIER (Abb. 1.6-23) zeigte, dass Verbrennung wie folgt zu formulieren ist



so wie REY es bei Zinn und Blei auch schon beobachten konnte, weil deren Verbrennungsprodukte (anders als z.B. bei Kohlenstoff) nicht flüchtig waren.

Da noch Sauerstoff hinzukommt (siehe Exkurs), sind die Verbrennungsprodukte in Summe immer schwerer als der zu verbrennende Stoff. LAVOISIER zeigte auch, dass die Masse des zu verbrennenden Stoffes und die Masse des benötigten Sauerstoffs zusammen gleich der Masse der Verbrennungsprodukte sind. Dies führte zu dem für die Chemie grundlegenden

***Gesetz von der Erhaltung der Masse** [LAVOISIER, 1774]: Bei allen chemischen Vorgängen bleibt die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer unverändert.*

Indem er die chemischen Vorgänge messend mit der Waage verfolgte, machte LAVOISIER die Chemie über Stoffbilanzen zu einer exakten Wissenschaft.

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse wird manchmal auch als Gesetz von LOMONOSSOW/LAVOISIER bezeichnet. MICHAEL LOMONOSSOW (Abb. 1.6-24), der erste große Chemiker Russlands, postulierte 1748 im Widerspruch zu der damals allgemein anerkannten Phlogiston-Theorie die Erhaltung der Massen bei chemischen Reaktionen. Er erkannte korrekt die Massenzunahme beim Erhitzen von Metallen an der Luft wie schon REY 1630. Er glaubte aber, dass die gleiche Masse eines Metalls verschiedene Gewichte haben könnte, wenn sich seine Oberfläche (als Angriffsfläche des „Gravitationsfluids“) verändert.



Abbildung 1.6-18. JOHANN KUNCKEL VON LÖWENSTERN, deutscher Alchemist und Glasmacher, 1697 von Schwedenkönig Karl XI. geadelt (geb. am 1630 in Hütten bei Rendsburg, gest. am 20. 03. 1703 in Bernau bei Berlin).



Abbildung 1.6-19. JOHANN FRIEDRICH BÖTTGER, deutscher Alchemist (geb. am 04. 02. 1682 in Schleiz, gest. am 13. 03. 1719 in Dresden). Er fand 1707 das nach ihm benannte BÖTTGER-Steinzeug, 1708 das europäische Hartporzellan.



Abbildung 1.6-20. PARACELUS (THEOPHRASTUS BOMBASTUS VON HOHENHEIM), Arzt, Naturphilosoph, Alchemist, Laientheologe und Sozialethiker (geb. um 1494 in Einsiedeln, Schweiz, gest. am 24. 09. 1541 in Salzburg, Österreich).



Abbildung 1.6-21. JOHANN JOACHIM BECHER, Ökonom und Alchemist (geb. 1635 in Speyer, gest. 1682 in London).



Abbildung 1.6-22. GEORG ERNST STAHL, Alchemist, Chemiker, Mediziner und Metallurg (geb. am 22. 10. 1660 in Ansbach, gest. am 14. 05. 1743 in Berlin).

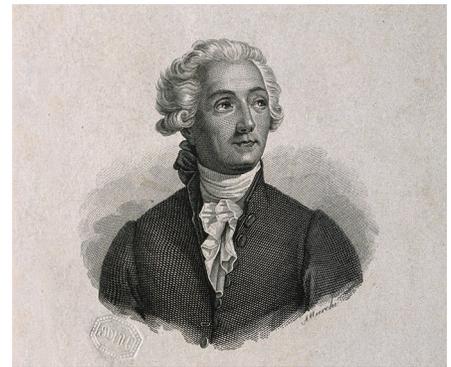


Abbildung 1.6-23. ANTOINE LAURENT LAVOISIER, französischer Chemiker und Naturwissenschaftler (geb. am 26. 08. 1743 in Paris, gest. am 08. 05. 1794 in Paris).



Abbildung 1.6-24. MICHAEL LOMONOSSOW, russischer Naturwissenschaftler (geb. am 08. jul./19. greg. 11. 1711 in Mischaninskaja, Gouvernement Archangelgorod; gest. am 04. jul./15. greg. 04. 1765 in Sankt Petersburg).

Exkurs

Madame MARIE LAVOISIER

Am 20. Januar 1758 wurde MARIE-ANNE PIERETTE PAULZE (Abb. 1.6-25) in Montbrison, Loire (Frankreich), geboren. Ihr Vater, JACQUES PAULZE, war ein Adeliger und Mitglied der Ferme-Générale (vom König installierte private Steuereintreibungsagentur). Als MARIE-ANNE drei Jahre alt war, starb ihre Mutter und hinterließ neben ihr zwei Söhne. MARIE wurde in einem Kloster erzogen, wo sie auch eine klassische Schulbildung erfuhr. Als sie dreizehn Jahre alt war, sollte sie den 50-jährigen Fürst d'Amerval heiraten.

Ihrem Vater gelang es dann aber, sie mit dem Adligen ANTOINE-LAURENT LAVOISIER, Vater der modernen Chemie und ebenfalls Mitglied der Ferme-Générale, zu vermählen. LAVOISIER war dank seiner vom König protegierten fiskalen Tätigkeit sehr reich und richtete sich das damals wohl am besten ausgestattete chemische Labor der Welt ein. Seine Frau MARIE interessierte sich sehr für die sich im Wandel befindliche Scheidekunst. Sie ließ sich von den besten Chemikern ihrer Zeit ausbilden und inspirieren. Sie beherrschte Französisch, Latein und Englisch in hoher Perfektion.

Viele Übersetzungen von wichtigen chemischen Abhandlungen — als Beispiel sei der *Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids* von KIRWAN erwähnt — belegen ihre sprachliche und wissenschaftliche Kompetenz in überzeugender Manier. So wurde sie die engste Mitarbeiterin ihres Gemahls. Die LAVOISIERS arbeiteten in ihrem Laboratorium am Konzept einer neuen, die Phlogiston-Theorie widerlegenden Chemie, dabei wurden die Beweise mit vielen neuartigen Experimenten und Messapparaturen erbracht.

In der 1789 veröffentlichten Schrift *Elementary Treatise on Chemistry* distanzieren sie sich von den alchemistischen Konzepten. MARIE LAVOISIER dokumentierte und illustrierte die Beweisführungen mit neuartigen Messapparaturen, Gerätschaften und Einrichtungen auf herausragende Weise (Abb. 1.6-26 und 1.6-27). Das mal- und darstellungstechnische Rüstzeug hatte sie sich beim damals schon berühmten Maler Jaques-Louis David erworben.

Zu den wichtigsten Resultaten ihrer Forschungsaktivitäten gehören die zu den Verbrennungsprozessen von Metallen sowie die zur Identität und Reaktivität von Sauerstoff und Kohlendioxid.

In den Wirren der Französischen Revolution fielen LAVOISIER und sein Schwiegervater bei den herrschenden Revolutionären in Ungnade. Beide wurden am selben Tag, dem 8. Mai 1794, in Paris guillotiniert. MARIE LAVOISIER wurde enteignet und verlor alle ihre Güter und auch die wissenschaftlichen Berichte ihres Gemahls. Sie heiratete BENJAMIN THOMPSON (LORD RUMFORD), einen der bekanntesten Physiker seiner Zeit. Die Ehe verlief offensichtlich recht unglücklich, so dass die beiden sich schon nach wenigen Monaten wieder trennten.

MARIE-ANNE LAVOISIER kehrte nach Paris zurück, eröffnete einen der bald bekanntesten Salons und begann die wissenschaftlichen Berichte und experimentellen Ausrüstungen und Messapparaturen ihres ersten Gemahls zusammenzutragen. Ein Großteil dieses einmaligen Erbes befindet sich heute an der Cornell University (USA).

Am 10. Februar 1836 verstarb MARIE LAVOISIER in Paris, wo sie auf dem Friedhof PÈRE-LACHAISE begraben liegt. Ihre konzeptionellen und experimentellen Beiträge zur neuzeitlichen, quantifizierten Chemie werden selbst heute noch stark unterschätzt.



Abbildung 1.6-25. ANTOINE LAURENT LAVOISIER und MARIE-ANNE PIERETTE PAULZE LAVOISIER (geb. am 20. 01. 1758 in Montbrison, gest. am 10. 02. 1836 in Paris).

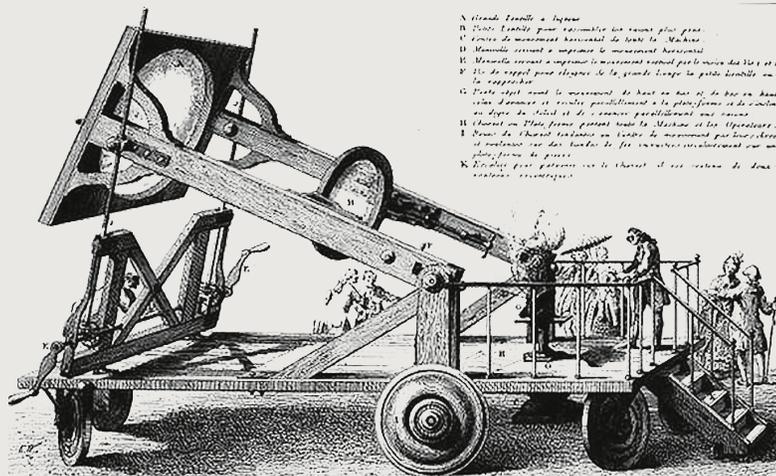


Abbildung 1.6-26. Nutzung der Sonnenenergie durch LAVOISIER.

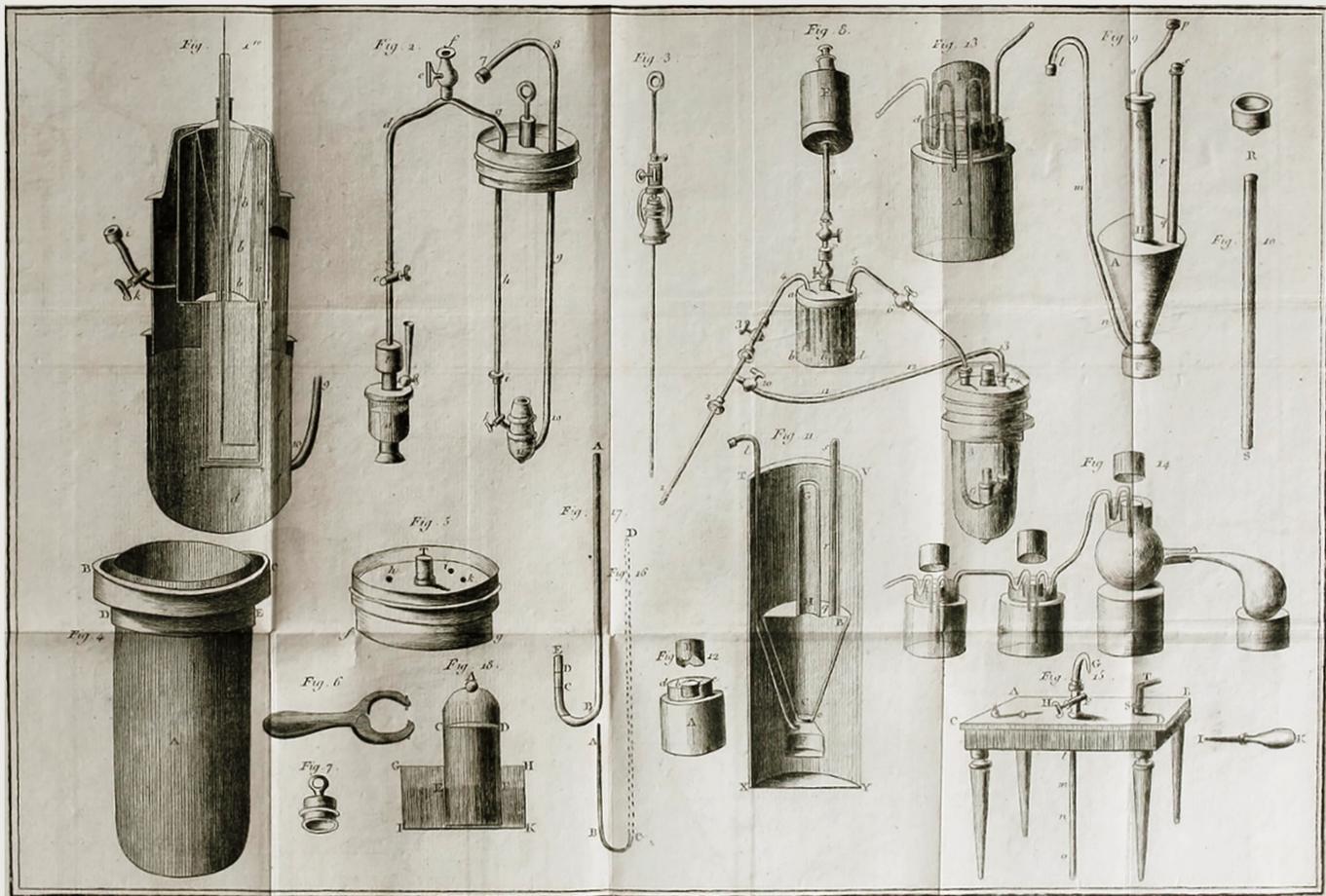


Abbildung 1.6-27. Laborgeräte und Technikum von LAVOISIER.

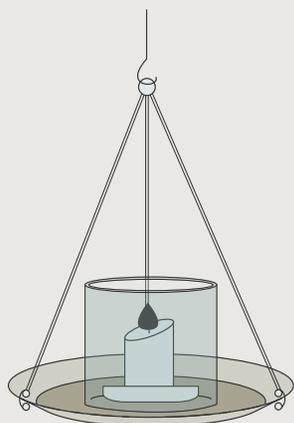


Abbildung 1.6-28. Waagschale mit brennender Kerze in einem offenen Becherglas (a).

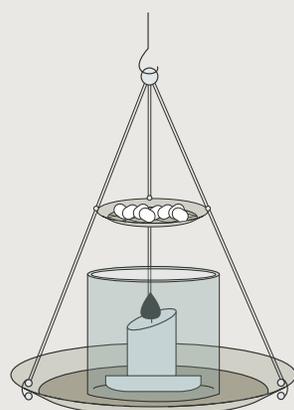


Abbildung 1.6-29. Waagschale mit brennender Kerze in einem offenen Becherglas und Natronkalk auf einem Sieb über dem Becherglas (b).

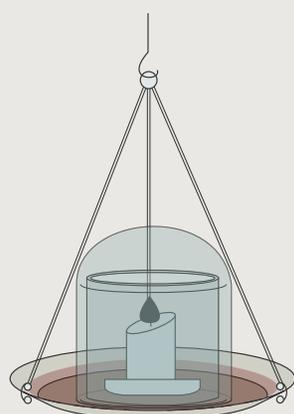


Abbildung 1.6-30. Waagschale mit brennender Kerze in einer mit alkalischer Lösung gefüllten Schale unter einem Glassturz (c).

Exkurs

FARADAYS Kerzenexperiment



Abbildung 1.6-31. MICHAEL FARADAY, englischer Physiker und Chemiker (geb. am 22. 09. 1791 in Newington Butts bei London, gest. am 25. 08. 1867 in Hampton Courts-Green bei London).

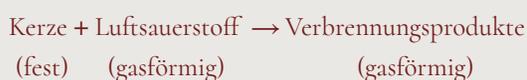
Auf einer empfindlichen Waage wird die Kerze (mit den erforderlichen Geräten) exakt austariert. Drei verschiedene Versuchsanordnungen hat FARADAY (Abb. 1.6-31) betrachtet:

(a): beim Abbrennen nimmt das Gewicht ab. Die Gewichtsabnahme endet dann, wenn die Kerze vollständig verbrannt ist (Abb. 1.6-28);

(b): der Natronkalk fungiert als Absorber für die Verbrennungsgase. Beim Abbrennen nimmt das Gewicht nun aber zu. Auch hier endet die Gewichtszunahme, wenn die Kerze vollständig verbrannt ist (Abb. 1.6-29);

(c): die alkalische Lösung wirkt als Absperrflüssigkeit und zugleich als Absorbens für das sich bildende Kohlendioxid. Zum Anzünden der Kerze wird der Glassturz kurz angehoben und dann sofort wieder über die Kerze gestülpt,

so dass ein geschlossenes System entsteht. Die Kerze brennt einige Zeit, erlischt dann aber. Im Laufe des Versuches ist keine Gewichtsveränderung festzustellen (Abb. 1.6-30). Die Erklärung für die Beobachtungen liefert die folgende Reaktion:



Im Fall (a) werden der hinzukommende Sauerstoff und die Verbrennungsprodukte nicht erfasst, daher scheint der Verbrennungsvorgang mit einem Gewichtsverlust verbunden zu sein. Versuch (b) zeigt, dass die Verbrennungsprodukte schwerer sind als der verbrannte Teil der Kerze, weil der Sauerstoff hinzukommt. Erst Versuch (c) lässt erkennen, dass die Gewichtszunahme bei den Verbrennungsprodukten genau dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs entspricht. Da die Sauerstoffmenge unter dem Glassturz nicht ausreicht, die gesamte Kerze zu verbrennen, kommt die Reaktion vorzeitig zum Stillstand. Die Mengenverhältnisse der miteinander reagierenden Stoffe lassen sich nur durch Experimente in hermetisch abgeschlossenen Systemen und unter Berücksichtigung der Massenbilanz bestimmen.

Trotz der nachprüfbar und nicht zu widerlegenden Ergebnisse von LAVOISIER hielt man zunächst noch an der Phlogiston-Theorie fest und ordnete — um die Theorie zu retten — dem Phlogiston ein negatives Gewicht zu. Dass man die Theorie nicht gleich aufgeben wollte, lag auch daran, dass ihre Verfechter instinktiv ahnten, dass an ihr etwas Wahres dran sein musste. Denn sobald man das Phlogiston nicht mehr als einen Stoff, sondern als Energieform (Wärme) ansieht, wird die Theorie wieder schlüssig.

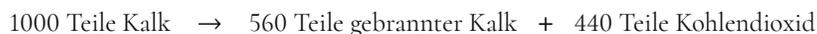
Aber die LAVOISIERSchen Messungen und die von seinen Zeitgenossen fortgeführten Experimente lieferten eine Vielzahl von vergleichbaren und reproduzierbaren Daten, die ihrerseits die Grundlagen für das Auffinden weiterer Gesetzmäßigkeiten beförderten. Wichtige Meilensteine waren die Experimente von PROUST (Abb. 1.6-32) und DALTON (Abb. 1.6-33):

Das Gesetz der konstanten Proportionen [PROUST, 1799]: Zwischen zwei Elementen oder Stoffen stellen sich bei vollständiger Umsetzung konstante Verhältnisse der jeweiligen Stoffportionen ein.

So ergab sich zum Beispiel, dass für die Reaktion von Quecksilber mit Sauerstoff für die Gewichtsanteile (Teile) gilt:



Für das Brennen von Kalk ergibt sich:



Diese Befunde bestätigten LAVOISIERS Gesetz von der Erhaltung der Masse bei chemischen Reaktionen, das seinerseits eine entscheidende Voraussetzung und die Grundlage für die Entwicklung der Chemie als Naturwissenschaft war.

Das Gesetz der multiplen Proportionen [DALTON, 1803]: Wenn zwei Elemente oder Stoffe bei vollständiger Umsetzung mehr als eine Verbindung bilden können, so stehen die Verhältnisse der jeweils erforderlichen Stoffportionen zueinander wie einfache ganze Zahlen.

So bildet Stickstoff mit Sauerstoff fünf Verbindungen, für das Verhältnis Stickstoff : Sauerstoff gilt

$$1000 \text{ Teile} : 571 \text{ Teilen} = 1 : (1 \cdot 0,571)$$

und

$$1000 \text{ Teile} : 1142 \text{ Teilen} = 1 : (2 \cdot 0,571)$$

und



Abbildung 1.6-32. JOSEPH LOUIS PROUST, französischer Chemiker, führender Analytiker (geb. am 26. 09. 1754 in Angers, gest. am 05. 07. 1826, ebenda).

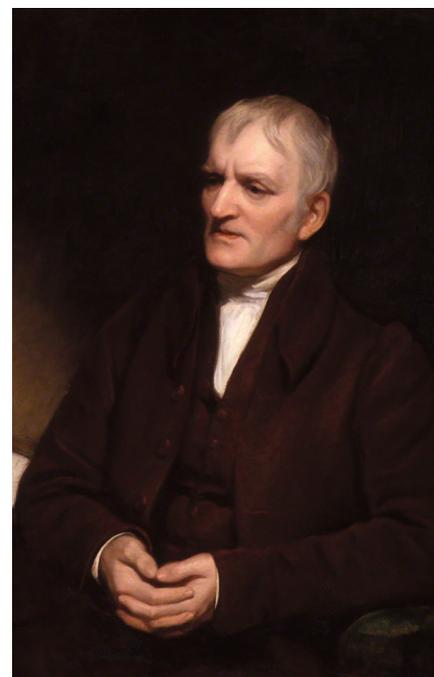


Abbildung 1.6-33. JOHN DALTON, englischer Chemiker und Physiker (geb. am 06. 09. 1766 in Eaglesfield/Cumberland, gest. am 27. 07. 1844 in Manchester).



Abbildung 1.6-34. JEREMIAS BENJAMIN RICHTER, deutscher Chemiker, Bergbau-sachverständiger und Privatgelehrter (geb. am 10. 03. 1762 in Hirschberg, Schlesien, gest. am 04. 05. 1807 in Berlin).

1000 Teile : 1713 Teilen = 1 : (3·0,571)

und

1000 Teile : 2284 Teilen = 1 : (4·0,571)

und

1000 Teile : 2855 Teilen = 1 : (5·0,571)

Schon ab 1791 untersuchte RICHTER (Abb. 1.6-34) die Stoffmengen, die für die Bildung von Salzen durch die Umsetzung von Säuren mit Laugen (Alkalien, Basen) erforderlich sind. Säuren färben Lackmuspapier rot, Laugen blau, während Salze neutral reagieren, d.h., weder die Eigenschaften von Säuren noch die von Laugen aufweisen. Daher bezeichnet man die Reaktion zwischen Säuren und Laugen auch als Neutralisation. Auf die heute gültige Definition wird an dieser Stelle noch nicht eingegangen. Aus der Tatsache, dass auch die Mischung zweier neutraler Salze neutral reagiert, zog er den Schluss, dass es „bestimmte Größenverhältnisse zwischen den Bestandteilen der Salze“ geben müsse. Für die Bestimmung dieser Verhältnisse prägte RICHTER den Begriff „Stöchiometrie“ [HESS, 1841 und SCHWARZKOPF, 1907].

Stöchiometrie

(griech.: *stoichea* «Buchstabe, Grundstoff» und *metron* «Maß») befasst sich mit den Massen- und Volumenverhältnissen chemischer Reaktionen, d.h. mit ihrer mengenmäßigen Beschreibung („chemisches Rechnen“).

So benötigte RICHTER zur Neutralisation auf jeweils 1000 Teile Schwefel- bzw. Salzsäure folgende Mengen an Metalloxiden:

Metalloxide	auf 1000 Teile Schwefelsäure	auf 1000 Teile Salzsäure
Magnesiumoxid	411 Teile	553 Teile (= 411 Teile · 1,345)
Calciumoxid	572 Teile	769 Teile (= 572 Teile · 1,345)
Strontiumoxid	1057 Teile	1421 Teile (= 1057 Teile · 1,345)
Bariumoxid	1563 Teile	2192 Teile (= 1563 Teile · 1,345)

Das Verhältnis der Stoffmengen zweier Säuren oder Basen bleibt also stets dasselbe, mit welcher Base oder Säure sie sich auch vereinigen mögen. Diese Aussage hat RICHTER immer wieder bestätigt gefunden, als er in seinen Tabellen die Stoffmengen verschiedenster Basen zusammenstellte, die sich mit 1000 Gewichtsteilen der einzelnen Säuren (auch organischer Säuren wie Zitronensäure, Essigsäure) vereinigen. Durch E. G. FISCHER, Professor für Mathematik und Physik am Cöllnischen Gymnasium in Berlin, wurde RICHTER darauf hingewiesen, dass er alle Tabellen in einer zusammenfassen kann, wenn er die Mengen an Basen, die für 1000 Teile Schwefelsäure erforderlich sind,

nun ihrerseits nimmt, um die zu ihrer Neutralisation benötigten Mengen an anderen Säuren zu bestimmen:

Säuren [Teile]		Basen [Teile]	
Schwefelsäure	1000	Magnesiumoxid	411
Salzsäure	743*	Calciumoxid	572
Flusssäure	408	Strontiumoxid	1057
Salpetersäure	1285	Bariumoxid	1563

* $1000/1,345 = 743$ (siehe oben)

Für die Zahlen dieser Tabelle hat WOLLASTON (Abb. 1.6-35) 1808 die Bezeichnung „Äquivalente“ vorgeschlagen. Damit lassen sich die von RICHTER aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten wie folgt zusammenfassen:

Gesetz des äquivalenten Proportionen (RICHTER) [HESS, 1841]: Stoffe und Elemente vereinigen sich stets im Verhältnis bestimmter Äquivalentmassen oder ganzzahliger Vielfacher davon.

Dieser Sachverhalt lässt sich auch folgendermaßen beschreiben:

Bilden zwei Stoffe (Elemente) mit einem dritten je eine Verbindung (jeweils charakterisiert durch bestimmte Mengenverhältnisse), so reagieren sie miteinander nie in einem ganz neuen Mengenverhältnis, sondern in einem Verhältnis, das durch die schon bekannten ausgedrückt werden kann.

Findet man beispielsweise für eine der Sauerstoff/Wasserstoff-Verbindungen ein Massenverhältnis von 7,936:1, für eine der Kohlenstoff/Wasserstoff-Verbindungen 2,979:1 und für eine der Kohlenstoff/Sauerstoff-Verbindungen 0,751:1, dann lässt sich letzteres Verhältnis durch die beiden anderen ausdrücken: $0,751 = 2 \cdot (2,979/7,936)$.

Die Summe all dieser Ergebnisse bildet das Fundament der

Atomhypothese von DALTON (1808): Chemische Stoffe und Materialien sind aus atomaren, d.h. chemisch nicht weiter teilbaren, aber chemisch identisch reagierenden, Grundbausteinen, den von ihm so bezeichneten Atomen, aufgebaut.

Die DALTONSchen Atome können sowohl Grundbausteine von Elementen sein oder von Verbindungen, die ihrerseits in definierter Weise aus den Bausteinen der Elemente zusammengesetzt sind. Sie zeigen noch die Eigenschaften der Stoffe und besitzen eine für sie spezifische Masse. Damit ließen sich die empirisch bestimmten konstanten, multiplen und äquivalenten Proportionen zwanglos erklären.

Bei der Bestimmung der Mengenverhältnisse bei Reaktionen ergaben sich für die eingesetzten Stoffe, unter denen auch die Elemente waren, Äquivalente, nach deren Zahlenwerten eine Reihung der damals bekannten Elemente vorgenommen wurde. Dabei zeigte sich, dass den

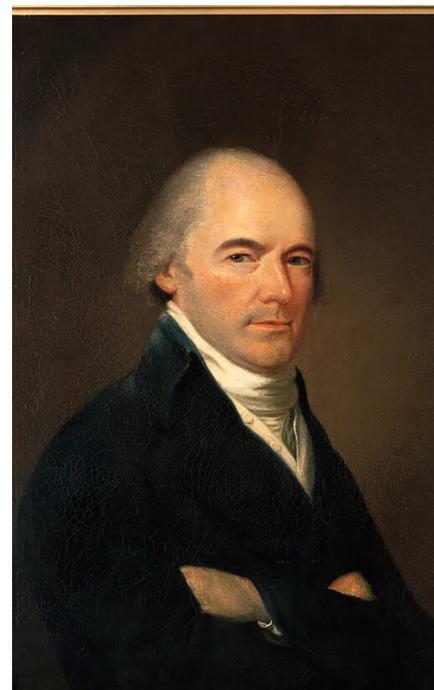


Abbildung 1.6-35. WILLIAM HYDE WOLLASTON, britischer Arzt und Chemiker, Entdecker der Elemente Palladium und Rhodium (geb. am 06. 08. 1766 in East Dereham, Norfolk, gest. am 22. 12. 1828 in Chislehurst).

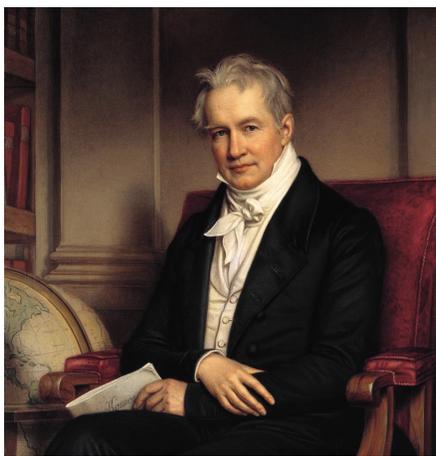


Abbildung 1.6-36. ALEXANDER VON HUMBOLDT, deutscher Forschungsreisender — Physik, Chemie, Geologie, Mineralogie, Botanik, Zoologie, Klimatologie, Ozeanographie und Astronomie — (geb. am 14. 09. 1769 in Berlin, gest. am 06. 05. 1859 in Berlin).



Abbildung 1.6-37. AMEDEO GRAF AVOGADRO DI QUAREGNA E CERRETO, italienischer Physiker und Chemiker (geb. am 09. 08. 1766 in Turin, gest. am 09. 07. 1856 in Turin).

Atomen des Elements Wasserstoff der kleinste Zahlenwert zukam. Man gab daher alle über die Massenverhältnisse bestimmten Zahlenwerte als Vielfache der Masse eines Wasserstoffatoms an, die man gleich 1 setzte. Man hat dabei lange nicht beachtet, dass auf diese Weise keine relativen **Atommassen**, sondern nur relative **Äquivalentmassen** erhalten werden können.

Erst, wenn man außer den **Massen-** auch noch die **Volumenverhältnisse** chemischer Reaktionen berücksichtigt, kann man die relativen Atommassen bestimmen. Unabhängig voneinander untersuchten J. GAY-LUSSAC (Abb. 1.3-32) und A. VON HUMBOLDT (Abb. 1.6-36) die Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen gasförmiger Stoffe. Sie fanden dabei, dass z.B. bei gleichem Druck und gleicher Temperatur 1 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Chlor zu 2 Volumina Chlorwasserstoff reagieren. Bei Temperaturen über 100 °C liefern 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumina Wasserdampf. Daraus ergibt sich, das

***Gesetz von GAY-LUSSAC/HUMBOLDT (1808):** Im Gegensatz zu den Massenverhältnissen lassen sich die Volumenverhältnisse bei Reaktionen gasförmiger Stoffe durch einfache ganze Zahlen beschreiben.*

Diese Beobachtungen lassen sich nicht verstehen, wenn — wie von DALTON postuliert — die kleinsten Bausteine der Elemente generell einzelne Atome wären. Die Lösung dieses Problems brachte AVOGADRO (Abb. 1.6-37) mit seiner Molekülhypothese.

***Satz von AVOGADRO (1811):** Unter gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen nimmt die gleiche Anzahl gasförmiger Teilchen unabhängig von der Art der Teilchen das gleiche Volumen ein.*

Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass sich im gasförmigen Zustand die Teilchen unabhängig voneinander bewegen. Das von ihnen eingenommene Volumen ist also deutlich größer als ihr Eigenvolumen und zwischen ihnen treten keine messbaren Wechselwirkungskräfte außer Stößen auf.

AVOGADROS Molekülhypothese: Die GAY-LUSSAC/HUMBOLDT'schen Beobachtungen waren bei Gültigkeit des Satzes von AVOGADRO nur zu verstehen, wenn die kleinsten Bausteine der genannten Elemente (Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff) nicht einzelne Atome, sondern Atomverbände, sogenannte Moleküle, sind.

Molekül

(lat.: molecula «kleine Masse») Atomverband aus einer definierten, abzählbaren Anzahl von Atomen.

Theoretisch gibt es für diesen Sachverhalt unter den genannten Voraussetzungen zahlreiche Erklärungsmöglichkeiten, wie am Beispiel der Reaktion von Wasserstoff mit Chlor gezeigt werden soll.

Die experimentell gefundenen Volumenverhältnisse erhält man immer dann, wenn sowohl Wasserstoff als auch Chlor aus Molekülen mit einer geradzahigen Anzahl von Atomen aufgebaut sind. Damals haben sich die Gelehrten dann für die

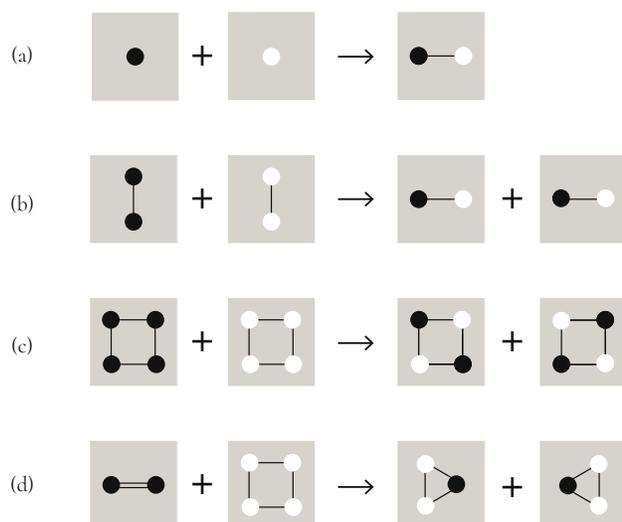


Abbildung 1.6-38. Volumenverhältnisse bei der Reaktion von Wasserstoff mit Chlor in Abhängigkeit von der Struktur der Bausteine der beiden Elemente. Die Kästchen entsprechen jeweils einer Volumeneinheit. Im Kästchen sind die Atome bzw. Moleküle symbolisch dargestellt.

einfachste Variante — Formel (b) in Abbildung 1.6-38 — entschieden. Heute wissen wir aus zahlreichen, voneinander unabhängigen Untersuchungen, dass diese Wahl die richtige war.

Der Satz von AVOGADRO und seine Molekülhypothese waren bald wieder in Vergessenheit geraten, weil die Chemiker zunächst mit den (relativen) Äquivalentmassen gut zurecht kamen. Als es aber darum ging, Formeln für Verbindungen aufzustellen, führten diese Äquivalentmassen zu großen Verwirrungen. Erst mit den (relativen) Atommassen konnten eindeutige Formeln erhalten werden. Dies ist von CANNIZZARO (Abb. 1.6-39) aufgezeigt worden [CANNIZZARO, 1858].

