

Geschichte der Chemie

Do 12-13 HCl G7

<http://www.cci.ethz.ch/vorlesung/>

Leistungskontrolle: Unbenotete Semesterleistung (1KP)

Bedingung: Vorstellung eines historischen Schauversuches im Rahmen der Vorlesung (in Dreiergruppen).

Alternative: Schriftliche Arbeit zu einer chemiehistorischen Themenstellung.

Dr. Wolfram Uhlig

Laboratorium für Anorganische Chemie HCl H105

uhlig@inorg.chem.ethz.ch

Woher kommt der Begriff "Chemie"?

Aus dem ägypt.: *ch'mi* bzw. dem arab. *chemi* = schwarz (vom dunklen Humusboden des Nildeltas im Gegensatz zum rötlich-gelben Wüstensand abgeleitet) entstand bei den spätgriech. Alchemisten *Chemi* = das "Schwarze Präp.", das bei der Umwandlung der Elemente eine wichtige Rolle spielen sollte. Im Zusammenhang damit stehen die griech. Begriffe *chemeia* u. *chymia*, die allerdings auch von *chymos* = Flüssigkeit abgeleitet werden. Andere Deutungen greifen auf griech.: *chyma* = Metallguss od. *ta chyta* = die Schmelzbaren zurück; man bezeichnete damit schon im 1. Jh.n.Chr. die Metalle, die ja allg. durch Schmelzbarkeit ausgezeichnet sind.

Wann „beginnt“ die Chemie?

In den ältesten Zeiten der Menschheit erwarben sich die Frühmenschen durch einfaches Probieren viele prakt. wichtige Kenntnisse über die Eigenschaften, Eignungen und Wirkungsweisen der Naturstoffe ihrer Umgebung. In der Eiszeit lernten die Bewohner die Kunst der Feuerbereitung, stellten vielerlei Gebrauchsgegenstände aus Stein, Knochen, Horn, Fellen usw. her und erwarben die ersten Kenntnisse über das Kochen, Färben, Gerben, die Töpferei usw.

Die Verwendung anorgan. Pigmente zum Färben ist seit 25000 Jahren bekannt (Höhlenmalereien von Altamira u. Lascaux). Auch lernte man schon auf primitiver Kulturstufe vielerlei Nahrungsmittel, Arzneistoffe, Genussmittel u. Gifte voneinander zu unterscheiden. So wurden z.B. alle – äusserlich sehr verschiedenen und unauffälligen – coffeinhaltigen Pflanzen der Erde Jahrhunderte vor ihrer wissenschaftlichen Erforschung von den Eingeborenen der betreffenden Territorien als anregende Genussmittel verwendet.

Die Herstellung einfacher alkoholischer Getränke durch Vergärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten reicht bis in die vorgeschichtliche Zeit zurück. Eine 8000-9000 a alte sumerische Keilschrifttafel beschreibt bereits die Bierbrauerei.

Durch Essiggärung dieser alkohol. Flüssigkeiten (Stehenlassen an offener Luft) erhielten die Inder, Babylonier, Ägypter u. Chinesen schon vor Jahrtausenden einen einfachen Speiseessig.

Ägyptische Alchemie

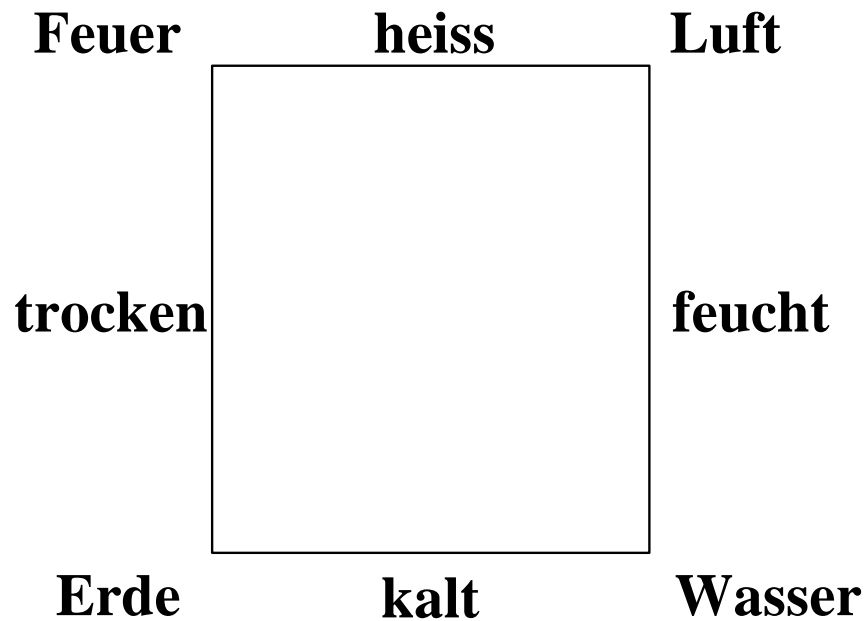
Die Lehre, dass die Seele so lange unsterblich bliebe, wie der Körper nicht verwesen würde, begründete die Kunst des Einbalsamierens im alten Ägypten.

