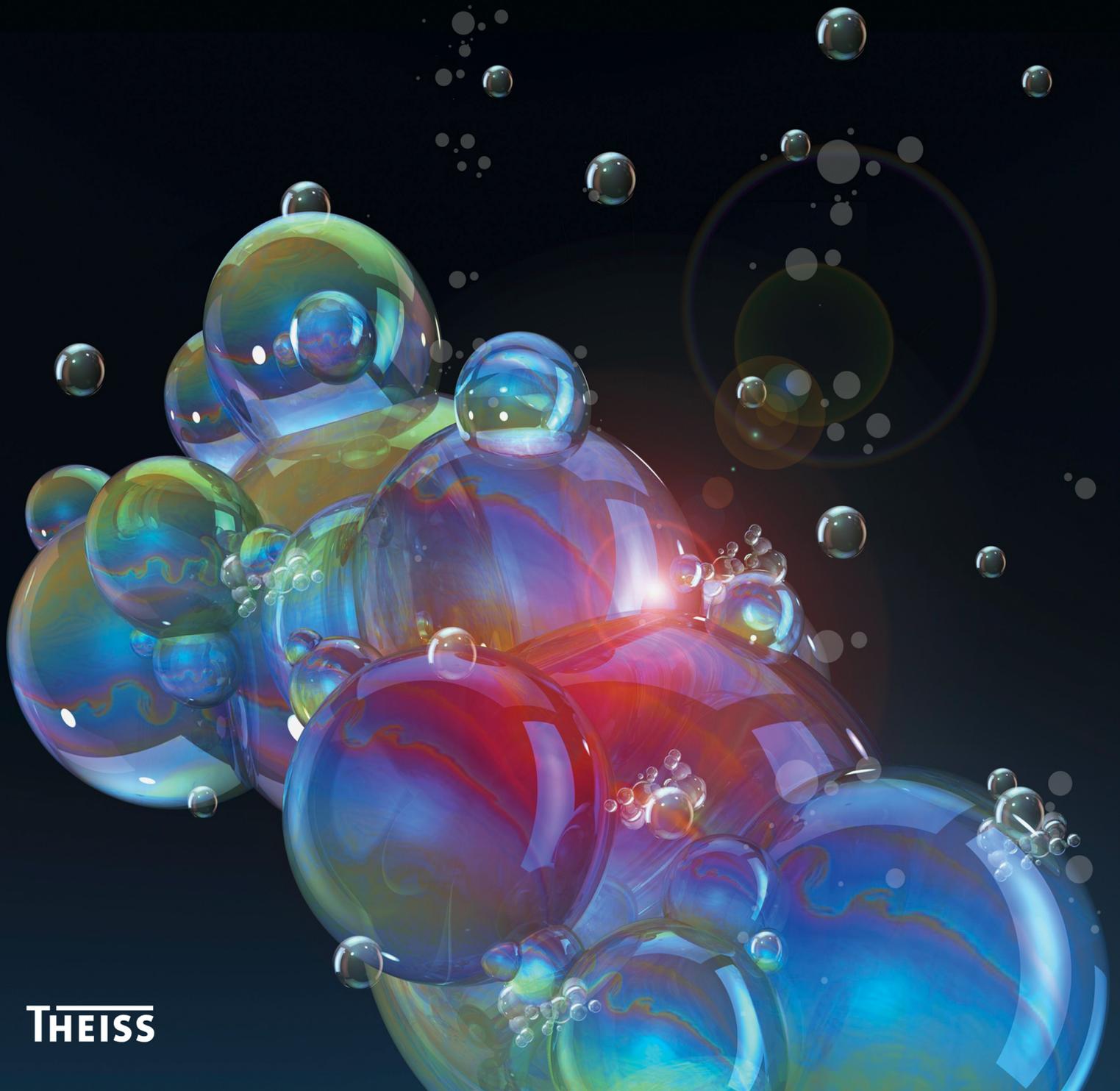


Claus Priesner

Chemie

Eine illustrierte Geschichte



THEISS



Fe

27
Co

28
Ni

46
Pd

47
Ag

48
Cd

Ga

Ir

79
Au

80
Hg

49
In

109
Mt

110

81

Claus Priesner

Chemie

Eine illustrierte Geschichte

THEISS

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Das Werk ist in allen seinen Teilen urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung in und Verarbeitung durch elektronische Systeme.

Der Theiss Verlag ist ein Imprint der WBG.

© 2015 by WBG (Wissenschaftliche Buchgesellschaft), Darmstadt
Die Herausgabe des Werkes wurde durch die Vereinsmitglieder der WBG ermöglicht.
Lektorat: Dr. Beatrix Föllner, Nettetal
Satz: TypoGraphik Anette Klinge, Gelnhausen
Einbandabbildung: Abstrakte Bläschen ©Ikon Images/F1online
Einbandgestaltung: Stefan Schmid Design, Stuttgart
Gedruckt auf säurefreiem und alterungsbeständigem Papier
Printed in Germany

Besuchen Sie uns im Internet: www.wbg-wissenverbindet.de

ISBN 978-3-8062-2977-6

Elektronisch sind folgende Ausgaben erhältlich:

eBook (PDF): 978-3-8062-3083-3

eBook (epub): 978-3-8062-3084-0

INHALT

VORWORT

7

Teil I Die Anfänge der Zivilisation – frühe Kulturtechniken

KAPITEL 1	Feuer und Erde	8
KAPITEL 2	Verwandelte Erde – die Metalle	14
KAPITEL 3	Salz und Brot, Bier und Wein – die Nahrungs- und Genussmittel	27
KAPITEL 4	Körperkulturen	39

Teil II Die Epoche der Alchemie

KAPITEL 5	Mythen, Magie und Philosophie – Die geistigen Wurzeln der Alchemie	46
KAPITEL 6	Die Alchemie der Araber	58
KAPITEL 7	Die ersten Alchemisten des Abendlandes	60
KAPITEL 8	Berthold Schwarz und das Schießpulver	63
KAPITEL 9	Die Alchemie der Renaissance	66
KAPITEL 10	Alchemie und Utopie – die Rosenkreuzer	79
KAPITEL 11	Der Feuerphilosoph – Georg Ernst Stahl und das Phlogiston	82

Teil III Aufklärung und 19. Jahrhundert – Auf dem Weg zur modernen Chemie

KAPITEL 12	»Eminent atembare Luft« – Die Entdeckung des Sauerstoffs und anderer »Luftarten«	90
KAPITEL 13	Ein skeptischer Chemiker und eine neue chemische Philosophie – Atomkonzepte von Boyle bis Dalton	97
KAPITEL 14	Der Atomismus in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts	103
KAPITEL 15	Die Ordnung der Natur. Das Periodensystem der Elemente	114
KAPITEL 16	Vielfalt ohne Ordnung? Die verwirrende Welt der organischen Chemie	121

Teil IV Soda, Farben, Pharmaka – Die Entwicklung der chemischen Industrie

KAPITEL 17	Soda, Chlorkalk und die Anfänge der chemischen Industrie	137
KAPITEL 18	Der Kreisprozess der Brüder Solvay	142
KAPITEL 19	Vom Vitriolöl zu den »bleiern Kathedralen« – Die Erzeugung von Schwefelsäure	146
KAPITEL 20	Vom Chilesalpeter zum Kunstdünger – Chemie und Ernährung	149
KAPITEL 21	Ammoniak aus Luft	155
KAPITEL 22	Fritz Haber, Biographie eines Patrioten	162
KAPITEL 23	Alfred Nobel, das Dynamit und der Weltfrieden	165
KAPITEL 24	Koks und Gas – die Erleuchtung	169
KAPITEL 25	Anilin und Blue Jeans	173
KAPITEL 26	Flüssige Kohle – das Leunabenzin	179
KAPITEL 27	Die Interessengemeinschaft Farbenindustrie	184
KAPITEL 28	Der Makrokosmos der Makromoleküle	190
KAPITEL 29	Heile Welt – Synthetische Medikamente	198

Perspektiven	213
Anmerkungen	215
Personenregister	217
Sachregister	219
Hinweise auf weiterführende Literatur	222
Abbildungen	223

VORWORT

Dieses Buch handelt von der Geschichte der Stoffumwandlungen. Manche Umwandlungen sind von Menschen herbeigeführt, die meisten laufen ohne unser Zutun ab. Die Lehre, die sich mit der Art und Weise der Umwandlungen beschäftigt und damit eine Theorie der wandelbaren Materie darstellt, nennen wir Chemie. Früher sagte man dazu Alchemie – auf den tiefgreifenden Bedeutungsunterschied beider Begriffe werde ich noch zu sprechen kommen. Das Wort »Chemie« löst bei vielen Menschen eine Art Abwehrreflex aus; die Chemie erscheint schwer verständlich in Bezug auf ihre Aussagen und irgendwie unheimlich in Bezug auf ihre Auswirkungen. Daher werben auch immer wieder Hersteller unterschiedlicher Artikel mit der Botschaft, ihr Produkt enthalte »keine Chemie«, sondern sei »natürlich«. Dass selbstverständlich jeder Stoff, sei er nun »natürlich« oder »künstlich«, chemische Substanzen enthält, wird unterschlagen. Dabei ist die Chemie, anders als z.B. die Quantenmechanik, keine besonders schwer zu verstehende Wissenschaft – sie muss allerdings klar und verständlich erklärt werden. Darum will ich mich bemühen; das Meiste von dem, was in diesem Buch steht, erschließt sich aber auch ohne besondere Fachkenntnisse.

