

Die Sammlung chemischer Präparate der TU Bergakademie Freiberg – Clemens Winklers materielle Spuren

Dr. rer. nat. Mike Haustein, Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie, D6, 3,
68159 Mannheim <mike.haustein@cez-archaeometrie.de>

Dr. Jörg Zaun, Kustodie der TU Bergakademie Freiberg, Lessingstr. 45,
09596 Freiberg <joerg.zaun@iwtg.tu-freiberg.de>

Die Präparatesammlung des Instituts für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg ist in vielerlei Hinsicht außergewöhnlich. Nach aktuellem Erkenntnisstand ist sie mit 1395 Einzelstücken die umfangreichste Sammlung historischer anorganischer Präparate im deutschsprachigen Raum. Hinsichtlich der darin vertretenen Elemente ist sie fast vollständig, d.h. bis auf wenige Ausnahmen sind alle Grundstoffe des Periodensystems in der Sammlung zu finden. Die überwiegende Zahl der Präparate stammt aus dem Zeitraum Ende des 19. bis Anfang des 20. Jahrhunderts und wurde im Laboratorium der Bergakademie hergestellt.

Der Begründer der Sammlung ist Clemens Alexander Winkler (1838-1904), einer der bedeutendsten Vertreter der Anorganischen Chemie seiner Zeit (Abb. 1). Sein umfangreiches Schaffen zerfällt in zwei Abschnitte, nämlich in sein Wirken in der Sächsischen Montanindustrie und in die Zeit, als er Professor für Anorganische Chemie an der Königlichen Bergakademie Freiberg war. Während seiner Anstellung im Blaufarbenwerk Niederpfannenstiel¹ bei Aue von 1859 bis 1873, bearbeitete Winkler verschiedene analytische Fragestellungen, führte Untersuchungen des Bleikammerprozesses zur Schwefelsäuregewinnung durch und entwickelte Verfahren zur Rauchgasentschwefelung, die als die ersten ihrer Art gelten. Im Jahre 1864 wurde er auf der Grundlage zweier von ihm eingereichter analytischer Arbeiten an der Universität Leipzig zum Dr. phil. promoviert.² Von 1873 bis 1902 hatte Winkler den Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Königlichen Bergakademie Freiberg inne. In dieser Zeit führte er grundlegende Arbeiten zum Schwefelsäure-Kontaktverfahren und zur technischen Gasanalyse durch. Seine bekannteste wissenschaftliche Leistung aber war die Entdeckung des Germaniums im Jahre 1886, wodurch die Theorie von der Periodizität der

Elemente, die von Dmitri Mendeleeff³ und Lothar Meyer aufgestellt worden war, bestätigt werden konnte.^{4,5}

Während seiner Professur in Freiberg entstand die überwiegende Anzahl der Präparate. Aber auch aus den Jahren 1862 bis 1873, also der Zeit seiner Anstellung als Hüttenchemiker im Blaufarbenwesen, sind einige bedeutende Stücke vorhanden. Oftmals findet man auf den Gefäßen Etiketten, die Winklers Handschrift tragen. So kann man schlussfolgern, dass viele der Präparate von ihm selbst hergestellt wurden. Diese Annahme wird dadurch untermauert, dass Winkler erst ab etwa 1890 fest angestellte Assistenten hatte, die ihn bei der Lehre unterstützten. Im Übrigen war er dafür bekannt, dass er mit Vorliebe auch die einfachen Dinge selbst erledigte und nur ungern Arbeit aus der Hand gab.⁶

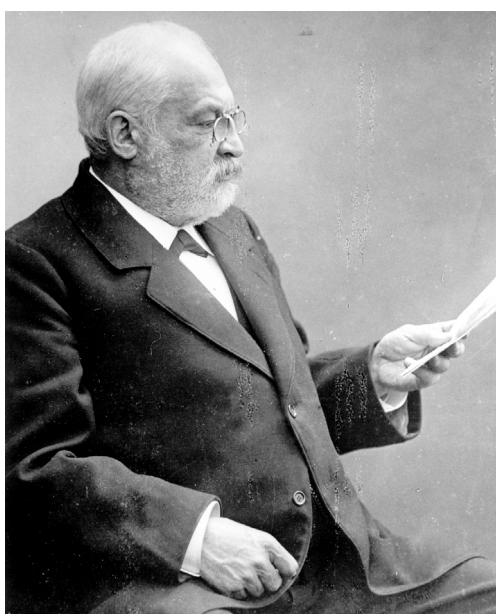


Abb. 1: Clemens Alexander Winkler im Jahre 1900.

Der eigentliche Zweck der Sammlung war und ist die Bereitstellung von Anschauungsmaterial für Vorlesungen, Übungen und Praktika. Winklers Vorlesung über Anorganische Chemie wurde stets von Experimenten begleitet und war überhaupt sehr praxisnah und anschaulich gestaltet. Er legte großen Wert darauf, sein stoffkundliches Wissen an die Studenten weiterzugeben, ihnen quasi ein Gefühl für die Materie zu vermitteln. Zu diesem Zweck waren die Präparate unentbehrlich und wurden oft als Anschauungsmaterial verwendet. Winklers Vorlesungs-Aufzeichnungen legen davon Zeugnis ab.⁴ Es ist charakteristisch für Clemens Winkler, dass er dabei stets um Aktualität bemüht war. Besonders dann, wenn neue Elemente entdeckt wurden, war es sein Ergeiz, diese in die Sammlung einzufügen. Bemerkenswert ist, dass der Lehrwert der Sammlung bis heute be-

stehen geblieben ist. Regelmäßig werden viele der Präparate in den Vorlesungen über Anorganische und Analytische Chemie an der TU Bergakademie Freiberg als Anschauungsmaterial verwendet.⁷ Weiterhin ist das Institut für Anorganische Chemie, in dessen Besitz die Sammlung ist, nicht selten Leihgeber von Präparaten für verschiedene Ausstellungen außerhalb der Universität. Heute bedient die Sammlung noch ein weiteres Anliegen, sie verkörpert ein bedeutendes Stück Wissenschaftsgeschichte, das z.T. weit über die Belange der Bergakademie hinausreicht. Als Beispiel seien nur die Präparate erwähnt, die im Zusammenhang mit der Entdeckung des Germaniums oder der Entwicklung des Schwefelsäure-Kontaktverfahrens stehen.

