Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät der Wissenschaften zu Berlin *121(2014), 99–115*

Ekkehard Diemann

Johannes Kunckel und das Gold

Vortrag in der Klasse für Naturwissenschaften am 13. Juni 2013

1. Eine kurze Kulturgeschichte des Goldes

Geschichte, Eigenschaften, Vorkommen, Gewinnung, Währung und Wirtschaft

Abb. 1: Anbetung des goldenen Kalbs (aus Schedel'sche Weltchronik, Nürnberg 1493) (Photo: Tsujigiri, public domain)

In allen uns bekannten Kulturen hat Gold schon sehr früh eine wichtige Rolle gespielt und hat bis heute nichts von seiner überragenden Bedeutung eingebüßt. Neben seiner von den anderen Metallen abweichenden Farbe ist dies sicherlich überwiegend auf seine hohe chemische Beständigkeit zurückzuführen, eine Eigenschaft, die auch heute noch in vielen Einsatzbereichen sehr geschätzt wird.

Die ältesten anhand der Beigaben datierbaren Goldfunde stammen aus der Nahal Qanah Cave, nordöstl. von Tel Aviv (Israel) (ca. 5500 vor unserer Zeitrechnung =BC)) und aus Varna (Bulgarien) (ca. 4500 BC), die bislang ältesten Funde in Südamerika stammen aus Jiskairumonoko (Peru) (ca. 1700 BC). Das älteste schriftliche Zeugnis findet sich im Alten Testament (2. Buch Mose). Die Geschichte erzählt, wie sich die Israeliten nach dem Auszug aus Ägypten, während ihr Anführer Moses auf dem Berg Sinai weilt und dort von Gott die *Zehn Gebote* erhält, aus dem Schmuck der Frauen einen Götzen in Form eines goldenen Kalbes herstellen und ihn anbeten. Nach seiner Rückkehr lässt Moses das Kalb zerstören.

Georg Stahl vermutet in seinen *Observationes chymico-physico-medicae (1698)*, Moses habe das „goldene Kalb“ mit Alkali und Schwefel verbrannt und die Auflösung dieser goldhaltigen Schwefelleber den Israeliten zu trinken gegeben. Der jüdische Kalender beginnt mit dem 6. Oktober 3761 BC, dem Tag der alttestamentarischen Schöpfung.

Woher stammt unser Gold? Während sich alle leichteren Elemente bis hin zum Eisen in normalen Fusionsreaktionen bilden, reichen solche Prozesse zur Bildung der schweren Elemente nicht mehr aus. Supernova-Explosionen oder die Kollision von Neutronensternen würden ausreichende Energien dafür liefern können und es wird allgemein angenommen, dass bei solchen Prozessen größere Mengen der schweren Elemente ins All geschleudert wurden, die sich dann in Staubscheiben, den Vorstufen der Bildung von Planeten, gesammelt haben. Gold und Goldminerale haben eine hohe Dichte und sinken auf der noch flüssigen Urerde nach unten und gelangen später in vergleichsweise geringen Mengen über die Plattentektonik, Vulkanismus und hydrothermal wieder an die Oberfläche. Hier findet man es hauptsächlich in elementarer Form (Berggold, Seifengold), häufig vergesellschaftet mit Quarz, – es gibt aber auch einige (seltenere) Goldminerale wie den *Calaverit* ($AuTe_2$, orthorhombisch), den *Krennerit* ($AuTe_2$, monoklin), den *Sylvanit* ($(Au,Ag)Te_2$, monoklin) und den *Nagyagit* ($(Te,Au)Pb(Pb,Sb)S_2$, monoklin).

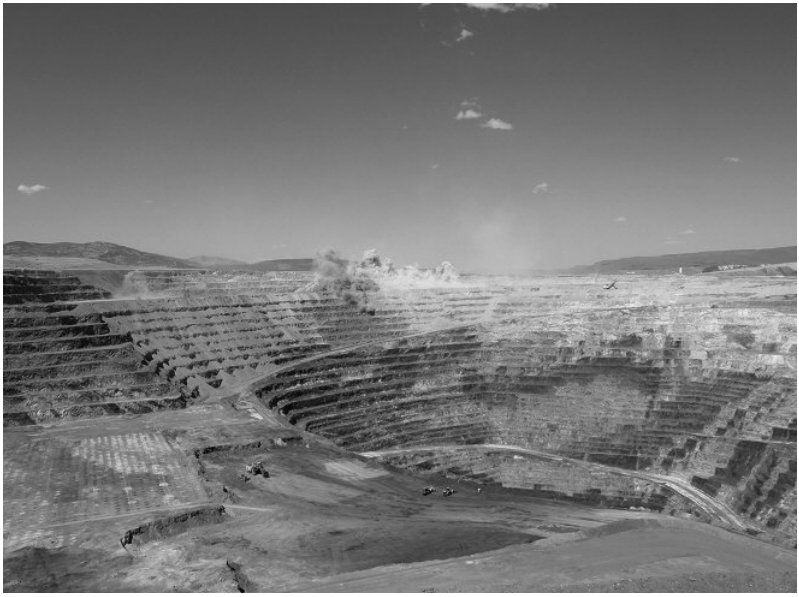


Abb. 2: Die Twin Creeks Goldmine in Nevada (USA), Photo: Geomartin (This file is licensed under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license.). Diese Lagerstätten (vom Carlin-Typ) entstanden vor etwa 40 Millionen Jahren durch das Eindringen von sauren Fluiden mit Temperaturen bis 250 °C in das karbonatische Deckgebirge. Der poröse Erzkörper enthält bis zu 10 g Gold /t.

Der Name *Gold* leitet sich vom indogerman. *ghel* = glänzend, schimmernd, gelb (*engl.* yellow, *dän.* gul, *ndl.* geel , *lat.* gilvus) her. In den nordeuropäischen Sprachen ist dies für die Bezeichnung des Metalls selbst übernommen worden (dt./*engl.* Gold, *schwed./dän.* Guld, *norweg.* Gull, *ndl.* Goud, *germ. / got.* Gul-(d), anders aber in Südeuropa: *lat.* Aurum, *it. /span.* Oro, *franz.* Or, *rum.* Aur, davon nochmal abweichend *griech.* χρυσοζ (chrysos). Aus dem Stammwort Gold leiten sich in unserer Sprache viele weitere Begriffe her, wie z.B. Geld, Entgelt, etwas gelten, Vergeltung, goldig = niedlich, liebenswert....