Ähnlich verhält es sich mit dem Begriff »Geschichte«. Auch dahinter verbirgt sich weit mehr als eine Anhäufung historischer Daten, die sich keiner merken kann oder will und die keine Bedeutung für unser jetziges Leben haben. Vielmehr bildet die Geschichte, richtig aufgefasst, den Schlüssel zum Verständnis des heutigen Denkens und unseres modernen Weltbildes. Wenn man nun beide Begriffe thematisch verbindet, formt sich daraus eine Reise durch die Vergangenheit, die im Neolithikum beginnt und uns zum Schöpfungs- und Naturverständnis der antiken Philosophen führt. In jener Zeit formte sich die Magie und Experiment verbindende Alchemie mit ihrer Suche nach dem rätselhaften »Stein der Weisen«, die für etwa ein- einhalb Jahrtausende das abendländische Naturverständnis maßgeblich beeinflusste. Erst gegen Ende der Reise, die zahlreiche Wege und noch mehr Irrwege aufzeigt, werden wir in die Gefilde der naturwissenschaftlichen Chemie mit ihren Atomen und Molekülen gelangen, die das moderne Verständnis der Welt als eines komplexen Systems chemischer Kreisläufe ermöglichte. Machen wir uns also auf den Weg – ich verspreche Ihnen einen ebenso spannenden wie aufschlussreichen Gang durch die Geschichte des Abendlandes!

Teil I DIE ANFÄNGE DER ZIVILISATION –
FRÜHE KULTURTECHNIKEN



KAPITEL 1

FEUER UND ERDE

Die Beherrschung des Feuers, also die Fähigkeit, brennbares Material kontrolliert zu entzünden und das Feuer zu diversen Zwecken zu nutzen, ist vermutlich jene Fertigkeit, durch die sich der Mensch entscheidend von allen anderen mehr oder minder intelligenten Lebensformen abhebt. Damit, und nicht etwa mit dem Gebrauch von Werkzeugen oder der Verständigung durch Zeichen und Laute, überschritt der Mensch die Grenze von einem Dasein, das sich nicht grundsätzlich von dem anderer Herdentiere unterscheidet, hin zur Zivilisation. Wann und wo es wem erstmals gelang, diesen fundamentalen Vorgang gezielt auszuführen, ist unbekannt. Auch die Frage, seit wann sich diese Technik verbreitet hat, kann nur ungefähr beantwortet werden. Archäologische Befunde, die bis in die Zeit der Australopithecinen zurückreichen, sind umstritten. Relativ sicher scheint, dass eine ca. eine Million Jahre alte Feuerstelle in der »Wonderwerk«-Höhle in Südafrika gezielt angelegt wurde. Damals lebte die Vorform des Homo sapiens, der Homo erectus. Die Besiedlung Europas nördlich der Alpen und Asiens, die vor rund 600 000 Jahren begann, war wohl nur möglich, weil die langsam eindringenden Gruppen den Gebrauch des Feuers beherrschten. Auch hier sind manche Befunde unter Archäologen umstritten, allerdings herrscht weitgehend Einigkeit darüber, dass in Europa seit mindestens 400 000 Jahren die Menschen mit dem Feuer vertraut waren.

Um ein Feuer zu entfachen, wurden grundsätzlich zwei Methoden verwendet, nämlich das Feuerschlagen und das Feuerbohren. Zum Feuerschlagen wurde ein passender Stein benötigt, meist war dies ein sog. Pyrit, ein goldglänzendes Eisenmineral, das auch als »Katzengold« bekannt ist. Pyrit ist eine chemische Verbindung aus Eisen und Schwefel (mit der Formel FeS_2), die Funken sprüht, wenn sie mit einem harten »Feuerstein« zusammengeschlagen wird. Fallen diese Funken auf ein leicht entzündliches Material, namentlich den sprichwörtlichen Zunder (einen Baumschwamm), so beginnt dieser zu glimmen und man kann damit wiederum kleine Holzspäne oder trockene Blätter entzünden und danach auch größere Holzscheite. Diese Methode war in Europa bis zur Einführung des Zündholzes zu Beginn des 19. Jh. vorherrschend.

Das Verfahren des Feuerbohrens beruht auf der Nutzung von Reibungshitze. Ein Stäbchen aus relativ weichem Holz wird in einer mit einer Aussparung versehenen Unterlage aus hartem Holz rasch gedreht, entweder mit den Händen oder – besser – mittels eines Bogens und der Bogensehne. In der Aussparung befindet sich ebenfalls ein leichtentzündliches Material, das nach einiger Zeit zu glimmen beginnt, worauf man dann in derselben Weise fortfährt wie beim Feuerschlagen. Diese Methode war in Afrika, Asien (zusammen mit dem Feuerschlagen), Polynesien und Südamerika verbreitet und wird von indigenen Gruppen teilweise heute noch verwendet.

Gebrannte Erde – die Keramik

Abgesehen von der Nutzung des Feuers zum Kochen oder Braten von Speisen ist es für zwei der ältesten Kulturtechniken des Menschen unerlässlich, der Erzeugung von Keramik und Glas. Die Herstellung gebrannter keramischer Produkte ist nach derzeitigem Kenntnisstand seit 12 000 bis 13 000 Jahren bekannt (Gegenstände aus ungebranntem Ton oder Lehm können derart lange Zeiträume nicht überstehen, weshalb entsprechende Funde fehlen). Älteste Funde bei niedrigen Temperaturen gebrannter Keramik stammen aus Japan und sind etwa 12 500 Jahre alt.¹ Im 6. Jahrtausend v. Chr. wurde in Kleinasien die Töpferscheibe erfunden; von da ab war es möglich, rotationssymmetrische Objekte (Schalen, Becher, Teller, Vasen etc.) relativ einfach und schnell zu erzeugen. Besonders in Griechenland erreichte die Töpferkunst schon zu Zeiten Homers einen sehr hohen Grad technischer und künstlerischer Vollendung.

Aus welchen Stoffen bestehen keramische Produkte und wie verändern sich diese auf dem Weg vom Roh- zum Fertigprodukt? Die Basis jeder Keramik ist Ton oder Lehm. Dabei handelt es sich um Verwitterungsprodukte vulkanischer Gesteine, die mit dem Sammelnamen Feldspat bezeichnet werden. Es gibt viele Feldspate, die alle Kieselsäure enthalten. Reine wasserfreie Kieselsäure kennen wir als Quarz; er hat die chemische Formel SiO_2 . Enthält die Kieselsäure chemisch gebundenes Wasser, kann sie mit Natrium, Kalium, Calcium oder Aluminium Salze, sog. *Silikate* bilden. In der Regel enthalten die Feldspate auch physikalisch gebundenes »Kristallwasser«. Diese Eruptivgesteine sind hart und kompakt. Durch langsame Verwitterungsprozesse entstehen mehr oder minder feinkörnige Pulver, die sich mit Wasser gut mischen und kneten lassen und die sich fettig anfühlen. Diese nennt man *Tone*. Wenn ein solcher Ton mit sandigen, oft eisenhaltigen Beimengungen vermischt ist, dann handelt es sich um *Lehm*. Beide sind nicht zu verwechseln mit der *Tonerde*, die keine Kieselsäure enthält und auch im feuchten Zustand nicht gut knetbar ist. Sie besteht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3). Tonerde kann dem Ton oder Lehm als sog. Magerungsmittel zugesetzt werden. Sie ist praktisch unschmelzbar, der Schmelzpunkt liegt oberhalb von 2000°C . Auch Ton und Lehm sind schwer schmelzbar, lassen sich aber aufgrund ihres Gehalts an Kieselsäure versintern. Dabei schmelzen die einzelnen Körnchen oberflächlich an und backen zusammen. Je nachdem, wie dicht der dabei entstehende »Scherben« ist, unterscheidet man die diversen Sorten der Keramik. Ist der Scherben porös und klebt an der Zunge, handelt es sich um Tongut, auch *Steingut* oder Irdenware genannt, die bei relativ niedrigen Brenntemperaturen von etwa $850\text{--}950^\circ\text{C}$ entsteht. Bei Brenntemperaturen von mehr als 1000°C erhält man Sinterware oder *Steinzeug*, zu dem auch die edelste Form der Keramik, das *Porzellan*, gehört.

