

5

CUNZAW
15. Jahrgang, Oktober 1981
ISSN 0009-2851
Vol. 15-No. 5-October 1981

Chemie
in unserer Zeit

D 8416 F

Gott hat
alles mach
Zahl, Maß
und Gewicht
geordnet

von Robert Schwankner

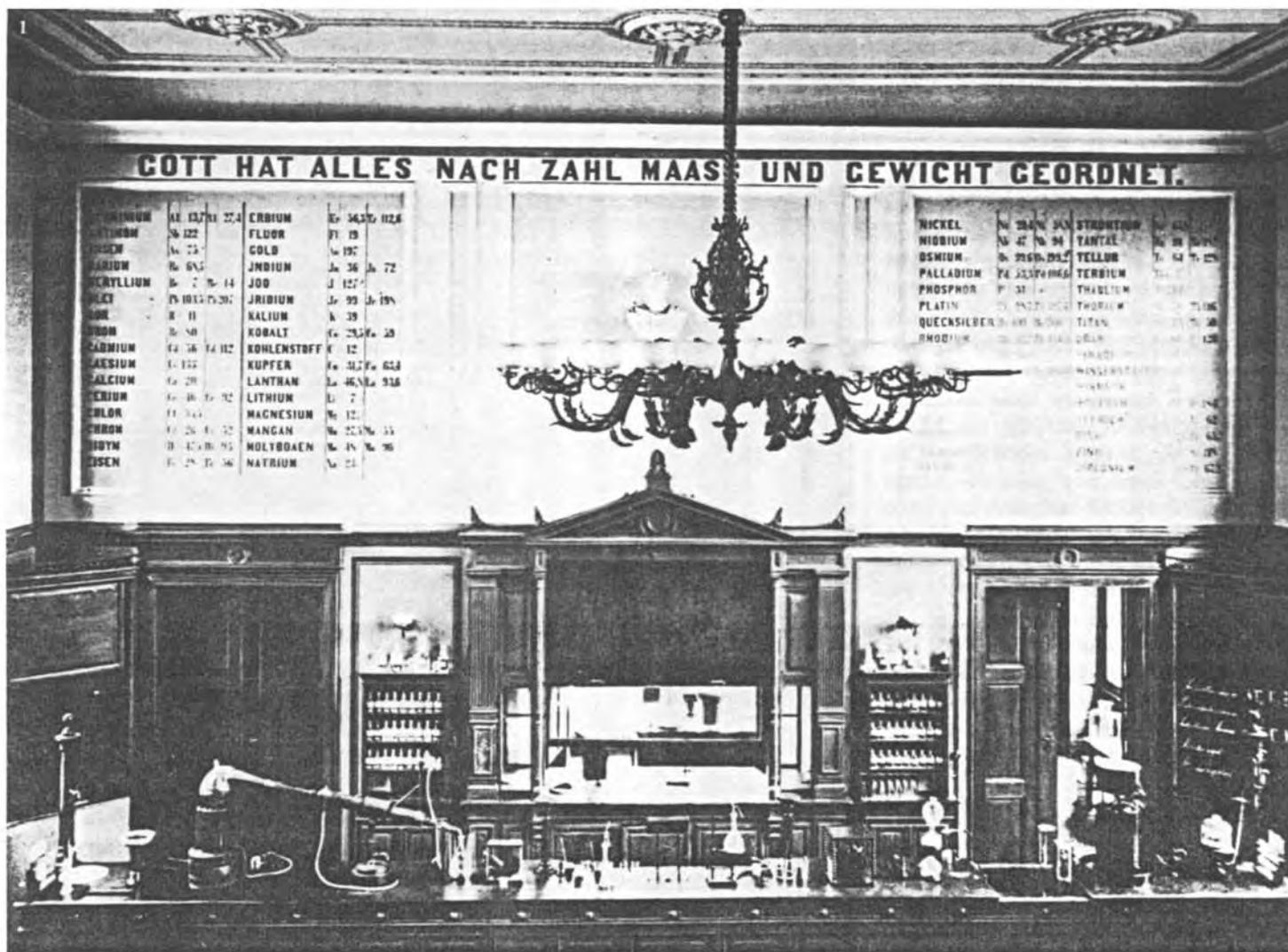


Abb. 1. Das chemische Unterrichtslaboratorium eines der Gralshüter der organischen Chemie, dem „Donnerer aus der Waisenhausstraße zu Leipzig“ Hermann Kolbe, im Jahre 1872. „Gott hat alles nach Zahl, Maass und Gewicht geordnet“, lautet das Motto über der wichtigen „Atomgewichtstafel“. Die großzügige Bauweise chemischer Hörsäle seit der Errichtung des Liebig'schen Auditoriums in München (1852) hat sich gehalten. [Photo: Deutsches Museum, München]