Die wissenschaftlichen Leistungen von Clemens Winkler sind sehr umfangreich. So hinterlässt er uns in etwa 140 Veröffentlichungen, worunter sich mehrere Bücher befinden, ein umfangreiches Abbild seiner Forschungstätigkeit.⁸ Die Sammlung chemischer Präparate, die man durchaus als sein materielles Vermächtnis bezeichnen kann, ist mit 1395 Einzelstücken nicht weniger beeindruckend. Sie gibt uns einen Einblick in die Wissenschaftsgeschichte jener Zeit. So erscheint es besonders reizvoll, den Versuch zu wagen, Verbindungen zwischen den vorhandenen Präparaten und Winklers Forschungen herzustellen, was in vielen Fällen auf verblüffende Weise gelingt.

Fragen, Zahlen und Fakten

Zur überwiegenden Zahl der insgesamt 1395 inventarisierten Präparate sind keine näheren Angaben verfügbar. Auf den Etiketten findet man meist nur die Bezeichnung der jeweiligen Substanz, Fragen zur Herkunft und zum Alter der einzelnen Stücke sind daher nicht immer leicht zu beantworten. Dennoch gibt es einige Möglichkeiten, derer man sich bedienen kann, um Informationen zu erhalten.

Zunächst kann die Ausführung der Behältnisse und die Art der Etiketten zur zeitlichen Eingrenzung herangezogen werden. Der oft zu findende Aufdruck „Chemisches Laboratorium der Kgl. Bergakademie Freiberg“ macht sowohl eine eigene Herstellung als auch eine Entstehung vor 1918, dem Jahr als der Zusatz „Königlich“ aufgrund der veränderten politischen Verhältnisse wegfiel, wahrscheinlich. Allerdings ist in Betracht zu ziehen, dass alte Etiketten natürlich auch noch nach der Abschaffung der Monarchie in Sachsen verwendet worden sind. Als Beispiel hierfür sei das in der Sammlung vorhandene Rhenium genannt, dass zwar erst 1925 entdeckt wurde, aber dennoch ein altes Etikett trägt. Aufgrund der Tatsache, dass das Präparat von Otto Brunck, der von 1902 bis 1931 Professor für Chemie an der Bergakademie war, beschriftet wurde, lässt es sich zwischen

1925 und 1931 datieren. In diesem Zusammenhang muss noch erwähnt werden, dass auf den meisten der alten Etiketten, die Abkürzung „Kgl.“ (Königlich) geschwärzt wurde (vgl. Abb. 4). Diese aus heutiger Sicht sinnlose und den historischen Wert der Präparate herabwürdigende Maßnahme wurde vermutlich bei der Verlegung der Sammlung vom alten chemischen Institut der Bergakademie in der Brennhausgasse in den Neubau an der Leipziger Straße im Jahre 1956 durchgeführt. Die Aktion ist als Ausdruck der damals herrschenden politischen Verhältnisse zu verstehen und damit heute wiederum als historisches Zeugnis zu bewerten.

Überhaupt ergeben sich durch die Verknüpfung möglichst vieler Anhaltspunkte wie Auswertung bekannter Handschriften, Einbeziehung des Wissenstandes zu jener Zeit oder das Ziehen von Parallelen insbesondere zu Clemens Winklers Forschungstätigkeit, die sichersten und interessantesten Informationen zu den vorhandenen Objekten. So finden sich in der Sammlung zahlreiche Präparate, die als Didymsalze bezeichnet werden. Clemens Winkler schreibt dazu:

Dass das Didym kein einfacher Stoff sein könne, hat man schon lange vermuthet, aber erst Carl Auer von Welsbach, ist es 1885 gelungen, dasselbe in zwei Elemente, das Praseodym und das Neodym zu zerlegen.⁹



Abb. 2: Didym-Präparate vor 1885, von Clemens Winkler beschriftet.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass alle als Didymverbindungen bezeichneten Präparate, die sich in der Sammlung befinden, vor 1885 entstanden sein müssen, während die vorhandenen Neodym- und Praseodymsalze in die Zeit danach ein-

zuordnen sind. Zusätzlich ist bekannt, dass sich Winkler im Jahre 1865, als er noch Hüttenchemiker in Niederpfannenstiel war, intensiv mit Didymverbindungen befasste.¹⁰ Es ist also anzunehmen, dass viele der Didym-Präparate aus diesem Jahr stammen, zumal sie noch nicht die Etiketten der Königl.-Sächs. Bergakademie tragen (Abb. 2).

Auf diese und ähnliche Weise kann man nach und nach Informationen sammeln. Daraus ergibt sich, dass etwa $\frac{3}{4}$ der Präparate aus eigener Herstellung stammen. Nur wenige Substanzen wurden angekauft oder auf ähnliche Weise beschafft. Die meisten Präparate, schätzungsweise über 90%, stammen nach derzeitigen Erkenntnissen aus dem Zeitraum 1870 bis 1920, das Gros davon wiederum dürfte zwischen 1890 und 1900 entstanden sein. Dabei mangelt es nicht an Gefäßen, die von Clemens Winkler selbst beschriftet wurden. Bei den wenigen jüngeren Präparaten handelt es sich oft um Gastgeschenke, beispielsweise aus Anlass der jährlich stattfindenden Clemens-Winkler-Kolloquien.