Gerne werden heute dahinter beträchtliche chemische Kenntnisse vermutet. Objektiverweise muss man aber zugeben, daß der Hauptfaktor für die Beständigkeit der Mumien im trockenen ägyptischen Klima zu suchen ist.

Bei genauerer Betrachtung erweist sich die Mumifizierung als eine Art Pökellung der ausgenommenen Leiche in einer Salzlake und eine Stabilisierung der Oberflächen mit dünnen Asphaltsschichten.

Der konservierende Nutzen weiterer Zusätze ist umstritten; sie hatten nur rituelle Bedeutung.

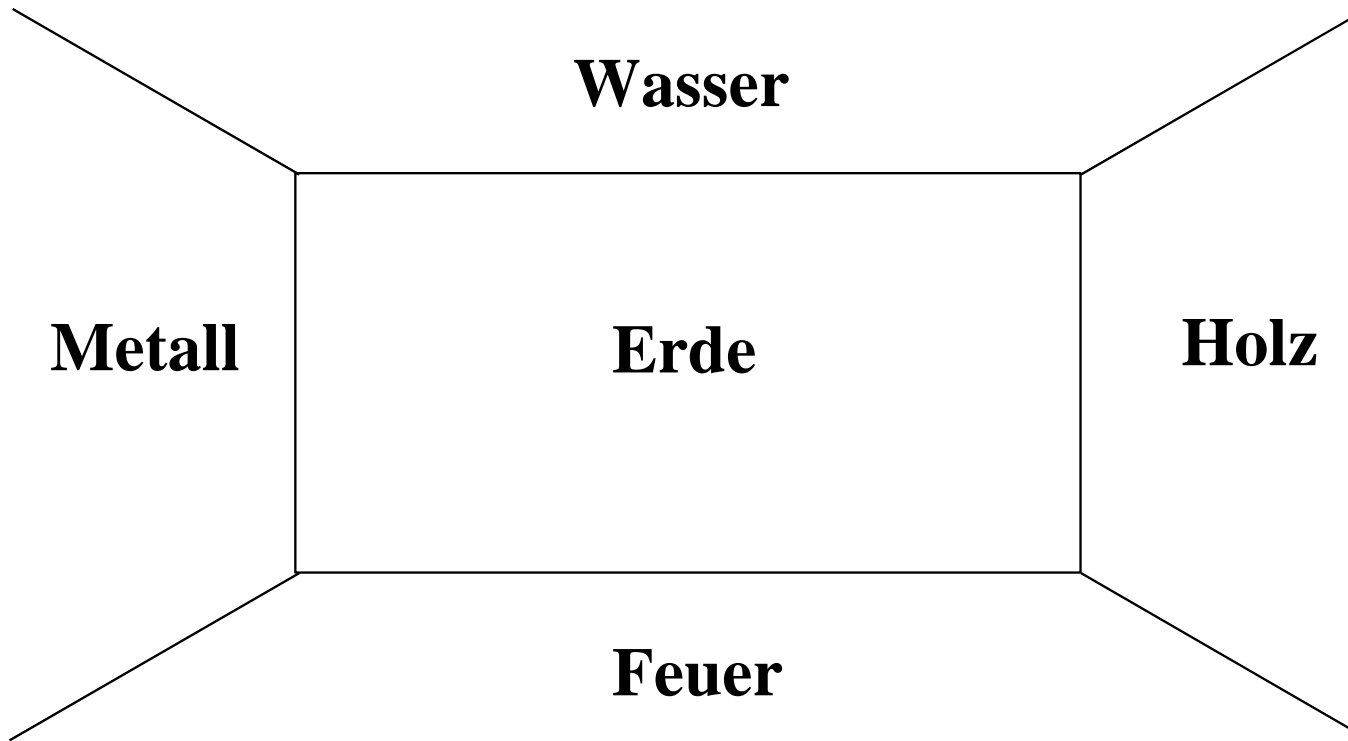
Griechische Alchemie



Wasser	feucht und kalt
Luft	feucht und heiss
Feuer	trocken und heiss
Erde	trocken und kalt

Aristoteles (384-322 v.Chr.)