Der Weg zur Passion

„Es will Abend werden in unserer deutschen Chemie. Nicht so, als ob ihr Weg abwärts neige und sich nahender Verfall ankündige – vor dem bewahren uns auch in der Not der Zeit die erhalten gebliebenen Wissenschaftskräfte und die geistige Macht der Tradition. Nein, nicht in diesem Sinne, sondern als Ausdruck der Trauer über den Verlust der Paladine, jener Chemiepersönlichkeiten, die in den Jahren des Unheils, unseres Unglücks, wie in einer Flut, wie in einer anrollenden Woge vom Meer der Unwiederbringlichkeit verschlungen wurden, untergegangen sind in dem Sturm und Sturz, der Deutschland heimsuchte, an dem – im Weiten gesehen – ein ganzes Zeitalter zerschellte. Sie haben uns Vorbild und Autorität bedeutet, sie waren der Wertmesser unserer Leistungen und unsere Hoffnung; wir sind arm geworden. Ihre Namen sind jedem Chemiker allezeit gegenwärtig. Und nicht genug: Das Unheil hat

auch die schönen Institute und die Forschungsstätten mit allen Kostbarkeiten erfaßt: es ist Abend geworden.“ [1]

Dies sind Abschiedsworte für den, wie sich H. Wieland erinnert [25], „wohl beliebtesten und populärsten Dozenten“ des Münchner chemischen Institutes, der seinem Freund Hans Fischer folgend sich am 14. Oktober 1945 mit seiner Frau Lia-Dagmar das Leben nahm. – Schon im Jahr 1944 fiel sein weltberühmtes Atomgewichtslaboratorium in Schutt und Asche, ebenso seine Wohnung samt allen Dingen, an denen das Herz eines Gelehrten hängt. Nach einer Odyssee der Ein-, Aus- und Umquartierungen fand er, Dekan der naturwissenschaftlichen Fakultät, Zuflucht in der Wohnung von Frau Wiltrud Fischer, wo der Kranke den folgenschweren Entschluß faßte.

Hönigschmid's Familie stammt aus dem österreichischen „Kronland“ Mähren, aus



Abb. 2. Otto Hönigsmid (13. 3. 1878 – 14. 10. 1945) in den Augen seines ehemaligen Mitarbeiters Lothar Birckenbach: „Das also war Otto Hönigsmid, die ihn kannten, wissen es ohnedies: Eine mittelgroße, schlanke, fast schwächliche Gestalt; ein blasses, nicht ganz regelmäßig, nicht ganz fehlerfrei gebildetes Gesicht, glatt rasiert, beherrscht von zwei leuchtenden durchdringenden Augen von fester autoritativer Art, die nicht leicht sich täuschen lassen, behütet von runden, goldgefaßten Gläsern; ein leicht spöttischer Zug um den Mund; das volle Haar rückwärts geordnet, an den Schläfen ergraut; die Stirne gefurcht; Haltung von freier Leichtigkeit, ohne jede Pose; das Äußere einfach, uneitel, doch tiptopp vom Scheitel bis zur Sohle: ‚Gentleman‘, Mannsideal einer ganzen Nation in England. Fallen die ersten Worte, so steht das Herkommen untrüglich fest: Dieser Mann stammt aus dem Lande der Maria Theresia“... [1] [Gemälde im Institut für Anorganische Chemie der Universität München].

Römerstadt. Der Vater Johann ließ sich nach dem preußischen Feldzug (1866) als Lehrer an der Kadettenschule in Prag nieder. Da Geld für die „Kaution“ fehlte, quittierte er den Dienst und trat in die k. u. k. Finanzverwaltung ein. Am 13. März 1878 kommt Otto nach Versetzung des Vaters in Horovice, an der Bahnlinie Prag-Pilsen gelegen, zur Welt. Die Gymnasialzeit absolvierte er in Böhmisches-Leipa, Leitmeritz, Budweis und Prag, wo er am Gymnasium in der Stephansgasse sich dem von Torberg* so trefflich geschilderten „k. u. k.-Abitur“ mit Erfolg unterzog. An diese Zeit erinnert sich sein Bruder Rudolf:

„Schon während seiner Gymnasialzeit muß er für Chemie und Physik ein besonderes Interesse an den Tag gelegt haben, was ich daraus schließe, daß er mit keinem anderen sei-

ner Oberschullehrer als mit dem Vertreter der Chemie und Physik nähere Beziehungen unterhielt. Jedenfalls hat mein Bruder, als er vor der Wahl seines Hochschulstudiums stand, nicht einen Augenblick geschwankt. Sein Berufsziel war also ausgerichtet und entschieden.“ [1]