Bemerkenswert ist die Vollständigkeit der Sammlung. Zweifellos war es Winklers Ehrgeiz, möglichst alle der damals bekannten Elemente zu besitzen. Tatsächlich spiegelt die Sammlung fast das gesamte Periodensystem wider. Dabei sind in den meisten Fällen sowohl das jeweilige Element selbst, als auch viele seiner Verbindungen vorhanden. Besonders zahlreich sind dabei die Präparate, die Elemente beinhalten, welche Schwerpunkte von Winklers Forschungen bildeten. Das trifft z.B. auf Kobalt und Nickel (46 bzw. 33 Stück), Kupfer (62 Stück) und natürlich auf das Germanium (37 Stück) zu. Bis zur Ordnungszahl 83 (Wismut), dem letzten stabilen Element, fehlen lediglich einige Lanthanide und die Edelgase, was damit begründbar ist, dass die letzteren kaum zu Ausstellungszwecken geeignet sind. Von den Actiniden, die alle mehr oder minder radioaktiv sind, befinden sich Uran und Thorium in der Sammlung. Stellt man darüber hinaus die Frage, welche Elemente erst in der jüngeren Vergangenheit, etwa nach 1920, ihren Platz in den Vitrinen fanden, so sind nur das Rhenium (zwischen 1925 und 1931), Technetium (1980), Hafnium (1995) und Scandium (2007) zu nennen. Zieht man in Betracht, dass von diesen Elementen vor 1920 nur das Scandium¹¹ bekannt war, so wird klar, dass es allem Anschein nach bereits Clemens Winkler gelungen war, eine vollständige Sammlung anorganischer Präparate anzulegen. Es ist daher durchaus angemessen, Winkler nicht nur als Begründer, sondern auch als Vollender der Präparatesammlung zu bezeichnen.

Die Spuren aus der Blaufarbenzeit

Nach seinem Studium an der Königl.-Sächs. Bergakademie in Freiberg (1857-1859), begann Winkler seine Laufbahn im Sächsischen Blaufarbenwesen mit

einer Anstellung im fiskalischen Blaufarbenwerk Oberschlema.¹² Einige Zeit später wechselte er in das privatwirtschaftliche Werk Niederpfannenstiel bei Aue über, wo er bis zu seiner Berufung als Professor an die Bergakademie im Jahre 1873 als Hüttenchemiker tätig war. In dem dort vorhandenen, gut ausgestatteten Labor fand er Möglichkeiten, seinen eigenen Forschungen nachzugehen. Hilfreich war dabei, dass sich seine Interessen fast immer irgendwie mit den Belangen des Hüttenwerkes kreuzten. So sind seine Arbeiten zu Kobalt und Nickel, den klassischen Blaufarbenmetallen, besonders umfangreich.⁴

Winklers Wirken im Sächsischen Blaufarbenwesen fällt in eine Zeit, als dieser traditionelle Industriezweig in einer substanziellen Krise steckte und dringend der Erneuerung bedurfte. Innovationen, vor allem die Einführung neuer Produkte war zwingend erforderlich. So musste die traditionelle Kobalt-Farbenproduktion, die kaum mehr Gewinn erbrachte, stetig zurückgefahren werden. An die Stelle der Farbe trat die Produktion von Metallen, vor allem von Nickel, Kobalt und Kupfer. Winkler erwarb sich vielfältige Verdienste in diesem Bereich, u.a. gelang es ihm, erstmals größere Gussstücke von Nickel und Kobalt herzustellen, die 1867 auf der Weltausstellung in Paris der Öffentlichkeit präsentiert wurden.⁴ Diese beiden Barren finden wir heute in der Sammlung wieder, sie sind ohne Zweifel die bedeutendsten Stücke aus Winklers Blaufarbenzeit (Abb. 3).



Abb. 3: Erste größere Gussstücke von Kobalt und Nickel, hergestellt von C. Winkler für die Weltausstellung 1867 in Paris.

Es erschien besonders reizvoll, diese beiden wertvollen Symbole der Innovationen im Sächsischen Blaufarbenwesen, näher zu untersuchen. Der Nickelbarren hat eine Masse von 780g, während das Gegenstück aus Kobalt nur 570g wiegt. Beide Barren wurden poliert und weisen einige Gussfehler auf. Eine Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) ergab folgende Zusammensetzung für den Nickel-Barren: 88,9% Ni, 0,8% Co, 9,3% Cu und 1,0% Fe sowie für den Kobalt-Barren: 98,5% Co, 0,6% Ni, 0,6% Cu und 0,3% Fe. Daraus lässt sich zunächst schlussfolgern, dass Winkler die überaus schwierige Trennung von Nickel und Kobalt außerordentlich gut gelungen ist. Das Kobalt-Gussstück ist bemerkenswert rein, dagegen fällt der hohe Kupfer-Anteil des Nickels auf, was auf die Verarbeitung von Kupfer-Nickel-Erz schließen lässt. Eine Reinigung des Nickels auf elektrolytischem Wege oder nach Mond wurde erst ab ca. 1890 praktiziert.



Abb. 4: Das Würfel-Nickel war seit Mitte des 19. Jahrhunderts eines der wichtigsten Erzeugnisse der Sächsischen Blaufarbenwerke.

Neben diesen beiden bemerkenswerten Stücken finden sich in der Sammlung noch weitere Artefakte bzw. Präparate, die Winkler bei seinem Eintritt in die Akademie aus dem Blaufarbenwerk mitbrachte. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang vor allem das erste gewalzte Kobaltblech, das Würfel-Nickel (Abb. 4), verschiedene Kobalt-Farbstoffe und einige Glasproben, wie z.B. die weißen und halbweißen Hohlgläser (Abb.5).