Man kann sich recht gut vorstellen, wie es zur Entdeckung der Töpferei kam. Ton oder Lehm kommen überall auf der Erde vor und das Bestreben, aus dieser plastischen Masse etwas zu formen, kann man schon bei kleinen Kindern beobachten. Wenn ein solches Objekt ins Feuer fällt oder hineingebracht wird, verhärtet es sich. Eine solche Beobachtung wurde zu unterschiedlichen Zeiten sicherlich an sehr vielen Orten gemacht und später auch gezielt genutzt. Es gibt auch die Theorie, dass die Töpferei ursprünglich mit der Korbflechterei verbunden war, man also die Zwischenräume in den Geflechtern mit Ton oder Lehm ausgekleidet und das Ganze dann im Feuer gehärtet haben könnte. Dies ist aber archäologisch kaum zu beweisen und spielt für uns auch keine Rolle. Sicher ist, dass die Beschäftigung mit dem Ton nicht nur praktischen Bedürfnissen diente, sondern auch der künstlerischen Betätigung. Neben den steinzeitlichen Höhlenmalereien sind gebrannte Tonobjekte die frühesten Beispiele für eine künstlerische bzw. kulturelle Betätigung von Menschen. Die sog. Venus von Dolní Věstonice in Mähren ist eine Schöpfung der mittleren Jungsteinzeit und wird auf ein Alter von 25 000 bis 29 000 Jahren

Die Venus von Dolní Věstonice.



geschätzt. Zu dieser Zeit waren der Gebrauch und die Herstellung von Keramik sicher noch nicht verbreitet; ihre Herstellung und Nutzung in größerem Ausmaß ist Teil der »Neolithischen Revolution«, die vor ca. 12 000 Jahren begann.

Um Gefäße aus Irdenware wasserdicht zu machen, benötigt man eine Glasur. Porzellan bzw. Steinzeug ist von sich aus dicht. Bei der Glasur handelt es sich um einen glasartigen Überzug, der aus einem vollständig geschmolzenen Material besteht. Glasuren zeichnen sich durch eine vergleichsweise niedrige Schmelztemperatur aus und sind oft chemisch leichter angreifbar als die Keramik selbst. Sie bieten nicht nur einen schützenden und dichtenden Überzug, sie können auch gefärbt werden. Normalerweise wird eine Grundmischung aus Bleioxid mit Ton, Lehm oder Sand hergestellt, die äußerst fein geschlämmt wird. Dazu werden diverse Metallsalze oder -oxide gegeben, die die Masse durchgehend färben. Kobaltverbindungen wie das bekannte »Kobaltblau« ergeben blaue Überzüge, Eisenverbindungen grüne oder rote, Antimonverbindungen gelbe, Kupfersalze grüne bzw. blaue und Braunstein (Mangandioxid) schwarze. Will man ein gemaltes Motiv aufbringen, kann man die Objekte entweder vor dem Brennen bemalen, anschließend in die Glasur tauchen und dann brennen, oder man bemalt sie nach dem Brennen, glasiert sie und brennt sie dann nochmals. Eines der frühesten und eindrucksvollsten Zeugnisse der Glasur von Keramik ist das Ishtar-Tor bzw. die Prozessionsstraße der Stadt Babylon, die im 6. Jh. v. Chr. von König Nebukadnezar II. (605–562) geschaffen wurde.

Beispiele für mehrfarbig bemalte und glasierte Tonwaren sind die Fayencen, benannt nach der italienischen Stadt Faenza, und die Majoliken, deren Name sich von der Insel Mallorca ableitet. Dort errichteten die Araber zur Zeit ihrer Herrschaft in Spanien Töpfereien, die diese Verzierungskunst beherrschten. Im 14. und 15. Jh. etablierte sich diese Kunsthandwerksgattung dann in Faenza und Urbino in Italien. Bekannt wurden auch die mit Kobaltblau bemalten und mit einer farblosen bzw. weißen Zinnglasur versehenen Delfter Kacheln, mit denen im 17. Jh. die teuren chinesischen Porzellanobjekte nachgeahmt wurden und die nach und nach zu begehrten eigenständigen Produkten avancierten. Das simpelste Verfahren der Glasur kann



Das Ishtar-Tor im Pergamon-Museum in Berlin.

man bei Steinzeug anwenden, indem man einfach Kochsalz (Natriumchlorid) in den Brennofen wirft, das bei den herrschenden hohen Temperaturen mit dem bei der Verbrennung des Brennstoffes (z. B. Holz) freiwerdenden Wasserdampf reagiert und Salzsäuredämpfe freisetzt. Das Natrium des Kochsalzes bildet mit dem ebenfalls vorhandenen Verbrennungsprodukt Kohlendioxid Natron (Natriumhydrogencarbonat, NaHCO_3), das sich an die Wände der Objekte anlegt und aufschmilzt.

Bedenkt man, wie alt die Töpferei ist, dann kann man durchaus feststellen, dass das Porzellan eine recht junge Erfindung ist. In Europa glaubte man lange, dass dessen Erfindung durch die Chinesen schon in den frühen Dynastien erfolgte. Heute geht man davon aus, dass die Chinesen die Porzellanherstellung im frühen 7. Jh. n. Chr. entwickelten. Porzellan besteht aus drei Komponenten, Kaolin, Feldspat und Quarzsand. In der Regel erfolgt nach dem Formen der Rohlinge ein erster Brand bei moderaten 900°C , dann erfolgt die Bemalung und Glasur und der zweite Brand bei 1450°C . Man muss die richtige Sorte Feldspat einsetzen, was nicht so einfach ist, da es, wie gesagt, viele Feldspatvarietäten gibt. Für das Porzellan soll der Feldspat im Wesentlichen ein Kalium-Aluminium-Silikat darstellen und nur wenig Natrium, Calcium und Magnesium enthalten. Das eigentliche Geheimnis der Porzellanfabrikation bildete aber das Kaolin. In Europa war bekannt, dass man diese »Erde« benötigte, wenn man Porzellan machen wollte. Was man hingegen nicht wusste war, welchen Stoff die Chinesen mit dem Wort »Kaolin« bezeichneten. Lange Zeit schlugen alle Versuche, das Rätsel zu lösen, fehl, bis

Chinesische Porzellanvase.



am 15. Januar 1708 der auf der Festung Königstein gefangengehaltene Alchemist und Goldmacher Johann Friedrich Böttger das europäische Porzellan entdeckte. Inzwischen wissen wir, dass Kaolin eine spezielle Form eines Aluminiumsilikats darstellt.

Mit der Fabrikation von Keramik hatte man gelernt, Öfen zu bauen, in denen man längere Zeit relativ hohe Temperaturen aufrechterhalten konnte. Dies spielte bei der Herstellung von Baumaterialien wie Ziegelsteinen und Dachziegeln eine entscheidende Rolle. Die massenhafte Fabrikation wasserbeständiger Bausteine ermöglichte den Bau fester Gebäude auch in Gegenden, in denen es öfter regnete. Zudem war es einfacher, ein Haus aus Ziegelsteinen zu errichten, als dafür Natursteine zu verwenden. In trockenen Gebieten verzichtete man auf das Brennen der Ziegel (auch, weil dafür häufig nicht ausreichend Holz vorhanden war) und verbaute luftgetrocknete Lehmziegel.