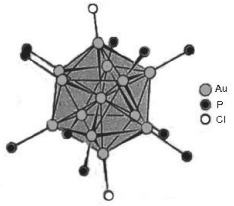
Die wichtigsten Eigenschaften von Gold sind seine hohe Stabilität (erste Ionisierungsenergie 9.32 eV, Reduktionspotential + 1.5 V vs. $H_2/H^{+)}$, seine hohe Dichte von fast 20 g cm^{-3} , der verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkt von 1064 °C und seine hohe Duktilität. Es lässt sich zu sehr dünnen Folien auswalzen („Blattgold“), die zum Vergolden verwendet werden können. Sein

Massenanteil an der Erdkruste (bis 16 km Tiefe einschließlich der Weltmeere) beträgt etwa 5. 10^{-7} %. Vom Gold gibt es mit ^{179}Au nur ein natürliches Isotop.

Wieviel Platz nimmt die Chemie des Goldes im Lehrbuch ein? Das seit mehr als hundert Jahren bewährte Lehrbuch der Anorganischen Chemie von Holleman und Wiberg beschäftigt sich in der 1. Aufl. (1900) auf 5 Seiten mit dem Gold , in der 57.-70. Aufl. (1964) sind es nur 2 Seiten, in der 102. Aufl. (2007) gibt es dann aber einen erheblichen Zuwachs auf 16 Seiten. Darin spiegelt sich wider, dass das Interesse an der Chemie des Goldes in vielen Bereichen der Physik, Chemie, Biologie und Medizin stark zugenommen hat. Neuere Ergebnisse vgl.[1].

Beispiele für Goldverbindungen in den Oxidationsstufen[2] von –1 bis +5 sind

Au^{-I}	$(d^{10}s^2)$	CsAu
Au^{I}	(d^{10})	$[Au(CN)_2]^-$ linear
Au^{II}	(d^9)	$[AuXe_4]^{2+}$ planar
Au^{III}	(d^8)	$AuBr_4^-$; Au_2Cl_4 planar
Au^{V}	(d^6)	AuF_6^- oktaedr.
Gold-Cluster		$[Au_{13}Cl_2(Pme_2Ph)_{10}]^{3+}$



1 F. Mohr (Ed.), *Gold Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2009

2 Was ist eine Oxidationsstufe bzw. Oxidationszahl (OZ)?
Wir wollen gern wissen, welcher Bestandteil in chemischen Verbindungen der Elektronendonator und welcher der Elektronenakzeptor ist. Man zerlegt dazu eine chemische Verbindung *formal* in seine einzelnen Bestandteile. Fluorid hat immer die OZ –1, Sauerstoff die OZ –2 (außer in Peroxiden, dort –1), Wasserstoff hat die OZ +1 (außer in salzartigen Hydriden, dort –1), Elemente haben immer die OZ +/-0.
Beispiel: Au_2O_3; für Sauerstoff 3 mal –2, die Verbindung ist neutral, also +6 für zwei Goldatome, +3 für jedes Goldatom („Gold(III)-oxid"); oder AuF_6^-; für Fluorid 6 mal –1, das Ion trägt eine negative Ladung, bleibt also +5 für das Goldatom („Hexafluoroaurat(V)-Ion"). Die tatsächliche Ladung auf den einzelnen Atomen in Molekülen oder Molekülionen ist natürlich viel geringer, nach quantenchemischen Rechnungen etwa nur ein Zwanzigstel der jeweiligen Oxidationszahl. Elektronenbindungsenergien E_B(eV) aus Photoelektronenspektren zeigen aber eine diesen formalen Ladungen entsprechende Korrelation, beispielsweise für die 2p-Elektronen des Schwefels von 162 eV im Natriumsulfid(-II) bis 177.4 eV im Schwefel(VI)-hexafluorid. E_B(Au $4f_{7/2}$) im Gold(0) mit 83.2 eV, im Dicyanoaurat((I) mit 86.2 eV, im Tetrachloroaurat(III) mit 88.9 eV und im Di-Gold(III)-hexachlorid mit 89.6 eV zeigen einen ähnlichen Trend, so dass man diesen für leichtere Atome gut anwendbaren Formalismus (vielleicht mit Einschränkungen) auch auf die schwereren Elemente wie Gold anwenden kann.

Ligandenstabilisierte Inselstrukturen, sogenannte Gold-Cluster, und die etwas größeren Gold-Nanopartikel nehmen in der aktuellen Forschung einen breiten Raum ein, z.B. ihr Einsatz in der Katalyse[3] und Elektrokatalyse[4] oder die Fixierung paramagnetischer Nanopartikel auf bakteriellen Membranen[5]. Eine gute Übersicht für diesen Themenkreis findet man in der Monographie von Louis und Pluchery[6].

Die Cyanid-Laugerei ist ein heute gängiges Verfahren, um Gold aus Erzkörpern zu gewinnen, wobei Gehalte von 10^{-5} % noch als abbauwürdig gelten. Chemisch ist das die Umsetzung von Gold mit dem Elektronenakzeptor (Luft-)Sauerstoff und dem Komplexbildner Cyanid zum löslichen $[Au(CN)_2]^-$ -Ion. Aus den erhaltenen Lösungen lässt sich Gold dann mit Zink fällen oder elektrolytisch abscheiden. Der Umgang mit Cyaniden wirft natürlich Arbeitsschutz- und Umweltprobleme auf. Als in einer Anlage im Norden Rumäniens (nahe bei Baia Mare) vor wenigen Jahren ein Becken mit Lauge auslief und die giftige Brühe in den Fluss Theiss gelangte, erlosch dort jedes Leben, die Auswirkungen betrafen sogar noch die Donau im Zuflussgebiet der Theiss. Es hat mehrere Jahre gebraucht, bis sich die Verhältnisse dort wieder normalisiert haben. Das Herauslösen von elementarem Gold mit Quecksilber über Amalgamierung, wie es früher gelegentlich durchgeführt wurde, kommt aus Gründen des Arbeitsschutzes heute nicht mehr in Betracht. – Die Gewinnung von Gold (und weiteren seltenen Elementen) aus dem Anodenschlamm bei der elektrolytischen Kupfer-Raffination und das Recycling von Gold aus Verdrahtungen und elektronischen Bauteilen, aus Schmuck- und Zahngold spielt heute eine durchaus wichtige Rolle. Ein *bacterial leaching*, das Lösen von Metallen aus dem Erz mit Hilfe von Bakterien wie z.B. beim Kupfer schon praktiziert, steht beim Gold noch ganz am Anfang. *Delftia acidovorans* und auch *cupriavidus metallidurans* sind Bakterienstämme, die mit sonst baktericiden Gold-Oberflächen und goldhaltigen Lösungen umgehen können und elementares Gold abscheiden.