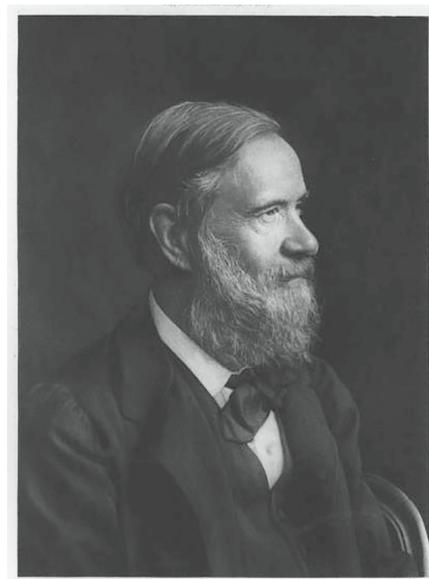


Abbildung 1.6-39. STANISLAO CANNIZZARO, italienischer Chemiker (geb. am 16. 07. 1826 in Palermo, gest. am 05. 10. 1910 in Rom).

Exkurs

Relative Äquivalent- und Atommassen

Die Problematik bei der Bestimmung der relativen Atommassen soll am Beispiel der Reaktion von Wasserstoff mit Stickstoff und Sauerstoff einerseits und von Stickstoff und Sauerstoff andererseits aufgezeigt werden; u.a. fand man für diese Reaktionen folgende Massenverhältnisse:

$$\begin{aligned} &\text{Stickstoff: Wasserstoff} \\ &4,632 : 1 = 1 \cdot (4,632 : 1) \\ &\text{und} \\ &6,948 : 1 = \frac{3}{2} \cdot (4,632 : 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{Sauerstoff: Wasserstoff} \\ &7,936 : 1 = 1 \cdot (7,936 : 1) \\ &\text{und} \\ &15,872 : 1 = 2 \cdot (7,936 : 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{Stickstoff: Sauerstoff} \\ &0,8755 : 1 = 1 \cdot (0,8755 : 1) \\ &\text{und} \\ &1,7510 : 1 = 2 \cdot (0,8755 : 1) \end{aligned}$$

Diese Werte bestätigen die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen. Dem Gesetz der äquivalenten Proportionen entspricht die Beziehung:

$$0,8755 = \frac{3 \cdot 4,632}{2 \cdot 7,936}$$

Bezieht man sich auf Wasserstoff, d.h. auf das Element mit der kleinsten Atommasse, so ist

1 Teil Wasserstoff

4,632 Teile Stickstoff bzw. 7,936 Teile Sauerstoff

äquivalent; dies sind die jeweils kleinsten Zahlenwerte, die bei der Bestimmung der Massenverhältnisse (also jeweils für die wasserstoffreichste Verbindung) gefunden wurden. Diese Zahlenwerte werden als relative Äquivalentmassen bezeichnet.

Da man nicht von vornherein weiß, wie viele Atome eines Elements mit wie vielen Atomen eines anderen Elements zu einer Verbindung reagieren, lassen die gefundenen Massenverhältnisse nur die Bestimmung der (relativen) Äquivalentmassen, nicht aber der (relativen) Atommassen zu.

Zum Beispiel gilt für eine Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff, wenn man die eingesetzten Massen im relativen Massenäquivalent schreibt als $a \cdot m_{\text{Sauerstoff}}$ und $b \cdot m_{\text{Wasserstoff}}$, wobei $m_{\text{Sauerstoff}}$ und $m_{\text{Wasserstoff}}$ die jeweiligen Atommassen und a und b die jeweilige Anzahl der beteiligten Atome bezeichnen:

$$\frac{a \cdot m_{\text{Sauerstoff}}}{b \cdot m_{\text{Wasserstoff}}} = 7,936$$

und damit

$$m_{\text{Sauerstoff}} = 7,936 \cdot \frac{b}{a} \cdot m_{\text{Wasserstoff}}$$

Wie ersichtlich, reicht das Massenverhältnis nicht aus, um das Verhältnis der Atommassen bei chemischen Reaktionen zu bestimmen, (weil a und b nicht bekannt sind). Erst wenn man — bei den Reaktionen verdampfbarer Stoffe in die Gasphase — die Volumenverhältnisse noch zusätzlich berücksichtigt, können die relativen Atommassen bestimmt werden. Denn mit dem Volumenverhältnis zusätzlich zum Massenverhältnis hat man dann zwei Beziehungen zur Berechnung der beiden Zahlen, mit denen die Atome zweier Elemente zu einer Verbindung reagieren.

Für die Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff als Beispiel findet man bei Temperaturen oberhalb 100 °C folgende Volumenverhältnisse:



Die Schlussfolgerung ist in Abb. 1.6-40 noch einmal illustriert.

Daraus ergibt sich für das Massenverhältnis:

$$2 \cdot m_{\text{Sauerstoff}} : 4 \cdot m_{\text{Wasserstoff}} = 7,936$$

und damit

$$m_{\text{Sauerstoff}} = 7,936 \cdot \frac{4}{2} \cdot m_{\text{Wasserstoff}} = 15,872 \cdot m_{\text{Wasserstoff}}$$

Demnach ist die relative Atommasse des Sauerstoffs doppelt so groß wie seine Äquivalentmasse.

Auf analoge Weise ließen sich die relativen Atommassen aller gasförmigen oder verdampfbaren Elemente bestimmen. Bei **nicht verdampfbaren Elementen** mussten andere Größen, wie z.B. die **Atomwärmen** (d.h. spezifische Wärmekapazitäten, bezogen auf die Atommassen, statt auf die Masseneinheit) herangezogen werden.

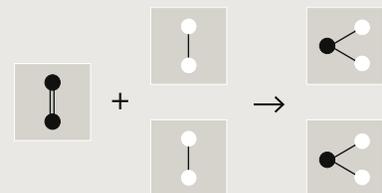


Abbildung 1.6-40. Volumenverhältnisse bei der Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff.



Abbildung 1.6-41. PIERRE LOUIS DULONG, Chemiker und Physiker (geb. am 12. 02. 1785 in Rouen, gest. am 19. 07. 1838 in Paris).

100 - Phänomene der Chemie

Nach der Regel von DULONG (Abb. 1.6-41) und PETIT haben die Atomwärmern zahlreicher fester Elemente (vor allem Metalle) den selben Wert*.

Wenn die dabei gewonnenen Werte nur Bruchteile des DULONG-PETITSchen Werts waren, mussten die relativen Atommassen entsprechende Vielfache sein.

Atomwärme

Produkt aus der spezifischen Wärmekapazität und der Atommasse.

Die absolute Atommasse konnte erst angegeben werden, als die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit bestimmt werden konnte (siehe Kapitel 1.10). Inzwischen kann man die Masse eines Atoms auch direkt mit Hilfe der Massenspektrometrie messen.

* Die DULONG-PETITSche Regel ist eine Näherung, aber bei Raumtemperatur für die meisten Metalle recht gut erfüllt.

Relative Äquivalentmasse (alte Definition)

Die relative Äquivalentmasse gibt an, wie viele Teile eines Elements einem Teil Wasserstoff (als dem Element mit der kleinsten Atommasse) äquivalent sind. Die Äquivalentmassen ergeben sich aus den bei den Reaktionen gefundenen Massenverhältnissen.

Relative Atommasse (alte Definition)

Die relative Atommasse gibt an, wie viel mal schwerer ein Atom eines Elements ist als ein Wasserstoffatom.

Zusammen mit den früher erarbeiteten Konzepten zur Einteilung von Stoffen und Materialien erlauben die Vorstellungen über Atome und Moleküle nun die Aufstellung der in Abb. 1.6-42 dargestellten Hierarchie:

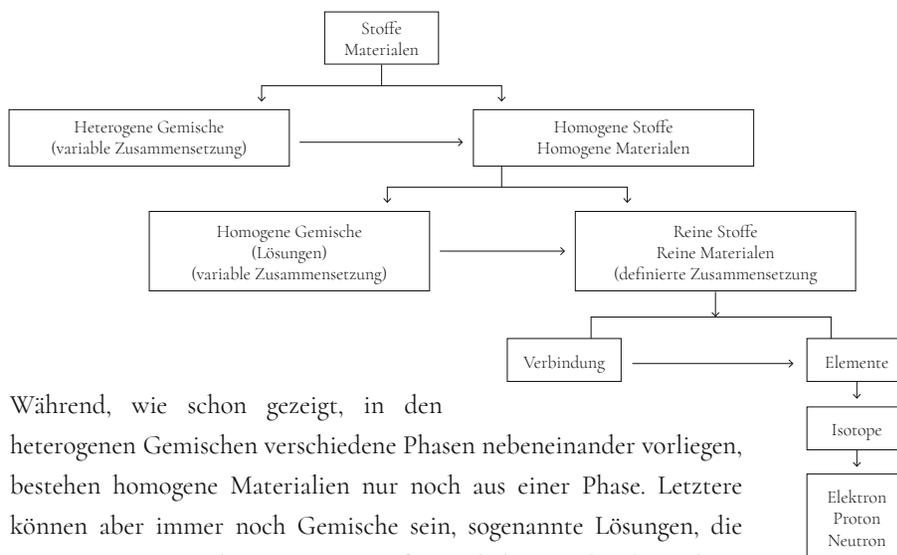


Abbildung 1.6-42. Hierarchie der Stoffe und Materialien. Isotope und die subatomaren Bausteine Proton, Neutron und Elektron konnten damals noch nicht erkannt werden, sind aber der Vollständigkeit halber hier schon aufgeführt. Auf sie wird später (im Teil 2) im Detail noch eingegangen.

Während, wie schon gezeigt, in den heterogenen Gemischen verschiedene Phasen nebeneinander vorliegen, bestehen homogene Materialien nur noch aus einer Phase. Letztere können aber immer noch Gemische sein, sogenannte Lösungen, die Bausteine von mindestens zwei Stoffen enthalten. Dabei bezeichnet man den Stoff, der überwiegt, als Lösungsmittel, die Stoffe, die im Vergleich dazu in geringerer Konzentration vorliegen, als gelöste Stoffe. Das Verhältnis zwischen gelöstem Stoff und jeweiliger Lösung wird als Konzentration bezeichnet und in Gewichtsprozent oder Volumenprozent angegeben. Konzentrationsangaben ergeben jedoch nur dann Sinn, wenn homogene Lösungen vorliegen, und setzen voraus, dass eine hinreichende Menge der jeweiligen Stoffe betrachtet wird.

Lösung (homogenes Gemisch)

Homogene Phase, die Bausteine von mindestens zwei Stoffen enthält, deren Verhältnis variieren kann.

Konzentration

Verhältnis zwischen gelöstem Stoff und der Lösung. Konzentrationsangaben sind statistische Werte, die eine hinreichende Menge der Lösung und eine homogene Mischung voraussetzen.

Gewichtsprozent

Masse des gelösten Stoffs in Masseneinheiten pro 100 Masseneinheiten homogener Mischung (i. Allg. g/100g).

Volumenprozent

Volumen des gelösten Stoffs in Volumeneinheiten pro 100 Volumeneinheiten homogener Mischung (i. Allg. ml/100ml).

Man unterscheidet:

- **feste Lösungen** (entstanden durch Erstarren von Schmelzen), z.B. Lösung von Kupfer in Zink (Weißguss) oder Zink in Kupfer (Rotguss),
- **flüssige Lösungen**, z.B. Lösung von Kochsalz oder Zucker in Wasser,
- **gasförmige Lösungen**, z.B. Luft.

Die Lösungen lassen sich in ihre Bestandteile auftrennen, also in Stoffe, die nur noch eine Sorte von Bausteinen enthalten und daher als reine Stoffe bezeichnet werden.

Reiner Stoff (reines Material)

enthält nur noch die Bausteine eben dieses Stoffes.

Reine Stoffe können daher auf Grund ihrer physikalischen „Kenngrößen“ identifiziert werden, d.h., dass Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Brechungsindex, Wärmekapazität etc. stoffintrinsische Größen sind. Daher müssen Trennoperationen solange durchgeführt werden, bis sich diese Größen nicht mehr ändern. Umgekehrt werden diese Kenngrößen als Kriterium für den Reinheitsgrad eines Stoffes herangezogen. Bei den reinen Stoffen muss man auch noch differenzieren zwischen

- **Verbindungen**, die Bausteine (Atome) von mehr als einem Element enthalten, und
- **Elementen**, die nur noch eine Art von chemisch nicht weiter zerlegbaren Bausteinen, den Atomen dieses Elements, aufweisen.

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse und die Gesetze der konstanten, multiplen und äquivalenten Proportionen konnten nur gefunden werden, weil — ein Glücksfall — die von damaligen Chemikern untersuchten und mit den ihnen zur Verfügung stehenden Methoden charakterisierten Verbindungen wohl definierte Zusammensetzungen hatten. Bei solchen Verbindungen ist also das Verhältnis zwischen den Atomen und Elementen, aus denen sie aufgebaut sind, konstant. Diese Verbindungen werden auch *daltonide Verbindungen* oder *Daltonide* genannt.

Heute kennt man aber auch Verbindungen, deren Zusammensetzung innerhalb bestimmter Grenzen schwanken kann, sie werden als *nicht-daltonide Verbindungen* oder *Berthollide* bezeichnet.

Verbindung

Ihre Bausteine enthalten die Atome von mehr als einem Element, i. Allg. in einem definierten Verhältnis (daltonide Verbindungen oder Daltonide), in manchen Fällen kann die Zusammensetzung in festen Stoffen aber auch innerhalb bestimmter Grenzen schwanken (nicht-daltonide Verbindungen oder Berthollide).

Die moderne Chemie, insbesondere die Materialwissenschaften sind mehr und mehr mit der Tatsache konfrontiert, dass sich vor allem Berthollide als Funktionsmaterialien entwickeln und nutzen lassen. Es stellt sich dann jedoch das Problem, wohl definierte Zusammensetzung/Aufbau/Eigenschaften-Beziehungen aufzufinden. Aus der Sicht der Praktiker bedeutet dies: empirische chemische Forschung bleibt unabdingbar, kann aber aufbauend auf einer umfangreichen Datenbasis sehr zielgerichtet, heute teilweise computergestützt (Kombinatorik) durchgeführt werden.

Diese Bezeichnungen haben folgenden Ursprung: 1803 glaubte BERTHOLLET (Abb. 1.6-43) nachgewiesen zu haben, dass die Zusammensetzung der Endprodukte chemischer Reaktionen vom Konzentrationsverhältnis der Ausgangsprodukte abhängt. So sollte z.B. Zinkoxid prozentual mehr Zink enthalten, wenn vor der Umsetzung das Verhältnis Zink zu Sauerstoff vergrößert wurde. Der damals beste Analytiker, PROUST, überprüfte BERTHOLLETS Experimente und zeigte, dass die Zusammensetzung des Endprodukts unabhängig von den Synthesebedingungen konstant bleibt. Dies führte PROUST zu dem Gesetz der konstanten Proportionen. Ungefähr zur gleichen Zeit fand DALTON das Gesetz der multiplen Proportionen und damit die Grundlage seiner Atomhypothese.

Inzwischen kennt man — Ironie der Geschichte — außer dem farblosen, streng stöchiometrisch zusammengesetzten Zinkoxid (Atomverhältnis Zink:Sauerstoff= 1 : 1) z.B. noch das orangefarbene, nicht stöchiometrische Zinkoxid (Atomverhältnis Zink:Sauerstoff= (1+x) : 1 mit $x=0,00033$). Im Prinzip ist dies eine Verbindung, wie sie BERTHOLLET, allerdings mit viel größerem x , gefordert hatte.

Wie wir heute wissen, ist die Voraussetzung für die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen (also für streng stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen), nicht nur, dass es Atome gibt, sondern auch, dass die jeweils vorliegenden Bindungen (Kräfte) zwischen den Atomen genau definiert sind (was bei den nicht-daltoniden Verbindungen nicht mehr der Fall ist).

Dieser Sachverhalt kann — wie später gezeigt wird — mit der Korrelation zwischen räumlicher Anordnung der Bausteine und energetischen Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen erklärt werden, bedingt jedoch, dass die räumliche Anordnung der Bausteine im Detail bekannt ist.

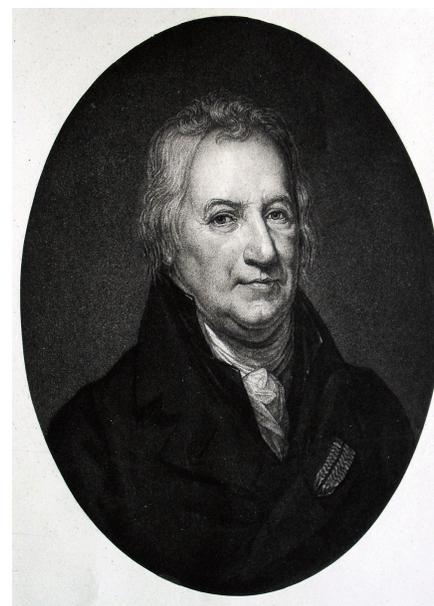


Abbildung 1.6-43. CLAUDE LOUIS GRAF VON BERTHOLLET, französischer Chemiker und Arzt (geb. am 09. 12. 1748 in Talloires, Herzogtum Savoyen, gest. am 06. 11. 1822 in Arcueil).

Die Tatsache, dass die in diesem Kapitel vorgestellten Stoffumwandlungen bzw. Stofffunktionalisierungen überhaupt ablaufen, kann vorerst nur mit den unterschiedlichen aber dementsprechend spezifischen Eigenschaften der Atome begriffen werden. Die primären Eigenschaften der Atome blieben zunächst noch vage, konnten aber auf Grund der Kenntnisse sekundärer Eigenschaften schon spezifiziert werden.

Literatur:

CANNIZZARO S., *Abriss eines Lehrgangs der Theoretischen Chemie: vorgetragen an der Universität Genua*, OSTWALDS Klassiker der Exakten Naturwissenschaften, Band 30, Verlag WILHELM ENGELMANN, Leipzig, **1891**.

HESS G. H., *Über J. B. Richter's Arbeiten*, J. Prakt. Chem., **1841**, 24, 420–438.

REY J., *Über die Ursache der Gewichtszunahme von Blei und Zinn beim Verkalken*, OSTWALDS Klassiker der Exakten Naturwissenschaften, Band 172, Verlag WILHELM ENGELMANN, Leipzig, **1909**.

SCHWARZKOPF P., *Jeremias Benjamin Richter*, Chem.-Ztg., **1907**, 31, 471–475.



1.7 Affinitäten geben die Richtung vor

Der Begriff „Affinität“ ist zur Zeit der Geburt der modernen Chemie von zentraler Bedeutung. So beginnt GMELIN (Abb. 1.7-2) sein 1817 erstmals aufgelegtes „Handbuch der theoretischen Chemie“ (Abb. 1.7-3) mit dem „Ersten Teil. Allgemeine Chemie oder Lehre von der Affinität im Allgemeinen“. Nach einem kurzen historischen Abriss der Begriffsbildung und der Aufzählung der Synonyme (Chemische Kraft, Verwandtschaft, Wahlverwandtschaft, Wahlanziehung, *affinitas*, *attractio*, *electiva*, *affinité*) schreibt er [GMELIN, 1817, S. 20]:

„Die Affinität ist diejenige Anziehungskraft, welche sich nur beim unmittelbaren Contact heterogener Körper äußert, und deren Erfolg Verbindung der heterogenen Körper zu einem homogenen Ganzen ist. Diese gebildete Verbindung heißt chemische Verbindung, zum Gegensatz der mechanischen, Gemisch oder Mischung zum Gegensatz von Gemeng: eine flüssige chemische Verbindung heißt auch Auflösung. Der Akt der Vereinigung ist die *synthesis*, *compositio*.

Bei weitem nicht alle Stoffe zeigen gegen alle übrigen Affinität; ob sie auch wirklich nicht alle gegeneinander Affinität haben, oder ob sie diese nur nicht immer zeigen können, wenn andre Naturkräfte vorherrschen, ist nicht ausgemacht, doch ist ersteres wahrscheinlicher.“

In der Folge wird die Affinität spezifiziert, indem er ihr Verhältnis zu den anderen Kräften „Mechanische Gewalt“, „Schwerkraft“, „Cohäsion“ und „Lebenskraft“ darstellt.

Um das damalige Spektrum der Interpretationen von Affinität aufzuzeigen, sollen hier zwei weitere Definitionen genannt werden. GEIGER (Abb. 1.7-4) schreibt in seinem „Handbuch der Pharmazie“ (Abb. 1.7-5) [GEIGER, 1830, S. 46 f.]:

◀ **Abbildung 1.7-1.** Wechselspiel statischer und dynamischer Kräfte beim Fließen von Honig.

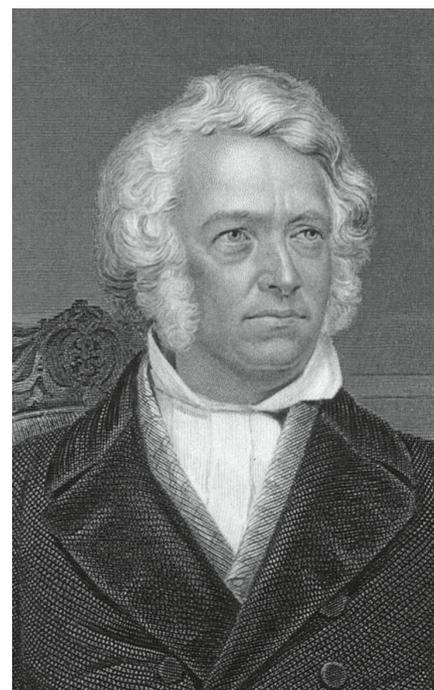


Abbildung 1.7-2. LEOPOLD GMELIN, deutscher Chemiker (geb. am 02. 08. 1788 in Göttingen, gest. am 13. 04. 1853 in Heidelberg).

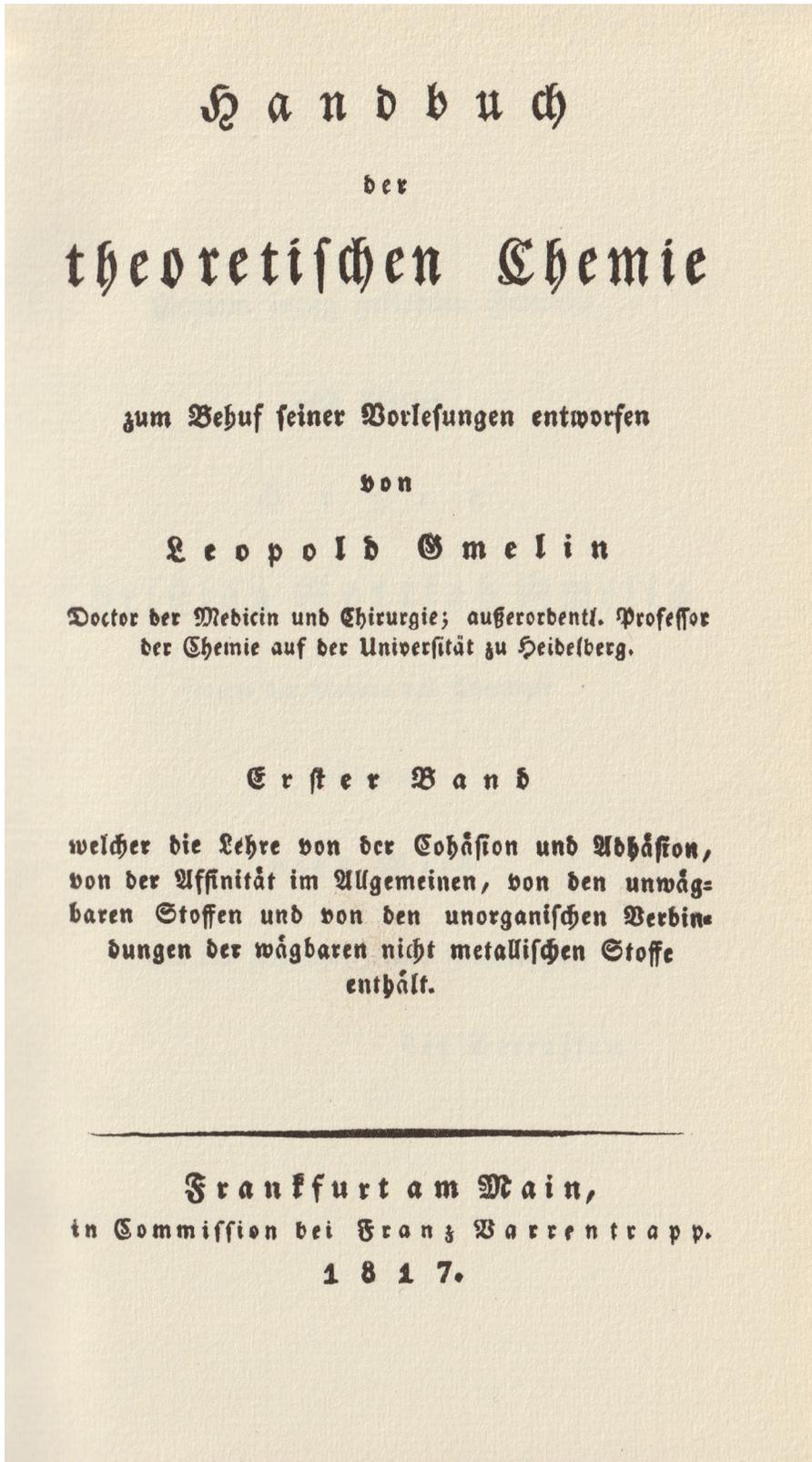


Abbildung 1.7-3. Titelblatt zu GMELINS „Handbuch der theoretischen Chemie“ (Nachdruck der Auflage von 1817, Verlag Chemie, Weinheim, 1967).

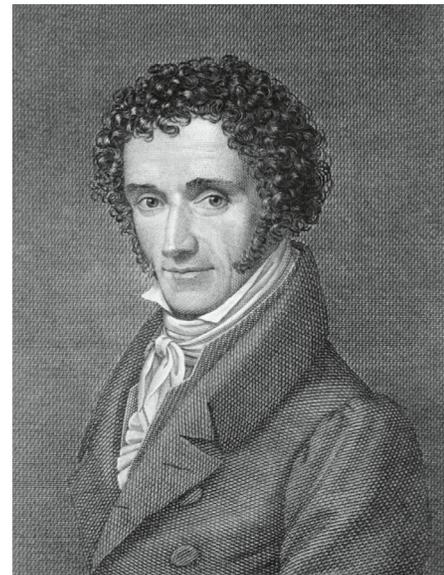


Abbildung 1.7-4. PHILIPP LORENZ GEIGER, deutscher Chemiker und Pharmazeut (geb. am 29. 08. 1785 in Freinsheim, gest. am 19. 01. 1836 in Heidelberg).

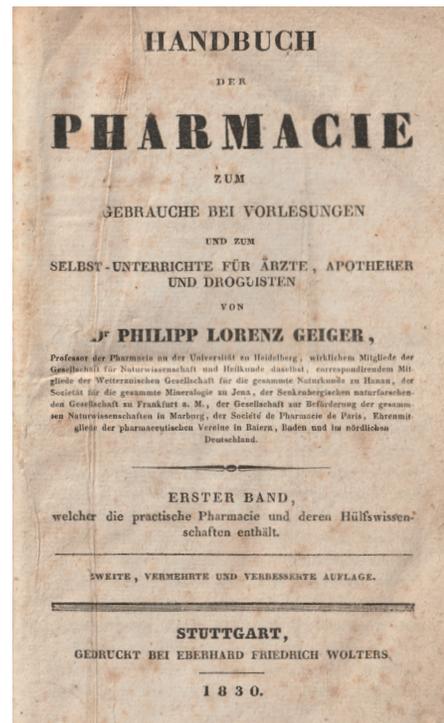


Abbildung 1.7-5. Titelblatt zum „Handbuch der Pharmazie“ von GEIGER.

„ Die Adhäsion führt unmittelbar über zur Chemie. Sie zeigt sich bei ungleichartigen Körpern nur in unmittelbarer Berührung, erstreckt sich aber (Ausdehnsame Flüssigkeiten machen eine Ausnahme) bloß auf das Aneinanderhängen der Oberflächen. Die physischen Eigenschaften der Körper sind noch durch das Auge erkennbar.

Beschränkt sich aber das Zusammenseyn verschiedenartiger Körper nicht auf die Oberfläche, sondern durchdringen sie sich gegenseitig, so daß keiner der in Wechselwirkung getretenen Körper mehr durch das Auge zu erkennen ist; und alles ein gleichartiges, oft von den vereinigten Körpern in allen seinen Eigenschaften verschiedenartiges, neues, homogenes Ganze bildet, so ist dieses chemische Kraft; die man auch zum Unterschied von den abgehandelten physischen Kräften, Affinität, chemische Verwandtschaft, Mischungs- oder Einungskraft nennt; der Act dieser Kraftäußerung heißt chemischer Proceß. - Die Affinität beginnt da, wo die Adhäsion aufhört. “

Der Philosoph FICHTE (Abb. 1.7-6) beschäftigte sich mit der Frage, ob sich das Leben der Pflanzen und Tiere, die organische Entitäten also organisierte Körper sind, aus dem rein Unorganischen erklären ließe und ob etwa die Kristallisation ein Übergang von der chemischen Verbindung zur Organisation sei. Er postulierte, die chemischen Affinitäten bedingten die organische Einheit der Körper. Diese (z.B. Bäume) seien notwendig als Ganzes zu deuten und hießen Naturprodukte; in ihnen und in derlei organischen Körpern (Anmerkung der Autoren: letztlich auch in sogenannten toten, anorganischen Körpern wie Schneckenhäusern, Versteinerungen, Steinen) stünden alle Teile in organischer Verbindung, die rohe Materie (aus Sicht der Autoren: Stoff/Material) würde neu und die schon organisierte weiter organisiert werden. Jeder Teil erhielte das Ganze und umgekehrt, und als höchste Stufe erklimmte die bildende Kraft der Natur die Fortpflanzung [VON LIPPMANN, 1953, S. 192 f].

Diese kurze Übersicht soll zeigen, dass die Affinität eine Qualität von Stoffen bzw. Materialien ist, die Auskunft darüber gibt, wie diese Stoffe und Materialien sich in Konkurrenzsituationen verhalten, d.h., durch selektives Reagieren Verbindungen eingehen und so neue Materialien bilden oder in ihrem Zustand verharren.

Mit diesen Definitionen versuchte man, die vielfältigen praktischen Erfahrungen der damaligen Chemiker und Pharmazeuten mit mehr oder weniger erfolgreichen Stoffumsetzungen zu erklären und zugleich zu systematisieren. Qualitative Aussagen konnten der Vielzahl reproduzierbarer Phänomene gerecht werden. Ansätze zur Quantifizierung der Affinität gestalteten und gestalten sich auch heute noch als äußerst schwierig. Heute werden die empirisch bestimmten Affinitäten mit später noch zu beschreibenden Bindungskonzepten und Bindungszuständen spezifiziert und theoretisch erklärt.

Ziel dieser Bestrebungen war und bleibt es, den Elementen oder Verbindungen eine absolute Affinität zuzuordnen, die es erlaubt, Reaktionen vorherzusagen. Diese Herangehensweise erweist sich — trotz des sehr großen Erfahrungsschatzes an bekannten Reaktionen — immer noch als schwierig. Bei Reaktionen in Lösung sind inzwischen



Abbildung 1.7-6. JOHANN GOTTLIEB FICHTE, deutscher Philosoph (geb. am 19. 05. 1762 in Rammenau, Sachsen, gest. am 29. 08. 1814 in Berlin).



Abbildung 1.7-7. RICHARD KIRWAN, irischer Chemiker und Jurist (geb. am 01. 08. 1733 in Cloughballymore, County Galway, gest. am 22. 06. 1812 in Dublin).

durchaus verlässliche Prognosen möglich. Reaktionen in heterogenen Systemen oder Prozesse von räumlich kompliziert aufgebauten Reagentien entziehen sich immer noch einer quantitativen Erfassung.

In der Geschichte der Chemie wurden unterschiedliche Ansätze zur Quantifizierung der Affinität unternommen. Die ersten erwiesen sich als falsch oder konnten nur Teilaspekte des Phänomens abdecken.

So bestimmt KIRWAN (Abb. 1.7-7) 1793 z.B. die Stoffportionen, die in ausgewählten Reaktionen (Neutralisationen) eines Agens mit verschiedenen Reagentien zu optimalen Umsätzen führten. Entsprechend seiner Affinitätsregel ordnete er dann der Substanz, von der die größte Stoffportion umgesetzt wurde, die höchste Affinität zu. Dieser Ansatz war zum Scheitern verurteilt, weil er die Existenz der Äquivalente nicht berücksichtigte.

Lange nachdem man die Stöchiometrie von Stoffumsetzungen erkannt hatte, schlugen BERTHELOT (Abb. 1.7-8) und THOMSEN (Abb. 1.7-9) 1878 vor, die Reaktionswärme, d.h. diejenige Energiemenge, die bei einer Stoffumsetzung freigesetzt oder aufgebraucht wird, zur Quantifizierung der Affinität heranzuziehen. Man hatte erkannt, dass bei den einen Reaktionen Wärme frei wird (exotherme Reaktionen), während andere nur durch Wärmezufuhr ablaufen (endotherme Reaktionen). Die Affinität würde dann umso größer sein, je mehr Wärme pro umgesetztem Stoffäquivalent frei wird. Der heutige Stand der Erkenntnisse belegt, dass über diese energetische Betrachtungsweise hinaus noch weitere Aspekte zu berücksichtigen sind. Wie später noch ausführlich dargelegt wird, ist die räumliche Anordnung bzw. Verteilung der an den Reaktionen beteiligten Bausteine mitentscheidend.



Abbildung 1.7-8. MARCELIN BERTHELOT, französischer Chemiker, Wissenschaftshistoriker und Politiker (geb. am 25. 10. 1827 in Paris, gest. am 18. 03. 1907 ebenda).

Exotherme Reaktion (einfache Definition)

(griech.: exo «heraus, außen» und thermos «warm, heiß») Reaktion, bei der Wärme frei wird („herauskommt“).

Endotherme Reaktion (einfache Definition)

(griech.: endo «innen, innerhalb» und thermos «warm, heiß») Reaktion, bei der Wärme verbraucht wird, bei der also Wärme zugeführt („hingesteckt“) werden muss.

Reaktionswärme

Bei einer chemischen Reaktion auftretender Energieumsatz.



Abbildung 1.7-9. HANS PETER JØRGEN JULIUS THOMSEN, dänischer Chemiker (geb. am 16. 02. 1826 in Kopenhagen, gest. am 13. 02. 1909 ebenda).

Literatur:

GEIGER P. L., *Handbuch der Pharmazie*, Erster Band, EBERHARD FRIEDRICH WOLTERS, Stuttgart, **1830**.

GMELIN L., *Handbuch der theoretischen Chemie*, Erster Band, in Commission bei FRANZ VARRENTRAPP, Frankfurt am Main, **1817**.

VON LIPPMANN E. O., *Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und Technik*, Zweiter Band, Verlag Chemie, Weinheim, **1953**.

Ординар ~~система~~ ~~элементов~~ ~~судя по таблице~~ ~~3~~ ~~н~~,

~~но с некоторыми~~ ~~изменениями~~ ~~в~~
 возобновил ~~на~~ ~~предположении~~ ~~о~~ ~~расположении~~ ~~элементов~~ ~~в~~ ~~таблице~~ ~~3~~,
 Д. Менделеев.