Geschmolzene Erde – das Glas

Eng verbunden mit der Töpferkunst ist die Geschichte des Glases. Obwohl Unsicherheit hinsichtlich der Ursprünge der Glasbereitung herrscht, steht doch fest, dass die Geschichte der Glasbereitung weitaus kürzer ist als die der Töpferei. Die Schätzungen reichen vom 5. oder 4. bis in die Mitte des 3. Jahrtausends v. Chr. Vermutlich sind die ersten Gläser bei Versuchen zur Herstellung von Glasuren entstanden. Im Lauf der Zeit haben sich aus diesen Anfängen dann eigenständige Techniken zur Herstellung farbiger und durchscheinender Schmelzen entwickelt.

Das Wort »Glas« wurde im germanischen Sprachgebrauch ursprünglich für Bernstein verwendet und danach auch auf aus dem Römischen Reich eingeführte farbige Gasperlen angewandt, die man als Ersatz bzw. als Nachahmung farbiger Edel- und Halbedelsteine ansah. In der Anfangsphase waren diese noch undurchsichtigen kleinen Glasobjekte ähnlich selten und wertvoll wie echte Edelsteine. Im Gegensatz zur Keramik sind Gläser echte Schmelzen. Wichtigster Rohstoff des

Glases ist der Quarzsand (wasserfreie Kieselsäure, SiO_2). Sein Schmelzpunkt liegt mit über 1500°C sehr hoch. Flussmittel wie Soda (Natriumcarbonat, Na_2CO_3) oder Pottasche (Kaliumcarbonat, K_2CO_3) machen die Mischung leichter schmelzbar. Allerdings wird das Glas mit steigendem Alkalianteil auch immer leichter wasserlöslich, bis hin zum »Wasserglas«, das man früher zum Einlegen von frischen Eiern benutzte. Um die Wasserempfindlichkeit zu reduzieren, setzt man Kalk (Calciumcarbonat, CaCO_3) zu. Die diversen Glasmischungen werden in geeigneten Glasöfen zusammengeschmolzen. Die Öfen entwickelten sich aus den bei der Töpferei verwendeten Brennöfen. Glas wurde seit 1600 v. Chr. in Mesopotamien als kompakter Klumpen (»künstlicher Stein«) gewonnen. Gegen 1400 v. Chr. entstand die »Sandkerntechnik« zur Hohlglasfabrikation. In Alexandria fertigte man um 300 v. Chr. berühmte Mosaikgläser. Um 50 v. Chr. erfolgte in Phönizien die entscheidende Erfindung, das bis heute gebräuchliche Blasen von Glas mit der Pfeife. Jetzt konnte man dünnes, durchsichtiges Glas in großer Menge produzieren. Eine Vielzahl von Glashütten machten das Glas bereits im 1. Jh. n. Chr. zur Massenware.

Während des Mittelalters und der Neuzeit erfolgten zahlreiche Verbesserungen und Weiterentwicklungen, etwa das Bleikristallglas oder der Strassschmuck. Ersteres ist vor allem in Böhmen und im Bayerischen Wald hergestellt worden und hat seinen Namen von einem Zusatz von Bleioxid, der dem Glas einen hohen Brechungsindex und dadurch einen schönen Kristallglanz verleiht.

Der Elsässer Georg Friedrich Strass (1701–1773) entwickelte diese Technik weiter und ihm gelang es, mit Bleikristallgläsern Diamanten zu imitieren. Da am Hof König Ludwigs XV. ein beträchtlicher Bedarf an edel aussehendem Schmuck vorhanden war, wurde der Strassschmuck ein echter Verkaufserfolg und Strass sogar zum Hofjuwelier ernannt.

Aufsehen erregte auch der Alchemist Johannes Kunckel (1630/38–1702/03), der am Hof des Kurfürsten Johann Georg II. von Sachsen wirkte. Er beschäftigte sich ausgiebig mit der experimentellen Erforschung von Glasmischungen und entdeckte dabei ein rubinrotes Glas. Tatsächlich ist das »Goldrubinglas« eine kolloidale Lösung von Gold in der Glasmasse.



Porträt von Johannes Kunckel (um 1630–1703).

Der Becher aus Goldrubinglas mit dem Deckel aus dem Besitz der Wittelsbacher wird traditionell Johannes Kunckel zugeschrieben.



KAPITEL 2

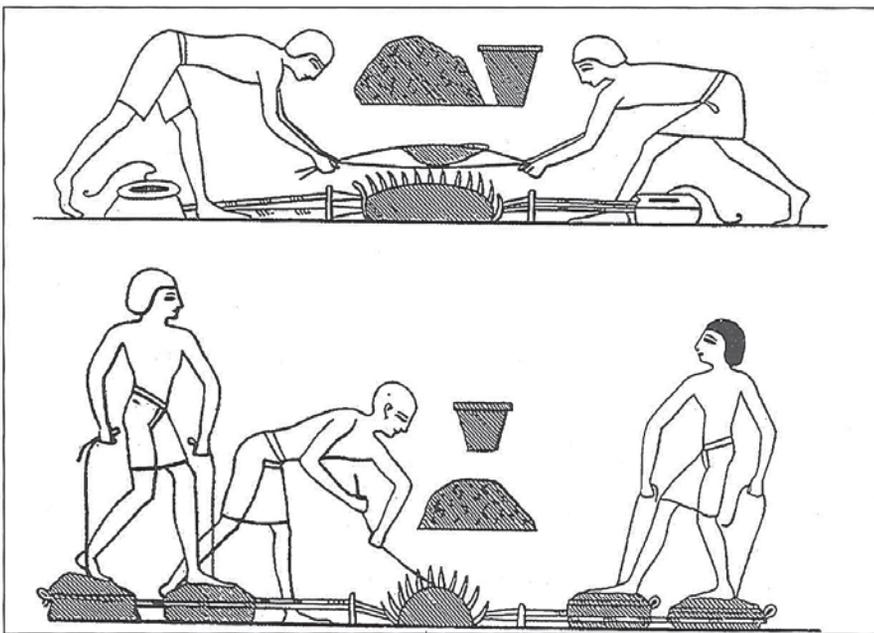
VERWANDELTE ERDE – DIE METALLE

Die bisher beschriebenen Kulturtechniken der Töpferei und Glasfabrikation verlangten keine komplizierten Verfahren. Es kam nur darauf an, bestimmte Mineralien im passenden Verhältnis zu mischen und dann mehr oder weniger stark zu erhitzen. Dabei bildeten sich entweder Sinterprodukte (Töpferei) oder Schmelzen (Glas). Wesentliche chemische Reaktionen innerhalb der Gemische finden dabei nicht statt. Dies ändert sich, wenn wir nun zur Metallherzeugung kommen. Mit Ausnahme des Goldes, das stets gediegen gefunden wird und – in der Antike – durch rein mechanische Verfahren von der »Gangart«, d. h. den begleitenden Mineralien, getrennt wurde, muss man mehr oder minder aufwendige Methoden der »Verhüttung« genannten Umwandlung von Erzen in Metalle beherrschen. Ein Metallerz ist eine Verbindung des Metalls mit anderen chemischen Elementen, meist mit Sauerstoff (Oxide) oder Schwefel (Sulfide). Da viele Mineralien aus chemisch gleichen oder ähnlichen Verbindungen bestehen, aber recht unterschiedliches Aussehen besitzen, verwendet man neben den chemischen Bezeichnungen auch die mineralogischen Namen. Im Gegensatz zu den chemischen Bezeichnungen sagen sie aber nichts über die Zusammensetzung der Minerale aus. Mit der Entdeckung der ersten Metalle bzw. der Verfahren zu ihrer Gewinnung endete die Steinzeit. Dieser Übergang fand in unterschiedlichen Kulturen zu verschiedenen Zeiten statt.

Bei der Verhüttung geht es darum, aus Metallerzen gediegene Metalle herzustellen. Grundsätzlich muss man dazu den Sauerstoff bzw. den Schwefel entfernen. Hat man ein oxidisches Erz, erfolgt dies gewöhnlich durch Erhitzen mit Holzkohle.

Dabei verbindet sich der Kohlenstoff der Kohle mit dem Sauerstoff des Erzes zu Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid und das Metall bleibt zurück. Ein sulfidisches Erz muss zuvor an der Luft »geröstet« werden. Das Sulfid wandelt sich in ein Oxid um und aus dem Schwefel entsteht Schwefeldioxid. Das Oxid wird dann wie eben beschrieben weiterverarbeitet. Da viele Erze schwer schmelzbar sind, mischt man Zusätze (»Zuschläge«) bei, die den Schmelzprozess erleichtern und mit Verunreinigungen des Erzes sog. Schlacken bilden. Manche Metalle, etwa das Blei, lassen sich sehr einfach aus ihren Erzen gewinnen, bei anderen – insbesondere beim Eisen – ist das relativ schwierig. Aus diesem Grund ging die Bronzezeit der Eisenzeit voran.