Über die früheren Methoden der Gewinnung von Gold kann man bei Plinius d.Ä. *Nat. Hist. Lib.xxxiii* (70 AC) und bei G. Agricola, *De re metallica* (1556) nachlesen: Bei der *Kupellation* (die Kupelle ist ein poröser Tiegel aus Pflanzen- und Knochenasche mit Magnesiumoxid) wird edelmetallhaltiges

3 J. Oliver-Meseguer *et al*., Science 338 (2012) 1452
4 L.-F- Zhang *et al*., Angew. Chem. 125 (2013) 673
5 J. Bartolome *et al.* , Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 247203
6 C. Louis, O. Pluchery, *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology* ; Imperial College Press, London 2012

Material mit Blei an der Luft erhitzt, wobei sich die Oxide der unedlen Metalle im Bleioxid sammeln, die edlen Metalle aber im flüssigen Blei. Letzteres kann man durch Erhitzen abtreiben und erhält so einen edelmetallhaltigen Rückstand. Der zweite Schritt ist die *Zementation.* Hier wird der Rückstand, der in der Hauptsache aus Gold und Silber besteht, mit Eisenvitriol (d.h. Eisen(II)-sulfat), Salz und Ziegelmehl erhitzt. Silber wird dabei zu Silberchlorid umgesetzt, das sich im Ziegelmehl sammelt, und Gold bleibt zurück. Es war früher auch bekannt, dass eine Lösung von Alaun, Salpeter und Kochsalz elementares Gold zu lösen vermag (*menstruum sine strepitu*).

C. PLINII SECUNDI
NATURALIS
HISTORIÆ,
TOMUS PRIMUS.
Apud HACKIOS, A°. 1669.

GEORGII AGRICOLAE
DE RE METALLICA LIBRI XII. QVI
FRO EN
BASILEAE M. D. LVI.

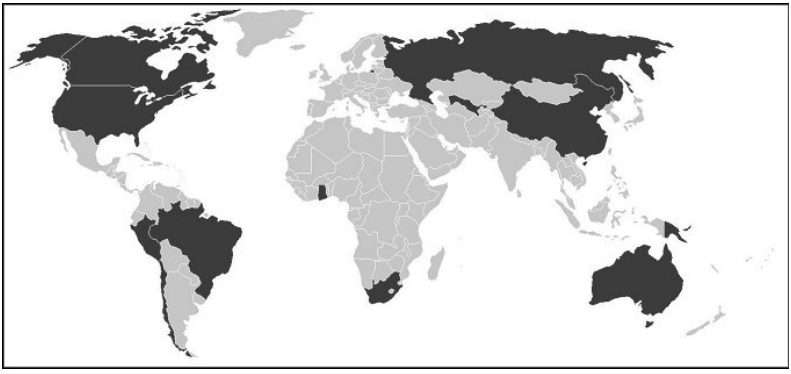


Abb. 4: Die zwölf größten Förderländer für Gold (etwa zwei Drittel der Gesamtförderung), Bild von St. Krekeler (GNU-Lizenz für freie Dokumentation, Version 1.2)

Die akkumulierte Fördermenge über alle Zeit wird auf 250000 Tonnen[7] geschätzt, die jährliche Fördermenge liegt bei ca. 2500 Tonnen weltweit. Die bekannten Reserven betragen ca. 50000 Tonnen, das ergibt eine Reichweite von etwa 20 Jahren. Etwa die 40-fache Menge wird im Meerwasser vermutet, es gibt aber derzeit noch kein wirtschaftlich arbeitendes Verfahren dafür.

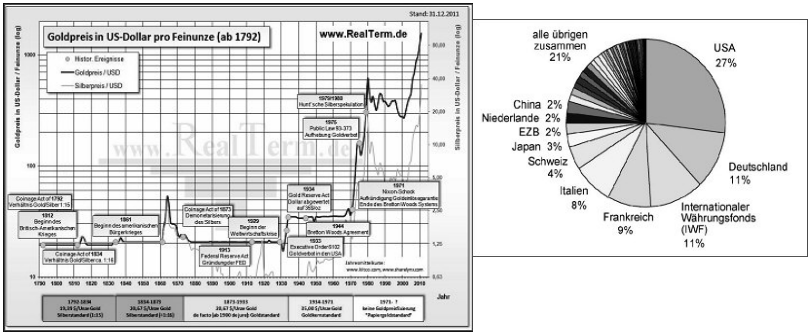


Abb. 5: links: Wie historische Ereignisse und monetäre Entscheidungen den Goldpreis beeinflusst haben (Bild von RealTerm, verwendet unter der GNU-Lizenz für freie Dokumentation, Version 1.2), rechts: Verteilung der internationalen Goldreserven 2007 (Bild von Furfur, public domain)

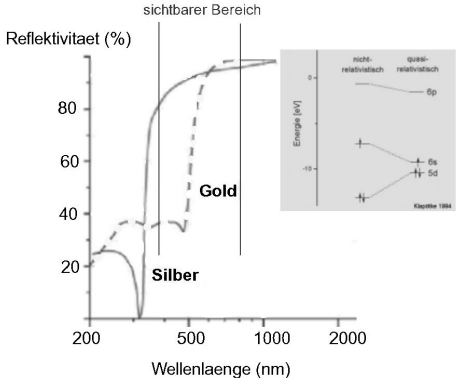


Abb. 6: Die Reflektivität von Silber und Gold im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich, das Inset zeigt die Resultate von quantenchemischen Rechnungen für den Valenzbandbereich von Gold (nach Th. Klapötke), die zeigen, wie sich durch die relativistische Stabilisierung des 6s-Niveaus und parallel dazu durch die Destabilisierung des 5d-Niveaus die Übergangsenergie zwischen beiden Zuständen stark verringert.

---

7 250000 Tonnen Gold entsprechen etwa 12500 m^3, das wäre ein Würfel von 23,2 Meter Kantenlänge, also durchaus überschaubar. Mit dem aktuellen Goldpreis von ca. 1300 USD/ Feinunze würde die Gesamtmenge Gold also einen Wert von ca. 10^{13} USD haben, d.h. mehr als 8 Billionen EUR.

Die Farbe des Goldes hat die Menschen schon früh fasziniert. Während die meisten Metalle eine silbrige Farbe haben und das Licht im sichtbaren Spektralbereich vollständig reflektieren, gibt es beim Gold ein Minimum der Reflektivität im Blauen (Abb. 6), wodurch es uns gelb schimmernd erscheint. Durch die relativistische Kontraktion (= Stabilisierung) des 6s-Niveaus beim Gold fällt der 5d → 6s-Übergang in den sichtbaren Spektralbereich (VIS). Beim Silber ist dieser Efffekt noch wesentlich geringer, so dass der entsprechende 4d → 5s-Übergang in den nahen UV-Bereich fällt und daher nicht sichtbar ist.