Миссия академика
 Гурьева в Институт

			Li=7	Be=9	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	Na=23	Mg=24	Al=27	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	K=39	Ca=40	Sc=45?	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56	Ni=58	Cu=63.4	Zn=65.2	?=68	?=70	As=75	Se=79	Br=80	Kr=85.4	Rb=87.6	Ce=92	La=94	Yt=60?	Di=95	Zn=76?	Th=118?	Er=90	Nb=94	Mo=96	Rh=104.4	Pd=106.6	Ag=108	Hg=200	Ta=182	W=186	Pt=197.4	Au=198	Os=199	Ir=200	Os=197?	Ni=210?	Pb=204	Pb=207
--	--	--	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	------	------	---------	------	-------	--------	-------	------	-------	-------	-------	-------	---------	---------	------	------	-------	-------	-------	---------	---------	-------	-------	--------	-------	--------	---------	-------	-------	-------	----------	----------	--------	--------	--------	-------	----------	--------	--------	--------	---------	---------	--------	--------

Essai d'une ^{systeme} des elements
 d'après leurs poids atomiques et
 fonctions chimiques par D. Mendeleeff
 profess. de chimie à l'univers. de St. Pétersbourg

18 ^{II}/₁₇ 69.

Книжка
 о свойствах
 и расположении
 элементов.
 По таблицам Менделеева
 и таблицам 150 и более
 в 1/8 дюйма.
 Типографская
 мастерская
 в Москве, по адресу,
 Московская улица.

1.8 Die Elemente werden geordnet

Die Entstehung des Periodensystems der Elemente lässt sich — ähnlich wie die Entwicklung in der Biologie mit der Systematik von LINNAEUS oder LINNÉ (Abb. 1.8-2) — in der Tradition der Enzyklopädisten und im Einklang mit den Bestrebungen einer „wissenschaftlichen Naturbeherrschung“ erklären. Eine wichtige Triebkraft war dabei wohl die Vorstellung, Qualität und Reaktionspotential der Bausteine der stofflichen Realität systematisieren zu können.

Nutzbare Instrumente zur Systematisierung waren die Äquivalentmassen und die Affinitäten von Stoffen und Materialien. Im Gegensatz zur Biologie, die Form und Funktion erfolgreich verwendete (LINNÉsche Pflanzensystematik, Taxonomie), war man in der Chemie mit dem Problem konfrontiert, dass die Grundbausteine mit den damals verfügbaren Instrumenten weder direkt zu beobachten noch quantitativ zu beschreiben waren.

Unter den zahlreichen Versuchen zur Systematisierung der ständig zunehmenden Zahl der bekannten Elemente sind zwei Hauptrichtungen auszumachen, die jedoch auch vermischt wurden, nämlich die

- Affinitäten-Hypothese,
- Grundbaustein-Hypothese.

DÖBEREINER (Abb. 1.8-3) hat 1829 in seinem „Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie“ [DÖBEREINER, 1829] sogenannte Triaden, d.h. Gruppen von jeweils drei Elementen mit vergleichbaren Affinitäten, eruiert. Dabei stellte er fest, dass die Äquivalentmasse des mittleren Elements dem arithmetischen Mittel der Äquivalentmassen der beiden äußeren entspricht. Außerdem stellte er fest, dass die chemischen Affinitäten der Elemente einer Triade in entsprechender Weise abgestuft sind.

◀ **Abbildung 1.8-1.** Handschriftlicher Entwurf MENDELEJEWS zum Periodensystem.



Abbildung 1.8-2. CARL VON LINNÉ, schwedischer Naturforscher (bis 1762 LINNAEUS genannt, geb. am 23. 05. 1707 in Rashult, Smaland, gest. am 10. 01. 1778 in Uppsala).



Abbildung 1.8-3. JOHANN-WOLFGANG DÖBEREINER, deutscher Chemiker (geb. am 13. 12. 1780 in Berg bei Hof, gest. am 24. 03. 1849 in Jena).

Triade (nach DÖBEREINER)

(griech./lat.: «Dreierheit, Dreizahl») Gruppe von drei Elementen mit vergleichbaren Affinitäten, bei der die Äquivalentmasse des mittleren Elements das arithmetische Mittel der Äquivalentmassen der beiden äußeren ist und bei der die chemischen Eigenschaften entsprechend abgestuft sind.

Als Beispiele seien hier die Triaden Chlor, Brom, Iod oder Calcium, Strontium, Barium genannt. Aus heutiger Sicht sind diese DÖBEREINERSchen Triaden Fragmente von dem, was wir als Gruppen des noch vorzustellenden Periodensystems bezeichnen. Seine Strategie, nur Dreiergruppen zuzulassen, verhinderte eine Einsicht in übergeordnete Zusammenhänge. Ein Verdienst des Triadenkonzepts war es jedoch, dass beim Vorliegen von zwei Elementen mit analogen Affinitäten und bekannten Äquivalentmassen („Atomzahlen“) das fehlende dritte prognostiziert werden konnte. So kann man in DÖBEREINERS Abhandlung lesen:

” In der Gruppe der Alkalien steht in dieser Hinsicht das Natrium in der Mitte, denn setzt man für das Lithion die von GMELIN bestimmte Atomzahl=195,310, und die für das Kali=589,916, so ist das arithmetische Mittel dieser Zahlen

$$\frac{195,310 + 589,916}{2} = 392,613$$

was der von BERZELIUS bestimmten Zahl des Natron=390,897 sehr nahe kommt.

Für die Gruppe des Phosphors und Arsens fehlt der dritte Factor. MITSCHERLICH, der Schöpfer der Isomorphologie, wird denselben, wenn er vorhanden ist, zu finden wissen.

Gehören Schwefel, Selen und Tellur zu einer Gruppe, was man wohl annehmen darf, da das spec. Gewicht des Selens genau des arithmetische Mittel der spec. Gewichte des Schwefels und des Tellurs ist, und alle 3 Stoffe sich mit dem Wasserstoff zu eigenthümlichen Wasserstoffsäuren verbinden, so bildet das Selen das mittlere Glied, weil

$$\frac{32,239 (= S) + 129,243 (= Te)}{2} = 80,741$$

was die empirisch gefundene Zahl des Selens = 79,263 ist.

Das Fluor gehört zwar zu den Salzbildnern, aber gewiss nicht in die Gruppe des Chlors, Broms und Jods, sondern vielmehr zu einer anderen Classe von Salzbildnern, welche sich vielleicht zu den ersteren wie die alkalischen Erden zu den Alkalien verhalten. Da es eine sehr kleine Zahl hat, so bildet es wahrscheinlich das erste Glied dieser vermutheten Gruppe, und in diesem Fall wären noch zwei andere Glieder zu entdecken, wenn nämlich die Trias ein Gesetz für alle Gruppen chemischer Stoffe ist.

“



Abbildung 1.8-4. EILHARD MITSCHERLICH, deutscher Chemiker und Mineraloge (geb. am 07.01. 1794 in Neuende, Oldenburg, gest. am 28. 08. 1863 in Berlin).

Wie wir heute wissen, gehört Fluor doch als erstes Element zur Gruppe der Salzbildner. Obwohl später gesehen wurde, dass ein Element zu zwei Triaden gehören kann, nämlich als Endglied zur einen und als Anfangsglied zur anderen wie z.B. Lithium, Natrium, Kalium und Kalium, Rubidium, Caesium [QUINN, 1861], wurde die eigentliche Bedeutung analoger Affinitäten nicht in ihrer gesamten Tragweite erkannt.

Viele Stoffe, z.B. in der Natur gefundene Minerale oder beim Eindunsten von Lösungen anfallende Salze, bilden im festen Zustand wohlgeformte Kristalle aus. Wie in Kapitel 1.3 definiert, sind Kristalle durch ebene Flächen begrenzt. Während die Kantenlängen dieser Flächen bei verschiedenen Kristallen desselben Materials unterschiedlich sein können, bleiben doch die Winkel zwischen entsprechenden Kanten unverändert.

Stoffe mit annähernd gleicher Zahl an Bausteinen pro Volumeneinheit, die sich also in ihrem Raumbedarf nicht allzu sehr unterscheiden und außerdem ähnliche Kräfte (Wechselwirkungen) zwischen den Bausteinen aufweisen, bilden oft die gleiche Kristallform aus. Sie werden dann als isomorph bezeichnet. Isomorphe Stoffe können Mischkristalle ausbilden, in denen sich Bausteine der Komponenten gegenseitig ersetzen können.

Das oben genannte, von MITSCHERLICH (Abb. 1.8-4) 1818 entwickelte Isomorphie-Konzept beruht auf Untersuchungen an Kristallen. In vergleichenden Studien zur Mischkristallbildung fand er: «Isomorph sind Kristallarten von gleichem Formel- und Strukturtypus, welche zur Bildung homogener Mischkristalle befähigt sind und somit das Kennzeichen engster chemischer Verwandtschaft tragen» [HOFMANN-RÜDORFF, 1955, S. 803]. Am Beispiel der Salze der Phosphor- und Arsensäure konnte er zeigen, dass unter Mischkristallbildung die eine Säure durch die andere ersetzt werden kann. In analoger Weise fand er die Substituierbarkeit von Perchlorat durch Permanganat (Abb. 1.8-5).

Das Phänomen der Isomorphie beruht also darauf, dass bei den betreffenden Stoffen die Zahl der Bausteine pro Struktureinheit gleich ist. In der Tat erlaubt das Isomorphie-Konzept eine Systematisierung, führt aber, identische Stöchiometrie vorausgesetzt, im Falle von Elementen mit zufällig ähnlichem Raumbedarf, aber stark unterschiedlichen chemischen Eigenschaften in die Irre.

Isomorphie

(griech./lat.: *isomorph* «von gleicher Gestalt») Erscheinung, wonach verschiedene Substanzen eine prinzipiell gleiche Kristallstruktur und Kristallform bzw. -morphologie besitzen können. Dafür ist es erforderlich, dass bei verschiedener chemischer Zusammensetzung jeweils die Zahl von Bausteinen in der Einheitszelle (Struktureinheit) identisch und ihr Raumbedarf nicht zu unterschiedlich sind.

Mischkristalle

Homogene feste Lösung zweier Stoffe, bei der sich die Bausteine der Komponenten in einem Kristallgitter gegenseitig ersetzen. Man unterscheidet vollständige (lückenlose) und unvollständige (beschränkte) Mischkristallbildung.



Abbildung 1.8-5. Kaliumpermanganat (violett), Kaliumperchlorat (farblos) und ein Mischkristall aus beiden Stoffen (rot).



Abbildung 1.8-6. WILLIAM PROUT, englischer Arzt und Chemiker (geb. am 15. 01. 1785 in Horton, Gloucestershire, gest. am 09. 04. 1850 in London).

Etwa zur selben Zeit (1815) postulierte PROUT (Abb. 1.8-6), dass die (relativen) Atommassen der Elemente — Wasserstoff als leichtestes Element gleich 1 gesetzt — ganze Zahlen und Vielfache von der des Wasserstoffs wären. Diese Sichtweise schien so einfach, dass sie besonders in England eine Reihe von mehr oder weniger bedeutenden Anhängern fand. Im Sinne seiner Theorie änderte PROUT die Atommassen in ganz willkürlicher Weise, und zwar so, dass sie bestimmte Differenzen untereinander zeigten, z.B. die folgende Reihe, bei der die heute gültigen (gerundeten) Werte in Klammern angegeben sind.

Calcium	20	(20)*
Natrium	24	(23)
Eisen	28	(28)*
Zink	32	(33)*
Chlor	36	(35,5)
Kalium	40	(39)

* Äquivalentmassen

Relative Atommasse

Masse des Atoms eines Elements relativ zu der des Wasserstoffs. Wasserstoff, das Element mit der kleinsten Atommasse, hat so den Wert 1.

Relative Äquivalentmasse

Masse des Äquivalents eines Atoms relativ zur Atommasse von Wasserstoff, die gleich 1 gesetzt wird.

Die Hypothese, die eigentlich daraus folgte, war die, dass „Wasserstoff als Urstoff angesehen werden müsste, aus welchem alle anderen Elemente durch eigenartige Verdichtungen entstanden wären“ [RUDOLF, 1904, S. 7]. Die obige Liste enthält sowohl Atom- als auch Äquivalentmassen. Diese von PROUT nicht erkannte unterschiedliche Bewertung der quantitativen Eigenschaften von Elementen verhinderte deren schlüssige Einordnung bzw. Systematisierung. Das Dilemma, zwischen Atom- und Äquivalentmassen nicht unterscheiden zu können oder den Unterschied nicht erkannt zu haben, blieb noch lange bestehen (vgl. Kapitel 1.6).

Schon vor PROUT hat RICHTER als erster versucht, die — bei den bereits beschriebenen vergleichenden Neutralisationsversuchen — bestimmten Äquivalentmassen E_n unterschiedlicher Basen (Metalloxide) mit mathematischen Beziehungen zu beschreiben. Dabei fand er für die Metalloxide (und damit auch implizit für die dazugehörigen Elemente) eine arithmetische Reihe des Typs

$$E_n = E_0 + n \cdot D \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad , \quad (\text{Gl. 1.8-1})$$

wobei D eine feste Äquivalentmassendifferenz bezeichnet.

Er postulierte, dass die noch fehlenden Glieder empirisch noch nicht gefunden worden waren [HESS, 1841; SCHWARZKOPF, 1907]. RICHTERS Arbeiten wurden jedoch wenig

beachtet. RICHTERS Ergebnisse sind im Prinzip im Einklang mit PROUTS Grundbaustein-Hypothese unter der Voraussetzung, dass die Massen der Bausteine aller Elemente oder Elementkombinationen Vielfache der Atommasse von Wasserstoff sind.

Einen ähnlichen Ansatz wie RICHTER machte PETTENKOFER (Abb. 1.8-7) mit seinen Arbeiten „Über die regelmäßigen Abstände der Äquivalentzahlen der sogenannten einfachen Radikale“ 1850 und nochmals 1858 [PETTENKOFER, 1858] als Replik auf die Veröffentlichungen von DUMAS (Abb. 1.8-8) [DUMAS, 1857]. Seine Idee war, dass „ähnliche Elemente eine arithmetische Reihe bilden, und daher aufzufassen sind als Verbindungen ähnlich den organischen Radikalen (Bausteine von Verbindungen des Kohlenstoffs, die Autoren). In jeder Reihe setzt er das Atomgewicht eines Elements gleich einer ganzen Zahl, dann addiert oder subtrahiert er Ganze und erhält so Reihen“ [RUDOLF, 1904, S. 14]. Zum Beispiel zeigte er, dass für die Äquivalentmassen der Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur folgende Beziehung gilt:

$$\begin{array}{ll} \text{Sauerstoff} & E_0 = 8 = 8 \\ \text{Schwefel} & E_1 = 16 = 8 + 1 \cdot 8 \\ \text{Selen} & E_4 = 40 = 8 + 4 \cdot 8 \\ \text{Tellur} & E_7 = 64 = 8 + 7 \cdot 8 \end{array} \quad (\text{Gl. 1.8-2})$$

Die DÖBEREINERSchen Triaden (z.B. Schwefel, Selen, Tellur) sind spezielle Ausschnitte solcher Reihen, wie am gegebenen Beispiel leicht zu verifizieren ist.

Der genannte DUMAS verfolgte ein analoges Konzept, verwendete aber gemäß der Formel

$$A_{qmn} = q \cdot A_0 + m \cdot D + n \cdot D' \quad (q, m, n = \text{ganze Zahlen oder null}) \quad (\text{Gl. 1.8-3})$$

zwei verschiedene Atommassendifferenzen (D und D') [DUMAS, 1858]. So lassen sich die Atommassen der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut folgendermaßen beschreiben:

$$\begin{array}{ll} \text{Stickstoff} & A_{100} = A_0 = 14 \\ \text{Phosphor} & A_{110} = 31 = 14 + 17 \\ \text{Arsen} & A_{111} = 75 = 14 + 17 + 1 \cdot 44 \\ \text{Antimon} & A_{112} = 119 = 14 + 17 + 2 \cdot 44 \\ \text{Wismut} & A_{113} = 207 = 14 + 17 + 3 \cdot 44 \end{array} \quad (\text{Gl. 1.8-4})$$

Im Gegensatz zu PETTENKOFER genoss DUMAS in der wissenschaftlichen Gesellschaft jener Zeit hohes Ansehen, auch wenn er nicht immer volle Anerkennung fand. So vergleicht FARADAY in einem Kommentar DUMAS Ideen mit «speculations which have yet assumed the consistence of a theory, and which are only at the present time to be among the poetic day dreams of a philosopher» [RUDOLF, 1904; S. 16f.]. Betrachtet man die wissenschaftlichen Bestrebungen zur Systematisierung der chemischen Elemente im Zeitraum von 1785 (LAVOISIER, Gesetz von der Erhaltung der Masse) bis 1860 (PETTENKOFER, DUMAS), so lässt sich feststellen, dass mit der Affinitäts- sowie der Grundbaustein-Hypothese das Fundament für das erstrebte System der Elemente gelegt war.



Abbildung 1.8-7. MAX JOSEF VON PETTENKOFER, bayerischer Chemiker und Apotheker (geb. am 03. 12. 1818 in Einöde Lichtenheim bei Neuburg, Donau, gest. am 10. 02. 1901 in München).

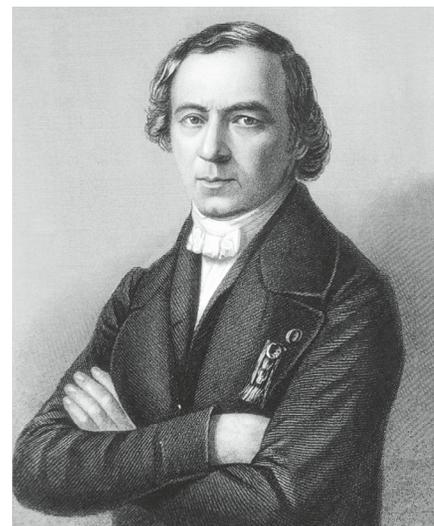


Abbildung 1.8-8. JEAN BAPTISTE ANDRÉ DUMAS, französischer Chemiker (geb. am 10. 07. 1800 in Alais, gest. am 10. 04. 1884 in Cannes).

	Sauerstoff				Stickstoff					Wasserstoff			
Fluor	Chlor	Brom	Iod							Lithium	Natrium	Kalium	
	Schwefel	Selen	Tellur							Magnesium	Calcium	Strontium	Barium
		Phosphor	Arsen	Antimon						Beryllium	Yttrium	Cer	Lanthan
			Kohlenstoff	Bor	Silicium					Zirkon	Thorium	Aluminium	
				Titan	Tantal	Wolfram				Zinn	Cadmium	Zink	
					Molybdän	Vanadium	Chrom		Uran	Mangan	Cobalt	Nickel	Eisen
						Wismut	Blei	Silber	Quecksilber	Kupfer			
								Osmium	Iridium	Rhodium	Platin	Palladium	Gold

Abbildung 1.8-9. GMELINs System der Elemente [RENATUS, 1983].

Exkurs

Vorläufer des Periodensystems

GMELIN [GMELIN 1843] erkannte, dass es «Gruppen von Elementen gibt, die ähnliche physikalische und chemische Verhältnisse zeigen» und auch aus mehr als drei Elementen (DÖBEREINERSche Triaden) bestehen können, z.B. Fluor – Chlor – Brom – Iod oder Magnesium – Calcium – Strontium – Barium. Die Elemente einer natürlichen Gruppe in seinem System (Abb. 1.8-9) stehen in waagerechten Reihen nebeneinander (im heutigen Periodensystem, siehe Abb. 1.8-24, in senkrechten Gruppen). Dabei werden bei GMELIN die Metalle auf der rechten, die Nichtmetalle auf der linken Seite angeordnet (heute stehen die Nichtmetalle in der oberen rechten Ecke des Periodensystems).

Metalle

zeigen (in kompakter Form) den typischen Glanz, sind gute Leiter für den elektrischen Strom und für Wärme und sind (in reiner Form) duktil. Sie besitzen (i. Allg.) hohe Schmelz- und Siedepunkte.

Nichtmetalle

zeigen nicht mehr die für Metalle typischen Eigenschaften.

Zahlenmystik - Auf der Suche nach dem inneren Zusammenhang zwischen den Äquivalentmassen der Elemente

Seit RICHTERS Untersuchungen über die Neutralisationsäquivalente bei Säure/Base-Reaktionen (ab 1791), der sich von dem Bibelspruch *Gott hat alles nach Maß, Zahl und Gewicht geordnet* (Buch der Wahrheit,

y	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	18	20	22	24
Ordnung	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
	Sauerstoff	Fluor	Chlor	Stickstoff	Phosphor	Lithium	Kohlenstoff	Zink	Cer	Eisen	Mangan	Chrom	Antimon	Cobalt	Kupfer	Iridium	Palladium
			Iod	Silicium	Schwefel	Magnesium		Blei		Nickel		Molybdän	Wismut		Titan	Platin	Rhodium
				Zirkon	Bor	Beryllium		Uran		Tantal		Zinn	Quecksilber				Gold
				Thorium	Tellur	Calcium						Wolfram					Silber
				Aluminium	Arsen	Natrium						(Tellur)					
					Cadmium	Yttrium											
						Selen	Kalium										
							Strontium										
							Barium										

Abbildung 1.8-10. FALKNERS System der Elemente.

Kap. 11,22) [SCHWARZKOPF, 1907] leiten ließ, wurde immer wieder nach mathematischen Beziehungen zwischen den Zahlenwerten für die Äquivalentmassen E der Elemente gesucht. Schon 1824, also fünf Jahre vor DÖBEREINERS Publikation über die Triaden [DÖBEREINER, 1829], beschrieb JOHANN-LUDWIG FALKNER (31. 12. 1787–09. 03. 1832, schweizerischer Chemiker, Mediziner und Apotheker) in seinem Buch *Beyträge zur Stöchiometrie und chemischen Statik* sein System natürlicher Elementfamilien (Abb. 1.8-10) [KRÄTZ, 1972]. FALKNER ging dabei von dem FERMATSchen Theorem aus, dass sich jede Zahl gemäß

$$E = w^2 + x^2 + y^2 + z^2 \quad (\text{Gl. 1.8-5})$$

als Summe von vier oder weniger Quadratzahlen ausdrücken lässt. Um diese Beziehung besser handhaben zu können, wurden w und x für alle Äquivalentmassen als konstant angenommen und mit

$$20 = 2^2 + 4^2 \quad (\text{Gl. 1.8-6})$$

festgelegt; dadurch vereinfachte sich die Beziehung zu

$$E = 20 + y^2 + z^2$$

FALKNER wählte die Äquivalentmasse von Sauerstoff, die er willkürlich gleich 60 setzte, als Basis und bestimmte dann für dazugehörige Äquivalentmassen aller anderen Elemente y und z . Für y ergaben sich dabei folgende Werte:

$$y = 2, 3, 4, \dots, 12 \quad \text{sowie in Zweierschritten weiter } 14, 16, 18, 22 \text{ und } 24.$$

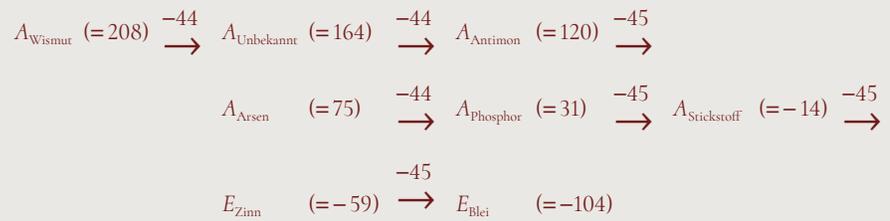
Alle Elemente mit gleichem y (und damit gleichem „Ordnungsquadrat“) bildeten dann eine „natürliche Familie“, während die unterschiedlichen Werte von z die Stellung des betreffenden Elements innerhalb der Familie angaben.

Dabei ist zu beachten, dass jeweils nur die Summe y^2+z^2 definiert ist, d.h., die Zuordnung von y und z willkürlich ist. FALKNER hat in diesen Fällen anhand der chemischen Ähnlichkeit die Zuordnung vorgenommen.

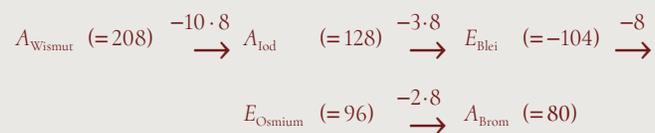
Elemente, die zur gleichen Gruppe des heutigen Periodensystems gehören, finden sich z.T. in einer Familie, z.T. aber auch in verschiedenen Familien. Die durch z gegebene Hierarchie entspricht nicht immer der durch die Atommassen gegebenen Reihenfolge (in manchen Fällen dadurch bedingt, dass FALKNER noch nicht zwischen Äquivalent- und Atommassen unterscheiden konnte). Während PETTENKOFER und DUMAS nur Relationen zwischen den Äquivalentmassen E bzw. Atommassen A von Elementen einer Gruppe studierten, suchte LEA (Abb. 1.8-11) auch nach Beziehungen zwischen den Äquivalent- oder Atommassen von Elementen verschiedener Gruppen [LEA, 1860].

LEA fiel auf, dass

- die Differenzen zwischen diesen Massen oft 44 oder 45 betragen, wobei er auch negative (!) Zahlenwerte in Betracht zog, wie die folgende Reihe zeigt (die Zahlenwerte sind in Klammern angegeben);



- in anderen Fällen die Differenzen zwischen diesen Massen Vielfache von 8 betragen;



- diese Massen bei manchen Elementen ganzzahlige Vielfache von einem Siebentel der Masse eines andern Elements sind:

$$A_{\text{Eisen}} (=56) \cdot \frac{3}{7} = A_{\text{Magnesium}} (=24)$$

$$E_{\text{Barium}} (=70) \cdot \frac{4}{7} = A_{\text{Kalium}} (=40)$$



Abbildung 1.8-11. MATTHEW CAREY LEA, amerikanischer Chemiker und Privatgelehrter (geb. am 16. 08. 1823 in Philadelphia, gest. am 15. 03. 1897 in Chestnut Hill, Philadelphia).

- ganzzahlige Vielfache der Atommasse von einem der Elemente Fluor, Chlor, Iod und Brom als Differenz ganzzahliger Vielfacher der Atommassen von zwei anderen geschrieben werden können:

$$\begin{aligned}
 A_{\text{Iod}} & (=127) & = & 10 \cdot A_{\text{Chlor}} - 12 \cdot A_{\text{Fluor}} & (=10 \cdot 35,5 - 12 \cdot 19) \\
 3 \cdot A_{\text{Iod}} & (=3 \cdot 127) & = & 5 \cdot A_{\text{Brom}} - A_{\text{Fluor}} & (=5 \cdot 80 - 19) \\
 7 \cdot A_{\text{Iod}} & (=7 \cdot 127) & = & 12 \cdot A_{\text{Brom}} - 2 \cdot A_{\text{Chlor}} & (=12 \cdot 80 - 2 \cdot 35,5) \\
 A_{\text{Brom}} & (=80) & = & 6 \cdot A_{\text{Chlor}} - 7 \cdot A_{\text{Fluor}} & (=6 \cdot 35,5 - 7 \cdot 19) \\
 2 \cdot A_{\text{Chlor}} & (=2 \cdot 35,5) & = & 12 \cdot A_{\text{Brom}} - 7 \cdot A_{\text{Iod}} & (=12 \cdot 80 - 7 \cdot 127) \\
 A_{\text{Fluor}} & (=19) & = & 5 \cdot A_{\text{Brom}} - 3 \cdot A_{\text{Iod}} & (=5 \cdot 80 - 3 \cdot 127)
 \end{aligned}$$

Einen ähnlichen Ansatz wie LEA bei den Atommassen der Elemente Fluor bis Iod machte NEWLANDS (Abb. 1.8-12) für die anderen Elemente [NEWLANDS, 1863]:

$$\begin{aligned}
 2 \cdot A_{\text{Natrium}} & (=2 \cdot 23) & = & A_{\text{Lithium}} + A_{\text{Kalium}} & (=7 + 39) \\
 A_{\text{Rubidium}} & (=85) & = & A_{\text{Lithium}} + 2 \cdot A_{\text{Kalium}} & (=7 + 2 \cdot 39) \\
 A_{\text{Caesium}} & (=124 \text{ statt } 132) & = & A_{\text{Lithium}} + 3 \cdot A_{\text{Kalium}} & (=7 + 3 \cdot 39) \\
 A_{\text{Unbekannt}} & (=163) & = & A_{\text{Lithium}} + 4 \cdot A_{\text{Kalium}} & (=7 + 4 \cdot 39) \\
 A_{\text{Thallium}} & (=202) & = & A_{\text{Lithium}} + 5 \cdot A_{\text{Kalium}} & (=7 + 5 \cdot 39) \\
 A_{\text{Wismut}} & (=215 \text{ statt } 209) & = & A_{\text{Antimon}} + 3 \cdot A_{\text{Phosphor}} & (=122 + 3 \cdot 31)
 \end{aligned}$$

Auch hier wird — ähnlich wie bei RICHTER und DÖBEREINER — auf Grund vermuteter (vermeintlicher) mathematischer Zusammenhänge die Existenz bis dahin noch nicht entdeckter Elemente postuliert.

Die tellurische Helix („La vis tellurique“): Ein unbeachtet gebliebenes wegweisendes Konzept

Der französische Mineraloge BEGUYER DE CHANCOURTOIS (Abb. 1.8-13) [BEGUYER DE CHANCOURTOIS, 1862/63] ordnete die Elemente entsprechend ihren (relativen) Atommassen (die zu diesem Zeitpunkt allerdings zum Teil noch nicht eindeutig bestimmt waren) helixartig auf der Mantelfläche eines kreisförmigen Zylinders an.

Zu diesem Zweck teilte BEGUYER DE CHANCOURTOIS den Umfang des Deckels eines Zylinders in 16 gleiche Teile (16 ist die Atommasse von Sauerstoff) und nahm 1/16 des Kreisumfangs als Einheitslänge. Auf dem Zylindermantel zog er dann durch die 16 Punkte auf dem Kreisumfang senkrecht zur Basisfläche Geraden und skalierte sie mit der Einheitslänge.

Analog zu den Winkeln am Einheitskreis konnte jede (ganzzahlige) Atommasse A gemäß

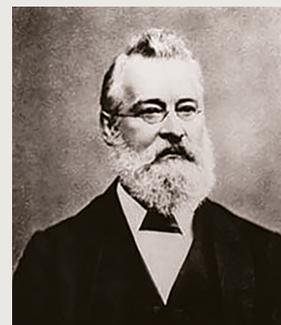


Abbildung 1.8-12. JOHN ALEXANDER REINA NEWLANDS, britischer Chemiker (geb. am 26. 11. 1837 in London, gest. am 29. 07. 1898 in London).



Abbildung 1.8-13. ALEXANDRE-EMILE BEGUYER DE CHANCOURTOIS, französischer Geologie und Mineraloge (geb. am 20. 01. 1820 in Paris, gest. am 14. 11. 1886 ebenda).

$$A = n \cdot 16 + x \quad (n = 0, 1, 2, \dots \text{ und } 0 \leq x < 16) \quad (\text{Gl. 1.8-8})$$

einer der 16 Geraden zugeordnet werden, auf der dann der A entsprechende Zahlenwert einen für das betrachtete Element charakteristischen Punkt festlegt. Die **charakteristischen Punkte** aller Elemente liegen auf einer Helix, die um 45° (Steigung -1) gegen die vertikalen Geraden geneigt ist (Abb. 1.8-14 (a)).

Wegen der zyklischen Anordnung schneidet die Helix jede der 16 Vertikalen auf dem Zylindermantel mehrfach. Alle Elemente, die auf derselben Vertikalen anzutreffen sind, sollen eine natürliche Familie mit ähnlichen Eigenschaften bilden. So wurde erstmals ein **Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Elemente und den Zahlenwerten ihrer (relativen) Atommassen hergestellt und ein periodischer Wechsel der Elementeigenschaften** postuliert.

Abb. 1.8-14 (b) zeigt die Projektion des Zylindermantels auf die Ebene [LECOQ DE BOISBAUDRAN, 1891]. Die Helix wird dabei zu einer Geraden, die mit der Steigung -1 vom Ursprung ausgeht (ausgezogene Linien). Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass z.B. auf der Vertikalen mit $x=7$ folgende Elemente liegen:

Lithium, Natrium, Kalium, Mangan, Rubidium, Thallium, Thorium.

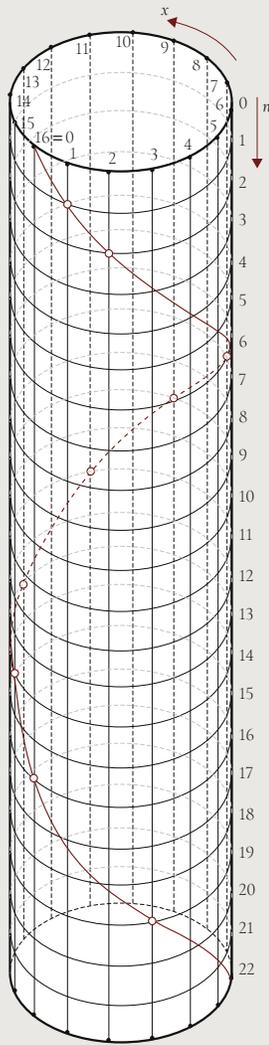
Wie wir heute wissen, bilden nur die unterstrichenen Elemente eine natürliche Familie (siehe unten, Gruppe I in Abb. 1.8-24). Hier zeigt sich, dass die Zahlenwerte der Atommassen allein ohne Berücksichtigung der Affinitäten nicht ausreichen, um die Elemente sinnvoll zu ordnen.

In dem System von BEGUYER DE CHANCOURTOIS lassen sich noch weitere Helices konstruieren, indem man die charakteristischen Punkte zweier beliebiger Elemente verbindet und dadurch die Steigung der Helix festlegt. Elemente, die auf einer solchen Helix bzw. Geraden (bei der Projektion auf die Ebene) liegen, sollten vergleichbare Beziehungen zueinander haben.

Z.B. ergibt die Verbindung der charakteristischen Punkte der Elemente Schwefel und Eisen eine Helix bzw. Gerade mit der Steigung $+3$ (gestrichelte Linie in Abb. 1.8-14 (b), links). Diese Helix bzw. Gerade geht auch durch den charakteristischen Punkt des Elements Tellur (Fortsetzung in Abb. 1.8-14 (b), rechts) und — mit der damals noch gültigen Atommasse von 152 (statt 199) — bei Verlängerung durch den charakteristischen Punkt des Elements Gold. Tatsächlich kommt Eisen in der Natur als Schwefelverbindung, Gold als Tellurverbindung vor; dies schien, wegen z.T. falscher Zahlenwerte für die Atommassen die Hypothese von BEGUYER DE CHANCOURTOIS zu stützen.