Chinesische Alchemie



ca. 600 v. Chr.

Metalle, die schon im Altertum bekannt waren

Gold: Älteste erhaltene Objekte aus Königsgräbern von Ur (Mesopotamien, 2500 v.Chr.), Griechischer Kolonialzug zur Erbeutung von Gold (1350 v.Chr., Argonautensage, „Goldenes Vlies“)

Silber: Antike Fundstätten in Kleinasien, Spanien und Griechenland (ab ca. 5000 v.Chr.)

Kupfer: Als Werk- und Schmuckwerkstoff seit ca. 9000 Jahren bekannt, Verhüttung von Kupfererzen begann vor 6000 Jahren in Ägypten, Bergbau vor 3000 Jahren in der Negev-Wüste, während der Römerzeit reiche Kupferminen auf Zypern

Zinn: Älteste Funde als Zinn-Kupfer-Legierungen (3500-3200 v.Chr., „Bronzezeit“), Herstellung von reinem Zinn etwa 1800 v.Chr. in Japan und China

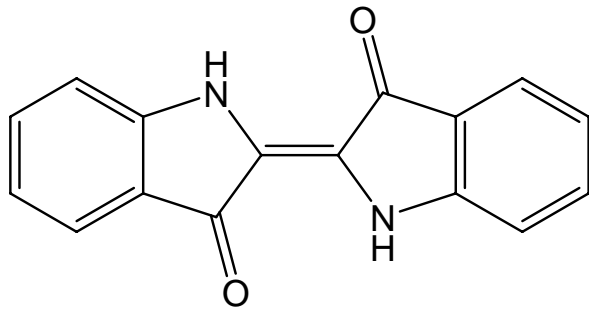
Eisen: Kleinere Fe-Gegenstände findet man schon in ägypt. Gräbern, die etwa 4000 v.Chr. angelegt wurden, eiserne Werkzeuge um 3500 v.Chr. in Anatolien (Verwendung des seltenen Meteoreisens). Das Erschmelzen von Eisen aus Eisenerz gelang zuerst den Hethitern ca. 1400 v.Chr. in Kleinasien, die das Verfahren bis ca. 1200 v.Chr. geheimhalten konnten. In Europa datiert man die *Eisenzeit* auf ca. 800 v.Chr. bis zum Jahre 0.

Nickel: Von den Chinesen wurde bereits 2 Jahrtausende vor unserer Zeitrechnung eine Nickel-Kupfer-Leg. (Pakfeng) als Gebrauchsmetall verwendet; in der Antike diente Nickel den Griechen u.a. als Münzmetall.

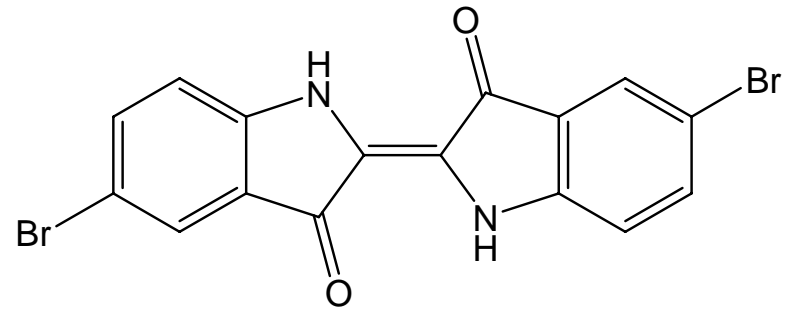
Quecksilber: Die Quecksilber-Gewinnung aus Zinnober wurde 315 v.Chr. von Theóphrastos beschrieben, und arabische Edelleute sollen in ihren Gärten Quecksilber-Teiche als besondere Attraktion gehabt haben. Auch Amalgame wurden bereits im Rom der Kaiserzeit benutzt, wie sich an der Feuervergoldung der Pferdequadriga von San Marco in Venedig zeigen lässt.

Blei: Die Griechen gewannen schon um 550 v.Chr. auf den Inseln Zypern und Rhodos, die Römer vor etwa 2000 Jahren in Italien, und Spanien grosse Mengen von Blei, die sie z.B. beim Bau von Wasserleitungsrohren verwendeten.