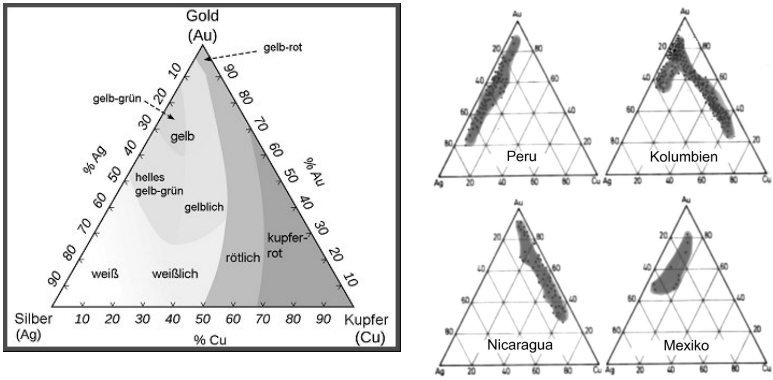


Abb. 7: Da reines Gold sehr weich ist, wird es für den praktischen Gebrauch häufig mit Silber und Kupfer legiert. Dadurch verändert sich auch die Farbe (Bild von Metallos, ins Deutsche übersetzt unter der GNU Free Documentation License, Version 1.2). Dass nach Untersuchungen von J. Riederer in den verschiedenen süd- und mittelamerikanischen Kulturen unterschiedliche Zusammensetzungen und damit Farben bevorzugt wurden, erleichtert heute die ärchäometrische Zuordnung von Fundstücken.

2. Johannes Kunckel

Das bewegte Leben des Johannes Kunckel ist bereits an anderer Stelle[8 9 10] ausführlich dargelegt worden, so dass wir uns hier auf die wichtigsten Stationen beschränken können. Er wurde ca. 1630 in Hütten bei Eckernförde als Sohn eines Alchemisten und Glasmachers geboren, von dem er wohl auch die

8 H. Kopp*: Geschichte der Chemie*, Vieweg, Braunschweig (1843)
9 H. Maurach: *Johann Kunckel (1630-1703),* Deut. Museum Abh. und Ber., VDI-Verlag, Berlin 1933
10 L. Kuhnert: *Johann Kunckel – Die Erfindung der Nanotechnologie in Berlin*, Eigenverlag, Berlin 2008 (ISBN 978-3-00-023379-1)

JOHANNIS KUNCKELII,
Churfürstl. Brandenb. würcklichen Hofrathes/ geheimden Cammer-Dieners/
ARS VITRARIA
EXPERIMENTALIS,
Oder
Vollgrundene
Glasmacher=Kunst/
Bestehende/
als in einem/ aus unbetrüglicher Erfahrung herfliessenden
COMMENTARIO,
über die von dergleichen Arbeit beschriebenen
Sieben Bücher P. ANTHONII NERI, von Florenz/
und denen darüber gethanen gelehrten Anmerkungen
CHRISTOPHORI MERRETTI, M.D. & Societ. Reg. Britannn. Socii,
(so auf den Ital. und Latein. beide mit Fleiß ins Hochteutsche übersetzt)
Die allerrurtz-bündigsten Manieren/ das remeste Christall-Glas;
als gefärbte oder tingirte Gläser: künstliche Edelsteine oder Gläser/ Amusen/
oder Schmelze; Doubleten; Spiegeln/ das Tropf-Glas; die schönste Ultramarin, Lacc- und andere nützliche Mahler-Farben/ ingleichen wie die Salze zu den allerreinesten Crystallen Salz/ nach der besten Weise an allen Orten Teutschlands mit geringer Mühe und Unkosten coquirt und compendiös zu machen/ auch wie das Glas zu unserer Perfection und Zierrat zu bringen. Mit ausführlicher Erklärung aller zur Glasstuff gehörigen Materialien und ingrediensien sonderlich der Zaffera und magnesia u. Anzeigung der nöthigsten Kunst- und Handgriffe/ dienlichsten Instrumenta/ bequemsten Gefässe/ auch noch etliche/ meistens noch unbekannte Stücke und dergleichen mehr/ ringsherum in Kupfer gestochenen Figuren.
Samt einem II. Haupt-Theil/
So in drey unterschiedenen Büchern/ und mehr als 200. Experimenten bestehet/ darinnen vom Glasmahlen/ Vergolden und Brennen; Wozu Holländischen Kauß- und Barcelay-Töpfermerck/ Vom feinen Glasloth/ wie mit der Kempen/ Von einer Glas-Fischen Figur/ die sich viel 1000. mal verändern lässet/ Wie Kräuter und Blumen in Silber abgebildet/ Gypß zu machen/ Wie Spitz- und Lacc-Hirnische Türckisch Pupper ꝛc. Zeigt der natürliche Nutz und Frucht Glas/ und viel andere unpartheiische Sachen zu machen gehörig/ und zum Anhange von denen Perlen und fast allen natürlichen Edelsteinen/ Webey auch in gewisse Tabellen eigentlich zu sehen/ wie sich die Kostbarkeit der Edlen nach dem Gewicht an ihrem Preiß verhalten/ und einem nothdürftigen Register.
Mit Röm. Kays. M. und Churfl. Sächs. G. allergnädigst/ und gnädigst ertheilten Freyheit.
Franckfurt und Leipzig/
Auf Kosten des Autoris/ bey Johann Jacob Schüffelhern in Jena/ zu finden.
Erfurt/ gedruckt bey Christoph Stürckern/ 1679.