Abb. 5: Weiße und halbweiße Hohlgläser aus der Produktpalette der Blaufarbenwerke. Die Flaschen wurden von Winkler beschriftet und dürften wie das aus Venedig stammende Aventuringlas aus dem Jahre 1869 stammen.

Von den Präparaten, die zwar einen Bezug zum Sächsischen Blaufarbenwesen aufweisen, aber nach 1873 hergestellt wurden, sollen noch die von Winkler selbst beschrifteten Gefäße mit dem Elektrolyt-Kobalt und dem Mond-Nickel (Abb. 6), die beide aus der Zeit um 1890 stammen dürften, erwähnt werden. Das Mond-Verfahren zur Reinigung von Nickel über dessen Carbonyl-Verbindung wurde 1890 von Ludwig Mond entwickelt. Zur Reinheit des Präparates hat Winkler auf dem Etikett „99,85 Ni, Fe 0,15 und C Spur“ vermerkt. Es handelt sich dabei zweifelsfrei um das Ergebnis einer von Winkler an dieser Probe durchgeführten quantitativen Analyse.



Abb. 6: Mond-Nickel um 1890, Beschriftung mit Analysendaten von Clemens Winkler.

Besonders interessant sind auch die vermutlich von Winkler selbst in ein Glasröhrchen eingeschmolzenen 20-Pfennig-Stücke des Deutschen Reiches aus einer Nickel-Kupfer-Legierung. Die Datierung fällt hier nicht schwer, die fünf Münzen tragen die Jahreszahl 1887 (Abb. 7).



Abb. 7: Nickel-Münzen, vermutlich Erstprägung 1887 aus der Münze Muldenhütten.

Da die Glasampulle völlig unbeschädigt die Zeit überdauert hat, sind die Geldstücke in hervorragendem Erhaltungszustand, vielleicht handelt es sich sogar um das am besten erhaltene Präparat dieser Art. Außergewöhnlich ist es allerdings aus anderen Gründen. Zunächst war 1887 das Jahr, als in der Münze Muldenhütten bei Freiberg die Prägung von Zahlungsmitteln nach jahrhunderte-

langer Pause wieder aufgenommen wurde.¹³ Es dürfte sich also vermutlich sogar um eine Erstprägung handeln, die Winkler zu Anschauungszwecken übergeben wurde. Weiterhin ist die Verwendung von Münzmetallen eine Thematik, mit der sich Winkler bereits früher beschäftigt hatte. In seiner Abhandlung „Ein technischer Beitrag zur deutschen Münzfrage“¹⁴ äußert er sich auch zu Nickel als möglichem Münzmetall, allerdings favorisiert er das zu dieser Zeit noch sehr exotische Aluminium. Ein Vorschlag, mit dem er seiner Zeit weit voraus war, Aluminium-Münzen wurden in Deutschland erst während und nach dem ersten Weltkrieg gebräuchlich. Auf jeden Fall sind die 20-Pfennig-Münzen ein anschauliches Beispiel für die Verwendung des in den Blaufarbenwerken erzeugten Nickels.

Was blieb von der Kontakt-Schwefelsäure?

Im Oktober 1875, Clemens Winkler war bereits seit zwei Jahren Professor an der Königl.-Sächs. Bergakademie, veröffentlichte er in Dingers polytechnischem Journal eine Abhandlung, die großes Aufsehen erregte. In seinem Artikel „Versuche über die Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Contactwirkung behufs Darstellung von rauchender Schwefelsäure“¹⁵, zeigte er einen neuen Weg zur Herstellung von Oleum auf. Diese überkonzentrierte Schwefelsäure wurde besonders in der Teerfarbenchemie zur Sulfonierung benötigt, durch die bisherige Produktionsweise, der jahrhundertealten Oleumbrennerei¹⁶, konnte der Bedarf nicht mehr gedeckt werden. Winkler zeigte, wie man die durch Zersetzung von niedrig konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Gase Schwefeldioxid und Sauerstoff durch einen Platinkontakt erneut zu Schwefelsäureanhydrid vereinigen konnte. Da er das in der Schwefelsäure enthaltene Wasser kondensieren konnte, erhielt er auf diese Weise das begehrte Oleum. Nach und nach entwickelte sich aus diesem Ansatz das Kontaktverfahren, das die billigen Röstgase der Metallhütten als Rohstoffquelle nutzte und das aufgrund seiner hohen Effizienz schließlich auch zur Produktion der konventionellen Schwefelsäure herangezogen wurde.

Winkler beschreibt sehr anschaulich die Herstellung des Kontaktes¹⁵, insbesondere auch die Abscheidung des Edelmetalls auf Asbest. Er hatte aber auch mit Bimsstein als Trägermaterial, bzw. mit Iridium und Palladium als Kontaktsubstanzen experimentiert. Besonders die Frage nach der Quantität des Platins, welches auf dem Asbest abgeschieden werden müsse, um die größtmögliche Wirksamkeit des Katalysators zu erreichen, bedurfte der Klärung. Als optimal erwiesen sich letztlich 8,5% des Edelmetalls. All diese Experimente aus den Jahren 1874 und 1875 lassen sich anhand der in der Sammlung vorhandenen Kontaktsubstanzen nachvollziehen. Vorhanden ist ein Platin-Bimsstein-Kontakt,

sieben Platin-Asbest-Katalysatoren mit 3-25% des Edelmetalls, sowie Iridium- und Palladium-Substanzen. Es handelt sich dabei um Präparate, die nicht vordergründig für Ausstellungszwecke hergestellt wurden. Die Gefäße tragen meist einfache Etiketten mit Handschriften (vgl. Abb. 8). Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um die Reste der Kontaktsubstanzen, die Winkler für seine Versuche benötigte. Es scheint daher nicht übertrieben, wenn man feststellt, dass die Ursprünge der modernen Schwefelsäureproduktion bis heute in der Sammlung chemischer Präparate aufbewahrt werden.