BEGUYER DE CHANCOURTOIS' Publikationen erschienen nur als Kurzmitteilungen (ohne Abbildungen) und wurden zunächst von der Fachwelt nicht registriert. Die Darstellung der tellurischen Helix (Abb. 1.8-14 (a)) stammt von den Autoren. Die zugehörige Projektion der Zylinderfläche auf die Ebene geht zurück auf LECOQ DE BOISBAUDRAN [LECOQ DE BOISBAUDRAN 1891], als er für BEGUYER DE CHANCOURTOIS reklamierte als Erster für sich, noch vor NEWLANDS (siehe unten), einen Zusammenhang zwischen den Atommassen von Elementen und ihrer Position auf der Helix und sich damit periodisch wiederholenden chemischen Eigenschaften hergestellt zu haben. Die starre Fixierung auf Atommassendifferenzen von 16 für die Periodizität verhinderte aber den Erfolg des Modells.

(a)



(b)

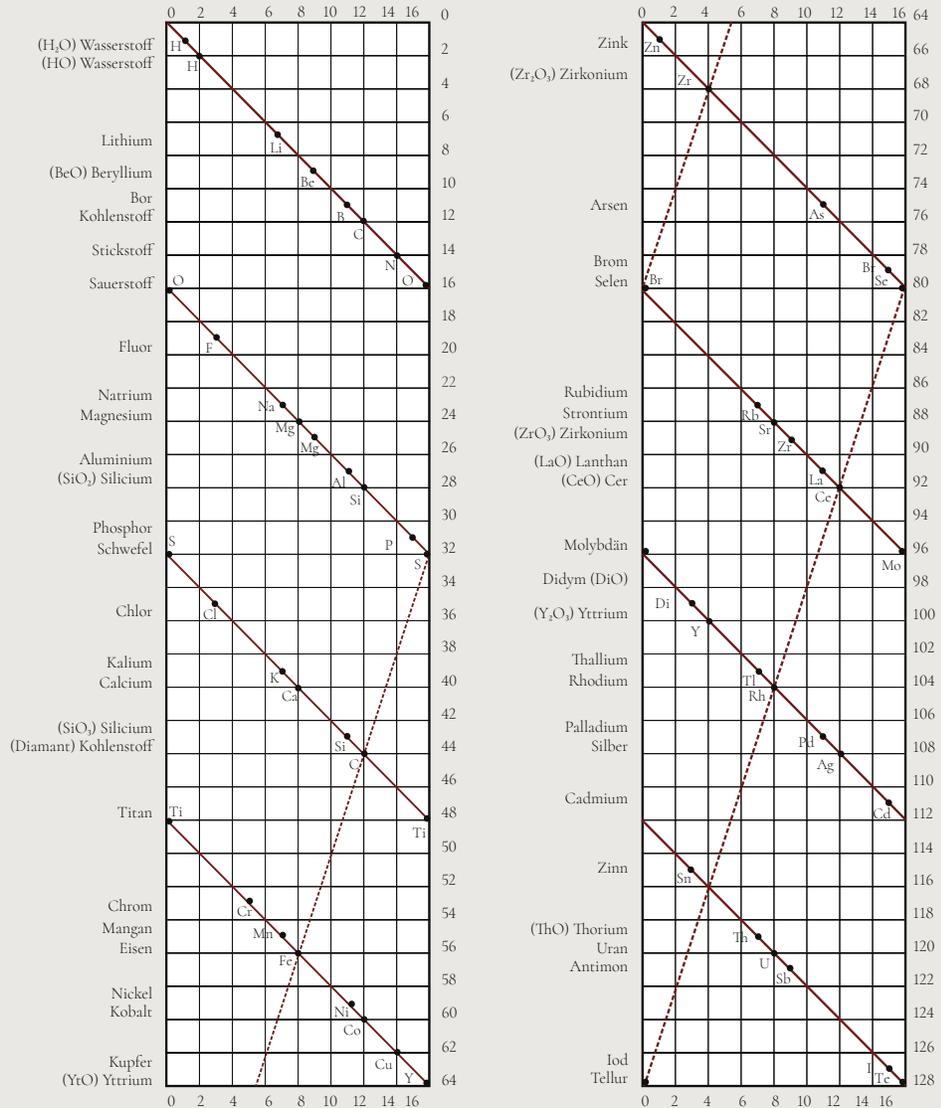


Abbildung 1.8.14. Die tellurische Helix von BEGUYER DE CHANCOURTOIS (a) Konstruktion der Helix; (b) Projektion des Zylindermantels auf die Ebene [LECOQ DE BOISBAUDRAN, 1891].



Abbildung 1.8-15. CHARLES ADOLPHE WURTZ, französischer Arzt und Chemiker (geb. am 26. 11. 1817 in Wolfisheim, gest. am 12. 05. 1884 in Paris).



Abbildung 1.8-16. ALEXANDER WILLIAM WILLIAMSON, englischer Chemiker (geb. am 01. 05. 1824 in Wandsworth, London, gest. am 06. 05. 1904 in Hindhead, Surrey).

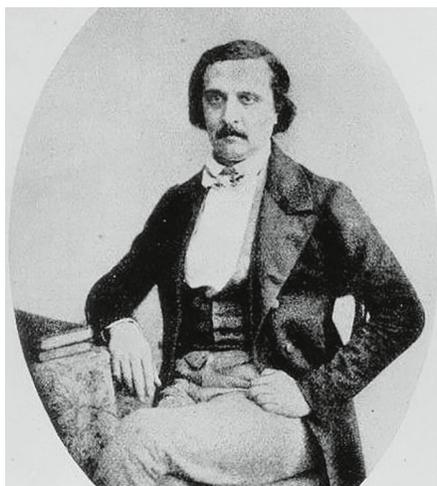


Abbildung 1.8-17. CARL FRIEDRICH GERHARDT, französischer Chemiker (geb. am 21. 08. 1816 in Straßburg, gest. am 19. 08. 1856 in Straßburg).

In der Dekade von 1860 bis 1870 erfolgt dann der Durchbruch, indem eine eindeutige Festlegung der relativen Atommassen gelang. Wichtige Vorarbeiten dafür waren die Substitutionstheorie von DUMAS [KLAGES, 1957, S. 11; DUMAS, 1840], die Typentheorie von WURTZ (Abb. 1.8-15), WILLIAMSON (Abb. 1.8-16) und GERHARDT (Abb. 1.8-17) [KLAGES, 1957, S. 13] und die Bestimmung der Wertigkeit bzw. Valenz durch KÉKULÉ (Abb. 1.8-18) [KLAGES, 1957, S. 14; KÉKULÉ, 1858]. Wie schon dargelegt, erlaubte die Wiederbelebung der AVOGADROSCHEN Hypothese von 1811 durch CANNIZZARO die Bestimmung der Atom- und Molekülmassen verdampfbarer Stoffe; für nicht verdampfbar Substanzen (vor allem für Metalle) konnten sie über die Atomwärmernach der Regel von DULONG-PETIT erhalten werden [CANNIZZARO, 1858].

Substitutionstheorie

besagt, dass sich der Typus einer Verbindung bei Substitutionsreaktionen nicht verändert. Beispiel: Essigsäure/Trichloressigsäure bei der Substitution von Wasserstoff durch Chlor.

Typentheorie

besagt, dass sich die Verbindungen von Grundtypen dadurch ableiten, dass Wasserstoff durch (meist organische) Reste sukzessiv ersetzt wird. Z.B. gehören zum

- Grundtypus Wasser: Alkohole, Ether, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, aber auch Dischwefelsäure u.a.
- Grundtypus Ammoniak: primäre, sekundäre, tertiäre Amine, Säureamide usw.

Vierbindigkeit des Kohlenstoffs

Postulat von KÉKULÉ (1858), dass ein Kohlenstoffatom generell über vier Valenzen verfügt und dass sich Kohlenstoffatome auch gegenseitig unter Absättigung je einer Valenz pro Atom verknüpfen können.

Valenz

(lat.: valere «kräftig sein, gesund sein, wohl ergehen») bedeutet die Fähigkeit eines Atoms, durch eine Bindung zu einem Partner einen unter vorgegebenen Bedingungen im Vergleich zum Ausgangszustand günstigeren Zustand zu erreichen (um sich sozusagen wohler zu fühlen bzw. einen energetisch günstigen Zustand zu erreichen).

Bindigkeit

Zahl der wirkenden Valenzen.

Der erste Chemiker-Kongress (Karlsruhe, 1878) löste dann eine Fülle von Vorschlägen für eine auf den nun eindeutig bestimmten Atommassen basierende Systematik der chemischen Elemente aus.

Kurz nach der unbeachtet gebliebenen Publikation der „Tellurischen Helix“ von BEGUYER DE CHANCOURTOIS (1862/63, s. oben stehenden Exkurs) erschien 1864 das „Gesetz der Oktaven“ von NEWLANDS [NEWLANDS, 1864/65]. SCHMIDT beschreibt diesen historisch bedeutsamen Schritt wie folgt [SCHMIDT, 1917]:

” Die Arbeiten des englischen Forschers JOHN NEWLANDS führen bis dicht an die Pforte des periodischen Systems. Im August des Jahres 1864 kündigte NEWLANDS der Chemical Society in London die Entdeckung einer merkwürdigen Gesetzmäßigkeit unter den Elementen an, die sich auf folgende Weise zu erkennen gibt. Ordnet man die Elemente nach steigendem Atomgewicht unter Zugrundelegung der CANNIZZAROSchen Werte und nummeriert man sie gleichzeitig fortlaufend, also Wasserstoff 1, Lithium 2, Beryllium 3, Bor 4 usw., indem man jedem Element mit einem neuen Atomgewicht eine neue Nummer gibt, für Elemente mit gleichem Atomgewicht aber dieselbe Nummer beibehält, so zeigt sich, dass, wenn man von irgend einem Element ausgeht, immer das achte in Bezug auf seine Eigenschaften eine Art Wiederholung des ersten ist, wie die Oktave in der Musik.

Im Jahr 1865 ordnete NEWLANDS sämtliche Elemente auf die angegebene Weise und brachte dadurch das „Gesetz der Oktaven“ zu noch schärferem Ausdruck. Allerdings waren bei einigen Elementen Umstellungen in der Reihenfolge notwendig.

“



Abbildung 1.8-18. AUGUST KÉKULÉ VON STRADONITZ, deutscher Chemiker und Naturwissenschaftler (geb. am 07. 09. 1829 in Darmstadt, gest. am 13. 07. 1896 in Bonn).

Tabelle 1.8-1 NEWLANDS Tabelle zum Gesetz der Oktaven (da in der heute üblichen Anordnung der Elemente im Periodensystem verwandte Elemente in senkrechten „Gruppen“ untereinander stehen, sind hier Zeilen und Spalten der ursprünglichen Tabelle vertauscht, die Autoren). Elemente derselben natürlichen Familie sind in jeder Gruppe (Spalte) farbig hinterlegt.

1 Wasserstoff	2 Lithium	3 Beryllium	4 Bor	5 Kohlenstoff	6 Stickstoff	7 Sauerstoff
8 Fluor	9 Natrium	10 Magnesium	11 Aluminium	12 Silicium	13 Phosphor	14 Schwefel
15 Chlor	16 Kalium	17 Calcium	19 Chrom	18 Titan	20 Mangan	21 Eisen
22 Cobalt u. Nickel	23 Kupfer	25 Zink	24 Yttrium	26 Indium	27 Arsen	28 Selen
29 Brom	30 Rubidium	31 Strontium	33 Cer u. Lanthan	32 Zirkon	34 Didym u. Molybdän	35 Rhodium u. Ruthenium
36 Palladium	37 Silber	38 Cadmium	40 Uran	39 Zinn	41 Antimon	43 Tellur
42 Iod	44 Caesium	45 Barium	46 Tantal	47 Wolfram	48 Niob	49 Gold
		u. Vanadium				
50 Platin u. Iridium	53 Thallium	54 Blei	56 Thorium	52 Quecksilber	55 Wismut	51 Osmium

Aus der Tabelle erkennt man, dass i. Allg. die Nummern verwandter Elemente, später Ordnungszahl genannt, um 7 oder ein Vielfaches von 7 differieren, dass also die Elemente derselben Vertikalreihe (geändert, die Verfasser) in einer solchen Beziehung zueinander stehen wie die zu einer oder mehreren Oktaven gehörigen Töne in der Musik. Geht man z.B.

vom Natrium (9) aus, so gelangt man über 7 Elemente zu seinem nächsten Analogen Kalium (16), über weitere 14 Elemente zu dem verwandten Rubidium (30) und abermals über 14 Elemente zu dem derselben natürlichen Familie angehörigen Caesium (44).

Diese eigentümlichen Beziehungen sind es, die NEWLANDS als das Gesetz der Oktaven bezeichnet.

Ordnungszahl (empirisch)

gibt den Platz in der Reihe aller Elemente an, die nach steigender Atommasse geordnet sind.



Abbildung 1.8-19. JULIUS LOTHAR MEYER, deutscher Arzt und Chemiker (geb. am 19. 08. 1830 in Varel, Oldenburg, gest. am 11. 04. 1895 in Tübingen).

Auch NEWLANDS hat das Schicksal so vieler Urheber origineller Ideen erfahren müssen; sein Gesetz der Oktaven fand bei den zeitgenössischen Gelehrten weder Verständnis noch Beachtung, ja es wurde sogar abgelehnt.

Zur selben Zeit erstellte MEYER (Abb. 1.8-19) eine Systematik der chemischen Elemente auf Grund von Atomvoluminaturven (Abb. 1.8-21). Auch wenn nicht alle Elemente vermessen wurden, so lässt sich doch das Vorliegen von sechs Perioden deutlich erkennen.

Praktisch gleichzeitig und unabhängig erarbeitete MENDELEJEFF (Abb. 1.8-20) eine Elementtabelle (Abb. 1.8-22 und 1.8-23), die einerseits auf Grund der Atommassen, andererseits auf Grund sich periodisch wiederholender chemischer Affinitäten in sieben Gruppen (wie bei NEWLANDS) geordnet ist.

Er erkannte, dass sich die Stöchiometrie der Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen dann in systematischer Weise ändern:

Nummer der Gruppe	1	2	3	4	5	6	7
Wasserstoffverbindung: Verhältnis Element/Wasserstoff	–	–	–	1:4	1:3	1:2	1:1
Sauerstoffverbindung: Verhältnis Element/Sauerstoff	2:1	2:2 (1:1)	2:3	2:4 (1:2)	2:5	2:6	2:7

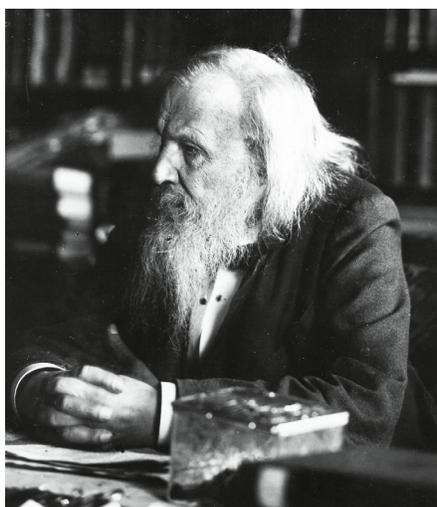


Abbildung 1.8-20. DIMITRIJ IWANOWITSCH MENDELEJEFF russischer Chemiker (geb. am 27. 01.^{jul}/08. 02.^{greg} 1834 in Tobolsk, gest. am 20. 01.^{jul}/02. 02.^{greg} 1907 in St. Petersburg).

MENDELEJEFFS System, das als eigentliche Grundlage des heutigen Periodensystems anzusehen ist, war nicht vollständig. Einerseits fehlte eine ganze Gruppe von Elementen, die der Edelgase. Andererseits mussten die Plätze für noch nicht entdeckte, aber zu postulierende Elemente freigehalten werden. Er konnte aber durch Interpolation deren chemische Affinität (Wertigkeit, Säure/Base-Verhalten, etc.) und auch physikalische Eigenschaften (Schmelz- bzw. Siedepunkte, etc.) voraussagen [MENDELEJEFF, 1869–1871].

Die Voraussagen für die mit ■ gekennzeichneten Elemente in Abbildung 1.8-22 wurden durch deren Entdeckung in überzeugender Weise bestätigt. Weil die postulierten, noch nicht entdeckten Elemente noch keine Namen hatten bezeichnete er sie mit der Vorsilbe Eka (Sanskrit: *eka* «Eins») vor dem Namen des Elements, das in seinem Periodensystem über ihm stand; so sollte die Verwandtschaft zwischen diesen Elementen aufgezeigt werden.

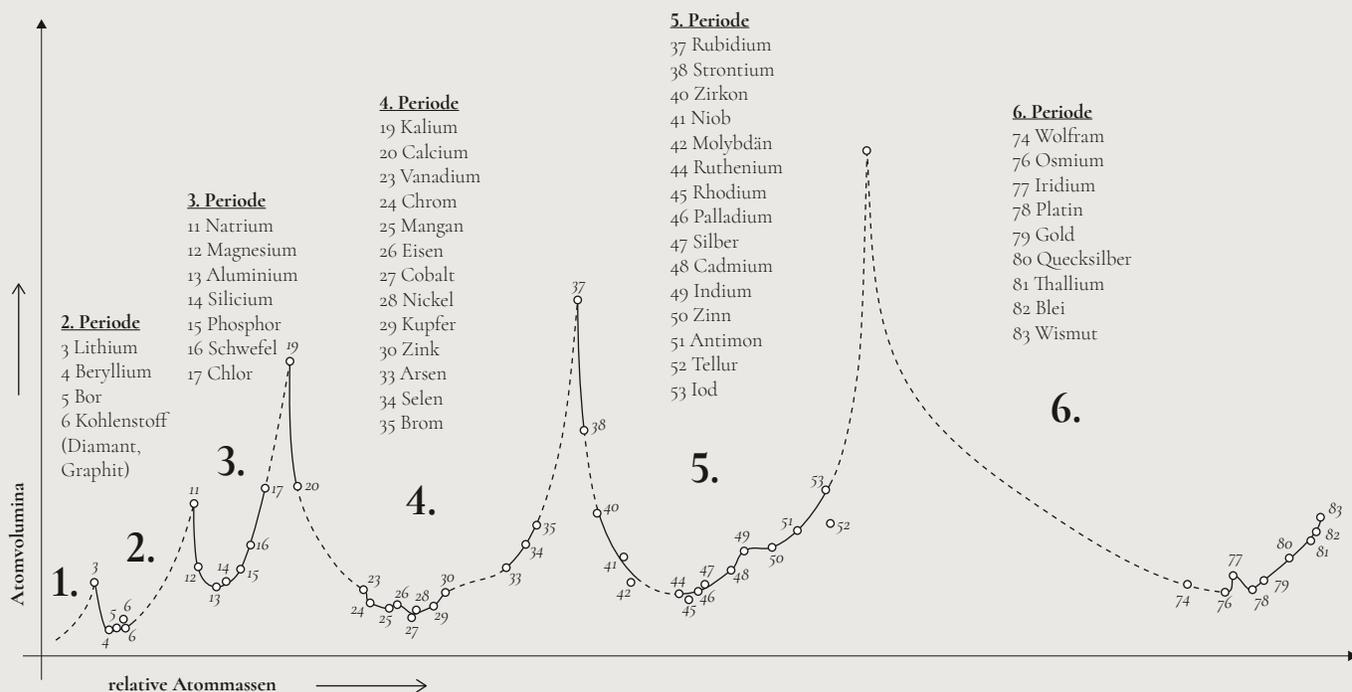


Abbildung 1.8-21. MEYERS Atomvoluminakarven. Die Ziffern geben die heute gültigen Ordnungszahlen wieder, die damals noch nicht vorlagen, weil nicht alle Elemente bekannt waren. Die Messwerte ab Ziffer 74 sind nach den heute gültigen Atommassen geordnet (die Autoren).

Reihe \ Gruppe	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII
①	—	—	1 : 4	1 : 3	1 : 2	1 : 1	—	
②	2 : 1	1 : 1	2 : 3	1 : 2	2 : 5	1 : 3	2 : 7	1 : 4
1	Wasserstoff (1)							
2	Lithium (7)	Beryllium (9)	Bor (11)	Kohlenstoff (12)	Stickstoff (14)	Sauerstoff (16)	Fluor (19)	
3	Natrium (23)	Magnesium (24)	Aluminium (27)	Silicium (28)	Phosphor (31)	Schwefel (32)	Chlor (35,5)	
4	Kalium (39)	Calcium (40)	■ (44)	Titan (48)	Vanadium (51)	Chrom (52)	Mangan (55)	Eisen (56) Cobalt (59) Nickel (59) Kupfer (63)
5	[Kupfer (63)]	Zink (65)	■ (68)	■ (72)	Arsen (75)	Selen (78)	Brom (80)	
6	Rubidium (85)	Strontium (87)	? Yttrium (88)	Zirkon (90)	Niob (94)	Molybdän (96)	■ (100)	Ruthenium (104) Rodhium (104) Palladium (106) Silber (108)
7	[Silber (108)]	Cadmium (112)	Indium (113)	Zinn (118)	Antimon (122)	Tellur (125)	Iod (127)	
8	Caesium (133)	Barium (137)	? Didym (138)	? Cer (140)	□	□	□	□ □ □
9	[□]	□	□	□	□	□	□	
10	□	□	? Erbium (178)	? Lanthan (180)	Tantal (182)	Wolfram (184)	□	Osmium (195) Iridium (197) Platin (198) Gold (199)
11	[Gold (199)]	Quecksilber (200)	Thallium (204)	Blei (207)	Wismut (208)	□	□	
12	□	□	□	Thorium (231)	□	Uran (240)	□	□ □ □

Abbildung 1.8-22. MENDELEJEFFS System der Elemente von 1871. (1), (2) stellen die Maximalwerte des Verhältnisses Element/Wasserstoff bzw. Element/Sauerstoff in den entsprechenden binären Verbindungen dar; die relativen Atommassen sind in Klammern angegeben.



Abbildung 1.8-23. MENDELEJEFFS Periodensystem im Hörsaal des Chemischen Instituts in St. Petersburg.

Postuliertes Element	heutiger Name	Jahr der Entdeckung, Entdecker
Eka-Bor	Scandium	1879 L. F. NILSON
Eka Aluminium	Gallium	1875 LECOQ DE BOISBAUDRAN
Eka-Silicium	Germanium	1885 C. WINKLER
Eka-Mangan	Technetium	1937 C. PERRIER, E. G. SEGRÉ (künstlich hergestellt)

Bei den höheren Reihen >7 häuften sich die freizuhaltenden Stellen in MENDELEJEFFS System und die Voraussetzungen wurden zunehmend schwieriger. Dies liegt daran, dass – wie man heute weiß – die Reihen immer länger werden, d.h. immer mehr Elemente enthalten.

Ia												VIIIa							
Wasserstoff 1,0079											Helium 4,0026								
IIa												IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa			
Lithium 6,941	Beryllium 9,0122											Bor 10,813	Kohlenstoff 12,011	Stickstoff 14,007	Sauerstoff 15,999	Fluor 18,998	Neon 20,180		
IIIb		IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb		Ib	IIb	Aluminium 26,981	Silicium 28,085	Phosphor 30,974	Schwefel 32,067	Chlor 35,451	Argon 39,948				
Natrium 22,990	Magnesium 24,305	Titan 47,867	Vanadium 50,941	Chrom 51,996	Mangan 54,938	Eisen 55,845	Cobalt 58,933	Nickel 58,693	Kupfer 63,546	Zink 65,380	Gallium 69,723	Germanium 72,631	Arsen 74,922	Selen 78,972	Brom 79,904	Krypton 83,798			
Kalium 39,098	Calcium 40,078	Scandium 44,956	Zirkonium 91,224	Niob 92,906	Molybdän 95,95	Technetium 97,907	Ruthenium 101,07	Rhodium 102,905	Palladium 106,42	Silber 107,868	Cadmium 112,414	Indium 114,818	Zinn 118,711	Antimon 121,760	Tellur 127,60	Iod 126,904	Xenon 131,294		
Rubidium 85,468	Strontium 87,620	Yttrium 88,906	Hafnium 178,49	Tantal 180,948	Wolfram 183,84	Rhenium 186,207	Osmium 190,23	Iridium 192,217	Platin 195,085	Gold 196,967	Quecksilber 200,592	Thallium 204,384	Blei 207,2	Bismut 208,980	Polonium 209,98	Astat (210)	Radon (222)		
Caesium 132,906	Barium 137,328	Lanthan 138,906	(1)	(2)	Rutherfordium (267)	Dubnium (269)	Seaborgium (270)	Bohrium (272)	Hassium (273)	Meitnerium (277)	Darmstadtium (281)	Roentgenium (281)	Copernicium (285)	Nihonium* (286)	Flerovium (289)	Moscovium* (289)	Livermorium* (293)	Tennessine* (293)	Oganesson* (294)
Franzium (223)	Radium (226)	Actinium (227)	(90-103)	(90-103)	Cer 140,116	Praseodym 140,908	Neodym 144,242	Promethium (145)	Samarium 150,360	Europium 151,964	Gadolinium 157,25	Terbium 158,925	Dyspromium 162,500	Holmium 164,930	Erbium 167,259	Thulium 168,934	Ytterbium 173,045	Lutetium 174,967	
		(2)	(90-103)	(90-103)	Thorium 232,038	Protactinium 231,036	Uran 238,029	Neptunium (237)	Plutonium (244)	Americium (243)	Curium (247)	Berkelium (247)	Californium (251)	Einsteinium (252)	Fermium (257)	Mendelevium (258)	Nobelium (259)	Lawrencium (262)	

* IUPAC Vorschlag

Abbildung 1.8-24. Heute gültiges Periodensystem, in dem alle existierenden Elemente nicht nur die in der Natur vorkommenden, sondern auch die künstlich hergestellten aufgeführt sind. Dass alle Elemente erfasst sind, lässt sich beweisen, wenn man berücksichtigt, dass die Atome aus noch kleineren Teilchen zusammengesetzt sind, worauf an dieser Stelle jedoch nicht eingegangen werden soll.

Abbildung 1.8-24 zeigt das heute gültige Periodensystem, in dem alle existierenden Elemente, nicht nur die in der Natur vorkommenden, sondern auch die künstlich hergestellten, aufgeführt sind. In diesem System sind keine Lücken mehr enthalten. Dass alle Elemente erfasst sind, lässt sich beweisen, wenn man berücksichtigt, dass die Atome aus noch kleineren Teilchen zusammengesetzt sind, worauf an dieser Stelle jedoch noch nicht eingegangen werden soll.

Aber wenn man die relative Atommasse als Kriterium für die Reihenfolge der Elemente („Ordnungszahl“) heranzieht, ergibt sich, bis auf wenige Ausnahmen, die richtige Reihenfolge. Die Ausnahmen sind Kalium/Argon, Cobalt/Nickel, Tellur/Iod und Thorium/Protactinium; in diesen Fällen kann die Einordnung anhand der chemischen Eigenschaften vorgenommen werden.

Im heutigen Periodensystem sind Elemente mit vergleichbaren chemischen Eigenschaften (im Sinne der Triaden von DÖBEREINER) untereinander in **Gruppen** angeordnet. Die Gruppen enthalten z.T. mehr als drei Elemente, wie z.B.

- Gruppe Ia: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Francium;
- Gruppe VIa: Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Polonium.

Die Elemente von schon von DÖBEREINER erkannten Triaden sind unterstrichen.

Die einzelnen Gruppen werden nach Maßgabe der Ordnungszahl nebeneinander gestellt. Dabei entstehen unterschiedlich lange waagerechte Reihen („**Perioden**“) von 2, 8, 18 bzw. 32 Elementen.

Im Periodensystem unterscheidet man drei Gruppen von Elementen:

- **Hauptgruppenelemente** (Gruppen Ia–VIIa) mit 2, dann 8 Elementen pro Periode;
- **Übergangselemente** mit 10 Elementen pro Periode;
- **Lanthanoide** und **Actinoide** mit 14 Elementen pro Periode.

Die Gruppen der Übergangselemente werden auch Nebengruppen genannt, weil die jeweilige Gruppe ursprünglich neben die Hauptgruppe gestellt wurde, mit der sie ähnliche Eigenschaften aufwies. Z.B. bilden die Elemente der Gruppe IIa und IIb Oxide mit der Zusammensetzung Element:Sauerstoff = 1 : 1, die der Gruppen VIa und VIb solche mit der Zusammensetzung 1 : 3. Da es in den Perioden jeweils nur 8 Hauptgruppenelemente, aber 10 Nebengruppenelemente gibt, mussten drei Elemente in der Gruppe VIIb zusammengefasst werden. Die Reihenfolge der Nummerierung wird durch die Ordnungszahl bestimmt.

Periodensystem

*Anordnung der Elemente nach steigender Ordnungszahl in senkrecht angeordneten **Gruppen** von Elementen gleicher chemischer Eigenschaften, die nebeneinander gemäß der Ordnungszahl angeordnet werden. Die nebeneinander stehenden Elemente bilden **Perioden**. Sie umfassen die Elemente geordnet nach steigender Ordnungszahl, die mit einem Element der Gruppe Ia beginnen und mit einem Element der Gruppe VIIa enden. Sie haben unterschiedliche Längen von 2, 8, 18 und 32 Elementen.*

Exkurs

Valenz und Bindigkeit

Aus den Massenbilanzen chemischer Reaktionen und der Kenntnis der relativen Atommassen der beteiligten Elemente konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

- Elementarer Wasserstoff liegt in Form zweiatomiger Moleküle vor; jedes Wasserstoffatom kann also nur ein weiteres Wasserstoffatom binden. Daher wird ein Wasserstoffatom als einbindig angesehen.
- Ein Kohlenstoffatom kann maximal vier Wasserstoffatome binden, ist dementsprechend vierbindig.
- Im Stoff Ethan sind nur noch drei Wasserstoffatome an ein Kohlenstoffatom gebunden. Die Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms erfordert dann, dass die vierte Valenz durch eine Bindung zu einem weiteren Kohlenstoffatom mit drei Wasserstoffatomen abgesättigt wird. Zwischen den beiden Kohlenstoffatomen wird also eine Einfachbindung ausgebildet.
- Im Stoff Ethen sind pro Kohlenstoffatom nur noch zwei Wasserstoffatome gebunden. Dementsprechend müssen gegenüber einem zweiten Kohlenstoffatom mit zwei gebundenen Wasserstoffatomen zwei Valenzen abgesättigt werden, d.h., zwischen den zwei Kohlenstoffatomen liegt eine Doppelbindung vor.
- Im Stoff Ethin ist jeweils nur noch ein Wasserstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden; dann müssen an jeden Kohlenstoffatom noch drei Valenzen abgesättigt werden, also bei der Verknüpfung unter Ausbildung einer Dreifachbindung.
- Diese Vorstellungen wurden durch die Bestimmung der molaren Massen (früher: Molegewichte) der jeweiligen Verbindungen bestätigt.
- Ein Sauerstoffatom kann — anders als ein Kohlenstoffatom — maximal zwei Wasserstoffatome binden, ist also zweibindig. Daraus lässt sich schließen und auch experimentell bestätigen, dass ein Kohlenstoffatom maximal zwei Sauerstoffatome binden kann, wobei jeweils zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom zwei Valenzen unter Bildung einer Doppelbindung abgesättigt werden.
- Auch elementarer Sauerstoff liegt als zweiatomiges Molekül vor; hier müssen also die beiden Sauerstoffatome durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft sein.

Auf Grund dieser Zusammenhänge ist leicht einzusehen, dass die beliebige Kombination dieser Bausteine unter Beachtung der jeweiligen Bindigkeit zu einer Vielzahl von Verbindungen führt. Zum Beispiel kann ein Kohlenstoffatom, das mit zwei Wasserstoffatomen verbunden ist, kombiniert werden mit einem Sauerstoffatom unter Bildung von Formaldehyd oder mit zwei weiteren Kohlenstoffatomen, die ihrerseits mit drei weiteren Wasserstoffatomen verbunden sind, zu Propan.

Mit den drei Bausteinen Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff lassen sich beliebig viele Kombinationen bzw. Verbindungen erdenken, von denen viele schon realisiert sind.

Wie gezeigt, ist ein Wasserstoffatom einbindig, ein Sauerstoffatom zweibindig; dementsprechend ist ein Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatomen äquivalent. Aus der von MENDELEJEFF aufgefundenen Systematik für Verbindungen von Elementen

der Gruppen IVa bis VIIa seines Periodensystems lassen sich dann die maximalen Bindigkeiten der Atome dieser Elemente gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff angeben. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung:

Gruppe	4	5	6	7
Wasserstoffverbindung: Verhältnis Element/ Wasserstoff	1:4	1:3	1:2	1:1
Sauerstoffverbindung: Verhältnis Element/Sauerstoff	2:4	2:5	2:6	2:7
Bindigkeit gegenüber Wasserstoff	4	3	2	1
Bindigkeit gegenüber Sauerstoff	4	5	6	7
Summe der Bindigkeiten	8	8	8	8

Bei diesen Elementen ergänzen sich also die maximalen Bindigkeiten gegenüber Wasserstoff einerseits und gegenüber Sauerstoff andererseits zu 8. Diese Regel formulierte ABEGG (Abb. 1.8-25) im Jahre 1904.



Abbildung 1.8-25. RICHARD ABEGG, deutscher Chemiker (geb. am 09. 01. 1869 in Danzig, gest. am 03. 04. 1910 in Tessin (Pommern), heute Cieszyn bei Koszalin).

Literatur:

BEGUYER DE CHANCOURTOIS A. E., *Mémoire sur un classement des corps simples ou radicaux vis tellurique*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Paris, **1862**, 54, 757-761 und 840-843 und 967-971, *Tableau du classement naturel des corps simples, dit vis tellurique*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Paris, **1862**, 55, 600-601, *Suite du mémoire de la vis tellurique, adressé à propos du thallium* C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Paris, **1863**, 56, 479-482.

CANNIZZARO S., *Abriss eines Lehrgangs der Theoretischen Chemie, vorgetragen an der Universität Genua 1858*, OSTWALDS Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 30, Verlag von WILHELM ENGELMANN, Leipzig, **1891**.

CAREY LEA M., *Numerical Relations existing between the Equivalent Numbers of Elementary Bodies*, Chem. News, **1860**, 2, 110-111 und 134-135.

DÖBEREINER J. W., *Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie*, Ann. d. Phys., **1829**, 91, 301-307.

DUMAS J., *Über das Gesetz der Substitution und die Theorie der Typen*, Liebigs Ann. Chem. u. Pharm., **1840**, 33, 259-300.

DUMAS J., *Mémoire sur les équivalents des corps simples*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Paris, **1857**, 45, 709-731.

DUMAS J., *Über die Äquivalentgewichte der einfachen Körper*, Liebigs Ann. Chem. u. Pharm., **1858**, 105, 74-108 und **1858**, 108, 324-326.

GMELIN L., *Handbuch der anorganischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. I, S. 52 und 456, Heidelberg, **1843**.

HESS G. H., *Über J. B. Richters Arbeiten*, J. Prakt. Chem., **1841**, 24, 420-438.

HOFMANN K. A., *Anorganische Chemie*, Herausgeber: ULRICH HOFMANN und WALTER RÜDORFF, 15. Auflage, FRIEDRICH VIEHWEG & Sohn, Braunschweig, **1955**, 803.