Abb. 8: Portrait von Johannes Kunckel aus seinem Collegium Physico-Chymicum Experimentale und Titelblatt seines ersten Buchs, einer Übersetzung des Standardwerkes von Antonius Neri, die er mit ausführlichen Ergänzungen versehen hat.

für seine spätere Tätigkeit notwendigen Kenntnisse erhalten hat. Nach seiner Lehre arbeitet er zunächst ab 1659 als Alchemist und Apotheker am Hof des Herzogs v. Sachsen-Lauenburg, wird dann 1670 Kammerdiener, Chymico und Goldmacher beim Kurfürsten Joh. Georg II am Hof in Dresden und an der Univ. Wittenberg. Als er 1677 sein Gehalt anmahnt, erhält er als Antwort *Kann Kunckel Gold machen, so bedarf er keines Geldes, kann er solches nicht, warum sollte man ihm Geld geben?* 1678 wird er Geheimer Kammerdiener für Fragen der aktuellen Wissenschaften bei Friedr. Wilhelm I. von Brandenburg , dem „Großen Kurfürsten“. 1679 übernimmt er zusätzlich die Leitung der Glashütte Potsdam-Drewitz, die ab 1685 auf der Pfaueninsel Produkte für den Export, nämlich hochwertiges Kristallglas und Goldrubinglas, herstellt. Als der Große Kurfürst 1688 stirbt, entstehen seine Probleme. Der neue Kurfürst, der spätere König in Preußen Friedrich I., hat wenig Interesse an naturwissenschaftlichen Fragen und auch die Glasmacherei bringt nicht mehr soviel ein, da die Rezepte verraten wurden und nun in den bayrischen

und böhmischen Glashütten vergleichbare Qualitäten erzielt wurden. Es gab aber, wie L. Kuhnert [10] herausgefunden hat, noch ein weiteres Objekt der Begierde. Kunckel hat sein Haus in der Klosterstraße in Berlin. Auf diesem Grundstück möchte die reformierte Gemeinde von Berlin (mit Unterstützung des neuen Kurfürsten) eine Kirche errrichten. Um an das Grundstück zu gelangen, wurde Kunckel, wie man heute sagen würde, „herausgemobbt". Zunächst ging die Glashütte durch Brandstiftung in Flammen auf, gleichzeitig sah sich Kunckel hohen Rückforderungen der kurfürstlichen Finanzkammer gegenüber, da angebliche Schenkungen des Großen Kurfürsten nicht abgerechnet worden waren[11]. 1692 verlässt er Berlin, um in den Dienst des Königs Karl XI. von Schweden einzutreten. Er wird in dieser Zeit kgl. Bergrat, erhält das Adelsprädikat „von Löwenstern" und wird Mitglied der kaiserlichen Akademie Leopoldina. 1703 stirbt er auf Gut Dreißighufen in Bernau bei Berlin.

J. v. Liebig (1865):
Unter den Alchimisten befand sich stets ein Kern echter Naturforscher, die sich in ihren theoretischen Ansichten selbst täuschten, während die fahrenden Goldköche sich und andere betrogen[12]. Liebig nannte Kunckel einen *echten Naturforscher*, *dessen Leistungen den größten Entdeckungen unseres Jahrhunderts gleichgestellt werden können.*

3. Das Goldrubinglas

Farbgläser[13] und farbige Glasuren waren schon in den babylonischen und altägyptischen Kulturen bekannt, auch die Kunstfertigkeit der römischen Glas-

11 Nachdem man an das Grundstück gelangt war, wurden auch die Rückforderungen gemildert. An dieser Stelle wurde die Parochialkirche errichtet, also ganz in der Nähe des Bezirksamts Berlin-Mitte, wo die Sozietät lange Jahre ihre Sitzungen abgehalten hat. Auf dem Friedhof der Parochialkirche ist übrigens Daniel Ernst Jablonski (1660-1741) begraben, einer der Gründerväter der Berliner Akademie, der aber an der Intrige gegen Kunckel kaum beteiligt gewesen sein dürfte, da er erst viel später von Königsberg nach Berlin berufen wurde.

12 Das soll es übrigens bis heute geben. Besondere Aufmerksamkeit erregte zwischen den Weltkriegen Franz Tausend (1884-1942), der im Umfeld von Gen. Ludendorff für die Nationalsozialisten Gold machen wollte, bis er schließlich 1931 als Betrüger entlarvt wurde. Auch angesehene Wissenschaftler sind da offenbar nicht immun. Der bekannte Elektrochemiker John O'Mara Bockris (Texas A&M University, USA) wurde 1995 von seiner Fakultät aus dem gleichen Grunde mit einem Arbeitsverbot belegt.

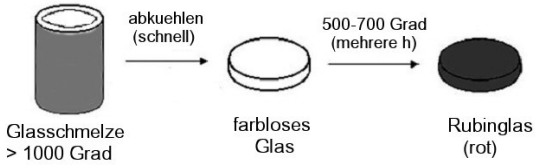
13 Die Glasbasis ist *Soda*-Glas oder aus Pottasche hergestelltes *Forst*-Glas. Die Farben werden durch Einschmelzen von Oxiden verschiedener Übergangsmetalle erhalten; grün: Fe(II); modern Cr(III) ,V(III), U - blau: Co(II) (+Cu(II)= türkis); modern Ni - rot: Au, Cu; modern Se(+CdS) - gelb/braun: Ag, Fe(III); modern Ti, Ni

Abb. 9: Der Lycurgus-Kelch aus dem 3. Jahrhundert im British Museum London (Photo: © The Trustees of the British Museum, by permission). Es handelt sich um ein trichroitisches Diatret-Glas, das nach Röntgenfluoreszenz-Messungen (Brill / Chirnside 1965) 300 ppm Silber und 40 ppm Gold enthält. Das Bild links zeigt die Ansicht des etwa 16 cm hohen Kelches bei auffallendem Tageslicht (grünliche Reflektion), rechts ist dieser Kelch von innen beleuchtet und zeigt sein charakteristisches rotes Streulicht.

macher löst heute noch Bewunderung aus. Sie waren offenbar auch in der Lage, Goldrubinglas herzustellen, wofür der in Abb. 9 gezeigte Lycurgus-Kelch ein überzeugendes Beispiel ist. Auch die Glasmacher des Mittelalters und der frühen Neuzeit kannten Rezepte dafür. Libavius gibt in seiner *Alchymia* (1595) an, dass Glas durch eine Goldauflösung rubinrot gefärbt werden kann. Auch Antonius Neri, dessen Todesjahr 1614 ist und dessen Werke von Kunckel übersetzt und bearbeitet wurden, schreibt in seiner *Ars Vitraria*, dass der Rückstand der Auflösung von Gold in Königswasser Glas rot färbt. Auch Glauber beschreibt in seiner *Furnis novis philosophicis* (1648), wie man mit der *anima auri* das Glas zum Saphir macht. Es ist daher sicherlich übertrieben, wenn man Lothar Kuhnert[10] folgt und Kunckel zum Erfinder der Nanotechnologie macht. Dieser konnte offensichtlich auf umfangreiche Erfahrungen und Vorarbeiten Anderer zurückgreifen. Sein Verdienst ist aber unstrittig, in seiner Berliner Zeit das Verfahren soweit perfektioniert zu haben, dass reproduzierbar Produkte hoher Qualität erhalten wurden, die nicht

ohne Grund als „Kunckel-Glas“ berühmt wurden. Dass dafür viele Experimente erforderlich waren, beweisen die vielen Glasreste, die bei Ausgrabungen auf der Pfaueninsel gefunden wurden.

