

Ekkehard Diemann

Das Geheimnis von Carl Wilhelm Scheele's Lösungen „brennbarer Wasserbleyerde“

Kurzreferat des Vortrags in der Klasse Naturwissenschaften am 12. Mai 2005

Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) war einer der großen Chemiker des ausgehenden 18. Jahrhunderts. Er wurde in Stralsund, das damals schwedisch war geboren, und erhielt seine Ausbildung in Chemie an Apotheken in Schweden. Deutsch sei seine Muttersprache, hat er einmal gesagt, aber Schweden sei sein Vaterland. Seine Laborjournale hat er denn meist auf Deutsch geführt, publiziert hat er aber überwiegend in Schwedisch oder auch in Französisch. Wir verdanken es Sigismund Friedrich Hermbstädt, der später auf Betreiben Achards und Klaproths auch außerordentliches Mitglied (1800) und ordentliches Mitglied (1808) der Berliner Akademie wurde, dass diese Arbeiten wenige Jahre nach Scheeles allzu frühem Tod auch dem deutschen Sprachkreis zugänglich gemacht wurden [1]. Auf diesem Wege wurde es auch möglich, einige der von Scheele beschriebenen Versuche nachzustellen und im Vortrag zu demonstrieren, so auch die erstmalige Herstellung von Lösungen „brennbarer Wasserbleyerde“. Wasserbley war die Bezeichnung eines Metalls, das wir heute Molybdän nennen, die zugehörige „Erde“ bezeichnet das Oxid. Aus der „Erde“ konnte man nach den damaligen Vorstellungen durch Umsetzung mit dem *Brennbaren* (oder „Phlogiston“) das Metall erhalten. Das jeweilige Metall war, so glaubte man, komplexer aufgebaut als das zugehörige Metalloxid. Johannes Joachim Becher (1635–1682) hatte in seiner *Physica Subterranea* (1. Auflage Frankfurt 1669) erstmalig die stoffliche Welt eingeteilt in *terra lapida* (Stein; das Prinzip der Körperlichkeit), *terra mercurialis* (Quecksilber; das Prinzip von Gewicht und Glanz), sowie *terra pinguis* (Fett, Öl; das Prinzip der Brennbarkeit). Beim Erhitzen an der Luft („Calcinieren“) verlieren die Metalle *terra pinguis* und bilden *Kalx* (griech. Asche). Diese Gedanken wurden von Georg Ernst Stahl (1660–1734) weitergeführt und präzisiert, der die *terra pinguis* als *Phlogiston* (griech. das Brennbare), eine Substanz ohne Geruch, Geschmack und Gewicht, die beim Verbrennen freigesetzt wird, bezeichnete. Explanatorisch war

diese Theorie in dieser Zeit, wo es den Chemikern vorrangig um die Herstellung von Metallen ging, die typischerweise durch Reduktion, so würden wir heute sagen, gewonnen wurden (und noch werden) überaus erfolgreich und der Elektronenakzeptor Sauerstoff war noch nicht bekannt.

Die Entdecker des Sauerstoffs, Carl Wilhelm Scheele und Joseph J. Priestley, waren Phlogistonisten, Antoine de Lavoisier der erste Antiphlogistonist. In seiner *Schrift Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes* (1789, von S.F. Hermbstädt ins Deutsche übersetzt) formuliert er den Verbrennungsvorgang als Reaktion mit Sauerstoff und präsentiert wohl die erste Liste der chemischen Elemente. Die war allerdings noch sehr lückenhaft und enthielt neben dem Wärmestoff auch noch den Lichtstoff, die sich später nicht als Elemente herausstellten. Hermbstädt und auch sein Mentor Klaproth waren schnell von dieser neuen Theorie überzeugt, doch Joseph Priestley versucht noch 1796, also nachdem Lavoisier in den Wirren der französischen Revolution sein Ende gefunden hatte, noch einmal mit einer recht ausgewogenen Gegenüberstellung (*Considerations on the doctrine of phlogiston and the decomposition of water*, Philadelphia 1796) die Phlogiston-Theorie zu retten. Die Auseinandersetzung zwischen den Gegnern und Befürwortern dieser Theorie war aber schon recht aggressiv geworden und bekommt in der Literatur dieser Jahre schon bald chauvinistische Züge. Manche Lexika und Lehrbücher haben bis heute immer noch nicht zu einer rationalen Bewertung zurückfinden können. Dabei hatte schon der große Physikochemiker Wilhelm Ostwald [2] vor hundert Jahren davor gewarnt, eine Theorie, die bald ein Jahrhundert das Denken und Arbeiten der Chemiker maßgeblich beeinflusst hat, als puren Unsinn abzutun. Heute können wir leicht erkennen, dass beide Theorien gedanklich richtige Ansätze beinhalten, man muss nur zum einen den Lavoisierschen Ansatz dahingehend erweitern, dass es neben Sauerstoff noch weitere Elektronenakzeptoren gibt und zum anderen in der Stahlschen Theorie die Vokabel *Phlogiston* durch *Elektron* ersetzen. Letzterer Gedanke war schon vor Jahren einmal von dem Züricher Anorganiker Gerold Schwarzenbach geäußert worden [3].