Schmelzen und Gießen von Metallen. Ägyptische Grabmalerei um 1450 v. Chr.



Die Verwandlung eines Erzes in ein Metall ist ein spektakulärer Vorgang, da Ausgangs- und Endprodukt vollständig verschieden sind. Metalle besitzen ganz besondere Eigenschaften: Sie sind schmelzbar, glänzen metallisch (meist silbrig), lassen sich hämmern und schmieden und bilden miteinander Legierungen, die wieder veränderte Materialeigenschaften besitzen. Viele Legierungen sind härter als die reinen Einzelmetalle, aus denen sie bestehen. Daher ist es kein Wunder, dass die Menschen der Frühgeschichte denjenigen, die mit der Gewinnung von Erzen, deren Verhüttung und der Verarbeitung der Metalle befasst waren, eine Sonderstellung einräumten. Sie waren entweder besonders geachtet oder wurden gefürchtet und ausgegrenzt. Ihre Fähigkeiten entschieden manchmal über Wohl und Wehe eines Stammesverbandes. In den Legenden des Mittelalters wie dem Nibelungenlied oder der Artus-Sage spielen Schwerter mit magischen Eigenschaften eine wichtige Rolle. Die Griechen nannten ihren göttlichen Schmied und Beherrscher des Feuers Hephaistos, die Römer Vulkan, bei den Germanen genoss Wieland der Schmied immerhin halbgöttlichen Status.

Die Entdeckung der Metalle wurde aber schon in der Antike auch als zivilisatorische Grenzüberschreitung empfunden. Der im späten 8. oder frühen 7. Jh. v. Chr. lebende Dichter Hesiod verband als Erster verschiedene Epochen der Menschheitsgeschichte mit bestimmten Metallen. Am Anfang der Welt steht das Goldene Zeitalter, in dem ein von den Göttern zur Zeit der Herrschaft des Gottes Kronos geschaffenes Geschlecht von Menschen in Frieden und Eintracht mit der Natur lebte. Die Welt insgesamt und die Menschheit in ihr befanden sich in einem paradiesischen Zustand. Nach dem Aussterben dieser Menschenrasse begann mit einem neuen Geschlecht das Silberne Zeitalter, das schon weit weniger vollkommen und bereits dem Leid unterworfen war. Mit dem Erz, d. h. der Bronze, war das eherne Zeitalter der Heroen verbunden, das einen weiteren Abstieg bedeutete. Am Ende steht das Eiserne Zeitalter, in dem sich Hesiod ebenso befand wie auch wir. Dieses ist mit Krieg und Kampf, Leid und Schuld verbunden.

Eine eigenartige und bis heute nicht ausreichend erforschte kulturhistorische Entwicklung verbindet die Metalle mit den Wandelsternen, zu denen in der Antike auch Sonne und Mond gezählt wurden – schließlich glaubte man allgemein, dass die Erde im Zentrum des Kosmos ruhe. Wann und weshalb eine Wechselbeziehung zwischen den Metallen und den Planeten erstmals hergestellt wurde, ist nicht bekannt; einigermaßen zuverlässige Angaben finden sich erst in der Spätantike. Der Neuplatoniker Proklos (421–485) behauptete, dass die Strahlen der Sonne das Gold in der Erde entstehen lassen und analog dazu die Strahlen des Mondes das Silber, die des Mars das Eisen und die des Saturn das Blei. Erst eine dem Alchemisten und Naturphilosophen Stephanos von Alexandria, der zu Beginn des 7. Jh. in Konstantinopel als Lehrer der Philosophie wirkte, zugeschriebene Zuordnung erwies sich schließlich als dauerhaft.



Aufsuchen von Erzlagern mittels einer Wünschelrute und durch das Graben von Schürfgräben.

Modell eines Meilers zur Holzverkohlung (Albstadt Onstmetting).



Sie verbindet die Sonne mit dem Gold, den Mond mit dem Silber, den Merkur mit dem Quecksilber, die Venus mit dem Kupfer, den Mars mit dem Eisen, den Jupiter mit dem Zinn und den Saturn mit dem Blei.

Das Gold

Das Gold, lat. aurum, chemisches Symbol Au, zählt zweifellos zu den am längsten bekannten Metallen. Das ist einerseits nicht überraschend, weil Gold als gediegenes Metall vorkommt (manchmal als natürliche Legierung mit anderen Metallen). Andererseits ist Gold auch in der Antike schon relativ selten und nur in bestimmten Gegenden überhaupt anzutreffen. Das Gold wurde entweder aus Fluss-Sedimenten durch Auswaschen gewonnen («Waschgold») oder durch Zerstampfen und Zermahlen von Gold führendem Gestein und anschließendes Auswaschen. Besonders die letztere Gewinnungsart war anstrengend und mühsam. Aus metallurgisch-chemischer Sicht ist bemerkenswert, dass das rohe Gold mit Blei, Kochsalz, Kleie und evtl. weiteren Zuschlägen geschmolzen und gereinigt wurde. Die Zuschläge bildeten dabei mit den Beimengungen anderer Metalle eine Schlacke, die in die Poren des Schmelzriegels diffundiert.

In Ägypten wurden schon in vordynastischer Zeit um 3500 v. Chr. goldene Schmuckstücke fabriziert. In Gräbern der Könige von Ur aus der Zeit um 2600 v. Chr. fand man goldene Gegenstände und das Alte Testament erwähnt Gold recht häufig. Das ägyptische Wort für Gold war »Nub«, deshalb hieß das südlich gelegene Nubien (heute Sudan) das »Goldland«. Nubische Bergwerke waren vermutlich schon zu Zeiten der ersten Dynastien an der Wende vom 4. zum 3. vorchristlichen Jahrtausend in Betrieb. Zur Zeit Abrahams (um 1900 v. Chr.) diente es schon als Tauschmittel.² Seine Eigenschaften verliehen dem Gold nicht nur einen hohen mate-

riellen Wert, sie machten es auch zu einem Symbol der Unzerstörbarkeit und verliehen ihm mythische Züge.

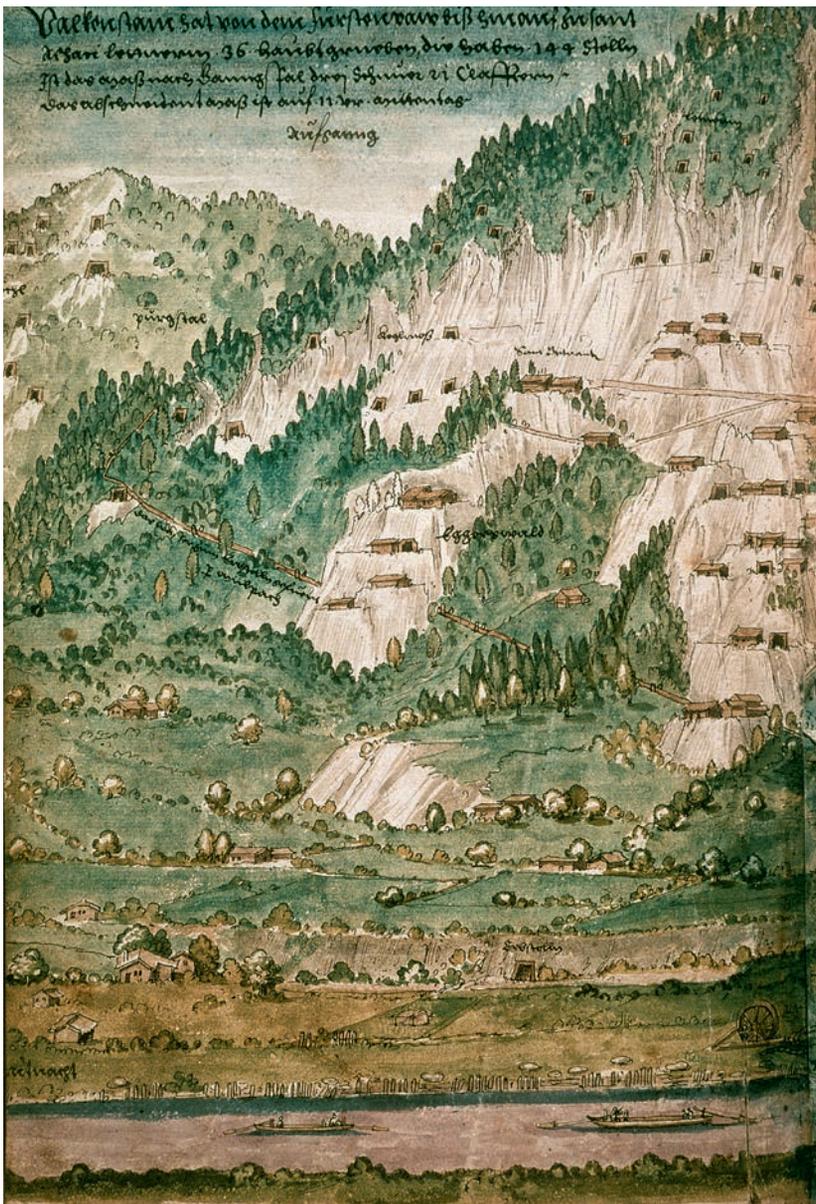
Zugleich besitzt das Gold aber auch eine dunkle Seite: Es regt die Habgier an, macht jemanden gar zum Mörder oder verursacht Krieg und Kampf. Wie die Gier nach Gold zu unerwarteten Folgen führen kann, zeigt die bekannte Geschichte des phrygischen Königs Midas, dessen Bitte, alles, was er berühre, möge zu Gold werden, erfüllt wurde. Bald erkannte Midas das Verderbliche seines Begehrens, da auch alles, was er essen wollte, zu Gold wurde. Die tragische Legende von Jason, der mit den Argonauten auszog, das Goldene Vlies zu rauben, und Medea, die ihm dabei mit ihren Zauberkünsten half, ist ein anderer Beleg für die Ambivalenz und Gefährlichkeit des Goldes.