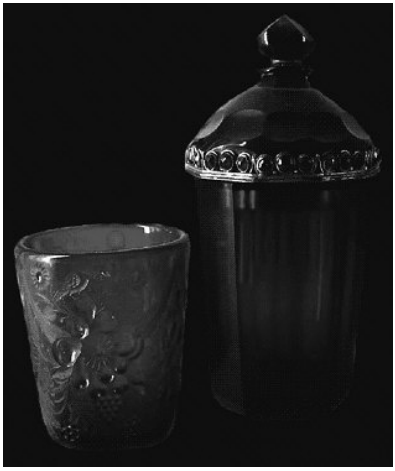
Solange die Produktion lief, wurde das Rezept streng gehütet. Auch die isolierte Unterbringung der Glashütte und Laboratorien auf der Pfaueninsel dürften diesem Umstand geschuldet sein. Kunckel hat es erst später, als das wirtschaftliche Interesse nicht mehr bestand, bekannt gemacht. In seinem Werk *Collegium Physico-Chymicum Experimentale oder Laboratorium Chymicum*, das erst Jahre nach seinem Tode von seinem Freund Johann Caspar Engelleder herausgegeben wurde[14], macht er dazu ausführlichere Angaben, z.B. über die relativen Mengen und dass er den Cassius'schen Goldpurpur[15] dafür verwendet hat. Schließlich entwickelt er auch einige Gedanken über die Abläufe bei der Herstellung von Goldrubinglas, die bis heute aktuell sind und mit denen es sich zu beschäftigen lohnt.



Es ist eben nicht so, wie bei der Herstellung von Farbgläsern durch Einschmelzen von Oxiden der Übergangsmetalle, wo sofort farbige Produkte erhalten werden, sondern die Glasschmelze mit Goldverbindungen liefert nach dem schnellen Abkühlen von 1400 °C auf Raumtemperatur zunächst ein farbloses Produkt. Erst längeres Tempern bei 500 bis 700 Grad liefert dann die erwünschte rubinrote Färbung. Was spielt sich hier chemisch ab? Kunckel wirft hier für das umgetemperte, farblose Glas die Frage auf, wo die *atomi solaris*, also das Gold, geblieben sei. Er berichtet, nicht ohne einen Seitenhieb auf dessen universitäre Bildung, ein „junger Doktor“ behaupte, er könne alles

14 Dieses Buch hat bis 1780 vier Auflagen erlebt, 1975 ist im Verlag Olms (Hildesheim) ein Faksimilie-Nachdruck erschienen, ebenso von der Kessinger Publ.Co im Jahre 2009, was seine Bedeutung hinreichend belegt. Es gehörte übrigens, besonders wegen der zahlreichen dort beschriebenen Experimente, zur Lieblingslektüre des recht bedeutenden Chemikers Carl Wilhelm Scheele. Das Buch kann auch als kostenlose pdf-Datei von 122 MB bei http://books.google.com.au/books?id=y7Q5AAAAcAAJ heruntergeladen werden.

15 Andreas Cassius, De extremo illo et perfectissimo naturae opificio ac principe terrae norum sidere auro, Hamburg 1685, beschreibt die Experimente seines Vaters zur Herstellung des Goldpurpurs aus Goldsalzen durch Reduktion mit Zinn(II).



JOHANN KUNCKEL von LÖWENSTERNS,
Königl. Schwedischen Berg-Raths / und der
Käyserl. LEOPOLD. Societät Mit-Glieds
d. Hermes III.

COLLEGIUM PHYSICO-CHYMICUM EXPERIMENTALE,
Oder

Laboratorium Chymicum,

In welchem
Deutlich und gründlich
Von den wahren Principiis in der
Natur und denen gewürckten Dingen
so wohl über als in der Erden/
Als Vegetabilien, Animalien, Mineralien,
Metallen, wie auch deren wahrhafften Generation
Eigenschafften und Scheidung/
Nebst der
TRANSMUTATION
und Verbesserung der METALLEN
gehandelt wird/
Denen Liebhabern natürlicher Wissenschafften zum
ungemeinen Nutzen nunmehro endlich
Mit einem vollständigen Register und Vorrede
herausgegeben
durch
JOHANN CASPAR ENGELLEDER,
Med. Doct. und Pract. in Hamburg.
Mit Königl. Pohl. auch Chur-Sächs. Privilegio.
Hamburg und Leipzig / in Verlegung Samuel Heyls/1716.

Man bringe das ☉ in so subtile Atomos, daß 1. Theil 1280. Theil ein gar schön Rubin-Glaß tingiren kan; man setze diesem noch die Helffte zu von der *Fritta*, so wird man die Couleur noch sehen / und röthlicht scheinen / allein kommt man mit mehrerem Zusatz / so wird nach und nach das Glaß immer weisser / endlich wie das schönste Cristall. Nächst diesem so hat es auch mit diesem Rubin-Glase die Art / daß wann das ☉ anfänglich darunter schmelzet / es wie ein Cristall aus dem Feuer kommt / und erst hernach in einem gelinden Feuer gantz roth werden müsse. Die Ursach sol bey dessen Handlung angeführet werden.

Nun ist hier die Frage: Wo sind die Atomi Solares geblieben / daß sie auch die geringste Couleur nicht geben können? Man muß mir entweder zugeben / daß solche gantz aus ihrem Wesen und vitrificirt seyn / oder man muß sagen / daß sie noch würcklich ☉ seyn. Das letztere zu erweisen / halte ich vor unmöglich; ob wohl vor einiger Zeit ein junger Doctor, wie er sich nannte / welcher Italien / Franckreich und Holland gesehen / mir sagen dörffte / er könte alles ☉ wieder heraus bekommen / und wäre nicht vitrificirt; massen dieser junge Mensch meynte / weil er die Länder / und viel wackere Leute gesehen / so könte er darum auch alles. Aber die Zeit mit Reisen zuzubringen / und viel zu experimentiren / und nur 24. Jahr alt / auch zugleich Doctor zu seyn / ist etwas zu viel.

Diese seine Demonstration, wie es darzu kam / war Mathematicè auff dem Papier. Dann er war in seiner Mathesi so fix abgerichtet / wie die Katze auffs Mäuse fangen. Um den Lapidem Philosophorum, damit tingiren zu sehen / wolte er nicht hundert Schritte gehen / indem er solches alles Mathematicè darthun könte. Ich besahe diesen alten vortrefflichen Mathematicum von oben biß unten / betrachtete dabey sein Alter / und sein alles wissen; und so ich nicht aus der Betrachtung wäre gebracht worden / solte ich bald in die Gedancken gerathen seyn / daß er ein Prahler gewesen wäre. Aber weil ich daran verhindert wurde / ließ ich ihn in dem Stande / darinnen ihn sein Rock hegete / bleiben.