Abb. 8: Platin-Asbest-Kontaktsubstanzen, die Winkler 1875 bei der Entwicklung des Schwefelsäure- Kontaktverfahrens einsetzte.

Das berühmteste Präparat

Oftmals wird Winklers Name ausschließlich mit der Entdeckung des Germaniums in Verbindung gebracht, was seine anderen Arbeiten wie z.B. zur Gasanalyse oder dem Kontaktverfahren, die von weit größerem wirtschaftlichen Nutzen waren, herabwürdigt. Trotzdem war es seine bedeutendste Leistung mit großer

Tragweite für den Erkenntnisfortschritt in der Wissenschaft, denn durch die Entdeckung des Germaniums wurde nicht nur ein neuer Grundstoff gefunden, sondern das Periodische System der Elemente, diese wunderbare und erstaunliche Ordnung, als richtig erkannt. Man sollte nicht vergessen, dass die Bestätigung der Theorie von der Periodizität die Grundlage für unsere heutigen Vorstellungen vom Atombau und somit dem Verständnis chemischer Reaktionen ist.

Anfang September des Jahres 1885 wurde in der Himmelsfürst Fundgrube bei Freiberg ein neues Mineral aufgefunden, dem der Mineraloge Albin Weisbach den Namen „Argyrodit“ gab. Weisbach bat seinen Freund und Cousin Clemens Winkler um eine chemische Analyse der neuen Spezies. Er setzte damit einen Automatismus in Gang, der sich schon bei der Bestimmung anderer Minerale bewährt hatte.¹⁷ Immerhin galt Winkler als Meister der Mineralanalyse.⁴ Allerdings verlief die quantitative Analyse diesmal nicht zufrieden stellend, da sich bei der Aufsummierung der Bestandteile Silber und Schwefel ein Fehlbetrag von etwa 7% ergab. Winkler wiederholte die Analyse mehrfach, doch das Ergebnis blieb immer das gleiche. Schließlich kam er zu dem Schluss, dass sich ein neues Element in dem Mineral befinden müsse, dass durch die bekannten analytischen Reaktionen nicht zu fassen war. Da er nun gezielt nach dem neuen Grundstoff suchte, gelang ihm einige Wochen später, am 6. Februar 1886 die Ausfällung des neuen Elementes.¹⁸ Einen Teil des Germaniumsulfid-Niederschlages schmolz Winkler in ein Glasröhrchen ein, welches sich bis heute in der Sammlung befindet und gewissermaßen das berühmteste Präparat darstellt. Das Gefäß wurde von Winkler mit der Aufschrift „Germaniumsulfid 6. Febr. 1886“ versehen (Abb. 9).



Abb. 9: Erste Fällung von Germaniumsulfid vom 6. Februar 1886, beschriftet von Clemens Winkler.

Bei näherer Betrachtung des in einer wässrigen Flüssigkeit, vermutlich Salzsäure, befindlichen Niederschlages, der sicherlich nicht mehr als 0,1g ausmacht, lässt sich eine gelbliche Verfärbung der Substanz nicht ableugnen. Da reines Germaniumsulfid weiß ist, kann vermutet werden, dass noch gewisse Mengen an Antimon und Arsen enthalten sind. Das ist nicht verwunderlich, denn Winkler selbst beschreibt ja die Schwierigkeiten bei der Abtrennung dieser beiden Begleitstoff-

fe.^{18,19} Leider ist eine Analyse der Fällung nicht möglich, da das zu geschmolzene Röhren selbstverständlich nicht aufgebrochen werden darf.



Abb. 10: Probe des Argyrodits, aus dem Winkler das Germanium isolierte.

Auch von dem Argyrodit, aus dem die Isolation des neuen Elements gelang, ist eine Probe erhalten geblieben. Das Gefäß trägt die Aufschrift „Argyrodit aus dem Nachlass von Cl. Winkler, Eigenthum von O. Brunck, Eine Probe ergab 3,8% Germanium“ (Abb. 10). Es handelt sich um die Handschrift von Otto Brunck und es ist anzunehmen, dass dieser das Präparat nach Winklers Tod privat übernommen hat und später in die Sammlung gab.²⁰ Es ist bekannt, dass nach 1886 kein Argyrodit im Freiburger Revier mehr aufgefunden wurde, das Vorkommen blieb somit eine einzigartige Laune der Natur. Demnach ist sicher, dass dieses Präparat einen Teil des Argyrodits von der Himmelsfürst Fundgrube beinhaltet, aus dem das Germanium isoliert wurde.

Nach der Entdeckung des neuen Elements war dessen Charakterisierung die dringlichste Aufgabe. Schon Ende Februar stand fest, dass das Germanium mit dem von Mendeleeff vorausgesagten Eka-Silizium identisch ist.²¹ Victor von

Richter (Breslau) und Lothar Meyer (Tübingen) waren die ersten, die diesen wichtigen Sachverhalt erkannten. Kurioserweise war Mendeleeff selbst erst einige Zeit später von dieser Tatsache überzeugt.⁴ Auf jeden Fall ergaben sich bei der näheren Untersuchung des Germaniums und von dessen Verbindungen prägnante Übereinstimmungen mit den von Mendeleeff für das Eka-Silizium getroffenen Vorhersagen. Die vor der Entdeckung des Germaniums noch zahlreich geäußerten Zweifel an der Richtigkeit der Lehre von der Periodizität verstummten.