Das Silber

Das Silber (lat. *argentum*, chemisches Symbol »Ag«) kommt nur selten gediegen vor. Mit ziemlicher Sicherheit kann man aber davon ausgehen, dass es seit 3000–2500 v. Chr. in Zypern, Ägypten und dem Zweistromland verarbeitet wurde. Der Name leitet sich vom griechischen Wort *αργός* (*argos* = weiß) ab und spielt auf die weichen Glanz reinen Silbers an. Da in Ägypten Silber nur sehr selten vorkommt, war es zur Zeit der Fremdherrschaft der Hyksos oder Hirtenkönige, etwa von 1780 bis 1580 v. Chr., wertvoller als Gold. Das Silber muss in der Regel aus seinen Erzen gewonnen werden; schmilzt man sie wie z. B. den Silberglanz (Argentit, Silbersulfid, Ag_2S) mit Blei, so reduziert das Blei die Silberverbindungen und metallisches Silber entsteht.³ Meistens ist aber kein reines Silbererzvorkommen anzutreffen, sondern man findet Silbererze in kleinen Anteilen zusammen mit Kupfer- oder Bleierzen. Wichtiger als die Verhüttung reiner Silbererze war daher schon in der Antike die Abscheidung des Silbers aus diesen Mischerzen. Die klassische Methode ist die schon im Altertum bekannte »Treiarbeit«, die mit Sicherheit schon in der Zeit um 600 v. Chr. in den griechischen Bergwerken von Laurion im Südosten Attikas praktiziert wurde. Dazu schmilzt man das silberhaltige Blei bei etwa 900 °C. An der Oberfläche der Schmelze bildet sich flüssige Bleiglätte (Blei-II-oxid, PbO), die man abschöpft oder abfließen lässt. Da das Silber unter diesen Bedingungen nicht oxidiert wird (also nicht mit Luftsauerstoff reagiert), reichert sich dieses in der Schmelze immer weiter an, bis es schließlich mit starkem silberhellem Glanz, dem »Silberblick«, an der Oberfläche sichtbar wird. Das Verfahren liefert recht reines Silber, hat aber den Nachteil, dass silberarme Erze nur mit sehr großem Aufwand an Zeit und Brennmaterial zu verhütten sind. Erst im Jahr 1829 entdeckte der Engländer Hugh Lee Pattinson (1796–1858), dass sich beim langsamen Erstarren einer Blei-Silber-Schmelze zunächst nahezu reines Blei abscheidet. Entfernt man dieses ständig, erhält man schließlich eine Schmelze mit bis zu 2,25 % Silber, die dann der Treiarbeit unterworfen wird. Wenig später, im Jahr 1850, erfand sein Fachkollege Alexander Parkes (1813–1890) eine bessere Methode, bei der man der Schmelze das Silber durch Zusatz von Zink entzieht, da Zink sich mit Silber, nicht aber mit Blei verbindet. Beim Abkühlen erstarrt die Silber-Zink-Legierung (mit einem geringen Anteil von anhängendem Blei) zuerst und wird vom praktisch silberfreien Blei abgeschöpft. Das Zink lässt sich leicht abdestillieren (Zinkmetall siedet schon bei 908 °C) und es bleibt eine Blei-Silber-Mischung mit 50 % Silber zurück, die



Goldener Helm aus den Königsgräbern von Ur, ca. 2300 v. Chr.



Ansicht des Bergbaugesbietes um Schwaz (Tirol) mit dem Falkenstein. Aus dem Schwazer Bergbuch um 1680 nach Vorlage von 1556.

dann in der oben beschriebenen Weise gereinigt wird. Moderne Verfahren arbeiten naschemisch nach dem Prinzip der sog. Cyanidlaugerei.

In Mitteleuropa trat Silber erst nach Gold, Kupfer und Zinn um das Jahr 1000 v. Chr. in Erscheinung. Der römische Geschichtsschreiber Publius Cornelius Tacitus (um 58 – um 120) erwähnt in seinem bekannten Werk »De origine et situ Germanorum« (Über die Abstammung und den Zustand der Germanen) lediglich ein mäßig ertragreiches Bergwerk in Germanien. Der tatsächlich beträchtliche Silberreichtum Deutschlands wurde erst im Mittelalter erkannt, vermutlich vor dem Jahr 968, als die Gruben von Rammelsberg bei Goslar in Betrieb genommen wurden. Im sächsischen Freiberg wurde seit 1168 Silber abgebaut.

An der Schwelle zur Neuzeit wurde das Bergwerk von Schwaz in Tirol zur größten und ertragreichsten Silbergrube Europas. Diese Grube ermöglichte den Aufstieg der Augsburger Kaufmannsfamilie der Fugger. Deren Macht und Einfluss beruhte auf ihrem Reichtum an Silber aus Schwaz, das sie zu Geld machten, indem sie Münzen prägen durften.

Eine besonders bedeutende Verwendungsmöglichkeit von Gold und v. a. Silber sowie Kupfer war eben das Prägen von Münzen. Waren ursprünglich hauptsächlich Goldmünzen in Gebrauch, kamen zum Ende des Mittelalters Silbermünzen auf. Das Silber wurde dabei meist mit einem mehr oder minder großen Anteil an Kupfer gemünzt; nur die geringwertigen Scheidemünzen enthielten kein Silber und bestanden nur aus Kupfer, gelegentlich auch aus Bronze. Münzen sind die Urform des Geldes. Eine Münze unterscheidet sich von einem Stück Edelmetall durch ihren genormten Wert, durch eine Herkunftsbezeichnung in Form einer Prägung und die allgemeine Anerkennung als universelles Tauschmittel.

Der Begriff »Mark« für eine Münzbezeichnung geht ebenfalls bis ins Mittelalter zurück. Die »Kölner Mark« stellte dabei eine Gewichtseinheit von 233 Gramm dar. Aus einer solchen Mark konnten 66 Goldgulden bzw. entsprechend viele Silbermünzen (abhängig vom Wertverhältnis des Golds zum Silber) geprägt werden. Etymologisch hängt der Begriff mit dem Markieren oder Kennzeichnen eines Objekts zusammen. In den unterschiedlichen Formen der Mark, die in Deutschland als Währungseinheit in Umlauf waren, lebte diese alte Bezeichnung bis zum Ersatz der D-Mark durch den Euro weiter.