Die Mathematique, ob ich gleich wenig davon verstehe / ist bey mir in grossem æstim, sie ist auch das allergewisseste Studium, und stehet auff einem festen Grunde / wenn man aber selbige in und mit der Chymie und andern Experimenten vermischen wil / ist sie in etwas zu weit extendiret.

Damit ich aber wieder auff die Particulas komme / so ist annoch zu beantworten / ob sie noch würcklich ☉ seyn? Wofern es noch Particulæ wären / die aus würcklichen ☉ bestünden / so müste folgen / daß in jeden Particulis, so klein auch solche wären / noch Sal Mercurius und seine angebohrne terra wäre; solten die nun da seyn / so folgete / daß es auch noch würcklich ☉ wäre / es möchte auch so klein seyn / daß es biß in Ewigkeit reichte. Wäre es würcklich ☉? so müsten auch die Theile wider sich sammlen können / und hätte dieser Doctor recht. Daß aber solches nicht ist / beweise ich solchergestalt: Ein jedes Ding gesellet sich gern zu seines gleichen. Nun haben die

Abb. 10: oben links Rubin-rotes Kunckel-Glas aus der Sammlung der Münchener Residenz (Bearbeitung des Originalbildes von Schtone unter der Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license); oben rechts Titelblatt des Kunckelschen Hauptwerks; unten Auszug aus dem Collegium Physico-Chymicum, wo Kunckel seine Gedanken zum Anlaufprozess entwickelt. Der Kreis mit dem Punkt, die Sonne, ist das alchimistische Symbol für Gold (atomi solaris).

Gold als solches zurückgewinnen, während er selbst meint, das Gold sei „aus seinem Wesen gebracht worden“, kein Metall mehr, sondern liege in einer Verbindung vor. Er begründet das mit einigen Analogschlüssen zum Verhalten des Silbers und Kupfers unter ähnlichen Bedingungen, was man im Detail dort nachlesen kann.

Mit dieser Frage hat sich später so mancher kluge Kopf beschäftigt. Michael Faraday hat wohl als erster vermutet, dass die rote Farbe in den von ihm hergestellten Goldsolen und den Rubingläsern auf winzige Metallpartikel zurückzuführen ist. Unter Anwendung des von ihnen entwickelten Ultramikroskops konnten Siedentopf und Zsigmondy[16] über das Streulicht sogar deren Durchmesser bestimmen. Heute wissen wir, dass die Farbe durch die Anregung von Oberflächenplasmonen hervorgerufen wird und damit abhängig von der Teilchengröße ist. Beim Gold führt das zu unterschiedlichen Nuancen in den Rottönen, erst recht große Partikel erzeugen blaues Streulicht, was aber bei den Gläsern nicht relevant ist. Der Chemismus der farblosen Vorstufe blieb allerdings bis in die neuere Zeit hinein unklar.

Ein interessanter Ansatz zur Klärung dieser Frage wurde im Arbeitskreis von K. Rademann (PC, HU Berlin) gewählt, wofür allerdings mit Untersuchungen am Synchrotron ein nicht unbeträchtlicher Aufwand erforderlich war. Wenn man nämlich das ungetemperte, also farblose, Goldglas mit Röntgenlicht bestrahlt, wird der gleiche Prozess ausgelöst, der bei der thermischen Behandlung stattfindet[17]. Es gelang mittels HTEM-Elektronenmikroskopie das Wachstum der Goldkristallite zu verfolgen, die zunächst sphärisch sind, aber mit wachsender Größe dann von der Kugelform abweichen. Um die Oxidationsstufe der im farblosen Ausgangsglas befindlichen Goldspecies zu bestimmen, wurde die Au-L_{III}-Nahkantenstruktur knapp unter $1{,}2 \cdot 10^4$ eV gemessen und mit den XANES-Spektren bekannter Goldverbindungen verglichen. Das führte zu dem Ergebnis, dass eine Au(III)-Species der Ausgangspunkt für die Kristallisation ist. Bei der Bewertung eines solchen Resultats sollte man – *cum grano salis*- aber nicht vergessen, dass sich die Probe ja während der Messung verändert. Ein weiteres Problem besteht in der Ermittlung der eigentlichen Kantenposition, die hier als Maß genommen

16 Richard Zsigmondy (1865-1929) stammt aus Wien. Er hat die Entwicklung des Ultramikroskops zusammen mit dem Physiker H.. Siedentopf bei Carl Zeiss in Jena durchgeführt (Ann.Phys. (4.Folge) 10 (1903) 1) und wurde später als Professor für Anorganische Chemie an die Universität Göttingen berufen. Für seine bahnbrechenden Arbeiten zur Kolloidchemie wurde er 1925 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

17 M. Eichelbaum et al., Angew. Chem. 117 (2005) 8118 . Solche Arbeiten sind u.a. auch deshalb von Interesse, weil in dieser Weise beschriftete Glasmatrices ggf. als Langzeit-Datenspeicher dienen können.

wird. Die Kante wird im realen Experiment auf der niederenergetischen Seite durch Elektronenanregungen in die letzten unbesetzten Zustände verbreitert, deren Intensität von den jeweiligen Bindungspartnern abhängt und daher bei gleicher Oxidationsstufe recht unterschiedlich ausfallen kann.

Ein anderer Weg wurde im Arbeitskreis von F. E. Wagner im Physikdepartment der TU München verfolgt, nämlich mittels der Mössbauer-Spektroskopie. Da die Untersuchungen am Reaktor durchgeführt werden müssen, ist auch hier der Aufwand nicht unbeträchtlich. Als Mössbauerquelle diente eine ^{196}Pt-Folie (mit 90 % Anreicherung), die mit thermischen Neutronen zu ^{197}Pt aktiviert wird. Daraus entsteht unter Betazerfall mit einer Halbwertzeit von 18.3 h $^{197}Au_{(1/2+)}$, das unter Aussendung eines Gammaquants von 77.345 keV in den $^{197}Au_{(3/2+)}$-Grundzustand übergeht. Die resultierende Linienbreite dieser Strahlung von 1.89 mm/s gestattet die Messung von Mössbauerspektren mit ausreichender Auflösung. Hierbei ist die Isomerieverschiebung (IS) ein Maß für die Elektronendichte am Ort des Kerns und die Quadrupolaufspaltung (QS) ein Maß für die Symmetrie der chemischen Umgebung (Abb. 11).