KÉKULÉ A., *Über die Constitution und die Metamorphose der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs*, Liebigs Ann. Chem. u. Pharm., **1858**, 106, 129-159.

KLAGES F., *Lehrbuch der Organischen Chemie, Band II, Theoretische und Allgemeine Organische Chemie*, WALTER DE GRUYTER & Co., Berlin, **1957**.

KRÄTZ O., *Neue Erkenntnisse über die Anfänge des Periodensystems. Johann-Ludwig Falckners System natürlicher Elementfamilien*, Nachr. Chem. Techn., **1972**, 20, 459-460.

LECOQ DE BOISBAUDRAN P. E. und DE LAPPARENT A., *Sur une réclamation de priorité en faveur de M. De Chancourtois, relativement aux numériques des poids atomiques*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Paris, **1891**, 112, 77-81.

MENDELEJEFF D., *Die Beziehung zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten*, OSTWALDS Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 68, Verlag von WILHELM ENGELMANN, Leipzig, **1895**.

MEYER L., *Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte*, Liebigs Ann. Chem. u. Pharm., **1870**, VII. Supplementband, 345-364.

NEWLANDS J. R., *On Relations among the Equivalents*, Chem. News, **1863**, 7, 70.

NEWLANDS J. R., *On Relations among the Equivalents*, Chem. News, **1864**, 10, 59-60.

NEWLANDS J. R., *On the Law of Octaves*, Chem. News, **1865**, 12, 83.

PETTENKOFER M., *Über die regelmäßigen Abstände der Äquivalentzahlen der sogenannten einfachen Radikale*, Liebigs Ann. Chem. u. Pharm., **1858**, 105, 187-202.

QUINN C. W., *Relations between the Elementary Equivalents*, Chem. News, **1861**, 4, 253.

RENATUS E., *Julius Quaglio (1833–1899) und die Geschichte des Periodensystems*, Chemie in unserer Zeit, **1983**, 17, 96–102.

RUDOLF G., *Das Periodische System, seine Geschichte und Bedeutung für die Chemische Systematik*, Deutsche Ausgabe, Übersetzung unter Mitwirkung von HANS RIESENFELD, Verlag von LEOPOLD VOSS, Hamburg und Leipzig, **1904**.

SCHMIDT C., *Das Periodische System der chemischen Elemente*, Verlag JOHANN AMBROSIUS BARTH, Leipzig, **1917**.

SCHWARZKOPF-PRAG P., *Jeremias Benjamin Richter*, Chem.-Ztg., **1907**, 31, 471ff.



1.9 Der Raum wird erobert

Die Nutzung von Materialien im täglichen Leben gelang und gelingt auch heute noch besonders gut, wenn sie in bestimmten angepassten Formen vorliegen. Dies lässt sich besonders eindrücklich anhand der Bereitstellung und Verwendung von Baumaterialien zeigen. Hier werden Stoffe in genormte Formen gebracht, die als Ziegel oder behauene Steine zu einem Mauerwerk zusammengefügt werden können. Schon sehr früh verwendete man geometrisch wohl definierte Formen, u.a. Quader. Sie ließen sich leicht für raumerfüllende oder raumumschließende Konstruktionen einsetzen. Mit angemessenen mathematischen Kenntnissen ließen sich dann Bauwerke planen und ausführen (Abb. 1.9-1).

Mit den einfachen quaderförmigen Bausteinen ließen sich zunächst jedoch keine runden oder bogenförmige Strukturelemente bauen. Die Verwendung von genügend kleinen, entsprechend geformten Bausteinen erlaubte aber eine beliebig weitgehende Annäherung an die gewünschte, von Gerade und planer Ebene abweichende Form.

In der Natur gefundene Mineralien, aber auch aus Lösung ausfallende Salze bilden häufig wohlgeformte Kristalle. Sie sind durch ebene Flächen begrenzt. Während die Kantenlängen dieser Flächen bei verschiedenen Kristallen desselben Materials entsprechend der individuellen Entstehungsgeschichte unterschiedlich sein können, bleiben die Winkel zwischen den entsprechenden Kanten unverändert. Bei Kristallen spiegeln diese speziellen äußeren Formen wegen einer Ordnung mit langer Reichweite innerhalb der Struktur auch die innere Anordnung der Atome wider. Dies kann an einem Calcit-Kristall sehr eindrücklich gezeigt werden. Beim Zerschlagen desselben entstehen Fragmente, die eine analoge Form aufweisen (gleiche Winkel zwischen den Flächenkanten) wie der ursprüngliche Kristall (Abb. 1.9-2).

Diese Beobachtung führte schon früh zu der Annahme, dass Kristalle in kleinste Einheiten zerlegt werden können, aus denen — ähnlich wie ein Mauerwerk aus Back- oder Ziegelsteinen — durch Aneinanderreihen in allen drei Raumrichtungen der Kristall wieder rekonstruiert werden kann (Abb. 1.9-3). Diese kleinste Baueinheit nennt man Elementarzelle oder auch Einheitszelle (Abb. 1.9-4). Sie muss demnach durch ebene

◀ **Abbildung 1.9-1.** Bauwerke aus Stein: Pyramiden in Gizeh.

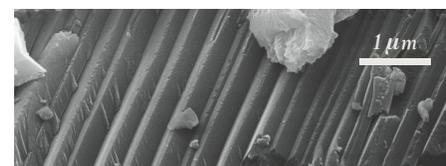
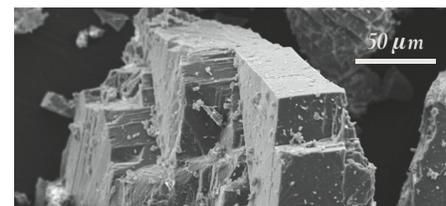
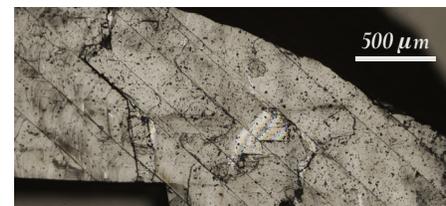


Abbildung 1.9-2. Calcit-Kristall und die aus ihm durch Schlag erzeugten Bruchstücke bzw. Fragmente.

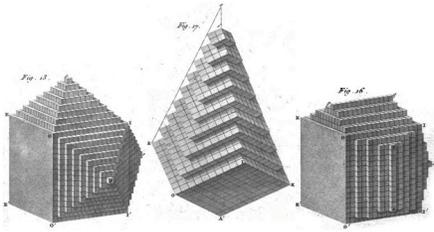


Abbildung 1.9-3. Historische Abbildungen einiger Salze.

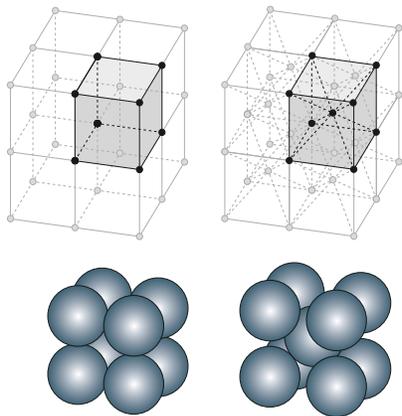


Abbildung 1.9-4. Elementarzellen der Metalle Polonium und Radium.

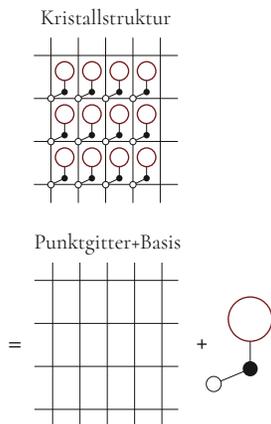


Abbildung 1.9-5. Regelmäßige Anordnung der Baueinheiten zum Kristall dargestellt durch Positionieren einer Basis aus drei Atomen auf den Gitterpunkten eines diskreten Punktgitters.

Flächen begrenzt sein, also ein Parallelepiped mit Kantenlängen oder Gitterkonstanten a, b, c sein. Darüber hinaus muss die chemische Zusammensetzung der in ihr enthaltenen Bausteine derjenigen des Gesamtkristalls entsprechen. Die Atome in der Elementarzelle bilden die sogenannte Basis des Kristalls (Abb. 1.9-5).

Parallelepiped

Das ist ein geometrischer Körper, der von 6 Parallelogrammen begrenzt wird, von denen je 2 gegenüberliegende deckungsgleich sind und in parallelen Ebenen liegen.

Elementarzelle

Kleinste Baueinheit, aus der ein Kristall raumfüllend allein durch translatorische Verschiebungen lückenlos aufgebaut werden kann, und die daher ein Parallelepiped sein muss. Die chemische Zusammensetzung der in der Elementarzelle enthaltenen Bausteine muss der des Kristalls entsprechen.

Basis des Kristalls

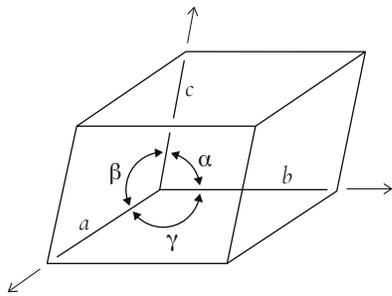
Die in der Elementarzelle enthaltenen Atome.

Da die Elementarzellen Parallelepipede sind, kann man, indem man sie in drei Raumrichtungen aneinanderreicht, den gesamten Raum lückenlos mit ihnen auffüllen, wie Würfelzucker ihre Pappschachtel. Die einzelnen Elementarzellen sind dann auf einem diskreten regelmäßigen Punktgitter angeordnet. Die Atompositionen gleicher Atome der Basis in zwei beliebigen Elementarzellen der Anordnung sind dann räumlich korreliert. Man gelangt von der Position des gewählten Atoms der einen Elementarzelle immer zu der äquivalenten Atomposition in der anderen Elementarzelle, indem man bestimmte ganzzahlige Vielfache der Gitterkonstanten a, b und c entlang ihrer jeweiligen Ausrichtung voranschreitet (Abb. 1.9-5).

Kristall (mikroskopisch)

(griech.: *krystallos* «Eis»; *mikroskopische Definition*) ist ein Festkörper, dessen Bausteine (Atome oder Moleküle) regelmäßig im Raum angeordnet sind und zwar so, dass man den gesamten Kristall im Raum durch translatorische Verschiebung einer Anordnung von wenigen Bausteinen (Basis) auf einem diskreten Punktgitter mit festen Gitterkonstanten in den drei Raumrichtungen aufbauen kann (Translationssymmetrie). Die Basis lässt sich immer von einer parallelepiped-förmigen Elementarzelle umschließen.

Für die parallelepiped-förmigen Elementarzellen, charakterisiert durch ihre Kantenlängen oder Gitterkonstanten a, b, c und die Winkel α, β, γ zwischen ihnen, lassen sich in sieben Typen definieren, die sich in ihren Kantenlängenverhältnissen und Winkelbeziehungen unterscheiden. Diese sieben Kristallsysteme spiegeln die Symmetrie des Kristalls wider, die sich wiederum in seinen makroskopischen Eigenschaften wiederfindet (Abb. 1.9-6).



kubisch	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
(ortho)rhombisch	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
monoklin	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ; \gamma\neq 90^\circ$
hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$
rhomboedrisch	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
triklin	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$

Abbildung 1.9-6. Kristallsysteme.

Zur Bewertung des Grads der Symmetrie einer betrachteten Raumstruktur werden geometrische Vorgehens- und Beschreibungsweisen herangezogen. Durch sogenannte Symmetrieeoperationen (Drehungen C_n und Spiegelungen σ) werden Raumstrukturen in identische, von der Ausgangssituation nicht unterscheidbare Anordnungen überführt (Abb. 1.9-7). Würde man die gleichartigen Bausteine bzw. Körperecken z.B. durch Nummern spezifizieren, könnte man die vollzogenen Operationen erkennen. Ohne diese Spezifizierung dürfen die beiden Anordnungen nicht zu unterscheiden sein.

Durch die Symmetrieeoperation wird der Raumstruktur ein Symmetrieelement zugeordnet, nämlich bei der Drehoperation eine Drehachse, bei der Spiegeloperation eine Spiegelebene. Die Symmetrie ist umso höher, je mehr Symmetrieelemente eine Raumstruktur aufweist.

Symmetrie

Konzept, um durch geometrische Vorgehensweisen (Definition von Symmetrieeoperationen und dazugehörigen Symmetrieelementen) das ästhetische Empfinden von Ebenmäßigkeit zu erfassen und zu klassifizieren.

Symmetrieeoperation

Geometrische Vorgehensweise, die einen Ausgangszustand einer Form bzw. einer Raumstruktur in einen identischen, d.h. nicht unterscheidbaren, Folgezustand überführt. Die wesentlichen Symmetrieeoperationen sind Drehungen und Spiegelungen sowie Kombinationen davon.

Symmetrieelement

legt auf Grund vollziehbarer Symmetrieeoperationen fest, durch welche Drehachsen und Spiegelebenen eine gegebene Raumstruktur spezifiziert ist.

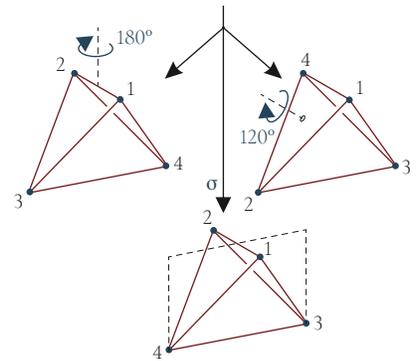
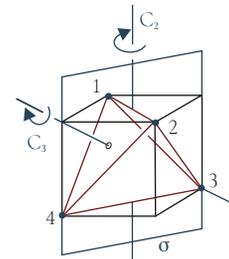
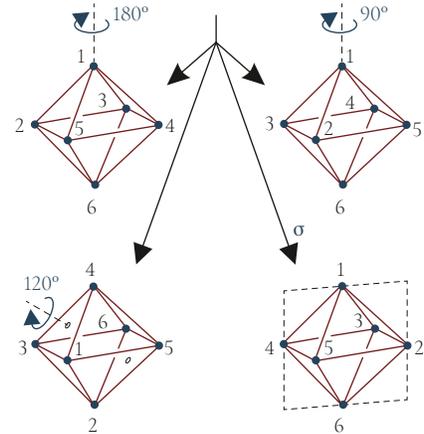
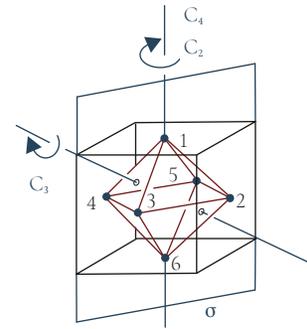


Abbildung 1.9-7. Einige typische Symmetrieeoperationen bzw. Symmetrieelemente im Tetraeder und Oktaeder (C_n =Drehachse, verknüpft mit der Drehung um $360^\circ/n$; σ =Spiegelebene, verknüpft mit der Spiegelung an ihr).

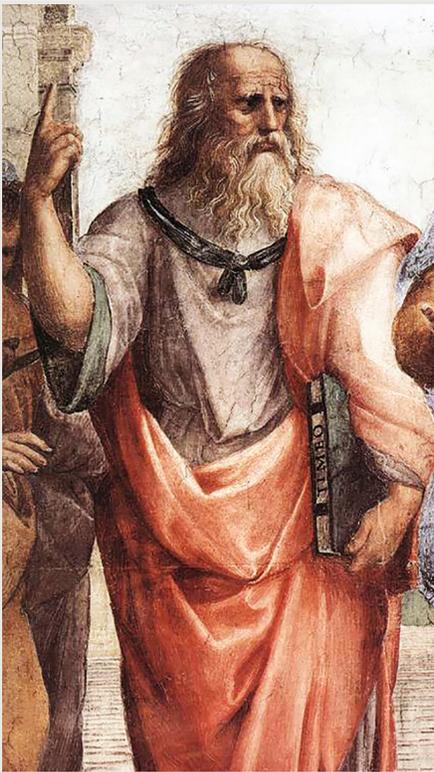


Abbildung 1.9-8. PLATON, griechischer Philosoph (geb. 428/427 v. Chr. in Athen oder Aigina, gest. 348/347 v. Chr. in Athen).

Exkurs

Platonische Körper

Frühe Ansätze zur Geometrisierung des Raumes finden sich auch in der griechischen Kultur. Darunter sind die durch höchste Symmetrien geprägten platonischen Körper (Abb. 1.9-9), die ausschließlich von gleichseitigen, gleichartigen Vielecken (Drei-, Vier- und Fünfecken) begrenzt sind, beispielhaft. Von ihnen kann aber nur der Würfel als Parallelepiped raumerfüllend gepackt werden.

Im Vergleich zu unregelmäßig geformten Körpern zeichnen sich die platonischen Körper durch hohe Symmetrie aus. Zur Bewertung des Grads der Symmetrie einer betrachteten Raumstruktur werden geometrische Vorgehens- und Beschreibungsweisen herangezogen.

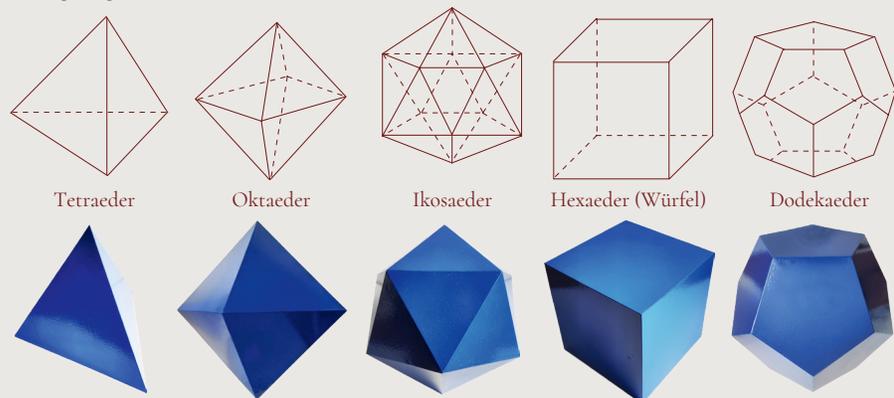


Abbildung 1.9-9. Platonische Körper.

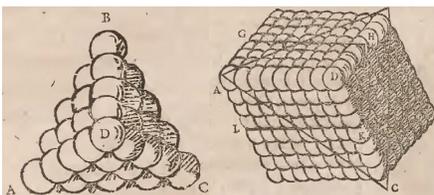
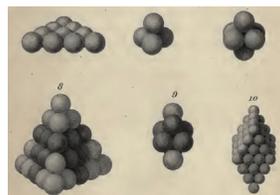


Abbildung 1.9-10. Kristallmodelle von HUYGENS und WOLLASTON.



Wie die platonischen Körper weisen auch die Elementarzellen unterschiedlich hohe Symmetrie bzw. unterschiedliche Symmetrieelemente auf. Die höchste Symmetrie hat die kubische, die niedrigste die trikline Elementarzelle.

Das abstrakte Konstrukt der Elementarzelle gibt noch keine Auskunft über die räumliche Anordnung und Geometrie der in ihr enthaltenen Bausteine bzw. Atome oder Atomgruppen.

Noch bevor das Konzept der Elementarzelle entwickelt wurde, stellten sich WOLLASTON (Abb. 1.9-11), HUYGENS (Abb. 1.9-12) und andere den Aufbau von Kristallen aus dreidimensionalen Anordnungen von Kugeln oder Ellipsoiden vor (Abb. 1.9-10). Die Elementarzelle ist dann so zu interpretieren, dass ihre Flächen diese Anordnungen umhüllen.

Später vereinigte HAÜY (Abb. 1.9-13) diese Vorstellungen zu einem Grundkonzept der modernen Kristallographie. Heute lassen sich mittels experimenteller Methoden zunächst nur die Massenschwerpunkte der eine Verbindung aufbauenden Atome bestimmen. Ihr Platzbedarf bzw. ihre räumliche Ausdehnung lässt sich ohne detaillierte Kenntnisse der jeweiligen Wechselwirkungen nicht ohne weiteres angeben.

Durch Bestimmung der Atomlagen in der Einheitszelle kann jedoch verständlich gemacht werden, dass bei identischer Zahl und Art der Bausteine unterschiedliche räumliche Anordnungen existieren können.



Abbildung 1.9-11. WILLIAM HYDE WOLLASTON, siehe auch Abbildung 1.6-35.

Schon 1824 isolierten WÖHLER (Abb. 1.9-14) und LIEBIG (Abb. 1.9-15) jeweils eine Verbindung aus Silber, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff im Verhältnis 1:1:1:1, die deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten zeigten. Während WÖHLERS Verbindung ziemlich inert war, erwies sich LIEBIGS Verbindung als äußerst explosiv („Knallsilber“). Die beiden Forscher bestanden darauf, dass durch ihre Analysen die Zusammensetzung korrekt wiedergegeben war. Dieses Dilemma wurde von BERZELIUS (Abb. 1.9-16) 1830 gelöst, indem er als erfahrener, aber auch die Beiden hochachtender Wissenschaftler erkannte, dass zwei Verbindungen mit unterschiedlicher räumlicher Anordnung der Bausteine (hier die Verknüpfung der Nichtmetallatome gemäß NCO und CNO) und damit unterschiedlichen energetischen Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen vorliegen. Für dieses Phänomen schlug er den Begriff Isomerie vor (siehe z.B. Abb. 1.9-17).

Isomerie

(griech.: isos «gleich», meros «Teil») Erscheinung, dass bei unterschiedlicher räumlicher Anordnung aber gleicher Zahl und Art von Bausteinen Stoffe mit unterschiedlichen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften existieren können.

Ein spezieller Fall von Isomerie liegt vor, wenn bei gleicher chemischer Zusammensetzung und identischen interatomaren Wechselwirkungen räumliche Anordnungen der Bausteine möglich sind, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und dementsprechend nicht zur Deckung gebracht werden können, vergleichbar der rechten und der linken Hand. Daher wird dieses Phänomen als Chiralität bezeichnet.

Chiralität (Händigkeit)

(griech.: cheir «Hand») Ein Objekt (z.B. die linke oder rechte Hand, aber auch manches Molekül) ist chiral, wenn es sich nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung bringen lässt.

Die beiden Formen chiraler Verbindungen verhalten sich gleichartig (gleicher Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit etc.), so lange sie von formneutralen, d.h. achiralen, Lösungsmitteln umgeben sind. Entsprechend laufen die Reaktionen der beiden Formen chiraler Verbindungen mit achiralen Reaktionspartnern auch gleichermaßen ab, weil die Wechselwirkungen zwischen den Reaktionspartnern dann ebenfalls formneutral sind.

*Formneutrales Lösungsmittel,
das selbst nicht chiral ist, nennt man achiral.*

Bei der Synthese chiraler Stoffe in formneutralem Lösungsmittel erhält man daher immer ein 1:1 Gemisch der beiden Formen, das als Racemat bezeichnet wird.



Abbildung 1.9-12. CHRISTIAAN HUYGENS, niederländischer Physiker und Mathematiker (geb. am 14. 04. 1629 in Den Haag, gest. am 08. 07. 1695 in Den Haag).



Abbildung 1.9-13. RENÉ-JUSTE HAÛY, französischer Kristallograph und Mineraloge (geb. am 28. 02. 1743 in St. Juste, gest. am 03. 06. 1822 in Paris).

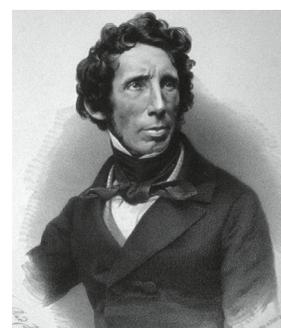


Abbildung 1.9-14. FRIEDRICH WÖHLER, deutscher Chemiker (geb. am 31. 07. 1800 in Eschersheim, gest. am 23. 09. 1882 in Göttingen).

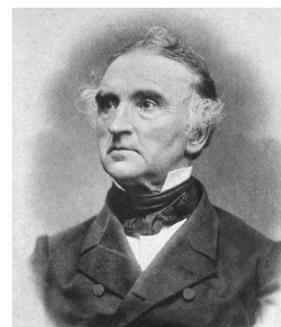


Abbildung 1.9-15. JUSTUS VON LIEBIG, deutscher Chemiker (geb. am 12. 05. 1803 in Darmstadt, gest. am 18. 04. 1873 in München).



Abbildung 1.9-16. JÖNS JAKOB FREIHERR VON BERZELIUS, schwedischer Mediziner und Chemiker (geb. am 20. 08. 1779 in Westerlösa, gest. am 07. 08. 1848 in Stockholm).

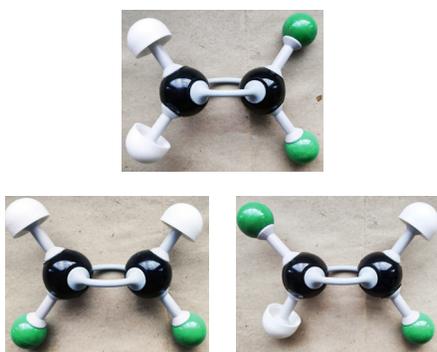


Abbildung 1.9-17. Isomere der Verbindung Dichlorethen aus zwei Wasserstoffatomen (weiß), zwei Kohlenstoffatomen (schwarz) und zwei Chloratomen (grün).



Abbildung 1.9-18. LOUIS PASTEUR, französischer Chemiker (geb. am 27. 12. 1822 in Dole, gest. am 28. 09. 1895 in Villeneuve l'Etang).

Racemat

(lat.: *acidum racemicum* «Traubensäure»*) 1:1-Gemisch der beiden Enantiomere einer chiralen Verbindung (Enantiomerenpaar), deren physikalische Eigenschaften von denen der reinen Enantiomere abweichen.

Enantiomerie

(griech.: *enantion* «Gegenteil») Spezielle Form der Stereoisomerie: Enantiomere verhalten sich zueinander wie Bild und Spiegelbild.

Stereoisomerie

(griech.: *stereos* «starr, hart, fest») beschreibt die unterschiedliche Anordnung der Bausteine eines Stoffes im Raum.

Als sich PASTEUR (Abb. 1.9-18) mit den Salzen der Weinsäure („Tartrate“) befasste, gelang ihm ein entscheidender Durchbruch. Er stellte fest, dass das Racemat Natriumammoniumtartrat spontan in zwei zueinander spiegelbildlichen Formen kristallisiert. Es war ihm möglich, per Hand die beiden Formen durch Auslese zu trennen. Insofern hatte PASTEUR Glück, als in diesem speziellen Fall die beiden Formen getrennt auskristallisierten, während i. Allg. Kristalle des Racemats erhalten werden, die auf molekularer Ebene eine 1:1 Zusammensetzung der beiden Formen der chiralen Moleküle aufweisen.

Alle Isomere, die nicht Enantiomere sind, bezeichnet man als Diastereomere. Diastereomere wiederum unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, ein Beispiel ist in Abb. 1.9-17 gezeigt.

Diastereomere

(griech.: *dia* «auseinander») Alle Isomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, sind Diastereomere.

Die Trennung der beiden Enantiomere eines Racemats lässt sich erreichen, wenn man das Racemat mit einem der Enantiomeren eines zweiten Racemats kombiniert. Dabei muss man nicht unbedingt auf chirale Verbindungen zurückgreifen, deren Enantiomere spontan getrennt kristallisieren, denn bei biogenen Stoffen beispielsweise findet man normalerweise nur eines der beiden Enantiomeren realisiert. Es steht also generell ein ganzer Pool chiraler Reagenzien zur Trennung von Enantiomerenpaaren zur Auswahl, worunter sich ein passendes für jeden speziellen Fall finden lässt.

Nun lässt sich nachvollziehen, dass bei der Wechselwirkung der beiden Enantiomere eines Enantiomerenpaars ($L^{(1)}$ und $R^{(1)}$) mit einem der Enantiomeren (z.B. $L^{(2)}$) eines zweiten Enantiomerenpaars ($L^{(2)}$ und $R^{(2)}$) sich die entsprechenden Kombinationen, also $L^{(1)}/L^{(2)}$ und $R^{(1)}/L^{(2)}$, nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten.

* Das Auftreten von Racematen wurde zuerst bei der Weinsäure und ihren Salzen beobachtet. Später wurde die Bezeichnung «Racemat» für das 1:1 Gemisch der Enantiomeren jeder beliebigen chiralen Verbindung übernommen.

Sie können daher als Diastereomere auf Grund unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften wie z.B. ihrer Löslichkeit getrennt werden. Das Spiegelbild zu $L^{(1)}/L^{(2)}$ ist nämlich $R^{(2)}/R^{(1)}$ und das zu $R^{(1)}/L^{(2)}$ ist $R^{(2)}/L^{(1)}$. Die Produkte $R^{(2)}/R^{(1)}$ und $R^{(2)}/L^{(1)}$ erhält man aber nur bei der Wechselwirkung des ersten Enantiomerenpaares $L^{(1)}$ und $R^{(1)}$ mit dem anderen Enantiomer (also $R^{(2)}$) des zweiten Enantiomerenpaares.

Dies soll im Folgenden anhand zweier Händepaare, die die zwei Enantiomerenpaare repräsentieren, veranschaulicht werden (Abb. 1.9-19). Dabei werden die Kombinationen zweier Enantiomere der beiden verschiedenen Enantiomerenpaare durch den jeweiligen Händedruck dargestellt. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Hände eingefärbt.

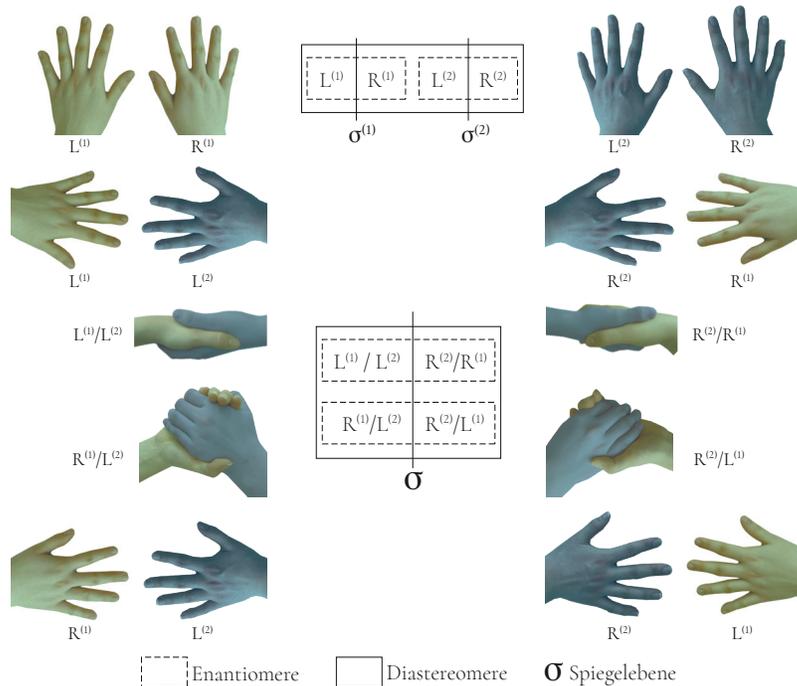


Abbildung 1.9-19. Visualisierung der Racemattrennung.

Wenn die diastereomeren Kombinationen $L^{(1)}/L^{(2)}$ und $R^{(1)}/L^{(2)}$ erst einmal getrennt sind, lassen sie sich jeweils mit einem formneutralen Agens spalten. Die Spaltprodukte $L^{(1)}$ und $L^{(2)}$ bzw. $R^{(1)}$ und $L^{(2)}$ sind ihrerseits Diastereomere und daher gut zu trennen. Analoges gilt für die Kombinationen $R^{(2)}/R^{(1)}$ und $R^{(2)}/L^{(1)}$.

Chiralität kann auch erzeugt bzw. beobachtet werden, wenn im Festkörper mit — für sich genommen — achiralen Bausteinen eine chirale Struktur

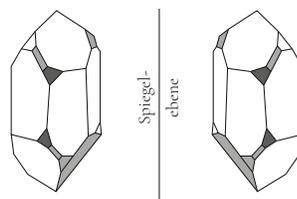


Abbildung 1.9-20. Rechts- und Linksquarz.

aufgebaut wird. Ein Beispiel dafür sind der Rechts- und Linksquarz, deren Bausteine aus Siliciumatomen, die tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben sind, bestehen (Abb. 1.9-20). Die tetraederartigen Bausteine sind selbst achiral, können aber untereinander zu chiralen Strukturen verknüpft werden.

Exkurs

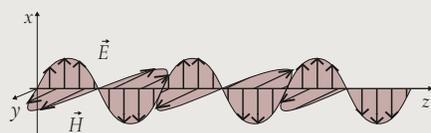


Abbildung 1.9-21. Elektromagnetische Welle.

Licht, Polarisation und optische Aktivität

Licht ist eine elektromagnetische Welle (Abb. 1.9-21). Wenn sich ein Lichtstrahl im Raum ausbreitet, dann schwingen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung als Amplitude das zugehörige elektrische Feld E und magnetische Feld H , die beide auch wieder senkrecht aufeinander stehen.

Die Richtung entlang der das elektrische Feld des Lichtstrahls hin und her schwingt (in der Abbildung die x -Richtung) nennt man die **Polarisationsrichtung**. Wenn alle Lichtstrahlen in einem Lichtbündel die gleiche Polarisationsrichtung haben und diese Richtung sich mit der Zeit nicht ändert, dann spricht man von linear polarisiertem Licht. Unpolarisiertes Licht wird beim Durchgang durch sogenannte Polarisatoren linear polarisiert.

Drehung der Polarisationsebene: Lösungen von chiralen Molekülen wie Zucker in Wasser, sind optisch aktiv. Racemate, in denen stets gleiche Konzentrationen der rechts- und linksdrehenden Enantiomere vorliegen, sind optisch inaktiv sind. D.h., die Polarisationsrichtung von linear polarisiertem Licht kann beim Durchgang durch Lösungen von optisch aktiven Molekülen gedreht werden. Für die Stärke der Drehung gilt:

$$\alpha \sim c \cdot L \quad (\text{Gl. 1.9-1})$$

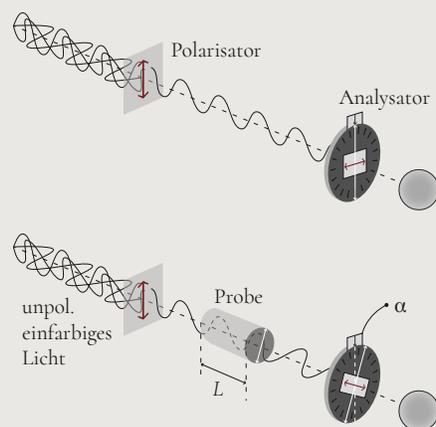


Abbildung 1.9-22. Schematischer Aufbau von Messung der Polarisationsdrehung bei optisch aktiven Stoffen.

Der Drehwinkel α für gelöste Stoffe ist proportional zur Konzentration c des Stoffes und zur Länge L der durchstrahlten Probe, hängt aber auch von der Wellenlänge ab.