Lange Zeit benutzte man ebene polierte Metallflächen, meist von Silber, als Spiegel. Gläserne Spiegel mit einer Beschichtung aus Zinnamalgalam (einer giftigen Legierung von Zinn und Quecksilber) wurden vermutlich im 15. Jh. in Venedig erfunden. 1688 erfand der Franzose Ab-

raham Thevart ein Gussverfahren zur Herstellung großer Flachglasscheiben. 1843 erhielt der Engländer Thomas Drayton ein Patent auf die Versilberung von Flachglas mittels der Abscheidung von metallischem Silber aus einer Lösung von Silbersalzen. Justus von Liebig (1803–1873), der wohl berühmteste deutsche Chemiker des 19. Jh., hatte diese Methode bereits 1835 gefunden und publiziert, sie aber nicht als Verfahren zur Spiegelherstellung genutzt. Auf Anregung des Astronomen Carl August von Steinheil (1801–1870), der ein verbessertes Spiegelteleskop benötigte, entwickelte Liebig 1856 ein eigenes Verfahren. Damit ließen sich neben Teleskopen auch Christbaumkugeln herstellen, noch wichtiger war jedoch der Ersatz der mit Zinnamalgam beschichteten Spiegel. 1858 wurde die Produktion der neuen Spiegel aufgenommen, aber schon nach wenigen Jahren wieder eingestellt, da das Publikum sie nicht annahm (in den Quecksilberspiegeln sah man blasser aus, was damals als vornehm galt). Erst mit dem gesetzlichen Verbot der alten Spiegel anno 1886 konnte sich der Silber Spiegel durchsetzen.

Eine besonders auffallende und dennoch die längste Zeit unbeachtete Eigenschaft von Silberverbindungen ist deren Lichtempfindlichkeit. Durch die Einwirkung sichtbaren Lichts werden Silbersalze gespalten und elementares Silber wird ausgeschieden. Wegen der Feinheit der Silberpartikel erscheinen diese nicht silberglänzend, sondern schwarz. 1727 fand der Hallenser Arzt und Naturforscher Johann Heinrich Schulze (1687–1744) heraus, dass die schon früher beobachtete Dunkelfärbung von Silberchlorid durch das Licht und nicht durch die Luft bewirkt wird. 1777 bewies der Chemiker und Apotheker Carl Wilhelm Scheele (1742–1786), dass die Dunkelfärbung durch elementares Silber zustande kam.

Die ersten Versuche, diese Eigenschaft des Silbers zur Abbildung von Objekten mittels »Photographie«, also »Lichtzeichnung« zu nutzen, unternahmen unabhängig voneinander die beiden Franzosen Joseph Nicéphore Niépce (1765–1833) und Louis Jacques Mandé Daguerre (1787–1851). Zunächst getrennt arbeitend, erzielten beide keine brauchbaren Ergebnisse. Niépce hatte schon 1814 begonnen mit dünnen Asphalt-schichten auf Glas- und Metallplatten zu experimentieren. Asphalt ist das griechische Wort für Erdpech und beschreibt natürlich vorkommende schwarze, zähflüssige und brennbare Gemische von Kohlenwasserstoffen. Asphalt weist ebenfalls eine schwache Lichtempfindlichkeit auf, wenn er in dünner Schicht längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Niépce hatte diese Eigenschaft entdeckt und versucht, sie zum Abbilden von Kupferstichen zu nutzen. Daneben experimentierte er auch mit Silberplatten, die er mittels Joddämpfen lichtempfindlich machte (durch Bildung einer dünnen Schicht von Silberjodid, AgJ). Niépce starb 1833, ohne das Verfahren zur praktischen Reife geführt zu haben. Dies gelang Daguerre, der



Ein goldener Florentiner aus dem 14. Jahrhundert. Der Begriff Floren oder Fiorino (dt. Florentiner) wurde zunächst für Goldmünzen verwendet und mit »fl« abgekürzt. Später wurde dieses Zeichen auch für den Gulden benutzt, eine Silbermünze, die ursprünglich auch eine Goldmünze war.



Der Maler und Erfinder Louis Daguerre im Jahr 1844, Daguerreotypie von Jean-Baptiste Sabatier-Blot (1801–1881).



Steinheils Photo von der Münchner Frauenkirche anno 1839.

die Ideen Niépces zu einem praktikablen, wenn auch ziemlich aufwendigen und recht teuren Verfahren weiterentwickelte. Seine »Daguerrotypien« wurden berühmt und übten eine ganz eigene ästhetische Faszination aus.

1839 kann man zu recht als Geburtsjahr der Fotografie bezeichnen, da in diesem Jahr nicht nur die Methode Daguerres bekannt wurde, sondern auch der Engländer Henry Fox Talbot (1800–1877) der Royal Society in London sein Verfahren der Fotografie auf Papier mittelte. Das Verfahren lieferte zwar zunächst weniger scharfe Abbildungen, hatte aber den enormen Vorteil, dass man die Bilder kopieren konnte. Der Papierfotografie gehörte die Zukunft und sie wurde zum wohl wichtigsten Verwendungszweck des Silbers, bis mit der Digitalfotografie ein vollkommen anderer Weg eingeschlagen wurde.

Kupfer und Zinn, Bronze und Messing

Diese beiden Metalle und die Legierungen Bronze und Messing lassen sich am besten gemeinsam vorstellen. Wie Gold als einziges Metall von Natur aus gelb gefärbt ist, ist nur das Kupfer

in reiner Form rot. Sehr wahrscheinlich ist Kupfer das am frühesten bekannte und praktisch genutzte Metall (noch vor dem Gold). Da es auch gediegen vorkommt, wurde es wohl schon in der Jungsteinzeit kalt gehämmert und zu Werkzeugen verwendet; man spricht deshalb auch von der »Kupfersteinzeit«. Schon im 6. vorchristlichen Jahrtausend wurde im Balkanraum Kupfer verhüttet.

Aus dem späten 6. und frühen 5. Jahrtausend datieren entsprechende Funde aus Mesopotamien und Syrien (»Half-Kultur«). Sowohl Bronze als auch Messing setzen die Kenntnis der Kupferverhüttung voraus. Lange Zeit wurde Kupfer also in einigen Kulturen gediegen gewonnen bzw. genutzt, an anderen Orten folgte auf die Steinzeit nicht die Kupfer- sondern sogleich die Bronzezeit. Deren Beginn und Dauer sind regional naturgemäß verschieden, als Richtschnur kann aber der Zeitraum von ca. 1800 bis ca. 700 v. Chr. angesetzt werden. Der Name Kupfer (lat. cuprum, chemisches Symbol Cu) leitet sich von der Insel Zypern her, wo bereits in archaischer Zeit Kupfererze abgebaut und verhüttet wurden. Der Ausdruck »Erz« (aes) war ursprünglich nur auf Kupfererze bezogen und wurde allmählich zu einer allgemeinen Bezeichnung für metallhaltige Gesteinsarten, aber auch zum Synonym für Kupfer, Bronze und Messing, die man lange für gefärbtes Kupfer hielt. Die griechische Bezeichnung für Kupfer und Erz, chalkos, wurde latinisiert zu »calx« und verdeutscht zu Kalk, womit im Zeitalter der Alchemie nicht nur der bekannte Kalkstein (Calciumcarbonat, kohlensaurer Kalk) gemeint war, sondern auch andere oxidische Metallverbindungen.

Zunächst wurden sicherlich oberflächlich oder oberflächennah vorkommende Kupfererze abgebaut und verhüttet. Diese Erze waren in der Regel Oxide oder Carbonate (Salze der Kohlensäure). Manche dieser Erze, etwa der Malachit oder der Azurit (Verbindungen des Kupfers mit Kohlensäure und Wasser), galten und gelten noch immer als wertvolle Pigmente oder Schmucksteine. Diese Erze sind relativ einfach mit Holzkohle reduzierbar. Nach und nach wurden die Kupfergruben tiefer in das Gebirge vorgetrieben und die dort anstehenden Erze waren von anderer Natur. Sie stellten Verbindungen des Kupfers mit Schwefel dar, die an der Luft langsam verwittern, im Erdinneren aber erhalten bleiben.⁴ Die Verhüttung solcher Erze war schon in der Antike wohlbekannt und erfolgte in zwei Stufen: Zunächst wurden die Sulfide

durch Erhitzen an der Luft oxidiert und anschließend mit Holzkohle verhüttet. Es gab aber auch eine geschicktere Methode, bei der man das oxidierte Erz mit einem genau bemessenen Anteil unveränderten Erzes mischte und beides gemeinsam verhüttete. Dabei reagierte der Sauerstoff des Kupferoxids mit dem Schwefel des ungerösteten Erzes zu Kupfer und Schwefeldioxid (SO_2). Man sparte dabei sowohl Zeit als auch Holz als Brennmaterial und Holzkohle als Reduktionsmittel. Das gebildete Kupfer war noch nicht besonders rein und musste anschließend einer zweiten Schmelze mit bestimmten Zusätzen unterworfen werden, die die Beimengungen als Schlacke aufnahmen.