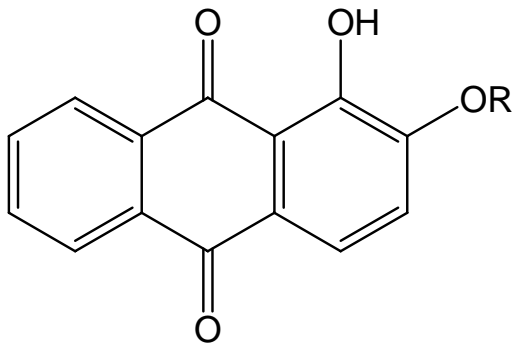
Organische Pigmente im Altertum



Indigo

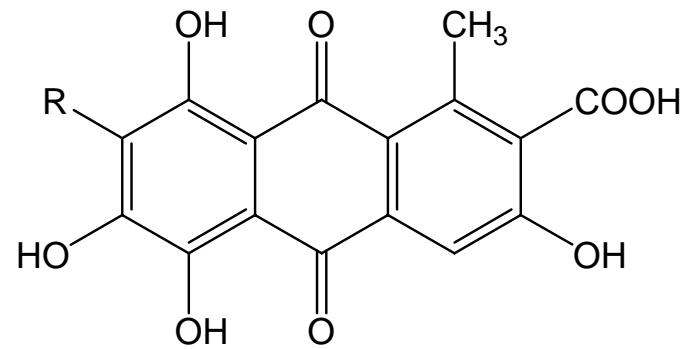


Purpur



Krapp

R = glykosidische Reste



Scharlach

Krapp

Bedeutendster roter Farbstoff des Altertums war der Krapp, der aus den Wurzeln der Färber-Röte gewonnen und von Ägyptern, Persern, Indern, Griechen und Römern zum Färben benutzt wurde. Hippokrates, Dioskurides und Galenus empfahlen Krapp auch als Heilmittel.

Mit Krapp zu färben war eine schwierige Kunst. Es musste erst das Glykosid gespalten werden.

Um die Farbe auf pflanzlichen Fasern eines Gewebes aufziehen zu lassen, musste man diese mit Beizen wie Tonerde, Alaun oder Weinstein behandeln, was Rückwirkungen auf die erzielten Farbnuancen hat.

Scharlach:

... erhalten gehalten haben mag.

Den roten Farbstoff Scharlach gewann man aus den Leibern weiblicher Tiere verschiedener Schildlausarten, deren färbende Substanz die Karminsäure ist. Die ersten, die sich des Schildlausfarbstoffes bedienten, waren die Phönizier, die diese Technik an Griechen und Römer weitergaben. Die Kermesläuse wurden auf bestimmten Eichenarten gehalten. Mit dem Beizenfarbstoff Scharlach färbte man Wolle, Seide, aber auch das rote Saffianleder.

Purpur:

Herausragendes Sozialprestige verlieh das Tragen von Purpur, das im alten Rom den Senatoren und den Kaisern vorbehalten war. Unerlaubte Verwendung von Purpur ahndete man mit der Todesstrafe. Den Farbstoff gewann man aus den Schnecken der Gattung Murex, die aus ihrer Hypobranchialdrüse große Mengen einer zunächst blaßgelben Flüssigkeit absondern, die im Sonnenlicht bald grün wird und endlich in Dunkelviolett oder Violettblau übergeht. Purpur wurde von den Phöni-

übergeht. Purpur wurde von den Phöniziern – wie die Legende berichtet – durch Zufall entdeckt, als ein Hund am Meeresstrand eine Purpurschnecke zerbissen hatte, worauf sich nach einiger Zeit seine Lippen violett verfärbten. Antike Purpurfärbereien sind noch heute an den Küsten des Mittelmeeres durch ihre gewaltigen Halden von Schneckenhäusern zu erkennen. Man brauchte Hunderte von Tieren für wenige Gramm des Farbstoffes. Die Eroberung Konstantinopels durch die Türken 1453 brachte die Purpurfärberei der byzantinischen Kaiser zum Erliegen. 1464 ordnete Papst Paul II. an, daß die Gewänder der Kardinäle fürderhin mit Scharlach und nicht mehr mit Purpur zu färben seien.

Andere organische Stoffquellen

In den antiken Quellen wird die Verwendung von Eichenrinde, Galläpfeln, Nussschalen, Ginster, Ochsenzunge und Heidelbeere sowie einer Reihe sprachlich nicht identifizierbarer Farbpflanzen beschrieben.