Zum Messen der optischen Aktivität einer Lösung (Abb. 1.9-22), lässt man ein unpolarisiertes, paralleles Lichtbündel auf einen Polarisator vor der Lösung fallen. Nach dem Durchtritt durch den Polarisator ist das Licht dann linear polarisiert (hier senkrecht). Es passiert dann die Lösung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Bei einer optisch aktiven Flüssigkeit wird beim Durchgang die Polarisationsrichtung des Lichts kontinuierlich gedreht, so dass seine Polarisationsrichtung beim Austritt aus der Probe um den Winkel α zur ursprünglichen Polarisationsrichtung verdreht ist. Diese Polarisationsrichtung wird mit einem zweiten Polarisator, dem Analysator, bestimmt.

In der Praxis, misst man zunächst ohne Probe. Der Analysator wird dann so eingestellt, dass kein Licht durch ihn fällt, es auf dem Schirm hinter ihm dunkel ist. Seine Durchlassrichtung ist dann um 90° gegenüber der des ersten Polarisators verdreht (hier horizontale Ausrichtung). Stellt man dann eine optisch aktive Probe in den Strahlengang zwischen Polarisator und Analysator, dann erscheint auf dem Schirm ein heller Fleck. Durch Drehen des Analysators wird die Winkelstellung gesucht, bei der es auf dem Schirm wieder dunkel ist. Der Winkel α kann dann direkt am Analysator abgelesen werden.

Es gibt Proben, die mit L (lat.: *laevus* «links») bzw. D (lat.: *dexter* «rechts») als links bzw. rechts drehend bezeichnet werden. Man bezieht sich dabei auf den Drehsinn der Polarisation des Lichts beim Durchgang durch die optisch aktive Probe aus Sicht der Experimentatorin oder des Experimentators, der dem Lichtstrahl entgegenblickt. Heute verwendet man statt L und D das entsprechende Vorzeichen des Drehsinns ($-$) und ($+$), für Racemate (\pm).

Anwendung: Polarimeter, Saccharimeter, Harnzuckerbestimmung etc.

Exkurs

Die Anordnung der Atome im Raum

Das Konzept der Chiralität, d.h. unterschiedlicher räumlicher Anordnungen von identischen Bausteinen mit gleichartigen gegenseitigen Wechselwirkungen, das von VAN T'HOFF (Abb. 1.9-23) in jungen Jahren entwickelt wurde, war Ausgangspunkt heftiger Dispute unter den damals die Lehrmeinung bestimmenden Autoritäten.

So publizierte der bekannte Professor HERMANN KOLBE (Abb. 1.9-24), damals in Leipzig, die folgende Polemik [KOLBE, 1877] und griff damit VAN T'HOFF und WISLICENUS (Abb. 1.9-25) an:

Zeichen der Zeit

”

In einem unlängst veröffentlichten Aufsatz mit gleicher Überschrift [Kolbe, 1876] habe ich als eine der Ursachen des heutigen Rückgangs der chemischen Forschung in Deutschland den Mangel an allgemeiner und zugleich auch an gründlicher chemischer Bildung bezeichnet, woran eine nicht geringe Zahl unserer chemischen Professoren zum grossen Nachtheil der Wissenschaft laborirt. Folge davon ist das Überhandnehmen des Unkrauts der gelehrte und geistreich scheinenden, in Wirklichkeit trivialen, geistlosen Naturphilosophie, welche, vor 50 Jahren durch die exakte Naturforschung beseitigt, gegenwärtig von Pseudonaturforschern aus der die Verirrungen des menschlichen Geistes beherbergenden Rumpelkammer wieder hervorgeholt und, gleich einer Dirne modern herausgeputzt und neu geschminkt, in die gute Gesellschaft, wohin sie nicht gehört, einzuschmuggeln versucht wird. (Liebhabern von chemischem Gallimatthias sind die Werke des fruchtbaren Schriftstellers F. A. Hartsen zu empfehlen, speciell sein in diesem Jahre im Verlag von Carl Winter zu Heidelberg erschienenes Elaborat „Die Chemie der Zukunft“.)

Wem diese Besorgnis übertrieben erscheint, der lese, wenn er es vermag, die kürzlich erschienene, von Phantasie-Spielereien strotzende Schrift der Herren Van t'Hoff und Herrmann über „die Lagerung der Atome im Raume“. Ich würde dieselbe wie manche andere ignorieren, wenn nicht ein namhafter Chemiker sie in seine Protektion genommen und als verdienstliche Leistung warm empfohlen hätte.

Dr. J. H. Van T'Hoff, an der Thierarzneischule zu Utrecht angestellt, findet, wie es scheint, an exakter chemischer Forschung keinen Geschmack. Er hat es bequemer erachtet, den Pegasus zu besteigen (offenbar der Thierarzneischule entlehnt) und in seiner „la chimie dans l'espace“ zu verkünden, wie ihm auf dem durch kühnen Flug erklommenen chemischen Parnass die Atome im Weltenraume gelagert erschienen sind.

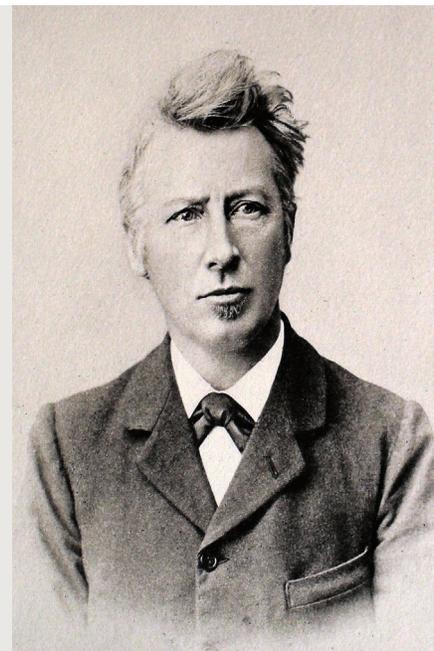


Abbildung 1.9-23. JACOBUS HENDRICUS VAN T'HOFF, niederländischer Chemiker, Nobelpreis für Chemie 1901 (geb. am 30. 08. 1852 in Rotterdam, gest. 01. 03. 1911 in Berlin).



Abbildung 1.9-24. ADOLPH WILHELM HERMANN KOLBE, deutscher Chemiker (geb. am 27. 09. 1818 in Elliehausen bei Göttingen, gest. am 25. 11. 1884 in Leipzig).



Abbildung 1.9-25. JOHANNES ADOLF WISLICENUS, deutscher Chemiker (geb. am 24. 06. 1835 in Klein-Eichstedt, gest. am 05. 12. 1902 in Leipzig).

Die prosaische chemische Welt fand an diesen Halluzinationen wenig Geschmack, deshalb unternahm es Dr. F. Herrmann, Assistent am landwirthschaftlichen Institute zu Heidelberg, durch eine deutsche Bearbeitung denselben weitere Verbreitung zu geben. Dieselbe führt den Titel „Die Lagerung der Atome im Raume von Dr. J. van t’Hoff; nach des Verfassers Broschüre: la chimie dans l’espace, deutsch bearbeitet von Dr. F. Herrmann, Assistenten am landwirthschaftlichen Institute der Universität zu Heidelberg, mit einem Vorwort von Dr. Johannes Wislicenus, Professor der Chemie an der Universität zu Würzburg; Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, 1877“

Diese Schrift auch nur halbwegs eingehend zu kritisieren, ist nicht möglich, weil die Phantasie-Spielereien darin ganz und gar des tatsächlichen Bodens entbehren, und dem nüchternen Forscher rein unverständlich sind. Um aber von dem, was den Verfassern vorgeschwebt haben mag, eine Idee zu bekommen, genügt es, folgende zwei Sätze zu lesen. Die Schrift beginnt mit den Worten:

„Die moderne chemische Theorie hat zwei schwache Punkte. Sie spricht sich weder über die relative Stellung, welche die Atome im Moleküle einnehmen, noch über deren Bewegungsart aus.“

Der andere Satz, welcher oben auf S. 35 steht, lautet:

„In dem asymmetrischen Kohlenstoffatom haben wir ein Medium, welches sich durch die schraubenförmige Anordnung (sic) seiner kleinsten Teile, der Atome, auszeichnet!“

Um dem Vorhalt zu begegnen, dass es nicht erlaubt sei, aus dem Zusammenhange gerissene Sätze wiederzugeben, verweise ich auf die Schrift selbst. Man wird sich überzeugen, dass jene Sätze im Zusammenhange mit den anderen, eben so barock und unverständlich sind, wie für sich allein.

Es ist bezeichnend für die heutige kritikarme und Kritik hassende Zeit, dass zwei so gut wie unbekannte Chemiker, der eine von einer Thierarzneischule, der andere von einem landwirthschaftlichen Institute, die höchsten Probleme der Chemie, welche wohl niemals gelöst werden, speciell die Frage nach der räumlichen Lagerung der Atome, mit einer Sicherheit beurtheilen und deren Beantwortung mit einer Dreistigkeit unternehmen, welche den wirklichen Naturforscher geradezu in Staunen setzt.

Ich würde, wie gesagt, von jener Arbeit keine Notiz genommen haben, wenn nicht unbegreiflicher Weise Wislicenus dieselbe mit einem

vorgedruckten Vorwort versehen, und, nicht etwa scherzweise, sondern in vollem Ernst, als verdienstliche Leistung warm empfohlen hätte, wodurch sich mancher junge unerfahrene Chemiker verleiten lassen dürfte, diesen seichten Speculationen ohne Fundamente einigen Werth beizumessen.

Wislicenus spricht sich in diesem Vorworte aus wie folgt:

... „Ich selbst sah mich bei meiner Arbeit über die Paramilchsäure genöthigt, den Satz auszusprechen, dass die Thatsachen dazu zwingen, die Verschiedenheit isomerer Moleküle von gleicher Strukturformel durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären und damit offen für die Berechtigung der Chemie einzutreten, geometrische Anschauungen in die Lehre der Constitution der Verbindungsmoleküle hineinzuziehen.“

Es gehört zu den Zeichen der Zeit, dass die modernen Chemiker sich berufen und im Stande erachten, für Alles eine Erklärung zu geben, und wenn dazu die gewonnenen Erfahrungen nicht ausreichen, zu übernatürlichen Erklärungen greifen. Solche vom Hexenglauben und Geisterklopfen nicht weit entfernte Behandlung wissenschaftlicher Fragen hält auch Wislicenus für statthaft. Derselbe fährt dann weiter fort:

„Das Verdienst, diesen Schritt in ganz bestimmter und höchst glücklicher Weise gethan zu haben, gebührt van t'Hoff. Die Fundamentalidee seiner Theorie (sic!) liegt in dem Nachweise (wo in aller Welt und wie ist dieser Nachweis geliefert worden? und seit wann heisst in der Chemie eine Spielerei „Theorie“?), dass die Verbindungen eines Kohlenstoffatoms mit vier einfachen oder zusammengesetzten Radikalen je zwei Fälle räumlicher Isomerie bieten müssen. So frappant dieser Gedanke beim Durchlesen des von t'Hoff Schriftchens: *la chimie dans l'espace*, wirkte, so fesselnd war für mich seine weitere mathematische Entwicklung und die Anwendung auf die immer zahlreicher werdenden Fälle der von mir als „geometrische“ bezeichneten Isomerien und auf die optisch activen organischen Substanzen“

„Mag es auch sein, dass die Ausführungen van t'Hoffs theilweise über das gegenwärtige Bedürfnis hinausgehen, dass sich einzelne ihrer speciellen Anwendungen später nicht vollständig bestätigen mögen: einen wirklichen und wichtigen Schritt vorwärts hat die Theorie der Kohlenstoffverbindungen damit gethan, und dieser Schritt ist ein organischer und innerlich notwendiger (Was heißt „Theorie der Kohlenstoffverbindungen“? — Was heißt „dieser Schritt ist ein organischer und innerlich notwendiger“? — Klarheit der Begriffe und Verständlichkeit des Ausdrucks kommen in der modernen Chemie immer mehr aus der Mode). Er (Wer? der Schritt oder van t'Hoff?) entwickelt die bisher best begründeten Anschauungen in logisch consequenter Weise und dient (Wer? der

Schritt oder van t'Hoff?) ihnen zur Stütze, indem er (Wer? der Schritt oder van t'Hoff?) sie auf tatsächlich beobachtete Fälle ausdehnt, welche jenseits ihrer Grenzen zu liegen schienen ...“ (Was heisst das: tatsächlich beobachtete Fälle, welche jenseits ihrer Grenzen zu liegen schienen? oder, wenn „ihrer“ auf die vorhergehenden „bisher best begründeten Anschauungen“ sich beziehen soll, was bedeutet: tatsächlich beobachtete Fälle, welche jenseits der Grenzen der bisher best begründeten Anschauungen zu liegen schienen?)“

Wislicenus erklärt hiermit, dass er aus der Reihe der exakten Naturforscher ausgeschieden und in das Lager der Naturphilosophen ominösen Angedenkens übergetreten ist, welche ein nur dünnes „Medium“ noch von den Spiritisten trennt.

“

Literatur:

KOLBE H., *Zeichen der Zeit*, J. Prakt. Chem., **1876**, 14, 268-278.

KOLBE H., *Zeichen der Zeit*, J. Prakt. Chem., **1877**, 15, 473-477.



1.10 Das Feuer wird gebändigt

Schon in Urzeiten wurde brennendes Holz und seine Wirkung beobachtet und dann gezielt genutzt, um Wärme zu erzeugen oder andere Stoffe umzuwandeln. Als Beispiel seien genannt:

- Zubereitung von Nahrung,
- Herstellung von Keramik,
- Gewinnung von Metallen.

Es war zivilisationsgeschichtlich betrachtet offenbar schon früh klar, dass die Umwandlung einer Art von Stoffen (oder Materialien) Energie liefern kann, die bei einer anderen Umwandlung benötigt wird. Um Stoffumwandlungen gezielt durchführen zu können, war also die Beherrschung der Energie liefernden Prozesse entscheidend für optimale technische Nutzungen, ökonomische Erfolge und zivilisatorische Errungenschaften und Entwicklungen (z.B. die Dampflokomotive in Abb. 1.10-1). Im 19. Jahrhundert wurden im Zuge der Bestrebungen zur quantitativen Erfassung stofflich-energetischer Prozesse die Energieumsätze (Reaktionswärmen) gemessen. So konnte zum Beispiel festgestellt werden, wie viel Energie bei der vollständigen Umsetzung einer Portion eines brennbaren Stoffes (Holz, Kohle, Erdöl, Erdgas, Wasserstoff) mit der erforderlichen Menge Sauerstoff zu Kohlendioxid und/oder Wasser frei und nutzbar wird. Diese Art von Stoffumwandlung wird als Energie freisetzender, exothermer Prozess bezeichnet. Also sind die genannten Stoffe Energieträger. Mit diesen Energieträgern ließen und lassen sich in kontrollierter Weise die Stoffumwandlungen durchführen, die zusätzliche Energie benötigen und dementsprechend als endotherme Reaktionen bezeichnet werden. In diesem Sinne sind über endotherme Prozesse erzeugte Stoffe und Materialien auch wieder Energieträger. Energieträger, die technisch handhabbar und nutzbar sind, werden Energiespeicher genannt.

Exotherme Reaktion (verfeinerte Definition)

Chemische Reaktion, bei der Energie freigesetzt und an die Umgebung abgegeben wird.

◀ **Abbildung 1.10-1.** Dampflokomotive.



Abbildung 1.10-2. GERMAIN HENRI HESS (russisch: GERMAN IWANOWITSCH GESS), schweizerisch-russischer Arzt, Chemiker und Mineraloge (geb. am 07. 08. 1802 in Genf, gest. am 30. 11. jul./12. 12. geg. 1850 in St. Petersburg).

Endotherme Reaktion (verfeinerte Definition)

Chemische Reaktion, bei der der Umgebung Energie für die Reaktion entzogen wird.

Energieträger

Stoffe, die in einer endothermen Reaktion aufgebaut werden und in einer exothermen Reaktion umgewandelt werden können.

Energiespeicher

Energieträger, deren Energiepotential in kontrollierter Weise abrufbar und technisch nutzbar ist.

In bestimmten Stoffen und Materialien gespeicherte, durch Umwandlungen abrufbare Energie wird als chemisches Potential bezeichnet und kann in andere Energieformen — Wärme, mechanische oder elektrische Energie, Strahlungsenergie u. a. — umgewandelt und umgerechnet werden. HESS (Abb. 1.10-2) fand folgende Formulierung:

Satz von HESS: *Wenn Stoffe über unterschiedliche Stoffumwandlungen in dasselbe Produkt überführt werden können, dann ist für jeden erdenklichen Weg die Summe der jeweils auftretenden Energieumsätze gleich groß.*

Alle diese Energie liefernden oder Energie verbrauchenden Umwandlungen von Stoffen oder Materialien beruhen auf einer Umstrukturierung ihrer Bausteine auf Grund von Änderungen der wechselwirkenden Kräfte zwischen ihnen oder zwischen ihnen und Bausteinen neu hinzukommender Reaktionspartner. Aus chemischer Sicht ist Energie eine Metapher bzw. ein Maß für die Unterschiede in den durch chemische Prozesse erreichten Änderungen der raum-zeitlichen Anordnung von Bausteinen. Mit der Kenntnis dieser Zusammenhänge und deren quantitativer Erfassung lassen sich Energie bereitstellende und Energie benötigende Prozesse kontrollieren; das Feuer scheint gebändigt.

Wie die Zivilisationsgeschichte zeigt, wurde das gezähmte Feuer bis ins 17. Jahrhundert beinahe ausschließlich zur Bereitstellung von Wärme bzw. Prozessenergie eingesetzt. Mechanische Energie konnte nur durch Umwandlung von Wind- und Wasserkraft oder aber durch Arbeitskraft von Mensch und Tier genutzt werden.

Durch die Erfindung der Dampfmaschine eröffneten sich fundamental neue Perspektiven: In einem geschlossenen System wird durch Heizen, d.h. durch Energieeintrag von außen, der raum-zeitliche Zustand einer gegebenen Portion eines Stoffes, also einer bestimmten Anzahl identischer Bausteine, kontrolliert verändert, ohne dass eine sie beeinträchtigende Stoffumwandlung abläuft. Diese technische Energienutzung beruht darauf, dass die Teilchen eines gasförmigen Mediums mit steigender Temperatur immer heftigere Bewegungen ausführen und bei gleichbleibendem äußeren Druck dadurch mehr Raum beanspruchen (siehe Kapitel 1.3). Dieser Effekt kann zum Bewegen eines Kolbens in einem Zylinder verwendet werden.

Exkurs

Dampfmaschine

Funktionsweise einer atmosphärischen Dampfmaschine (Zweitakter) ist in Abb. 1.10-3 gezeigt:

1. Takt: Der Kolben im Zylinder ist in der tiefsten Position. Die Gewichtskraft des Pumpengestänges zieht den Kolben nach oben. Das Dampfventil wird geöffnet, dabei sind Wassereinlauf- und Wasserablaufventil geschlossen. Der einströmende heiße Wasserdampf unterstützt die Aufwärtsbewegung des Kolbens, da der Druck im Zylinder den Luftdruck, der von außen auf dem Kolben lastet, übersteigt.

2. Takt: In der höchsten Position des Kolbens, wird das Einströmen von Wasserdampf durch Schließen des Dampfventils beendet. Stattdessen wird durch Öffnen des Wassereinlaufventils kaltes Wasser eingespritzt. Der Wasserdampf kondensiert und das vom Wasser eingenommene Volumen verkleinert sich. Es entsteht ein Unterdruck. Der Luftdruck kann somit den Kolben wieder nach unten drücken. Dabei wird das Pumpengestänge gehoben. Eingespritztes Wasser und kondensiertes Wasser können dann durch Öffnen des Wasserablaufventils den Kolben verlassen. Nach Abfluss des Wassers werden Wassereinlauf und -ablaufventil beide geschlossen und der Kreisprozess beginnt von neuem.

Über das periodische Heben und Senken des Hubbalkens durch die Kolbenbewegung kann extern Arbeit verrichtet werden, z.B. Öl oder Wasser aus der Erde an die Oberfläche gepumpt oder eine Maschine angetrieben werden.

Die beschriebene atmosphärische Dampfmaschine ist ein Schnappschuss in der Zeit. Sie entspricht der von NEWCOMEN aus Dartmouth (Abb. 1.10-4) 1712 patentierten, die dann auch den kommerziellen Erfolg dieser Technologie einleitete. Basis der erfolgreichen Umsetzung der Idee waren zum einen die bis dato — man kann schon fast sagen über die Jahrhunderte — entwickelten Konzepte zu Druck und Vakuum und zum anderen der technologische Fortschritt auch in der Materialbearbeitung, wodurch erst Vakuum oder Wasserdampf erzeugt oder gasundurchlässige Kolben und Zylinder gebaut werden konnten.

Über erste Versuche Dampf zu nutzen, um etwas mechanisch anzutreiben, berichtete schon HERO VON ALEXANDRIA im römischen Ägypten des 1. Jahrhunderts. Er beschrieb ein Aeolipil, eine mit Wasser gefüllte, rotierbar aufgehängte Kugel, aus der beim Erhitzen durch Röhren radial Wasserdampf austrat und die Kugel in Rotation versetzte. Der Übergang von technischen Spielereien zur Anwendung in Dampfmaschinen fällt aber eher ins 17. Jahrhundert. PAPIN (Abb. 1.10-5) arbeitete als Assistent von HUYGENS in Paris 1671 an einer „Maschine, die sich die Kräfte von Feuer, Dampf und Vakuum zunutze machen sollte“. Diese Arbeiten setzte er als Professor in Marburg fort, wo er 1690 als erster über eine Dampfmaschine mit Zylinder und Kolben berichtete (Abb. 1.10-6). Sowohl PAPIN als auch SAVERY (Abb. 1.10-7) arbeiteten in der Zeit auch an Dampfpumpen, wo der Dampf genutzt wurde, um Vakuum zu erzeugen, mit dem dann Wasser angesaugt (gepumpt) werden konnte. SAVERY patentierte seine Dampfpumpe 1698, die dann verbreitet im britischen Bergbau eingesetzt wurde, um Grubenwasser abzupumpen, und als „Miner's Friend“ bekannt wurde (Abb. 1.10-8). WATT (Abb. 1.10-9) begann erst 1764 sich mit der Dampfmaschine NEWCOMENS zu befassen, die er dann noch einmal deutlich in der Effizienz verbesserte, manifestiert

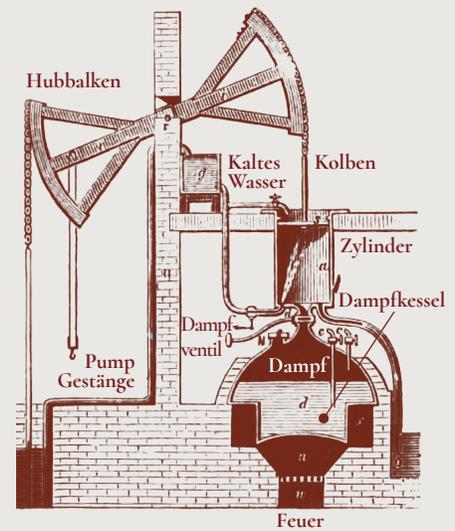
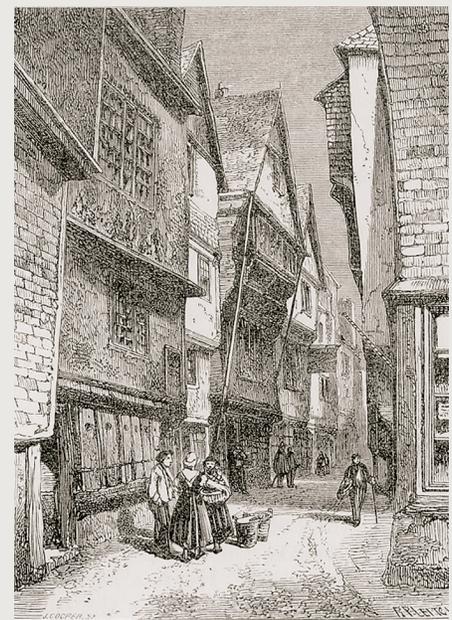


Abbildung 1.10-3. Atmosphärische Dampfmaschine nach NEWCOMEN.



Newcomen's House, Dartmouth. [By R. P. Leitch.]*

Abbildung 1.10-4. THOMAS NEWCOMENS Haus in Dartmouth (geb. am 26. 02. 1663 in Dartmouth, gest. am 05. 08. 1729 in London, britischer Erfinder, Eisenwarenhändler und Laienprediger).



Abbildung 1.10-5. DENIS PAPIN, französischer Physiker, Mathematiker und Erfinder, (geb. am 22. 08. 1647 in Chitenay, Frankreich, gest. im August 1713 in London).

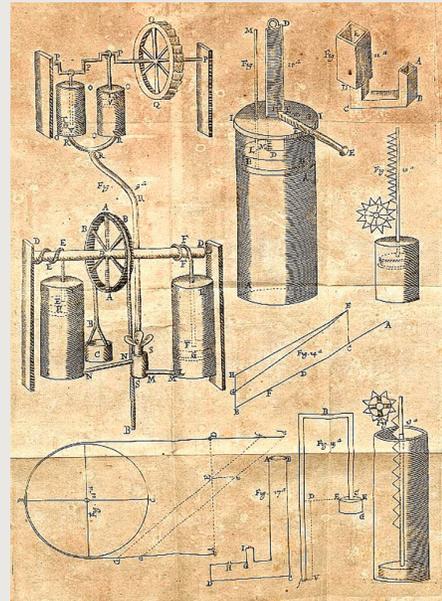


Abbildung 1.10-6. PAPINS Entwurf einer atmosphärischen Kolbendampfmaschine 1690.



Abbildung 1.10-7. THOMAS SAVÉRY, englischer Ingenieur und Erfinder (geb. 1650 in Shilstone/ Devonshire, gest. 1715 in London).

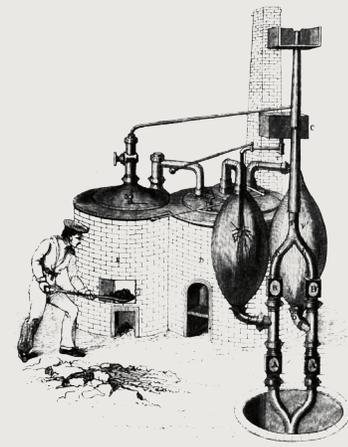


Abbildung 1.10-8. SAVÉRYs Dampfmaschine „Miner's Friend“.

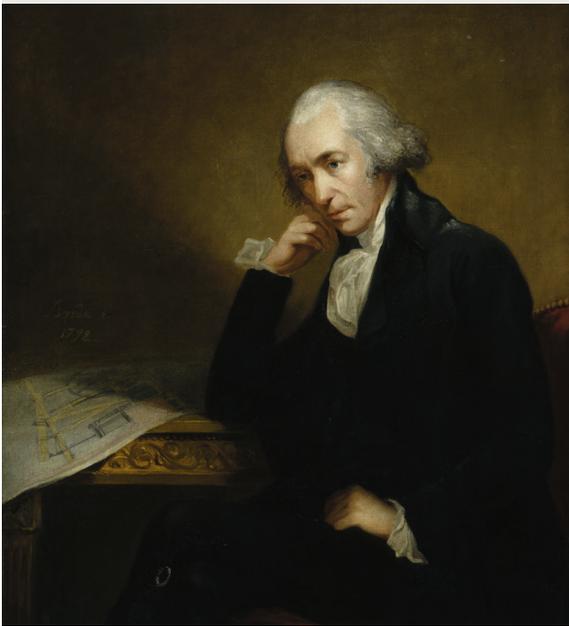


Abbildung 1.10-9. JAMES WATT, schottischer Erfinder (geb. am 30.01. 1736 in Greenock-on-Clyde, gest. am 25.08. 1819 in Heathfield bei Birmingham).

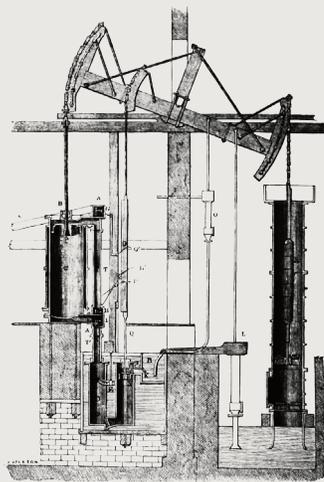


Abbildung 1.10-10. Dampfmaschine von JAMES WATT mit Hubgestänge.

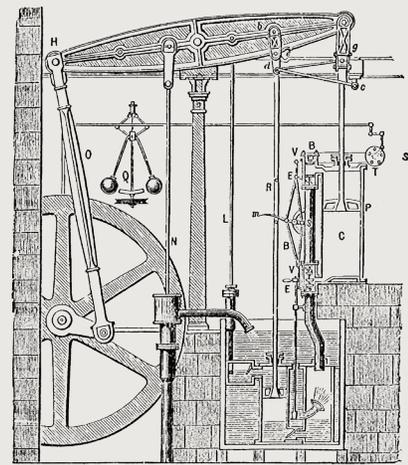


Abbildung 1.10-11. Dampfmaschine nach WATT und BOULTON 1784 mit Kreisschubgetriebe.

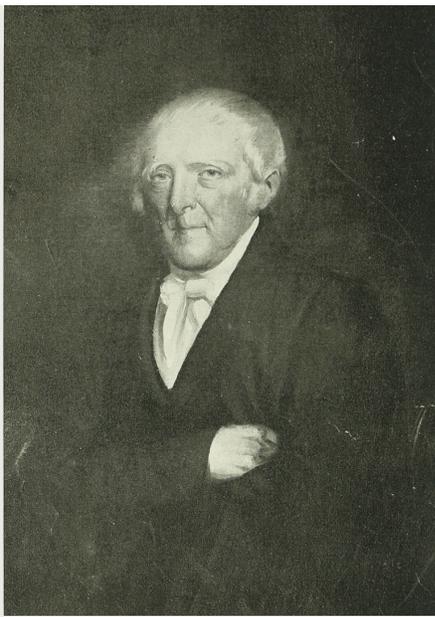


Abbildung 1.10-12. JOHN STEVENS, amerikanischer Erfinder (geb. am 24. 06. 1749 in New York City, gest. am 06. 03. 1838 in Hoboken, New Jersey).



Abbildung 1.10-13. STEVENS Little Juliana 1804.

durch das englische Patent Nr. 913 „*A New Invented Method of Lessening the Consumption of Steam and Fuel in Fire Engines*“ von 1769, den Einsatz eines Kreisschubgetriebes zur Umwandlung der Linearbewegung des Kolbens in eine Drehbewegung 1781 und einige weitere in den Folgejahren (Abb. 1.10-10 und 1.10-11). So konnte er schließlich einen Wirkungsgrad der Dampfmaschine von 3% realisieren, womit die Technologie dann auch als Antriebstechnologie interessant wurde und schließlich in Schiffen und Zügen wirtschaftlich eingesetzt wurde.

Auch beim Einsatz von Dampfmaschinen zur Fortbewegung war PAPIIN ein Vorreiter. Er baute schon 1707 ein Dampfschiff, mit dem er die Fulda befuhr. Es dauerte noch bis 1811 bis STEVENS (Abb. 1.10-12) mit dem Dampfschiff *Little Juliana* (Abb. 1.10-13) einen erfolgreichen regulären Fährverkehr über den Hudson River von Hoboken (New Jersey) nach New York einrichtete. Dampfschiffe setzten sich aber erst wirklich durch als die Schiffsschraube als Antrieb ausgereift war. Das erste Hochsee-Dampfschiff, das völlig ohne Segel auskam, war dann das schraubengetriebene Dampfschiff *Teutonic* (Abb. 1.10-18) der White-Star-Linie (Baujahr 1889). Bei den Dampflokomotiven verhielt es sich ähnlich. TREVITHICK (Abb. 1.10-14) baute die erste funktionstüchtige Dampflokomotive 1804 in Großbritannien (Abb. 1.10-15). Im Jahre 1825 wurde eine Dampflokomotive zum ersten Mal im regulären Güterverkehr eingesetzt, 1829 dann die Dampflokomotive *Rocket* (Abb. 1.10-17) von STEPHENSON (Abb. 1.10-16) für den Personenverkehr Bahnstrecke Liverpool–Manchester. Die *Rocket* war Vorgängerin des *Adlers*, der dann ab 1835 zwischen Nürnberg und Fürth verkehrte und auch von STEPHENSON gebaut war. Die erste in den Vereinigten Staaten gebaute Dampflokomotive betrieb wiederum auch STEVENS.

In gewisser Weise sind die Dampfmaschinen auch mit den Verbrennungsmotoren, dem DIESEL- und dem OTTO-Motor, verwandt. Statt Wasser und Wasserdampf als Arbeitsmedium im Zylinder bei externer Wärmezufuhr durch das Verbrennen von Kohle ist beim Verbrennungsmotor das Arbeitsmedium selbst der Brennstoff, wodurch die Effizienz der Motoren noch einmal deutlich steigt, bei modernen DIESEL-Motoren auf etwa 50%.



Abbildung 1.10-14. RICHARD TREVITHICK, britischer Erfinder, Ingenieur und Maschinenbauer (geb. am 13. 04. 1771 in Illogan, Cornwall, gest. am 22. 04. 1833 in Dartford).

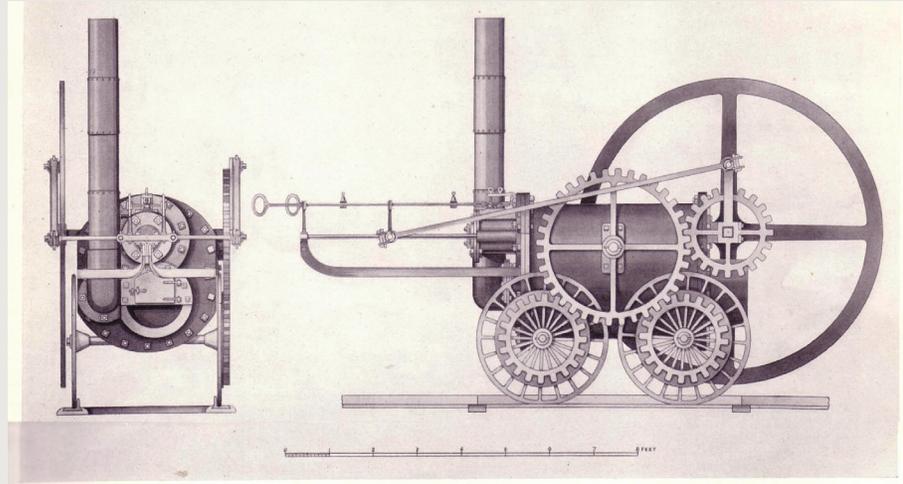


Abbildung 1.10-15. TREVITHICKs Lokomotive 1804.



Abbildung 1.10-16. ROBERT STEPHENSON, britischer Ingenieur (geb. am 16. 10. 1803 in Willington Quay, gest. am 12. 10. 1859 in London).