Kupfervorkommen gab es im Mittelmeerraum nicht nur auf Zypern, sondern an vielen anderen Stellen. Besonders bedeutend war auch hier wieder die Iberische Halbinsel. Im Gebiet von Huelva in Andalusien bauten schon die Phönizier und nach ihnen die Römer Kupfererze ab. Aus der Menge der heute dort vorgefundenen Schlacken schätzt man deren Gesamtausbeute auf ca. 30 Mio. (!) Tonnen, von denen mindestens ein Zehntel auf den phönizischen Bergbau entfällt.

Bronze ist eine Legierung, d. h. eine Mischung zweier Metalle, nämlich Kupfer und Zinn. Zinn (lat. stannum, Elementsymbol Sn) ist ein silberfarbenes Metall, das im antiken Orient weitaus seltener war als Kupfer. Weder Ägypten noch Babylon oder Assyrien besaßen eigene Zinnminen. Daher war Zinn, das bis aus dem Gebiet des heutigen Afghanistan herangeschafft wurde, zeitweise im Wert dem Gold und Silber vergleichbar. Die klugen Phönizier, ursprünglich ansässig in der Gegend, in der heute der Libanon liegt, machten sich auf die Suche nach nähergelegenen Fundorten und entdeckten Lagerstätten im Gebiet des heutigen Portugal. Als besonders zinnreich und daher von strategischer Bedeutung erwies sich Cornwall im Südwesten Englands.

Das wichtigste Zinnerz – gediegenes Zinn ist sehr selten – ist der Zinnstein, nach dem griechischen Namen für Zinn »cassiteros« auch Kassiterit genannt, eine Verbindung des Zinns mit Sauerstoff (Zinndioxid, SnO_2). Die Verhüttung gestaltet sich daher relativ einfach durch Erhitzen des Erzes mit Holzkohle. Die Herstellung der Bronze erfolgte durch Zusammenschmelzen beider Metalle im jeweils gewünschten Mischungsverhältnis. Wegen der relativen Seltenheit des Zinns und seines hohen Preises wurde in der Antike meist eine Bronze erzeugt, die nur rund 10 % Zinn enthielt. Später lernte man, der Bronze auch noch andere Metalle (etwa Blei, Mangan, Nickel, Antimon, Arsen, dazu auch das Nichtmetall Phosphor) zuzulegieren, um deren Eigenschaften in eine jeweils gewünschte Richtung zu verbessern. Die eigentlichen Bronzen sind gold- bis rotgelb, härter als Kupfer, besitzen einen schönen Glanz und lassen sich gut polieren. Der Schmelzpunkt von Bronze schwankt je nach Zusammensetzung zwischen 780 und 900 °C, liegt also deutlich niedriger als der von Kupfer (1083 °C), aber höher als der von Zinn (282 °C). Besonders wichtig ist die Eigenschaft der Bronzen, sich gut vergießen zu lassen und einen schönen, reichen Klang aufzuweisen – daher die Verwendung als Glockenmetall (hier werden 60–80 % Kupfer mit 20–40 % Zinn legiert). Nachteilig ist, dass Bronze weniger dehnbar und schlechter hämmerbar ist. Bronze wurde daher vielfach zum Guss von Kanonen (90 % Kupfer und 10 % Zinn) oder Statuen (nur 3–8 % Zinn, aber weitere Zusätze wie Blei und Zink) verwendet. An der Luft überzieht sich Bronze im Lauf der Zeit mit einem grünen Überzug aus basischem Kupfercarbonat mit Kupferoxidhydrat ($\text{Cu}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Es handelt sich dabei nicht um den bekannten Grünspan, der das Salz der Essigsäure mit Kupfer ist. Die Herkunft des Namens Bronze ist nicht ganz klar. Der Metallurg und Pyrotechniker Vanoccio Biringuccio (1480–1539) nennt in seiner 1550 gedruckten »Pirotechnia« Legierungen aus Kupfer und Zinn »bronzo«. Manche Experten vermuten, dass die Bezeichnung von »aes Brundusium« – Erz aus Brindisi – stammt. Eine andere Deutung besagt, dass das Wort sich vom griechischen Wort für Donner oder Blitz »bronte« ($\beta\rho\nu\nu\eta$) herleitet und auf den schönen Glanz der Bronze Bezug nimmt.



Bronzekopf eines Königs
von Akkad, ca. 2400 v. Chr.

Die zweite wichtige Legierung des Kupfers ist das Messing. Aus heutiger Sicht betrachtet, ist daran eigentlich nichts Besonderes: Anstelle des Zinns wird Kupfer eben mit Zink legiert und man erhält Messing anstatt Bronze. Interessant wird die Sache, wenn man weiß, dass Zink in der Antike unbekannt war (in Indien war es möglicherweise seit dem 8. Jh. bekannt). Es zählt nicht zu den sieben klassischen Metallen und wurde in Europa erst im frühen 16. Jh. durch Paracelsus beschrieben.

Wie kann es dann sein, dass das Messing schon in der Spätantike im ganzen Mittelmeerraum in Gebrauch war? Des Rätsels Lösung liegt in dem Umstand verborgen, dass man zu dieser Zeit gar nicht wusste, dass das Messing eine Legierung aus zwei Metallen ist. Vielmehr dachte man, es handele sich um eine Art gefärbtes Kupfer. Dies wiederum ist dem eigentümlichen Fabrikationsprozess des Messings geschuldet. Üblicherweise erzeugt man eine Legierung durch Zusammenschmelzen zweier oder mehrerer Metalle. Dies würde beim Zink nicht funktionieren, da dieses schon bei 908°C siedet, also lange bevor das Kupfer schmilzt (der

Schmelzpunkt des Zinks liegt bei gerade einmal 419°C). Es gibt aber ein schon in der Antike bekanntes Zinkerz, den Galmei. Chemisch gesehen handelt es sich dabei um Zinkcarbonat (ZnCO_3).

Wenn man dieses Mineral, das üblicherweise eine gelbe Farbe aufweist und recht hart ist, wie beim Brennen von Kalk kräftig erhitzt, so bildet sich unter Verlust von Kohlendioxid weißes Zinkoxid (ZnO). Dieser »gebrannte Galmei« wurde zusammen mit Kupferstücken und Holzkohle schichtweise in einen großen Schmelztiegel eingebracht, der mit einer Schicht aus Holzkohlepulver luftdicht verschlossen wurde. Setzt man ein solches Gemisch in einem geeigneten Ofen einer mäßigen Hitze von ca. 950°C aus, so reduziert die Holzkohle das Zinkoxid zu Zinkmetall, das sich als Dampf oder als Schmelze mit dem Kupfer zu Messing verbindet, das bei ca. 850°C schmilzt. Messing lässt sich, ebenso wie Bronze, sehr gut gießen, ist an der Luft beständiger als Kupfer, kann kalt geschmiedet und zu Blechen und sehr feinen Drähten (»Rauschgold«) ausgezogen werden. In der Hitze wird Messing allerdings spröde, was seine Verwendung zum Gießen von Kanonen problematisch machte. Die Etymologie des Wortes »Messing« ist unklar; für die Annahme, dass ein in Kleinasien ansässiges Volk, die Mössinöken, das Messing erfunden haben soll, liegen keine Belege aus der Antike vor. Vielleicht steht der Name für »Mischung«, aber auch das ist nur eine Hypothese.

Das Blei

Die Lateiner nannten das Blei »plumbum«, sein chemisches Symbol ist Pb. Die Anfänge der Nutzung des Bleis verlieren sich im Dunkel der Vorgeschichte. Es zählt jedenfalls zu den am längsten bekannten Metallen. In den Kulturen des Mittelmeerraums und des Zweistromlandes war Blei bereits im 3. Jahrtausend v. Chr. vielfach, den Sumerern und Assyrern, auch in Mykene und Troja bekannt. Dafür gibt es mehrere Gründe. Das häufigste Bleierz, der Bleiglanz (Galenit,