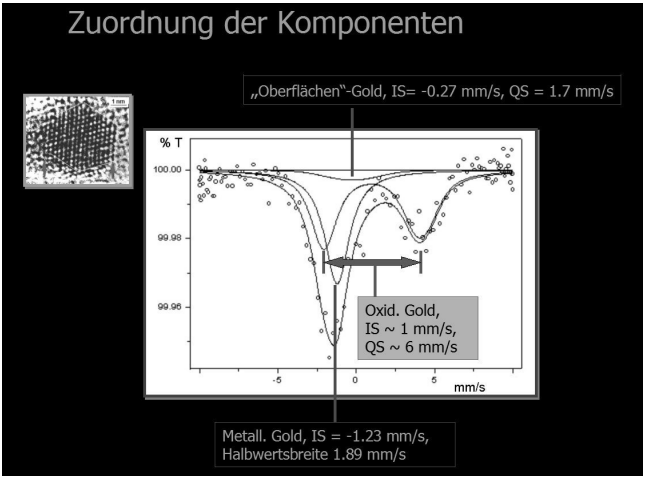
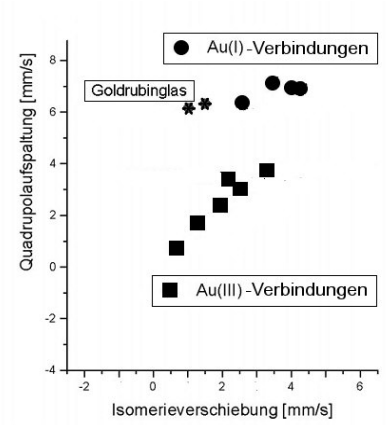


Abb. 11: Die Mössbauerspektroskopie erlaubt die Unterscheidung von Gold in verschiedenen chemischen Umgebungen. Elementares Gold zeigt lediglich ein Singulett. Bei relativ kleinen Partikeln findet man ein weiteres, aber deutlich breiteres, scheinbares Singulett. Dies ist den Goldatomen an der Oberfläche des Partikels zuzuordnen, die ja eine vom inneren Kern abweichende chemische Umgebung haben, wobei allerdings die zugehörige Quadrupolaufspaltung unterhalb der Linienbreite der anregenden Strahlung liegt und deswegen nicht aufgelöst wird. Gold in Oxidationsstufen ungleich Null zeigt immer ein Dublett.

In der von F. E. Wagner betreuten Dissertation hat sich S. Haslbeck[19] ausführlich mit dem Goldrubinglas beschäftigt und die bei der Herstellung ablaufenden Prozesse über den gesamten Temperaturbereich mit variierenden Goldkonzentrationen und zusätzlich mit verschiedenen Zusätzen (Blei, Antimon, Zinn und Selen) mössbauerspektroskopisch verfolgt. Dabei zeigt sich, dass in dem abgeschreckten farblosen Ausgangsglas ein Dublett erhalten wird, wir es also mit einer oxidierten Goldspezies zu tun haben, was beim Tempern (parallel zur Entwicklung der Rotfärbung) unter gleichzeitiger Ausbildung eines Singuletts (charakteristisch für elementares Gold) verschwindet. Beim weiteren Erhitzen bis zur Schmelze und anschließendem Abschrecken wird das farblose Ausgangsglas (mit dem Dublett) wieder erhalten. Der Gesamtprozess ist also reversibel. Anhand der Mössbauer-Resultate konnte Haslbeck[19] auch den optimalen Konzentrationsbereich herausfinden, bei dem alles oxidierte Gold im ungetemperten Glas quantitativ in elementares (farbgebendes) Gold umgewandelt wird, ohne dass die entstehenden Teilchengrößen eine bestimmte Grenze überschreiten, oberhalb derer das Glas nicht mehr rot, sondern nur noch grau erscheint. Die für das ungetemperte Goldrubinglas erhaltenen Mössbauerparameter sind in Abb. 12 mit den Daten weiterer Goldverbindungen, deren Oxidationsstufe bekannt ist, aufgetragen.



	IS (mm/s)	QS (mm/s)
Au-Rubinglas	~ 1	6.1 – 6.2
Auride	1.8 – 4.2	1.5 – 4.2
Aurate(I)	2.7 – 4.2	4.0 – 7.7
Aurate(III)	0.6 – 3.3	0.2 – 4.0

Abb. 12: Zusammenfassung der Resultate der Mössbauerspektroskopie an Goldverbindungen. Die Daten wurden den Ref. [18 19 20] *entnommen.*

18 A.V.Mudring, Diss.Univ. Bonn 2001
19 S.Haslbeck, Diss.TU München 2005
20 P.Schwerdtfeger *et al.*, J. Chem. Phys. 122 (2005)124317

Aus dieser Darstellung wird deutlich, dass sich die Goldspezies im ungetemperten Goldrubinglas nicht eindeutig einer der beiden Gruppen mit den Oxidationsstufen +I bzw. +III zuordnen lässt. Die Münchener Wissenschaftler hatten aufgrund der ähnlichen Quadrupolaufspaltung gemeint, es handele sich um eine Au(I)-Spezies[21]. Da die QS-Werte für die Symmetrie der Umgebung des absorbierenden Atoms charakteristisch sind und diese in einer Glasumgebung intrinsisch gering ist, überraschen die erhaltenen hohen Werte von ca. 6 mm/s nicht. Von der Elektronendichte am Ort des Kerns, gegeben durch die Isomerieverschiebung, vergleichen sie sich besser mit den Werten der Au(III)-Spezies, unter denen es aber auch eine beträchtliche Variation gibt. Es könnte gut sein, dass wir hier im Falle des schweren, schon stark relativistisch stabilisierten Goldatoms das formale Konzept der Oxidationszahlen überfordern.

Wer hatte nun Recht, Johannes Kunckel oder der „junge Doktor“? Offenbar beide. Tatsächlich wird zunächst das elementare Gold „aus seinem Wesen gebracht“, es bildet sich eine nicht mehr „metallische“ Goldverbindung, die aber beim Tempern wieder „metallisch“ wird, und quantitativ zurückgewinnen können wir das eingesetzte Gold auch. Aber trotz des Einsatzes von Großforschungseinrichtungen können wir immer noch nicht eindeutig sagen, was nun für eine Goldspezies im ungetemperten Goldrubinglas vorliegt. Wir wissen also nicht viel mehr, als Kunckel schon wusste.

Am Golde hängt, zum Golde drängt doch alles. Ach wir Armen.
MARGARETE in Goethes Faust

---

21 F. E. Wagner et al., *Nature* 407 (2000) 691