Winkler hatte auch Kontakt zu Paul Emile Lecoq de Boisbaudran in Paris, dem 1875 die Entdeckung des Galliums gelungen war.²² Er fertigte mit Winklers Einverständnis ein Germanium-Spektrum an, und bestimmte nach einer von ihm entwickelten Methode aus der Lage der Spektrallinien die Atommasse des neuen Elements. Für das Germanium, das er dafür von Winkler erhalten hatte, revanchierte er sich mit der Übersendung von 0,15g Gallium. Clemens Winkler, der ohne Zweifel hoch erfreut war über dieses Geschenk, beließ die winzige Metallprobe in ihrem Originalpapier und legte sie in eine kleine Pappschachtel, die er persönlich mit „Gallium. Geschenk von Lecoq de Boisbaudran in Paris, Juni 1886, Werth 150-200 M. Winkler“ beschriftete (Abb. 11). Dieses Präparat ist wohl das bedeutendste Geschenk, das wir heute in der Sammlung finden. Erwähnenswert ist außerdem, dass die umfangreiche Korrespondenz, die Winkler aus Anlass der Entdeckung des Germaniums mit namhaften Wissenschaftlern seiner Zeit führte, an der TU Bergakademie noch im Original vorhanden ist und damit eine wissenschaftshistorisch sehr interessante Peripherie um die Germaniumpräparate bildet.

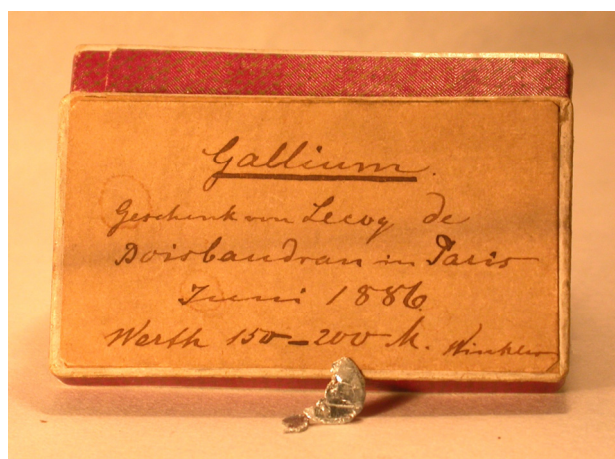


Abb. 11: Gallium, das Winkler im Juni 1886 von Lecoq de Boisbaudran geschenkt wurde. Das Behältnis wurde von Clemens Winkler beschriftet.

Insgesamt befinden sich in der Sammlung 37 Germaniumpräparate, wovon nur vier aus der Zeit nach 1920 stammen. Von den restlichen 33 Stück wurden sechs auf der Weltausstellung 1904 in St. Louis (USA) ausgestellt.²³ Bei den restlichen 27 Präparaten stellt sich nunmehr die Frage, ob es sich um Proben jener Substanzen handelt, die Winkler in den Jahren 1886 und 1887 zur Charakterisierung des neuen Elementes synthetisiert hat. Stellt man einen Vergleich zwischen den von Winkler in zwei Veröffentlichungen beschriebenen^{19,24} und den in der Sammlung vorhandenen Germaniumverbindungen her, so ergibt sich eine lückenlose Übereinstimmung (Tab. 1). Es kann demnach kein Zweifel bestehen, dass diese Germaniumpräparate authentisch sind und aus der Zeit der Entdeckung des neuen Elementes stammen. Es sollte noch erwähnt werden, dass eine Probe elementaren Germaniums mit der Beschriftung „Germanium von Cl. Winkler hergestellt“ (Abb. 12), einer RFA-Analyse unterzogen wurde. Das Ergebnis belegt die hohe Reinheit der Substanz. Der Germaniumgehalt beträgt über 99%. Eisen, Silber, Zinn und Antimon sind nur in Spuren vorhanden.

Veröffentlichung Juli 1886	Vorhandene „alte“ Präparate
Germanium	3x Ge
Germaniumoxydul/ Oxid	GeO / 2x GeO ₂
Germaniumhydroxydul	Ge(OH) ₂
Germaniumsulfür/ Sulfid	2x GeS / 7x GeS ₂
Germaniumchlorür/ Chlorid	GeCl ₂ / GeCl ₄
Germaniumbromid/ Jodid	GeBr ₄ / GeJ ₄
Germaniumchloroform	GeHCl ₃
Germaniumoxychlorid	GeOCl ₂
Veröffentlichung 1887	
Germaniumtetraäthyl	Ge(Et) ₄
Kaliumgermaniumfluorid	K ₂ GeF ₆

Tab. 1: Gegenüberstellung der von Winkler in den Jahren 1886 und 1887 hergestellten und veröffentlichten und den in der Sammlung vorhandenen Germaniumverbindungen.

Kuriositäten

Mit der Entdeckung des Germaniums war das Periodische System der Elemente von einer Hypothese zur wissenschaftlichen Tatsache geworden. Neben vielen wertvollen Impulsen für den weiteren Fortschritt in der Forschung, wurden damit aber auch einige, heute kurios anmutende Erscheinungen impliziert. Denn noch hatte das System Lücken, und wer wollte nicht ein Stück Berühmtheit durch die Entdeckung eines neuen Elementes nach dem Beispiel von Clemens Winkler er-

langen. So häufen sich nach 1886 die Meldungen über die Auffindung vermeintlicher neuer Elemente. Als Beispiele sein nur das Austrium, Jargonium, Norwegium und Damarium genannt. Das letztere stellte sich allerdings als Aprilscherz der Redaktion der Chemikerzeitung in der Ausgabe vom 2. April 1890 heraus, der wohl auf die blinde Entdeckungswut einiger Wissenschaftler abzielte.²⁵



Abb. 12: Bei diesem Gefäß mit der Aufschrift „Germanium von Cl. Winkler hergestellt“ dürfte es sich um eines der ersten Präparate handeln, die aus elementarem Germanium bestehen.