Wie Scheele damals herausfand, kann man durch Übertragung des *Brennbaren*, z.B. mit Zink (d.h. durch Reduktion), als erste Stufe aus dem Molybdänoxid blaue, lösliche Produkte erhalten. Er schreibt „... zu jedem Theile that ich Feilspäne unterschiedener Metalle, die Auflösung bekam bald eine blaulichte Farbe, die immer mehr zunahm, und nach Verlauf einer Stunde, wenn man die Flasche dann und wann schüttelte, sehr schön und dunkelblau wurde. Dass diese Farbe vom Brennbaren herrührt, lässt sich aus Folgenden schliessen, wenn man 1) statt der Metalle selbst, die Erdarten derselben

nimmt, so entsteht keine Aenderung der Farbe. 2) Tröpfelt man in eine solche Auflösung einige Tropfen Salpetersäure, und setzt sie in die Wärme, so verschwindet die Farbe....“. Der Übersetzer Hermbstädt, einer der Protagonisten von Lavoisiers Oxidationstheorie in Deutschland, kommentiert letztere Reaktion in einer Fußnote dann wie folgt: „Ohnstreitig gründet sich die Entstehung dieser blauen Farbe auf eine vorgehende Reduktion der Wasserbleysäure. Ohne sie aber vom Brennbaren abzuleiten, kann sie auch eine Folge vom Verluste des Oxygens seyn, welches die Wasserbleysäure an die Metalle absetzt“. Hier irrt Hermbstädt, wie wir heute wissen, denn an dem Verhältnis Molybdän zu Sauerstoff von 1:3 ändert sich praktisch nichts. Für jedes Elektron, was durch das Reduktionsmittel übertragen wird, gibt es entweder eine Protonierung (wir arbeiten in stark sauren Lösungen) oder eine negative Ladung auf dem Metall-Sauerstoff-Gerüst (mit zugehörigen Kationen), die nach einer Oxidation durch Salpetersäure wieder entfernt werden. Für die blaue Farbe ist ein Intervalenz-Charge-Transfer-Übergang $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ verantwortlich, die natürlich verschwindet, wenn alle Mo^{V} -Zentren oxidiert worden sind.

Diese Lösungen von „Molybdänblau“ sind in den folgenden mehr als 200 Jahren immer wieder Gegenstand von Untersuchungen gewesen, u.a. auch von Jöns Jakob Berzelius, der die erste zuverlässige Analyse vorgelegt hat, und Wilhelm Biltz, der die kolloidale Natur der Molybdänblau-Lösungen erkannte. Praktisch jeder Chemiestudent hat sie seitdem irgendwann einmal in Händen gehalten. Erst die neueren Untersuchungen machen klar, warum sich dieses System so lange einer eindeutigen Charakterisierung entziehen konnte und dass wir selbst heute vor überraschenden Befunden nicht sicher sind. – Der entscheidende Fortschritt gelang 1995 Achim Müller und Mitarbeitern [4] durch die Isolierung von Kristallen aus solchen Lösungen und deren Strukturanalyse. Die Resultate haben dann auch schnell international Aufsehen erregt. Die Kristalle enthalten nämlich ringförmige Riesen-Anionen mit einem äußeren Durchmesser von 3.6 nm, die aus 154 Molybdän und 462 Sauerstoffatomen aufgebaut sind und die heute oft als „Bielefelder Riesenräder“ bezeichnet werden. Ein wichtiger Grund dafür, dass sich eine Kristallisation solcher Einheiten aus wässrigen Lösungen als besonders schwierig erweist, ist deren extrem hydrophile Oberfläche. Die hat aber noch weitere Konsequenzen, dass nämlich durch die Wasserschichten um jedes Riesenrad herum ein weiterer Strukturbildungsprozess initiiert wird und in der Bildung eines aus etwa 1165 Riesenrädern bestehenden, sphärischen Superclusters von 90

nm Durchmesser resultiert [5]. Die neueren Ergebnisse aus Lichtstreu- und TEM-Experimenten wurden vorgestellt und diskutiert.

- [1] C. W. Scheele, Sämtliche Physische und Chemische Werke, in deutscher Sprache herausgegeben von S. F. Hermbstädt (1793), Nachdruck von 1971 (M. Sändig, Niederwalluf)
- [2] W. Ostwald, Der Werdegang einer Wissenschaft, Akad. Verlagsges., Leipzig 1908, S. 18 f.
- [3] cit. nach V. Gutmann und E. Hengge, Allgemeine und Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1971
- [4] A. Müller et al., *Angew. Chem.* 107(1995)2293; *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 2
- [5] T. Liu, E. Diemann, H. Li, A. Dress, A. Müller, *Nature* 426 (2003) 59