Anorganische Stoffquellen

Als Farbpigmente wurden folgende Substanzen verwendet:

Kreide, Gips, Huntit, Ton, Bleiweiss, gelber Ocker, Auripigment, Massicot, roter Ocker, Zinnober, Mennige, Hämatit, Realgar, Malachit, Paratacamit, Chrysokoll, Grünspan, Ägyptisch-Grün, Ägyptisch-Blau, Ultramarin, Azurit, Pflanzen- und Holzkohle sowie Russ.

Die meisten der hier angeführten Stoffe kommen direkt in der Natur vor.

Anorganische Pigmente:	Kreide	CaCO_3
	Gips	CaSO_4
	Bleiweiss	PbSO_4
	Ocker	Mischung von Silikaten mit Fe_2O_3 und $\text{Fe}(\text{OH})_3$
	Auripigment	As_2S_3
	Realgar	As_4S_4
	Malachit	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$
	Grünspan	$\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
	Ultramarin	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_2$

Synthese von Stoff

Vom chemischen Standpunkt sind besonders jene Stoffe interessant, zu deren Produktion chemische Verfahren angewandt werden mußten:

Durch Einlegen von Kupferplatten in Essig oder durch Einhängen von Kupferplatten in Essigdämpfe gewann man Grünspan.

Aus Gemischen von Quarzsand, Soda, Kalk und Kupferverbindungen erschmolz man je nach den eingesetzten Mengenverhältnissen Ägyptisch-Blau oder -Grün.

Gold-Silber-Kupfer-Legierungen mit deutlich erniedrigtem Schmelzpunkt wurden als Lötmetalle eingesetzt.

Das Feuervergolden durch Abdampfen des Quecksilbers aus einer aufgetragenen Goldamalgam-Schicht war eine häufig angewandte Kunsttechnik, die man auch zum Zusammenlöten von Goldobjekten nutzen konnte.

Glühen von Gold mit Kohlenstaub erniedrigt den Schmelzpunkt des Goldes deutlich, weil sich -wie wir heute wissen -Goldcarbid bildet.

Beim Glühen dieses Carbides entweicht der Kohlenstoff und hinterläßt eine nur aus Gold bestehende Verbindung der zusammengelöteten Objekte.

Glas

Das älteste heute bekannte Glas-Rezept stammt aus dem 7. Jh.v.Chr.

Erste Gläser wurden wahrscheinlich schon um 3400 v.Chr. von den Ägyptern hergestellt.

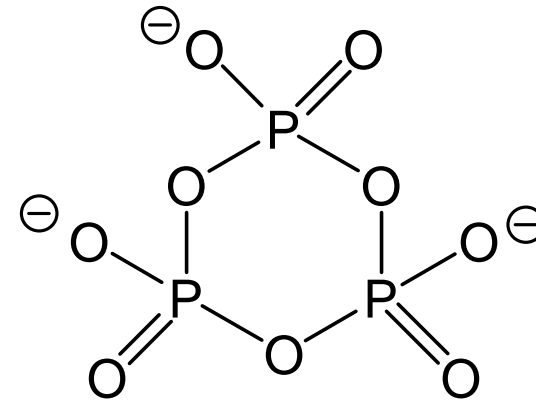
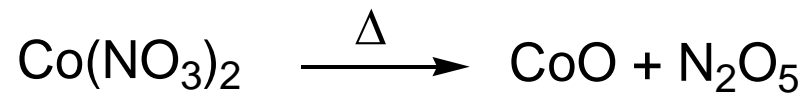
Die Glasfabrikation in großem Stil setzte in Ägypten etwa um 1370 v.Chr. ein. Alexandria war im Altertum lange Zeit das Zentrum des mittelmeeer. Glashandels.

Sichere Funde von Cobalt-Gläsern gehen in Sumer auf das 17. Jh.v.Chr. zurück.

Von Ägypten kam die Kunst der Glasbereitung etwa um 200 v.Chr. zu den Phöniziern od. Syrern bei Sidon, welche die *Glasmacherpfeife* entwickelten.

Im Mittelalter waren bes. Byzanz u. Venedig (13. Jh.) Zentren der Glaserkunst.

Versuch „Phosphatglas“



Phosphatglas: $x \text{CoO} \cdot y \text{NaPO}_3$

Der Versuch ist auch als „Phosphorsalzperle“ bekannt.