Real sind dagegen drei kleine Glasflaschen, die sich in der Sammlung befinden und Substanzen enthalten, die als „Russium“, „Kosmium“ und „Neokosmium“ bezeichnet werden. Das Gefäß mit der Aufschrift „Russium (Nitr.)“ trägt zusätzlich die Jahreszahl 1889 und den Namen des vermeintlichen Entdeckers „Chrutschof, S. Petersburg“ (Abb. 13). Angeblich sollte es sich bei dieser Substanz um ein neues Element mit dem Atomgewicht 220 handeln. In einem Sitzungsbericht der Kaiserl. mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg vom 18. Februar 1890 finden sich dann auch einige Mitteilungen, die die Eigenschaften des angeblich 1889 entdeckten Russiums betreffen.²⁶ Die merkwürdige Substanz geisterte wohl noch fast zehn Jahre durch die wissenschaftliche Welt, Winkler stellte 1897 fest, dass die Existenz des Russiums noch nicht geklärt sei.⁹



Abb. 13: Behältnisse mit den vermeintlich neuen Elementen „Russium“, „Kosmium“ und „Neokosmium“.

Etwas anders verhält es sich beim Kosmium und Neokosmium, von denen wohl kaum einer glaubte, dass es sich wirklich um neue Elemente handelte. Die Bezeichnungen rühren auch nicht, wie man zunächst meinen könnte, vom Kosmos her, sondern von „Kosmann“, dem Namen des vermeintlichen Entdeckers. Tatsächlich meldet dieser die Darstellung zweier neuer Edelerden, wie er die angeblichen Elemente nannte, am 26. November 1896 zum Patent an.²⁷ Winkler schreibt hierzu: „Wenn Patente nicht Geld kosten würden, so könnte man hierdurch an einen Aprilscherz erinnert werden, ...“.⁹ Jedenfalls kommt es nicht zur Erteilung des Patents, es muss also ziemlich schnell klar gewesen sein, dass es sich um einen Irrtum handelte.

Bleibt einerseits die Frage um was es sich bei den merkwürdigen Präparaten wirklich handelt, andererseits ist unklar, wie sie in die Sammlung gelangt sind. Eine Analyse der wasserlöslichen Substanzen mittels Massenspektrometrie entlarvte das Russium als mit Barium (6%) und Cer (1%) verunreinigtes Thorium. Kosmium und Neokosmium bestehen aus Lanthan als Hauptbestandteil (90 bzw. 82%) und wechselnden Anteilen an Barium, Neodym und Praseodym. Es sind keine allzu überraschenden Ergebnisse, zumal beim Russium im Vorfeld der massenspektrometrischen Untersuchung eine geringe Radioaktivität festgestellt wurde und Kosmann seine beiden Substanzen selbst im Bereich der Seltenen Erden ansiedelt.

Die Frage nach der Herkunft ist sehr viel schwieriger zu beantworten. Dass die Substanzen von außen an die Bergakademie gelangt sein müssen, ist relativ klar, dafür sprechen die Gefäße und deren Etikettierung, die sich völlig von den anderen Präparaten unterscheiden. Möglicherweise wurde Winkler vom „Entdecker“ oder auch vom Kaiserlichen Patentamt zu einer Stellungnahme zum Kosmium und Neokosmium gebeten, wobei ihm die Proben übergeben wurden. Auch das Russium könnte ihm vom „Entdecker“ übersandt worden sein. Allerdings konnten bisher keine Unterlagen aufgefunden werden, die diese Vermutungen untermauern könnten.

So bleiben diese drei merkwürdigen Exponate ohne nachvollziehbare Verbindung zu den anderen Präparaten der Sammlung, also gewissermaßen isoliert bestehen. Trotz ihres augenscheinlich fehlenden wissenschaftlichen Wertes, kann ihnen doch eine gewisse historische Aussagekraft nicht abgesprochen werden. Sie gewähren uns immerhin einen Einblick in die wissenschaftliche Welt jener Zeit, zeigen die Irrwege, die beschritten wurden und bereichern die Sammlung durch ihre Skurrilität. Sie sind seltene materielle Zeugnisse des wissenschaftlichen Irrtums, der mindestens so häufig aber auch eben so notwendig, wie der wirkliche Fortschritt ist.

Zusammenfassung

Die TU Bergakademie Freiberg besitzt mit 1395 inventarisierten Einzelstücken die größte Sammlung historischer anorganischer Präparate in Deutschland. Die Sammlung wurde von Clemens Winkler begründet, der im Jahre 1886 das Germanium entdeckte. Er war von 1873 bis 1902 Professor für Chemie an der Königl.-Sächs. Bergakademie. Die Präparate belegen den Stand der Wissenschaft vor über 100 Jahren, einige der Exponate zeugen von Meilensteinen der Forschung, wie der Entdeckung des Germaniums oder der Entwicklung des Schwefelsäure-Kontaktverfahrens. Somit ist die Sammlung als materielles Erbe von Clemens Winkler mit hohem wissenschafts-geschichtlichem Wert zu betrachten.

Summary

With 1395 pieces the Technical University Bergakademie Freiberg is the owner of the largest collection of historical inorganic chemicals in Germany. The collection was founded by Clemens Winkler, who discovered Germanium in 1886. He was Professor for Chemistry at the “Königlich-Sächsische Bergakademie” from 1873 to 1902. Some of the collection items can be considered as milestones of chemical research, e.g. the first isolated Germanium or the platinum samples

used for the development of the contact process. Thus, the collection can be considered as the material heritage of Clemens Winkler.