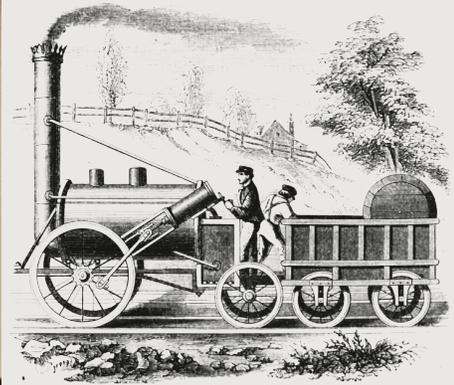


Abbildung 1.10-17. STEPHENSONs Lokomotive Rocket 1828.



Abbildung 1.10-18. Erstes Hochseedampfschiff ohne Segelunterstützung, die Teutonic gebaut 1889.

Diese technische Errungenschaft regte Überlegungen an, Zusammenhänge zwischen der temperaturabhängigen Ausdehnung von Stoffen und der Bewegung der Teilchen aufzufinden. Dafür erwies sich der gasförmige Zustand als besonders geeignet: Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen außer Stößen sind vernachlässigbar, so dass alle Gase unabhängig von der Art der sie konstituierenden Teilchen durch ein allgemein gültiges Gesetz beschrieben und funktionalisiert werden konnten.

Das Zusammenführen der Erkenntnisse, dass sich das Volumen V eines Gases

- nach **BOYLE/MARIOTTE** umgekehrt proportional zum Druck p (Kap. 1.3),
- nach **GAY-LUSSAC** proportional zur absoluten Temperatur T (Kap. 1.3),
- nach **AVOGADRO** proportional zur Teilchenzahl N (Kap. 1.6.)

verhält, führt zu:

$$V \sim (1/p) \cdot T \cdot N \quad (\text{Gl. 1.10-1})$$

Weil man die Teilchenzahl N nicht direkt und einfach bestimmen konnte, musste auf eine standardisierte Stoffportion zurückgegriffen werden. Gemäß dem Bausteinprinzip, das sich in den konstanten und multiplen Proportionen widerspiegelt (Kap. 1.6.), entspricht die Standardportion einer definierten Anzahl von Teilchen (Atome oder Moleküle) mit entsprechender Masse.

Zunächst entschied man sich, als Standardstoffportion die Menge in Gramm zu nehmen, deren Zahlenwert gleich dem der relativen Atom- bzw. Molekülmasse ist. Man bezeichnete sie als Gramm-Atom bzw. Gramm-Molekül (abgekürzt Mol). Dementsprechend war 1 Gramm-Atom Wasserstoff die Stoffportion von 1 g, 1 Gramm-Molekül Wasserstoff die Stoffportion von 2 g.

Danach wurde im SI (Système International) nicht mehr zwischen Gramm-Atom und Gramm-Molekül unterschieden. Vielmehr führte man eine wieder über eine Standardstoffportion festgelegte Zahl von Atomen, die **AVOGADRO-Zahl** N_A , ein. Bis 2019 definierte man die **AVOGADRO-Zahl** über die Zahl der Atome in 12,000 g des Isotops ^{12}C statt der in 1 g des Elements H, siehe Teil 2 dieses Buches. Heute stellt man N_A im SI durch Naturkonstanten dar. Über die Zahl der Teilchen wird die **Stoffmenge** $n(X)$, eine der Grundgrößen des SI, definiert, deren Einheit 1 mol gerade N_A Teilchen entspricht. Die Teilchen X , auf die bezogen wird, müssen jeweils angegeben werden. Die Masse von N_A Teilchen X bezeichnet man dann als **molare Masse** $M(X)$, gemessen in g mol^{-1} . Zwischen der **Stoffportion** m in g, der molaren Masse $M(X)$ in g mol^{-1} und der Stoffmenge $n(X)$ in mol besteht folgende Beziehung (vgl. Kap. 1.2):

$$n(X) = \frac{m}{M(X)} \quad (\text{Gl. 1.10-2})$$

Es ist also $M(\text{Wasserstoffatom}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{Wasserstoffmolekül}) = 2 \text{ g mol}^{-1}$. Daher hat die Stoffportion 2 g Wasserstoff die Stoffmengen

$$\begin{aligned} n(\text{Wasserstoffatom}) &= 2 \text{ mol (früher 2 Gramm-Atom)} \\ n(\text{Wasserstoffmolekül}) &= 1 \text{ mol (früher 1 Gramm-Molekül)} \end{aligned}$$

Gramm-Atom

Standardstoffportion eines Elements in Gramm; ihr numerischer Wert entspricht der relativen Atommasse des betreffenden Elements.

Gramm-Molekül (Mol)

Standardstoffportion eines Stoffes in Gramm; ihr numerischer Wert entspricht der relativen Molekül- bzw. Formelmasse, die sich aus der Bruttoformel ergibt.

Stoffmenge, $n(X)$ in mol

Bestimmte Anzahl von Teilchen X , die in jedem Einzelfall näher definiert werden müssen; gemessen in mol.

Mol

Maß für die Teilchenzahl. 1 mol hat die AVOGADRO-Zahl N_A zu definierender Teilchen X .

Molare Masse, $M(X)$ in g mol^{-1}

Masse von N_A zu definierender Teilchen X , also von 1 mol Teilchen; gemessen in g mol^{-1} .

Eine beliebige Teilchenzahl N eines Gases lässt sich somit immer beschreiben als ein Bruchteil oder ein Vielfaches der Standardteilchenzahl N_A , d.h., die dazugehörige Stoffmenge n ist festgelegt. Es gilt:

$$N \sim n \quad (n = \text{Zahl der Mole}) \quad (\text{Gl. 1.10-3})$$

Damit ergibt sich für das Gasvolumen:

$$\begin{aligned} V &\sim (1/p) \cdot T \cdot n & (\text{Gl. 1.10-4}) \\ V &= R \cdot (1/p) \cdot T \cdot n \quad (R = \text{Proportionalitätsfaktor}) \end{aligned}$$

Der Proportionalitätsfaktor R lässt sich nun bestimmen, weil unter Standardbedingungen, d.h. für

$$\begin{aligned} p &= 1,013 \text{ bar} \quad (\text{früher } 1 \text{ atm}) \\ T &= 273,15 \text{ K} \quad (\text{früher } 0 \text{ }^\circ\text{C}) \\ n &= 1 \text{ mol} \end{aligned}$$

für alle Gase gilt:

$$V = 22,414 \text{ l} \quad (\text{sogenannte } \mathbf{Molvolumen}, V_{\text{mol}})$$

Im Einklang mit dem Satz von AVOGADRO ist das Molvolumen unabhängig von der Art der Teilchen konstant, solange gewährleistet ist, dass die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vernachlässigbar sind, also z.B. der Druck nicht zu hoch ist.

Molvolumen, V_{mol}

Volumen von 1 mol gasförmiger Teilchen (N_A Teilchen) unter Normalbedingungen (1,013 bar, 273,15 K); es beträgt 22,414 l.

Durch Einsetzen der oben genannten Standardgrößen ergibt sich:

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (R = \text{Allgemeine Gaskonstante})$$

Allgemeine Gaskonstante, R

errechnet sich aus der Allgemeinen Gasgleichung unter Verwendung der Standardbedingungen zu $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

und weiterhin gilt die Allgemeine oder Ideale Gasgleichung:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{Gl. 1.10-5})$$

Allgemeine Gasgleichung

fasst die Gesetze von BOYLE/MARIOTTE und GAY-LUSSAC sowie den Satz von AVOGADRO zu der für alle gasförmigen Stoffe gültigen Zustandsgleichung zusammen.

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ (p = Druck, V = Volumen, n = Molzahl, T = absolute Temperatur).

Durch die Allgemeine Gasgleichung wird der Zustand eines beliebigen Gases vollständig beschrieben, also auch seine Volumenzunahme mit steigender Temperatur. Diese Beziehung liefert somit eine Beschreibung für das Funktionieren der Dampfmaschine. Die Erklärung dafür steht aber noch aus.

Um zu der gesuchten Erklärung zu gelangen, sehen wir uns eine definierte Stoffportion (und damit auch eine definierte Stoffmenge) eines beliebigen Gases näher an. Wenn der Druck p und die Temperatur T gegeben sind, ist auch das Volumen V und damit auch die **Teilchenzahl pro Volumeneinheit** N festgelegt. Das Eigenvolumen der Teilchen soll gegenüber dem betrachteten Gesamtvolumen vernachlässigbar sein. Die Teilchen mit der **Masse m** sollen sich unabhängig voneinander mit einer **mittleren Geschwindigkeit v** bewegen. Beim Zusammenstoß der Teilchen untereinander oder beim Aufprall auf die das Volumen begrenzenden Wände sollen sie sich wie Billardkugeln verhalten, d.h., sie übertragen **Impulse P** , ohne dass sie sich dabei verändern. Der Druck auf die Gefäßwände ergibt sich dann aus der **Impulsänderung dP** , die die Gasteilchen beim Aufprall erfahren. Mathematisch lässt sich das folgendermaßen darstellen:

Impuls eines Teilchens:

$$P = m \cdot v \quad , \quad (\text{Gl. 1.10-6})$$

zeitliche Änderung des Impulses

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} = m \frac{dv}{dt} = m \cdot b = K \quad , \quad (\text{Gl. 1.10-7})$$

wobei $\frac{dv}{dt} = b$ eine Beschleunigung und K eine Kraft ist (vgl. Kap. 1.2).

Da der Druck als Kraft pro Fläche definiert ist, gilt es nun, die Impulsänderungen aller auf eine definierte Fläche aufprallenden Teilchen zu erfassen.

Wenn wir annehmen, dass sich die Gasteilchen in einem Kubus befinden und jede ihrer Bewegungen in die parallel zu den durch die Kubuskanten vorgegebenen Raumrichtungen zerlegt werden können, so bewegen sich im Zeitmittel $1/6$ der Teilchen auf eine der 6 Flächen des Kubus zu. Sie treffen dort senkrecht auf und werden unter Umkehr der Bewegungsrichtung reflektiert, d.h., das ankommende Teilchen hat den Impuls

$$P_{\rightarrow} = m \cdot v \quad , \quad (\text{Gl. 1.10-8})$$

das reflektierte den Impuls

$$P_{\leftarrow} = -m \cdot v \quad . \quad (\text{Gl. 1.10-9})$$

Damit ergibt sich für die Impulsänderung dieses Teilchens:

$$dP = 2 \cdot m \cdot v \quad . \quad (\text{Gl. 1.10-10})$$

Aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeit v von Weg s und Zeit t

$$v = \frac{ds}{dt} \quad (\text{Gl. 1.10-11})$$

folgt, dass im Zeitintervall dt von allen Teilchen, die sich auf die betrachtete Fläche F des Kubus zu bewegen, nur die dort auftreffen, die nicht weiter als die Strecke

$$ds = v \cdot dt \quad (\text{Gl. 1.10-12})$$

von ihr entfernt sind, sich also in der Schicht mit dem Volumen

$$F \cdot ds = F \cdot v \cdot dt \quad (\text{Gl. 1.10-13})$$

vor der Fläche aufhalten. In dieser Schicht sind insgesamt

$${}^1N \cdot F \cdot ds = {}^1N \cdot F \cdot v \cdot dt \quad (\text{Gl. 1.10-14})$$

Teilchen.

Damit wird die Impulsänderung, die die Wand durch alle im Zeitintervall dt auf sie auftreffenden Teilchen erfährt, wiedergegeben durch:

$$dP = 1/6({}^1N \cdot F \cdot v \cdot dt) \cdot (2 \cdot m \cdot v) = 1/3 \cdot {}^1N \cdot F \cdot m \cdot v^2 \cdot dt \quad (\text{Gl. 1.10-15})$$

und die Kraft K , die auf die Fläche einwirkt, durch:

$$K = \frac{dP}{dt} = 1/3 \cdot {}^1N \cdot F \cdot m \cdot v^2 \quad (\text{Gl. 1.10-16})$$

und der Druck p auf die Wand durch:

$$p = \frac{K}{F} = 1/3 \cdot {}^1N \cdot m \cdot v^2 \quad (\text{Gl. 1.10-17})$$

Unter Berücksichtigung der Beziehungen

$$\begin{aligned} {}^1N \cdot V_{\text{mol}} &= N_{\Lambda} & (\text{Gl. 1.10-18}) \\ N_{\Lambda} \cdot m &= M, \end{aligned}$$

wobei V_{mol} das Molvolumen und M die molare Masse ist, lässt sich die Gleichung für den Druck der Gasteilchen auf die Gefäßwand umformen zu:

$$\begin{aligned} p &= 1/3 \cdot {}^1N \cdot m \cdot v^2 \cdot \frac{V_{\text{mol}}}{V_{\text{mol}}} = 1/3 \cdot m \cdot v^2 \cdot \frac{N_{\Lambda}}{V_{\text{mol}}} & \text{bzw.} \\ p \cdot V_{\text{mol}} &= 1/3 \cdot M \cdot v^2 = \text{konst.} & (\text{Gl. 1.10-19}) \end{aligned}$$

Diese Beziehung entspricht dem Gesetz von BOYLE/MARIOTTE!

Andererseits ergibt sich aus der allgemeinen Gasgleichung für $n=1$ (siehe Gl. 1.10-5):

$$p \cdot V_{\text{mol}} = R \cdot T \quad (\text{Gl. 1.10-20})$$

Dann muss gelten:

$$R \cdot T = 1/3 \cdot M \cdot v^2 \quad (\text{Gl. 1.10-21})$$

Für die mittlere Geschwindigkeit eines Gasteilchens ergibt sich damit:

$$v = \sqrt{3RT/M} \quad . \quad (\text{Gl. 1.10-22})$$

Diese Herleitung macht deutlich, dass die mittlere Geschwindigkeit v temperaturabhängig ist und mit steigender Temperatur zunimmt. Umgekehrt ist die Temperatur eines Gases — und durch Verallgemeinerung die Temperatur aller Stoffe — durch Bewegung der Teilchen bedingt.

Mittlere Geschwindigkeit von Gasteilchen

Geschwindigkeit, mit der sich ein Gasteilchen im Mittel zwischen zwei Zusammenstößen bewegt. Ihr Quadrat ist proportional zur absoluten Temperatur und umgekehrt proportional zur Masse des Teilchens.

Bei 0 °C beträgt die mittlere Geschwindigkeit für Wasserstoffmoleküle 1838 ms⁻¹, für Chlormoleküle 310 ms⁻¹. Aber die Diffusionsgeschwindigkeiten sind deutlich geringer, da wegen der hohen Teilchenzahlen die Teilchen fortwährend untereinander zusammenstoßen. Ein einzelnes Teilchen bewegt sich also in einer äußerst komplizierten Zickzack-Bahn (vgl. Abb. 1.2-8) und damit mit einer kleinen effektiven Geschwindigkeit entlang einer betrachteten Raumrichtung (Diffusionsrichtung).

Exkurs

Wärmezustand von Gasen

Der durch die Temperatur gemessenen Wärmezustand eines Gases wird durch die Bewegung seiner Teilchen bedingt. Seinen Wärmeinhalt kann man folgendermaßen herleiten:

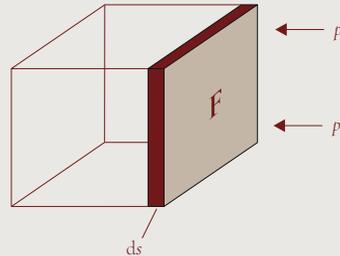


Abbildung 1.10-19. Definition der Größen zur Berechnung der Volumenarbeit bei der Kompression von Gasen.

Der Arbeitsumsatz bei der Kompression eines Gases lässt sich durch die damit verbundene Volumenänderung ausdrücken.

Mit

$$\begin{aligned} \text{Arbeit} &= \text{Kraft} \cdot \text{Weg} \\ \text{Druck} &= \text{Kraft} / \text{Fläche} \end{aligned}$$

gilt bei differentieller Kompression um die Strecke ds

$$\text{geleistete Arbeit} = \text{Energie} = K \cdot ds = \frac{K}{F} \cdot F \cdot ds = p \cdot dV \quad (\text{Gl. 1.10-23})$$

Aus der allgemeinen Gasgleichung ergibt sich dann für den Energieinhalt von 1 mol eines Gases

$$p \cdot V = R \cdot T = \text{Energie} \quad (\text{Gl. 1.10-24})$$

Der Energieinhalt eines einzelnen Teilchens ist dann:

$$R \cdot T / N_A = k \cdot T = \text{Energie} \quad (\text{Gl. 1.10-25})$$

mit $R / N_A = k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ (BOLTZMANN-Konstante)

BOLTZMANN-Konstante, k

Auf ein einzelnes Gasteilchen bezogene Gaskonstante, definiert durch

$$k = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}.$$



Abbildung 1.10-20. LUDWIG EDUARD BOLTZMANN, österreichischer Physiker und Philosoph (geb. am 20. 02. 1844 in Wien, gest. am 05. 09. 1906 in Duino-Aurisina).

Ein Gasteilchen kann bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck nur eine mittlere **freie Weglänge** Λ durchfliegen, bis es mit einem weiteren Teilchen zusammenstößt. Λ lässt sich über die messbare Diffusionsgeschwindigkeit und die mittlere Geschwindigkeit v bestimmen.

Mittlere freie Weglänge

Durchschnittsstrecke zwischen zwei Zusammenstößen gasförmiger Teilchen.

Andererseits zeigt sich, dass der jeweilige Wirkungsquerschnitt der Teilchen, der sich aus ihrer dreidimensionalen Form ergibt, für das Diffusionsverhalten von entscheidender Bedeutung ist. Die freie Weglänge Λ ist umgekehrt proportional zum Produkt aus der Teilchenzahl pro Volumeneinheit und dem Wirkungsquerschnitt. Für kugelförmige Teilchen mit dem Radius r ist der Wirkungsquerschnitt gleich πr^2 ; dann gilt also

$$\Lambda = 1 / {}^1N \cdot \pi r^2 \quad . \quad (\text{Gl. 1.10-26})$$

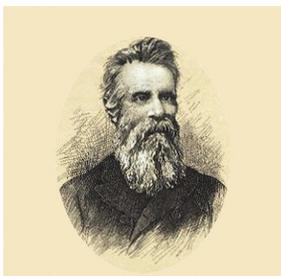
Über diese Beziehung lässt sich der Zahlenwert z_1 für das Produkt ${}^1N \cdot r^2$ berechnen, also

$$z_1 = {}^1N \cdot r^2 \quad . \quad (\text{Gl. 1.10-27})$$

Nun wird der Raumbedarf eines kugelförmigen Teilchens erfasst durch den Würfel, der der Kugel umbeschrieben werden kann; er besitzt das Volumen $(2r)^3$. Über die Dichte des Gases kennt man die Masse der 1N Teilchen, mit der man dann über die Dichte des kondensierten Gases (Flüssigkeit oder ad extremum Festkörper) das Volumen (Raumbedarf) der 1N Teilchen bestimmen kann. So kommt man zu dem Zahlenwert

$$z_2 = {}^1N \cdot (2r)^3 \quad . \quad (\text{Gl. 1.10-28})$$

Aus dem Quotienten z_2/z_1 erhält man r und dann auch 1N . Nach dieser Vorgehensweise hat LOSCHMIDT erstmals 1N bestimmt (sogenannte **LOSCHMIDT-Zahl**).



LOSCHMIDT-Zahl, 1N

Zahl zu definierender Teilchen pro Volumeneinheit unter Normalbedingungen bezogen auf 1 ml.

Abbildung 1.10-21. JOHANN JOSEPH LOSCHMIDT, österreichischer Physiker und Chemiker (geb. am 15. 03. 1821 in Putschiru/Böhmen, gest. am 08. 07. 1895 in Wien).

Heute bezieht man aber die Teilchenzahl nicht mehr auf die Volumeneinheit 1 ml sondern auf 1 mol (sogenannte **AVOGADRO-Zahl** N_A). Da das Molvolumen 22,414 l = 22414 ml beträgt, gilt:

$${}^1N \cdot 22414 = N_A \quad .$$

Mit dem von LOSCHMIDT bestimmtem Zahlenwert von 1N ergibt sich dann:

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad .$$

AVOGADRO-Zahl, N_A

Zahl zu definierender Teilchen pro mol ($6,023 \cdot 10^{23}$).

Die AVOGADRO-Zahl ist damit unvorstellbar groß. Umgekehrt sind damit die einzelnen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ m extrem klein. Dies gilt auch für die mittlere freie Weglänge von etwa 10^{-7} m unter Normalbedingungen.

Mit den hier entwickelten Vorstellungen kann das Funktionieren einer Dampfmaschine erklärt und technisch optimiert werden.

Bis jetzt haben wir Gasteilchen betrachtet, die beim Zusammenstoß nicht miteinander reagieren. Es ist jedoch durchaus möglich, Gemische von Gasteilchen einzusetzen, die miteinander reagieren und dabei zu einem neuen Teilchengemisch führen. Wenn die Reaktion exotherm verläuft, erhöht sich — sogar bei gleich bleibender Teilchenzahl — der Gasdruck, der dann in einem Zylinder zum Kolbenhub (d.h., in einem hermetischen Raum ist nur eine Wand beweglich) und damit zur Verrichtung von mechanischer Arbeit genutzt werden kann. Dies ist das Prinzip der Verbrennungsmotoren, deren Funktionieren auf der raumzeitlichen Umgruppierung von Bausteinen (Atome oder Atomgruppen) beruht. Während bei der Dampfmaschine Wärme noch von außen zugeführt werden musste, beruht der von OTTO (Abb. 1.10-22) entwickelte Verbrennungs- oder Explosionsmotor (OTTO-Motor) auf der Ausnutzung jener bestimmten Stoffen innewohnender chemischer Potentiale. Sie sind daher Energieträger, die über andere Energietransformationen schon erzeugt worden sein müssen.

Wie später noch gezeigt wird, können auch Reaktionen stattfinden, bei denen Bausteine von Atomen umgeordnet werden. Dabei können Atome zerlegt (Kernfission) oder verschmolzen (Kernfusion) werden. Diese sogenannten Kernreaktionen sind mit einem um Größenordnungen höheren Energieumsatz verbunden. Allerdings sind die Anforderungen zur Zähmung derartiger Feuer erheblich.



Abbildung 1.10-22.

NIKOLAUS AUGUST OTTO, deutscher Ingenieur (geb. am 10. 06. 1832 in Holzhausen, Nassau, gest. am 26. 01. 1891 in Köln).



1.11 Stoffe werden mobilisiert

Die chemische Zusammensetzung der für uns Menschen bzw. für die Biosphäre relevanten Erdhülle bestehend aus Atmosphäre (Luft), Hydrosphäre (Meere, Gewässer) und Lithosphäre (Erdkruste) ist eingehend untersucht. Für jedes Element ist die Häufigkeit, mit der es vorkommt, bestimmt (Abb. 1.11-2). Diese Art von Angabe hat jedoch statistischen Charakter und gibt eigentlich nur einen Mittelwert an.

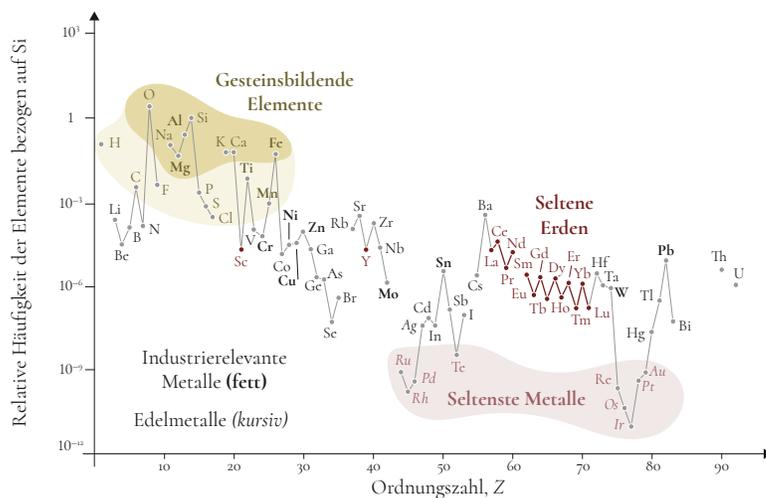


Abbildung 1.11-2. Elementhäufigkeit in der Erdhülle.

Die Verteilung der Elemente auf der Erdoberfläche ist nicht homogen. In den wenigsten Fällen werden reine Elemente vorgefunden, meist liegen sie chemisch gebunden vor. Stellen, an denen ein Element oder einige wenige Elemente in spezifischen Formationen hoch angereichert sind, finden sich nicht überall. Ist die Anreicherung so groß, dass ein kommerzieller Abbau ökonomisch lohnenswert ist, dann spricht man von einer Lagerstätte. Teilweise wie bei den Seltenen Erden lohnt sich der Abbau nur an wenigen Orten auf der Erde und das obwohl die Elementhäufigkeiten der Seltenen Erden gar nicht so klein sind.

Abbildung 1.11-1. Braunkohleförderung im Tagebau.

Ag	Silber	Mo	Molybdän
Al	Aluminium	N	Stickstoff
As	Arsen	Na	Natrium
Au	Gold	Nb	Niob
B	Bor	Nd	Neodym
Ba	Barium	Ni	Nickel
Bi	Wismut	O	Sauerstoff
Br	Brom	Os	Osmium
C	Kohlenstoff	P	Phosphor
Ca	Calcium	Pb	Blei
Cd	Cadmium	Pd	Palladium
Ce	Cer	Pr	Praseodym
Co	Cobalt	Pt	Platin
Cr	Chromium	Rb	Rubidium
Cs	Caesium	Re	Rhenium
Cu	Kupfer	Rh	Rhodium
Er	Erbium	Ru	Ruthenium
Eu	Europium	S	Schwefel
F	Fluor	Sb	Antimon
Fe	Eisen	Si	Silicium
Ga	Gallium	Sm	Samarium
Gd	Gadolinium	Sr	Strontium
H	Wasserstoff	Ta	Tantal
Hf	Hafnium	Tb	Terbium
Hg	Quecksilber	Te	Tellur
Ho	Holmium	Th	Thorium
I	Iod	Ti	Titan
In	Indium	Tl	Thallium
Ir	Iridium	U	Uran
K	Kalium	V	Vanadium
La	Lanthan	W	Wolfram
Li	Lithium	Y	Yttrium
Lu	Lutetium	Yb	Ytterbium
Mg	Magnesium	Zn	Zink
Mn	Mangan	Zr	Zirkonium



Abbildung 1.11-3. Das Rotliegende.

Inzwischen besteht die Erdoberfläche in der Hauptsache aus wasserunlöslichen mineralischen Stoffen. Ursprünglich vorhandene oder durch Verwitterung neu gebildete wasserlösliche Stoffe (Salze) wurden bzw. werden größtenteils über die Gewässer ins Meer gespült und reichern sich dort an. So beträgt der Salzgehalt der Nordsee, einem Randmeer des Atlantiks, 3,5%. Bei der Ostsee, einem geologisch gesehen noch jungen Binnenmeer, liegt der Salzgehalt im Westteil bei 1,8% und im Ostteil erst bei 0,3%. Der Grund dafür ist, dass der Salzgehalt der Ostsee durch den Wasseraustausch mit der salzhaltigeren Nordsee nur über schmale Meerengen zwischen Dänemark und Schweden bestimmt wird.

Werden durch tektonische Prozesse, z.B. durch Bewegungen der Erdkruste, Gebirge aufgetürmt, kann der Zugang eines Flusses zum Meer versperrt werden. Es bildet sich dann ein See, bei dem durch Verdunsten von Wasser die Konzentration der gelösten Stoffe stetig zunimmt. Ein Beispiel ist das Tote Meer mit einem Salzgehalt von 30%.

Die Salzlagerstätten in Norddeutschland (sogenannte „Salzstöcke“) sind durch Eindampfen von urzeitlichen Meeren in erdgeschichtlichen Trockenperioden entstanden und danach durch Überlagerung mit wasserundurchlässigen Tonschichten abgedeckt und konserviert worden.

Ebenso wurde beispielsweise Gold als chemisch inertes, eine hohe Dichte aufweisendes Edelmetall durch Erosion des es umgebenden Gesteins freigelegt und durch Bäche und Flüsse in Sandbänken abgelagert und somit angereichert.

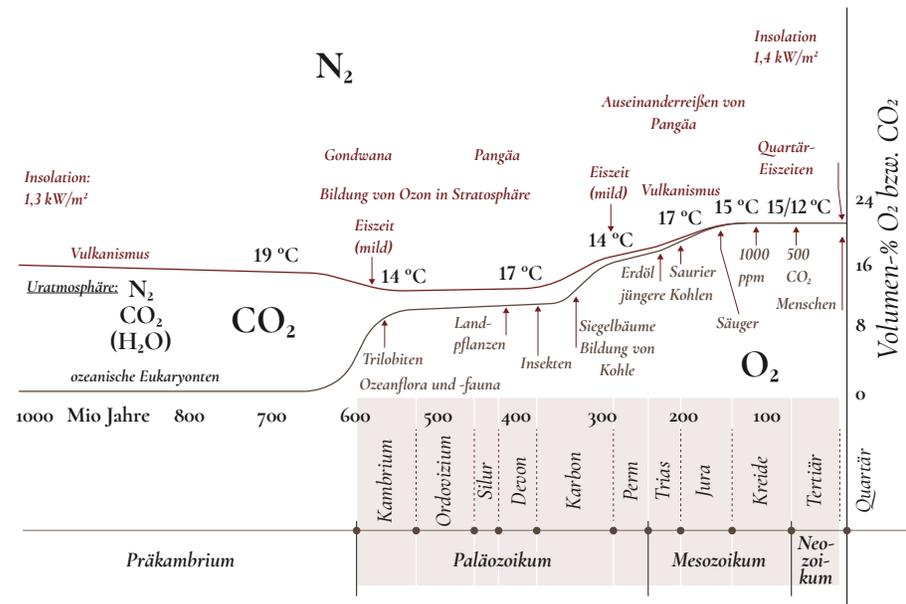


Abbildung 1.11-4. Geschichte der stofflichen Zusammensetzung der Erdatmosphäre während der letzten 1000 Mio. Jahre. Die Uratmosphäre enthielt nur Stickstoff, Kohlendioxid (und Wasser).

Aber auch das erste Auftreten von Mikroorganismen wie den Blaualgen, die mittels Photosynthese einen Weg fanden, Sonnenenergie zu sammeln, führte zur Anreicherung von Stoffen. Durch die Photosynthese wurden aus Kohlendioxid und Wasser biochemische Stoffe gewonnen und gleichzeitig Sauerstoff an die Umgebung abgegeben. Dieser Sauerstoff reagierte zunächst mit den im Wasser gelösten Eisenverbindungen unter Bildung schwerlöslicher rotbrauner Eisenoxidablagerungen. Die Geologen bezeichnen

deshalb dieses Erdzeitalter als das „Rotliegende“ (Abb. 1.11-3). Durch diese biogenen Prozesse wurde die räumliche Verteilung des Eisens auf der Erde markant verändert, indem die in den Gewässern in hoher Verdünnung vorliegenden Eisenverbindungen durch Sedimentation auf den Gewässerböden aufkonzentriert wurden. Solche Stellen wurden später von den Menschen als Eisenlagerstätten erkannt und genutzt, so z.B. auch von den Nachkommen unserer Gruppe im Tal der Ardèche. Nachdem diese „Eisen-Umverteilungen“ abgeschlossen waren, gelangte der bei der Photosynthese gebildete Sauerstoff in die Atmosphäre und ermöglichte dadurch die Entwicklung aerober Lebewesen, die in den höchstentwickelten Formen nun ihrerseits Energie dadurch gewinnen, dass sie photosynthetisch generierte Kohlenstoffverbindungen durch Verbrennung mit Sauerstoff in Kohlendioxid und Wasser umwandeln, dabei also der Umkehrprozess der Photosynthese stattfindet. D.h., auch die Zusammensetzung der Erdatmosphäre hat sich im Laufe der Erdgeschichte gewandelt (Abb. 1.11-4).

Als weiteres Beispiel für Stoffe, deren Vorkommen eine von den alltäglichen Erfahrungen abweichende Entstehungsgeschichte aufweisen, sind die fossilen Kohlenstoffverbindungen Torf, Erdöl, Kohle und Erdgas. Bekanntlich wird das im Herbst von einem Baum gefallene Laub über das Jahr vom Luftsauerstoff in einer kalten Verbrennung in Kohlendioxid, Wasser und Mineralstoffe umgewandelt. Unter dem Baum bildet sich somit keine jährlich Schicht um Schicht wachsende „Lagerstätte“ von Kohlenstoffverbindungen. Nur wenn Biomasse unter Wasser gerät und so großenteils von der Wechselwirkung mit Luftsauerstoff ferngehalten wird, kann die stille Verbrennung nicht ablaufen. Es können aber durch Einwirkung von anaeroben Bakterien einerseits, andererseits unter spezifischen geologischen Bedingungen durch Druck und Temperatur Stoffumwandlungen ablaufen, die schließlich zu den fossilen Kohlenstoffverbindungen, zum „unterirdischen Wald“ führen [SIEFERLE, 1982]. Auf Grund günstiger klimatischer Verhältnisse führte insbesondere in Trias, Jura und Kreide, die Photosynthese zu einer hohen Produktion an Biomasse, die dann zu großen Teilen — wie beschrieben — in die fossilen Kohlenstoffverbindungen umgewandelt wurde.

Ein Blick auf das Antlitz der Erde von heute (Abb. 1.11-5) macht deutlich, wie die menschliche Zivilisation die Erdoberfläche in entscheidender Weise verändert. Rodung, Ackerbau, Städte- und Straßenbau sowie Tage- und Bergbau sind als offensichtliche Veränderungen der Erdoberfläche allgegenwärtig. Damit verbunden erfolgen aber auch riesige Stoffverschiebungen, die für die Bereitstellung von Immobilien, aber auch mobiler Alltagsgegenstände notwendig sind. Die dadurch bewirkten Stoffumwandlungen lassen sich mit den dargestellten Konzepten durchaus erforschen und bewerten.

Beispielhaft kann das an unserem Umgang mit Kohlenstoffverbindungen und dem damit unweigerlich verbundenen Eingriff in den oben beschriebenen, natürlichen Kohlenstoffkreislauf gezeigt werden. Durch die intensive Nutzung fossiler Kohlenstoffverbindungen als Energieträger, d.h. durch deren Verbrennung, hat die Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre erheblich zugenommen (vgl. Abb. 1.5-8). Dies ist nicht nur eine große stoffliche Veränderung, sondern ein den Klimaprozess mitbestimmender Vorgang. Gleichzeitig werden die in den Lagerstätten sozusagen als Konzentrat vorliegenden Energieträger unwiederbringlich aufgebraucht, d.h., in Energie, Wasser und Kohlendioxid umgewandelt. Aus chemischer Sicht lassen sich durchaus Szenarien beschreiben, wie dieses freigesetzte Kohlendioxid wieder in den

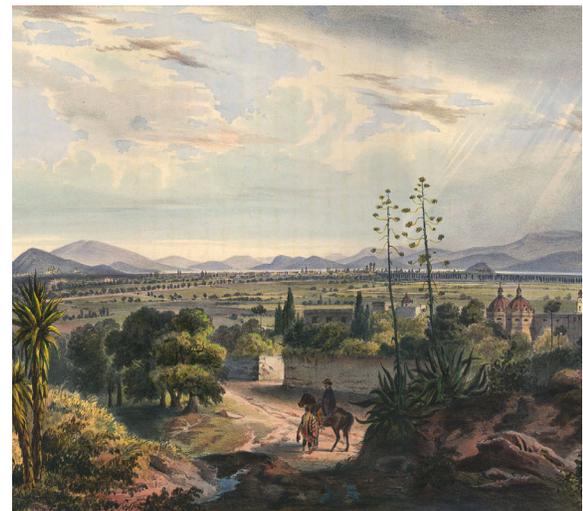


Abbildung 1.11-5. Mexico City um 1836 und Mexico City heute.