Kontaktadresse der Sammlung: Prof. Dr. Edwin Kroke, Institut für Anorganische Chemie, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger- Str. 29, 09596 Freiberg

- 1 Das Blaufarbenwerk Niederpfannenstiel war das Hauptwerk des Sächsischen Privat-Blaufarbenwerksvereins, siehe Mike Haustein, *Clemens Winkler - Chemie war sein Leben*, Verlag Harri Deutsch (Frankfurt/M. 2004).
- 2 Lothar Beyer, *Vom Doktoranden zum berühmten Chemiker*, Passage Verlag (Leipzig 2005).
- 3 Die Schreibweise des Namens „Mendeleeff“ erscheint zwar ungewöhnlich, sie findet sich aber auf den zeitgenössischen Visitenkarten des russischen Gelehrten, die in französischer Sprache abgefasst wurden, wieder und ist daher als historisch korrekt zu betrachten.
- 4 Mike Haustein, *Clemens Winkler*, op. cit.
- 5 Hanns Winkler, Anton Lissner, Alfred Lange, Rudolf Prokop, *Clemens Winkler: Gedenkschrift zur 50. Wiederkehr seines Todestages*, Freiburger Forschungshefte, D8 (Freiberg 1954).
- 6 Otto Brunck, *Clemens Winkler*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 39 (1907), S. 1-58.
- 7 Aufgrund der weiteren Nutzung in Lehrveranstaltungen mussten die Präparate entsprechend der Gefahrstoffverordnung gekennzeichnet werden. Es wurde versucht diese Kennzeichnung so anzubringen, dass sie das historische Erscheinungsbild der Präparate möglichst wenig stört.
- 8 Eine vollständige Liste von Winklers Veröffentlichungen findet sich in Mike Haustein, *Clemens Winkler*, op. cit.
- 9 Clemens Winkler, *Über die Entdeckung neuer Elemente im Laufe der letzten 25 Jahre und damit zusammenhängende Fragen*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 30 (1897), S.1-16.
- 10 Clemens Winkler, *Über die Trennung von Lanthan und Didym*, Journal für praktische Chemie, 95 (1865), S. 410-413.
- 11 Scandium wurde 1879 von Lars Frederic Nilson entdeckt.
- 12 Das Blaufarbenwerk Oberschlema war ein staatliches Unternehmen und gehörte daher nicht dem Privat-Blaufarbenwerksverein an. Unter der Dachorganisation aller Sächsischen Blaufarbenwerke, dem Blaufarbenwerks-Konsortium, stand es aber mit den Privatwerken in enger Verbindung. Siehe auch Mike Haustein, *Clemens Winkler*, op. cit.
- 13 In der Münze in Muldenhütten bei Freiberg wurden in der neueren Zeit von 1887 bis 1953 Münzen geprägt. Erkennbar sind sie am Buchstaben E.

- 14 Clemens Winkler, *Ein technischer Beitrag zur deutschen Münzfrage*, Journal für praktische Chemie, NF 7 (1873), S. 132-135.
- 15 Clemens Winkler, *Versuche über die Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Contactwirkung behufs Darstellung von rauchender Schwefelsäure*, Dinglers polytechnisches Journal, 218 (1875), S. 128-139.
- 16 Die Oleumbrennerei wurde seit 1778 auf den Johann-David-Starck'schen Werken bei Pilsen betrieben. Als Rohstoff diente der dort vorkommende Vitriolschiefer.
- 17 Clemens Winkler, *Rhagit und Roselit*, Journal für praktische Chemie, 10 (1874), S. 190-198. Siehe auch Mike Haustein, *Clemens Winkler*, op. cit.
- 18 Clemens Winkler, *Germanium, Ge, ein neues, nichtmetallisches Element*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 19 (1886), S. 210-211.
- 19 Clemens Winkler, *Mitteilungen über das Germanium*, Journal für praktische Chemie, 34 (1886), S. 177-229.
- 20 Otto Brunck folgte Clemens Winkler auf dessen Lehrstuhl nach, er war gleichsam sein Schwiegersohn.
- 21 Dmitri Mendeleeff machte 1871 Voraussagen zu den Eigenschaften der von ihm erwarteten neuen Elemente. Seine Angaben zum Eka-Silicium (Germanium) waren besonders umfangreich. Die Charakterisierung des Germaniums lieferte daher den Beweis für die Richtigkeit der Lehre von der Periodizität der Elemente.
- 22 Auch das Gallium wurde von Mendeleeff als Eka-Aluminium vorausgesagt. Seine Angaben zu den Eigenschaften des Elements waren aber wenig umfangreich, so dass von einer Anerkennung des Periodensystems um 1875 noch keine Rede sein konnte. Auch hatte Lecoq de Boisbaudran nach eigenen Angaben zum Zeitpunkt der Auffindung des Galliums keine Kenntnis von Mendeleeffs Voraussagen.
- 23 *Weltausstellung 1904, Führer durch die Deutsche Unterrichtsausstellung in St. Louis*, Verlag Büxenstein (Berlin 1904)
- 24 Clemens Winkler, *Mitteilungen über das Germanium, 2. Abhandlung*, Journal für praktische Chemie, 36 (1887), S. 117-138.
- 25 Redaktion der Chemiker-Zeitung, *Ein neues gasförmiges Element*, Chemiker-Zeitung, 27 (1890), S. 435.
- 26 Kaiserl. mineralogische Gesellschaft zu St. Petersburg, *Sitzungsbericht vom 6./18. Februar 1890*, Chemiker-Zeitung, 19 (1890), S. 272.
- 27 Kosmann, *Verfahren zur Darstellung einer neuen Edelerde, Kosmiumoxyd und einer anderen neuen Edelerde, Neokosmiumoxyd*, Patentanmeldungen am Kaiserlichen Patentamt, ausgelegt am 26. November 1896. Zeitschrift für Elektrochemie (1896/97), S. 279.