Kohlenstoffkreislauf zurückgeführt werden kann. Der dazu notwendige energetische Aufwand ist aber sehr groß und würde bei der Verwendung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern mehr neues Kohlendioxid erzeugen als immobilisiert würde. Eine optimal angepasste Lösung würde demnach beachten, dass der Aufbau von Energiespeichern mittels Photosynthese der Energieumsetzung zumindest die Waage hält. Die beschriebene Nutzung fossiler Kohlenstoffverbindungen offenbart neben den chemisch-physikalischen Effekten den Sachverhalt, dass der in den fossilen Kohlenstofflagerstätten aufkonzentrierte Kohlenstoff durch Verteilen der Abgase in der Luft extrem verdünnt wird und damit nur mit enormem Aufwand zurückgewonnen werden kann.

Generell bezeichnet man heute die Verteilung eines Stoffes in der Biosphäre, die zu einer extrem niedrigen Konzentration des Stoffes führt, als Dissipation.

Dissipation

Ursprünglich beschrieb dieser Begriff die ungerichtete Umwandlung einer Energieform in eine andere. Angewandt auf (Roh-)Stoffe beschreibt Dissipation den Prozess einer ungerichteten Verteilung auf der Erdoberfläche, insbesondere in der Biosphäre.

Bei vielen anderen technischen Prozessen, wie z.B. bei der Nutzung von Metallen, wurde bisher ebenso wenig in ausreichendem Maße auf Stoffkreisläufe geachtet: Während für Kupfer, Eisen und Aluminium eine Stoffkreislaufwirtschaft zumindest angestrebt wird, erfahren Metalle wie Blei, Quecksilber, Zink oder Antimon während ihrer Nutzung eine Verteilung und damit eine Verdünnung über die gesamte Erdoberfläche. Auch sie sind damit unwiederbringlich für eine weitere Nutzung verloren, können sogar dank ihrer chemischen Eigenschaften und ihrer nun ubiquitären Verfügbarkeit ein erhebliches ökologisches Risikopotential entwickeln. Bei wertvolleren Elementen wie bei Platin und anderen Edelmetallen sind die Recyclingraten deutlich größer, aber trotzdem nicht 100%.

Wie weit solche Verteilungswege von Stoffen führen können, lässt sich anhand des natürlichen Vorkommens und der Nutzung von Blei und Quecksilber darstellen: In der Natur liegen diese Metalle größtenteils in Form lokal konzentrierter, wasserunlöslicher Mineralien vor. Durch deren Verwendung in technischen Produkten und Einrichtungen wurden diese Metalle in unterschiedliche Nutzungsformen überführt, von denen einige flüchtig, andere wasserlöslich sind. Dies ermöglichte eine weiträumige Feinverteilung auf der Erdoberfläche durch Wind und Wasser. In der Tat lassen sich in Gletschern der Alpen und der Anden, aber auch im Grönlandeis, Blei und Quecksilber nachweisen. Gletscher und Eisformationen entstehen dadurch, dass die jährlich fallenden Schneemengen schichtweise übereinander gelagert, nach unten hin zunehmend komprimiert und nach Menge und Qualität konserviert werden.

So wächst eine Schichtstruktur, die mit übereinander gestapelten Kalenderblättern vergleichbar ist. Sie erlaubt durch Abzählen der Schichten eine Chronologie. Da die in der Atmosphäre vorhandenen Substanzen teilweise in den Schneeflocken abgelagert werden, geben die Schichten Auskunft über die Mobilisierung dieser Metalle durch menschliche Aktivitäten.

Welche Effekte die Gewinnung und Verwendung von Ressourcen auf die Mobilisierung von Stoffströmen haben, soll am Beispiel von Platin veranschaulicht werden. Im Jahr 2005 wurden weltweit in nur vier Minen — in Russland, Südafrika, Kanada und Kolumbien — rund 180 Tonnen Platin gefördert. Im gleichen Jahr wurden ca. 1,3 Milliarden Tonnen Stahl erzeugt, also nahezu 8 Millionen mal mehr. In seinen Fundstellen liegt das Platin immer noch hochverdünnt in einer Konzentration von nur 0,1 ppm vor, d.h., in 10 Tonnen Erz findet sich 1 Gramm Platin. Die Gewinnung des Platins lohnt sich nur, weil es als Begleitmetall der in großen Mengen vorliegenden Funktionsmetalle Nickel oder Kupfer auftritt.

Platin findet sich vor allem in schwefelhaltigen Nickelerzen. Die Aufarbeitung derartiger Erze verläuft über den sogenannten Röstprozess, bei dem durch Reaktion mit Luftsauerstoff bei höheren Temperaturen Nickeloxid und das umweltschädliche, gasförmige Schwefeldioxid entstehen. Zeitgemäße Verfahren nutzen das gebildete Schwefeldioxid zur Herstellung von Schwefelsäure und vermeiden so die Schädigung der Umwelt. In traditionellen, die Umweltaspekte nicht beachtenden Anlagen — wie in Norilsk, Russland — wurde bis Ende des 20. Jahrhunderts das entstehende Schwefeldioxid in die Atmosphäre abgegeben und führte dann dazu, dass in einem Umkreis von 50 Kilometern der Produktionsanlage keine Bäume mehr wuchsen.

Platin (Abb. 1.11-6) wird hauptsächlich als Katalysator in der chemischen Industrie und zur Reinigung von Autoabgasen gebraucht. Daneben werden Platinverbindungen in der Krebstherapie („cis-Platin“) sowie als Metall in elementarer oder legierter Form in der Schmuck- und Instrumentenfertigung genutzt.

Während in der chemischen Industrie das als Katalysator verwendete Platin im Laufe seiner Nutzung nicht verloren geht, wird bei seiner Verwendung als Autoabgaskatalysator ständig ein geringer Teil durch thermische und mechanische Belastung des Katalysator-Trägersystems mit den Abgasen ausgetragen und in Form von nanoskopischen Teilchen in der Umwelt verteilt. Abgesehen von den möglichen unerwünschten Wirkungen auf biologische Organismen, hat diese Nutzungsweise zur Folge, dass trotz effizientem Recyclings der Katalysatoren ein kleiner Anteil des Platins unwiederbringlich verteilt wird und wegen der extremen Verdünnung nicht mehr zurückgewonnen werden kann. In letzter Konsequenz bedeutet dieser Sachverhalt, dass die für uns verfügbaren Mengen an Platin einmal erschöpft sein werden, Platin also in der Zukunft nicht mehr für andere Technologien eingesetzt werden kann [RELLER, 2006].

Nanoskopische Stoffe
 Stoffportionen mit Teilchengrößen im Nanometerbereich ($1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$), die wenige Tausend atomare Bausteine enthalten

Für die Bereitstellung von bewährten oder auch zukünftigen Produkten ergibt sich die Forderung, eine möglichst umfassende Bestandsaufnahme der verfügbaren Ressourcen nach Ort, Art, Form und Menge zu erarbeiten. Die dazu notwendigen Daten und Kontexte können die Wissenschaftszweige Ressourcengeografie und Ressourcenbiologie liefern. Wenn in der Wertschöpfungskette eines bestimmten Produkts Rohstoffe knapp zu werden drohen, müssen Ersatzstoffe bzw. neue Funktionsmaterialien identifiziert und grundlagenwissenschaftlich bewertet werden.

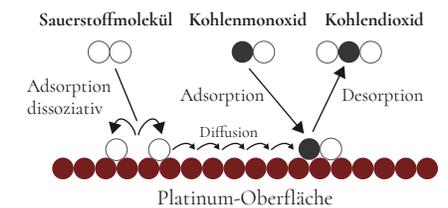
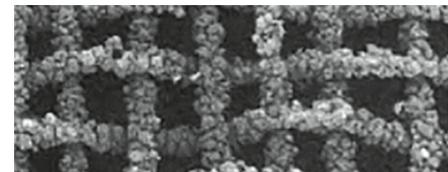


Abbildung 1.11-6. Platin und Nutzungsformen als Schmuck, als Medikament (cis-Platin) und als Katalysator (wirksame Oberfläche und Wirkungsweise bei der Entgiftung von Kohlenmonoxid).

Als aktuelles Beispiel kann die Entwicklung und Produktion von Flachbildschirmen, insbesondere die Rolle des dabei notwendigen Funktionsmaterials Indiumzinnoxid (ITO, indium tin oxide) genannt werden. Dieses ITO ist ein transparentes, elektrisch leitfähiges Glas, wobei Indium diese Eigenschaft hervorruft, also der für diese Technologie entscheidende Funktionsträger ist.

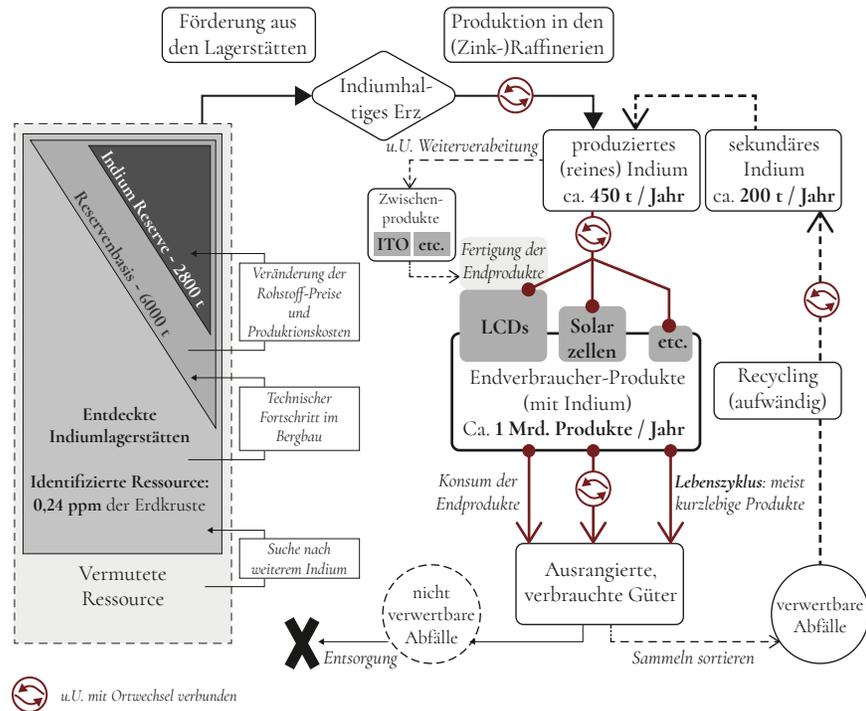


Abbildung 1.11-7. Ressourcenflussmodell für das Metall Indium - Weg von den Lagerstätten zum Nutzer [BUBLIES, 2005].

Ressourcengeografische Erhebungen belegen, dass Indium (Abb. 1.11-7) als seltenes Element in der Erdkruste nur eine mittlere Konzentration von 0,24 ppm aufweist. Die höchsten Konzentrationen finden sich in Zink-, Blei-, Zinn- und Kupfererzen; sie betragen dort maximal 1000 ppm. Daher wird Indium nur bei der Aufarbeitung der Erze vor allem zur Gewinnung von Zink und Aluminium als Begleitmetall isoliert.

2005 betrug die Jahresproduktion an Indium weltweit etwa 350 Tonnen, der Jahresverbrauch lag aber bei über 800 Tonnen. Dies bedeutet, dass die Flachbildschirm-Technologie nur durch Nutzung der Indiumreserven realisiert werden kann. Die von 1982 bis 2005 erfolgte Preiserhöhung um den Faktor 20 ist daher nicht erstaunlich. Für die Flachbildschirm-Technologie ergeben sich damit folgende Optionen:

- 1.) Die Indiumproduktion wird gesteigert, indem bessere Extraktionsverfahren entwickelt werden oder gegebenenfalls das in Abraumhalden noch vorliegende Indium mittels Remining-Verfahren gewonnen wird. Die Realisierung dieser Optionen hängt direkt von der Wirtschaftlichkeit (Indiumpreis) ab.
- 2.) Recycling ausgedienter Geräte zur Rückgewinnung von Indium. Um diese Option günstig realisieren zu können, sollten die Geräte so konstruiert werden, dass eine Auftrennung in die einzelnen Komponenten leicht erfolgen kann.

- 3.) Die Erfassung und die Entwicklung eines Ersatzmaterials in angemessenen Zeiträumen sind schwierig, weil nicht nur die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Bausteine, sondern die chemische Zusammensetzung, die atomare und elektronische Struktur sowie die Nutzungsform des Funktionsmaterials dessen spezifischen, um nicht zu sagen individuellen Charakter prägen. Alternativen könnten z.B. Aluminium- oder Gallium-dotierte Zinkoxide (AZO und GZO) darstellen.

Schon während der Entwicklung neuer Technologien sollten dementsprechend Erkenntnisse aus ressourcenchemischen und geografischen Untersuchungen ins Kalkül gezogen werden.

Da bei den technischen Prozessen das in den Erzen enthaltene Indium nie zu 100% herausgeholt werden kann, gelangt der Rest an Indium mit den nicht verwertbaren Abfallprodukten auf Deponien bzw. mit dem Abwasser ins Meer. Es wird so auf der Erdoberfläche weiter verteilt und geht im Endeffekt für eine Rückgewinnung verloren. Ebenso wird bei den Recyclingprozessen selbst die Ausbeute nie 100% betragen, so dass trotz Recycling Indium schleichend für die Anwendung verloren geht. Indium steht hier prototypisch für eine Vielzahl von chemischen Elementen.

Sei es zur Gewinnung und Funktionalisierung von Stoffen, sei es zur Bereitstellung von Prozessenergie, in den meisten Fällen entstehen bei den dazu notwendigen Stoffumwandlungen Nebenprodukte, die im günstigsten Fall weiter verwendet werden können, im schlimmsten Fall unkontrolliert in die Umwelt gelangen und oft so stark verdünnt werden, dass weder eine wirtschaftlich vertretbare Rückgewinnung, noch – insbesondere bei toxischen Substanzen – eine an sich notwendige Kontrolle der Verteilungswege mehr möglich ist.

Die Entwicklung neuer Technologien, insbesondere der Halbleitertechnologie einschließlich der Segmente Informationstechnologie und Beleuchtungstechnologie haben zunehmend dazu geführt, dass in den vergangenen 20 Jahren mindestens 40 bisher noch wenig genutzte Metalle in Alltagsprodukten Funktionen erfüllen (Abb. 1.11-8). Diese aus historischer Sicht einzigartige, gleichzeitige Mobilisierung mehrerer Stoffe durch ihren gezielten Einsatz in der Halbleiterindustrie ist insofern hoch interessant, weil alle Prozessschritte von der Lagerstätte zum Produkt der zugehörigen miteinander verbundenen Stoffkreisläufe in Menschenhand sind und von Menschen kontrolliert werden. Diese Prozessschritte umfassen die Gewinnung des jeweiligen Metalls, seine gezielte chemische Aufbereitung, seine gezielte Nutzung zum Erzielen der optimalen Funktion des Produkts (z.B. eines Halbleiterbauelements), seine Rückgewinnung durch Recycling des Produkts. Die optimale Prozessführung liegt im Spannungsfeld wirtschaftlicher, sozialer und ökologischer Interessen. Die partikulären Ziele vom jeweiligen Standpunkt betrachtet sind inhärent verschieden und die richtige Gesamtstrategie ist schwer zu fassen. Ein hoher Energieaufwand und die damit verbundenen Kosten zur Rückgewinnung eines im Bauelement eingesetzten Metalls, das dort vielleicht sogar verdünnter vorliegt als in seinen ursprünglichen Lagerstätten, wird aus ökonomischer Sicht zumindest zum jetzigen Zeitpunkt unrentabel sein. Andererseits ist die optimale Funktion des Bauelements das Resultat einer Sekundäreigenschaft des Halbleiters, die gezielt durch Dotierung mit dem Metall hervorgerufen und eingestellt wurde.

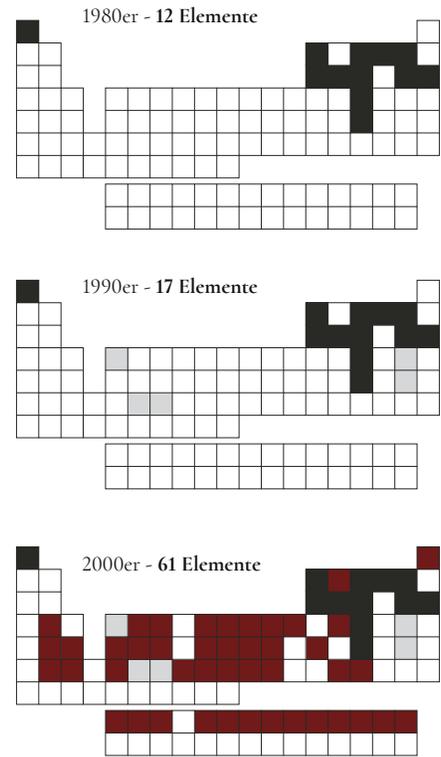


Abbildung 1.11-8. Historische Entwicklung der Nutzung von chemischen Elementen in der Halbleiterindustrie.

Aus dem Materie-Konzept erklärbar Struktur-Eigenschaften-Beziehungen belegen quantifizierbar, dass die primären Eigenschaften des zugegebenen Metalls ausschlaggebend für die erzielte optimale Funktion des Bauelements sind. Ein einfaches Ersetzen des Metalls durch ein anderes chemisches Element führt in der Regel zu einer Degradation der Funktion des Bauelements, was wiederum auch nicht ökonomisch wünschenswert ist. Ähnliche Betrachtungen kann man aus ökologischer und sozialer Sicht machen. Fakt bleibt, dass diese Art der Nutzung des Metalls zu seiner Dissipation führt.

Mögliche Konsequenzen der Dissipation von (strategischen) Rohstoffen können sein:

- Verbrauch der Vorkommen,
- Verlust der Verfügbarkeit für schnelle Nutzungen, d.h. Knappheit,
- Verlust der Verfügbarkeit für andere, noch nicht erkannte, jedoch essentiellere als die bisher genutzten Funktionen,
- Potentielle Bioaktivität, d.h. Auftreten neuer Metabolismen.

Entscheidend ist in der Zukunft, nicht mehr linear zu produzieren, d.h. allein vom Ausgangsstoff zum Produkt, sondern zu einer möglichst geschlossenen Kreislaufwirtschaft überzugehen.

Literatur:

BUBLIES T., *Ressourcengeographie des Metalls Indium raum-zeitliche Verflechtungen und Stoffströme*, Augsburg, **2006**.

RELLER A., *Verstreut in alle Winde: Nanopartikel in der Umwelt*, Politische Ökologie, **2006**, 101, 24–26.

SIEFERLE R. P., *Der unterirdische Wald. Energiekrise und industrielle Revolution. [Eine Publikation der Vereinigung Deutscher Wissenschaftler (VDW)] (= Die Sozialverträglichkeit von Energiesystemen. Bd. 2/ Beck'sche schwarze Reihe. Bd. 266)*, Beck, München **1982**.



1.12 Stoffe erfahren und prägen Geschichte

Bei der Entstehung der Lagerstätten von Salzen oder fossilen Kohlenstoffverbindungen, die sich ohne menschliches Zutun gebildet haben, spielen die jeweiligen äußeren Bedingungen eine entscheidende Rolle.

Die Synthesekunst der Chemie nutzt empirische Erfahrungen von Generationen von Chemikern und seit Mitte des 20. Jahrhunderts zunehmend auch vermehrt von Chemikerinnen, um die jeweils adäquaten Bedingungen zur reproduzierbaren Herstellung bestimmter Stoffe in der gewünschten Form festlegen und – wenn keine Patentansprüche dagegen sprechen – kommunizieren zu können. So gelingt es z.B. heute, Zinkoxid in sehr unterschiedlichen Formen herzustellen.

Der Stoff (Abb. 1.12-2) Zinkoxid wird als eine Verbindung beschrieben, in der Zink- und Sauerstoffatome im Verhältnis 1:1 vorliegen. Über die Erscheinungsform, d.h. fein- oder grobteiliges Pulver, Einkristall etc., wird dabei a priori nichts ausgesagt. Weil die realen Erscheinungsformen von Stoffen immer ihren Herstellungsweg widerspiegeln, existieren streng genommen keine zwei völlig identischen Portionen eines Stoffes. Für ihre Nutzung werden die Stoffe in der Regel in einer geeigneten Form bereitgestellt – beim Zinkoxid z.B. als feines Pulver – so dass die den Stoff konstituierenden Stoffportionen als praktisch identisch bewertet werden können. Insofern entspricht diese Charakterisierung einer „typischen“, statistisch gemittelten Erscheinungsform. Wenn aber durch gezielte Variation der Synthesebedingungen augenfällig verschiedene Erscheinungsformen erzeugt werden, dann kann man von Heteromorphen sprechen.

Heteromorph eines Stoffes

Erscheinungsform eines Stoffes (i. Allg. eines Festkörpers) geprägt durch eine Entstehungsgeschichte, d.h. durch Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, chemische Potentiale). Verschiedene Heteromorphe weisen identische chemische Zusammensetzung und Struktur (Anordnung der Bausteine), aber unterschiedliche Morphologie auf.

◀ **Abbildung 1.12-1.** Betonbau.



Abbildung 1.12-2. Formvarianten von Zinkoxid.

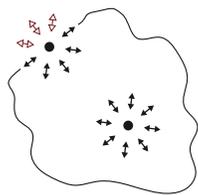


Abbildung 1.12-3. Schematische Darstellung des Wechselwirkungsfeldes eines Bausteins im Innern bzw. an der Oberfläche eines realen Festkörpers (\leftrightarrow Wechselwirkung mit einem benachbarten Baustein, $\langle \rangle$ freie Valenz).

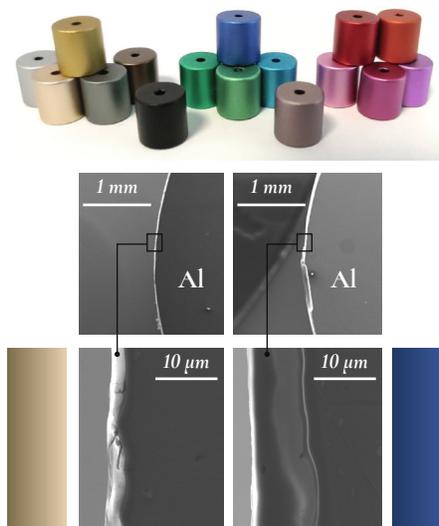


Abbildung 1.12-4. Eloxierter Aluminiumzylinder unterschiedlicher Farbe. Die Farbe ergibt sich aus der Aluminiumoxidschichtdicke wie die Elektronenmikroskopaufnahmen zeigen. Der weiße Rand ist die Aluminiumoxidschicht.

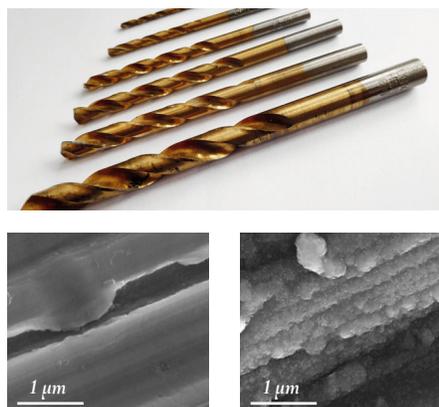


Abbildung 1.12-5. Mit Titanitrid vergütete Bohrer. Elektronenmikroskopaufnahmen der unbehandelten silbernen Bereiche (links) und der behandelten goldenen Bereiche (rechts). Das Titanitrid bildet eine körnige Struktur aus.

Dass Heteromorphe eines Stoffes dieselbe chemische Zusammensetzung haben, ist streng genommen nicht richtig (Abb. 1.12-3): Jeder wie auch immer individuell geformte feste Stoff ist gegen außen durch eine Oberfläche begrenzt. Ein Baustein im Innern des Festkörpers erfährt daher andere Wechselwirkungen als ein Baustein an der Grenzfläche. Bausteine an der Grenzfläche weisen „freie Valenzen“ auf und können daher in Wechselwirkung mit der chemischen Umgebung des Festkörpers treten.

Dies kann dazu führen, dass sich die chemische Zusammensetzung ändert. So sind viele Metalle mit einer Metalloxidschicht, die durch Reaktion von Metallatomen an der Grenzfläche mit Luftsauerstoff gebildet wird, überzogen und derart vor einem weiteren Angriff durch Sauerstoff geschützt. Solange die Anzahl der an der Reaktion mit der Umgebung beteiligten Bausteine gegenüber der den Festkörper ausmachenden Bausteine so gering ist, dass sie mit der klassischen quantitativen Analyse nicht nachweisbar sind, praktisch also nicht ins Gewicht fallen, wird die chemische Zusammensetzung als identisch mit der des reinen Stoffes vor der Reaktion seiner Oberflächenbausteine betrachtet. Wenn durch Auswalzen oder Pulverisieren eines Stoffes der Anteil der Oberflächenbausteine zunimmt, wirkt sich — wenn eine Reaktion mit der Umgebung stattfindet — die Abweichung von der Stöchiometrie des Ausgangsstoffes auch immer stärker aus, was im Endeffekt zu einem neuen Stoff mit anderer Stöchiometrie führen kann.

Aluminium überzieht sich an der Luft mit einer fest haftenden Oxidschicht, die es vor weiterem Angriff durch Luftsauerstoff schützt. Die Bildung dieser Oxidschicht auf der Oberfläche wird technisch ausgenutzt, indem z.B. Aluminiumoberflächen auf elektrochemischem Weg gezielt mit dickeren Oxidschichten als die mit Luftsauerstoff gebildeten überzogen werden (Abb. 1.12-4). Dabei wird die genannte Schutzwirkung nicht messbar verändert, wohl aber die von der Metalloxidschichtdicke abhängige Farbe: Sogenannte eloxierte (elektrisch oxidierte) Aluminiumoberflächen können blau, grün oder rot gestaltet werden.

Ebenso lassen sich Titanoberflächen durch Reaktion mit Stickstoff mit einer harten, goldfarbenen Titanitridschicht vergüten, so dass Titan dann als Werkstoff, z.B. für Bohrer, verwendet bzw. funktionalisiert werden kann (Abb. 1.12-5).

Stellt man Stoffe in feinverteilter, im Extremfall in nanoskopischer Form her, so ist der Anteil der Oberflächenbausteine so groß, dass sie nur unter inerten Bedingungen, z.B. unter Vakuum oder in Edelgasatmosphäre, vor möglichen Reaktionen mit der Umgebung bewahrt werden können.

In der heterogenen Katalyse werden Festkörper verwendet, die so geformt werden, dass ihre Oberflächen mit Molekülen aus der Umgebung in Wechselwirkung treten und damit in einen (energetischen) Zustand gelangen, der eine Reaktion mit Molekülen anderer Stoffe ermöglicht. So kann mit einem eisenhaltigen Katalysator die Reaktion zwischen Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak im technischen Maßstab durchgeführt werden. In der Autoabgasreinigung können an einem Edelmetallkatalysator („Kat“) toxische Stickoxide und Kohlenmonoxid in ungefährlichen Stickstoff und Kohlendioxid (vgl. Abb. 1.11-6) umgewandelt werden.

Bei der Entwicklung des Katalysators für die Ammoniaksynthese zu Beginn des 20. Jahrhunderts musste A. MITTASCH (Abb. 1.12-6) eine kaum vorstellbare Anzahl (ca. 20.000) von Experimenten mit unterschiedlich zusammengesetzten Stoffen unter

verschiedensten Reaktionsbedingungen durchführen, bis er die für den Prozess optimalen Bedingungen in stofflicher und energetischer Hinsicht gefunden hatte [BAYER, 2004]. Dies verdeutlicht, dass die Eigenschaften eines Stoffes seine Funktionalisierung prägen: Für eine bestimmte Funktion kann nicht ein beliebiger Stoff eingesetzt werden; dies wäre nur mit dem Stein der Weisen möglich.

Durch die technische Realisierung der Ammoniaksynthese aus Luftstickstoff sowie aus heimischer Kohle und Wasser gewonnenem Wasserstoff wurde Deutschland unabhängig vom Import von Guano (Dünger) und Salpeter (zur Herstellung von Sprengstoffen auf Nitratbasis). Um diese Stoffe wurde 1879–1883 der sogenannte Salpeterkrieg zwischen Chile, Bolivien und Peru geführt, der ganz klar ein Ressourcenkrieg war. Aus Ammoniak kann nämlich künstlicher Dünger hergestellt werden, durch den erst eine intensiv betriebene Landwirtschaft möglich wird. Ammoniak lässt sich aber auch leicht durch Verbrennen in Salpetersäure umwandeln, die zur Herstellung von Sprengstoffen benötigt wird. Damit gelangte Deutschland in die Lage, aus eigenen Ressourcen genügend Munition zu produzieren, um den 1. Weltkrieg überhaupt über Jahre führen zu können. Ohne diese Stoffumwandlungen bzw. ohne die Verfügbarkeit dieser strategischen Stoffe in beliebiger Menge hätte die Weltgeschichte wohl einen anderen Verlauf genommen.

Dies ist nur ein Beispiel dafür, wie Stoffe mit ihrer Verfügbarkeit und ihren Funktionen Geschichte prägen. Nicht von ungefähr sprechen wir von der Steinzeit, Bronzezeit oder der Eisenzeit. Unser Zeitalter lässt sich nicht mehr mit einem einzigen Leitstoff oder Leitmaterial charakterisieren. Es sind vielmehr Technologien, die auf der Funktionalisierung bestimmter Stoffe und Stoffklassen basieren und unseren Alltag prägen. Trotzdem sind wir mit der Situation konfrontiert, dass bestimmte Funktionen nur mit bestimmten Stoffen oder Materialien erfüllt werden können, wobei die Verfügbarkeit einem Einsatz in großem Maßstab durchaus Grenzen setzen kann. Inwieweit andere Stoffe als Substitute eingesetzt werden können, ist letztlich von deren primären Eigenschaften und wiederum von deren Verfügbarkeit abhängig.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass alle Stoffe je nach Umgebung auch unvorhergesehene Funktionen erfüllen können. Beispiele sind die schon erwähnten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs, Kap. 1.5). Dazu gehört aber auch das DDT (eine chlorhaltige Kohlenstoffverbindung), das nicht nur wie geplant als Insektizid wirkt, sondern dank seiner chemischen Stabilität und seiner Fettlöslichkeit entlang von Nahrungsketten bis hin zum Menschen gelangt und dann schädliche Wirkungen hervorrufen kann.

Die chemische Forschung hat erreicht, die Eigenschaften und das Reaktionsverhalten vieler Stoffe in unterschiedlichsten Umgebungen zu klassifizieren. Trotzdem bleiben Restrisiken und Nichtwissen in Bezug auf komplexe chemische Umgebungen, wie sie in der Biosphäre natürlicherweise vorherrschen.

Die moderne chemische Analytik zeigt, dass viele vom Menschen mobilisierte und/oder synthetisierte Stoffe wie Schwermetalle, Arzneimittel oder Agrochemikalien in allen Umweltbereichen nachzuweisen sind, während ihre möglichen Auswirkungen auf die Biosphäre jedoch nur teilweise bekannt sind. Die Chemie hat nicht nur das Potential, Stoffumwandlungen und Stoffeigenschaften erkennen, klassifizieren und für technische Nutzungen standardisieren zu können, sie vermag auch — im Sinne



Abbildung 1.12-6.

ALWIN MITTASCH,
Chemiker bei der BASF
in Oppau, entwickelte
Mehrstoffkatalysatoren
für chemische Prozesse
(geb. am 27. 12. 1869 in
Großdehsa (Sachsen),
gest. am 04. 06. 1953 in
Heidelberg).

einer Antennenfunktion — die Verbreitung von Stoffen, Materialien und Produkten vor, während und nach ihrer Nutzung zu verfolgen und die während dieses Prozesses möglicherweise eintretenden Reaktionen und Wirkungen abzuschätzen.

Insofern kann Chemie auf Grund solcher realer oder virtueller Stoffgeschichten wichtige Beiträge bzw. Entscheidungsgrundlagen bereitstellen, ob und in welcher Weise ein Stoff oder Material sinnvoll und insgesamt nutzbringend, d.h. ökoeffizient, eingesetzt werden kann.

In *Stoffgeschichten* werden das Vorkommen bzw. die Entstehung eines spezifischen Stoffes, seine Nutzung, seine bekannten, geplanten und nicht vorhergesehenen Wirkungen und sein Verbleib in der Bio- oder Technosphäre sowie seine eventuelle Umwandlung in Folgeprodukte und deren Wirkungen aufgezeigt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse erlauben es, einerseits historische Prozesse zu rekonstruieren sowie andererseits Perspektiven für neu entwickelte oder in neuen Umgebungen genutzte Stoffe zu entwerfen. Dieses Konzept erlaubt es, Risiken und Chancen für den Einsatz spezifischer Stoffe, auch ihrer funktionsgerechten Heteromorphen („Nanomaterialien“) abzuwägen und gegebenenfalls auf ihre Nutzung zu verzichten.

Stoffgeschichte (verfeinerte Definition)

Beschreibung der Genese oder Synthese, der Nutzung, der Wirkung und des endgültigen Verbleibs bzw. der Umwandlung eines Stoffes.

So wie die analytische und synthetische Chemie Herkunft und Verbleib von rezenten Stoffen und Produkten nachvollziehen kann, gelingt es auch, das Schicksal von historischen stofflichen Kontexten aufzuzeigen und deren Bedeutung für die Kulturgeschichte deutlich zu machen. Gleichermaßen sollte es gelingen, sinnvolle künftige Nutzungen von Stoffen zu entwerfen und deren Wirkungsweisen in den herrschenden sozioökonomischen und -ökologischen Kontexten zu optimieren. Anhand von Stoffen und Materialien — als Beispiele seien Kalk, Eisen, Zucker und Baumwolle genannt — lässt sich belegen, dass diese auf Grund ihrer erkannten chemischen Eigenschaften und Wirkungsweisen nicht nur von kultur- und technikhistorischer Bedeutung sind, sondern auch weiterhin unsere Geschichte mitprägen werden.

Literatur:

BAYER L., *Alwin Mittasch: Industriechemiker und Philosoph*, Nachrichten aus der Chemie, **2004**, 52, 675–679.