Im Jahre 1897 nimmt er das Chemiestudium an der Deutschen Carl-Ferdinands-Universität in Prag bei Guido Goldschmiedt auf, in dem er einen verständnisvollen Mentor findet. Dieser ist, wie sein Biograph niederlegt:

„...mit großem Verständnis auf die Individualität seiner jungen Freunde eingegangen und hat sie ihrer Begabung entsprechend zum Teil in Bahnen geleitet, die von seinen eigenen weit ablagen, wie beispielsweise Hönigsmid.“ Am 2. Dezember 1901 promovierte Hönigsmid bei Goldschmiedt zum Dr. phil. mit einer organischen Arbeit und wurde als Assistent eingestellt. Noch einige

wenige „organische“ Arbeiten, bereits mit stark analytischem Einschlag, entstammen seiner Feder, und es drängt sich der Vergleich mit dem später ebenfalls als „Organiker“ debütierenden Otto Hahn auf. Zwanzig Jahre danach, einmal nach dem Thema gefragt, antwortete er:

„Worüber ich mei' Doktorarbeit g'macht hab', weiß ich nicht mehr. Aber arbeiten hab' ich dabei g'lernt.“ [1]

Es beginnen die „Lehr- und Wanderjahre“, deren Ergebnis sein liebevoller Biograph Lothar Birckenbach wie folgt zusammenfaßt:

„Die exakten Methoden, die Frankreich zuerst ausgebildet und Deutschland gesteigert hatte, verfeinerte Amerika.“

Der beurlaubte Prager Assistent reiste 1904 nach Paris, wo ihn Henri Moisson im Labor „bestens installierte“. Die Arbeitsgebiete

*Friedrich Torberg: Der Schüler Gerber.

Moissons, der „Four électrique“, der ihn zum Begründer der Hochtemperaturchemie machte, und die Fluorchemie, setzten ein ungewöhnliches Maß an experimentellem Geschick voraus. In diesem „handwerklich orientierten“ Kreis beschäftigte sich Hönigschmid mit der Gewinnung von Thoriummetall. Hier hörte er auch die Vorlesungen der Curies über Radium, seinerzeit die weltweit einzige Veranstaltung dieser Art. Von seinen „Früharbeiten“ über Carbide und Silicide, mit denen er sich 1908 in Prag habilitierte, hat er sich später „distanziert“, er hat danach „kein Kapitel der systematischen Chemie“ mehr bearbeitet: „In seinen Münchener Experimentalarbeiten aber widmete er sich bewußt nur der Atomgewichtsforschung und lehnte alle Theorie ab. Das mit größtem Raffinement ausgeführte Experiment war sein Ideal. Zum Verfasser dieser Zeilen sagte er einmal: ‚Wenn ich mich mit diesen und jenen Dingen befaßt hätte, hätte ich in meinem Leben bloß drei oder vier Atomgewichte bestimmen können.“ [3]

Nach seiner Ernennung zum Adjunkten am chemischen Laboratorium der Universität Prag zog es ihn nach Lektüre des Vortrags „Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte“, den der spätere Nobelpreisträger Theodore Williams Richards am 1. Juni 1907 in Berlin gehalten hatte [4], in die Neue Welt.

„Ihm imponierten die frischen, schnellen, startbereiten Menschen, die ‚Fairness‘, die große wirtschaftliche Bewegtheit, die freie Entfaltungsmöglichkeit und das Zurücktreten der Bürokratie.“ [1] Dazu paßt eine Anekdote aus seinen Münchner Jahren, welche die Auseinandersetzung mit dem Rechnungshof wegen der Beanstandung der Bestellung eines vergoldeten Gewichtssatzes beleuchtet:

„Rechnungshof: ‚Warum wird ein vergoldeter Gewichtssatz angeschafft?‘ Antwort: ‚Weil ein massivgoldener zu teuer gewesen wäre.“ [5]

Rasch ist er bei Richards in den „Geist der Geräte und Methode“ eingedrungen, legt mit ihm seine erste „Revision eines Atomgewichtes“ (des Ca) vor, die zugleich der Grundstein zu seinem Hauptwerk, der Bestimmung der Atomgewichte von 47 Elementen, ist. Kaum in Prag einpassiert, führt ihn sein Weg 1910 nach Wien mit dem Auftrag, in dem eben eröffneten Radium-Institut das Atomgewicht dieses faszinierenden Elementes zu bestimmen. Hönigschmid verschaffte sich al-

so sein Wissen, seine Erfahrung durch Bewegung, dies wurde aber schon in jener Zeit nicht besonders geschätzt:

„Die Kollegen an der Technischen Hochschule in Prag haben der öfteren Beurlaubung ihres neuen Extraordinarius und Ordinarius nach dem Radium-Institut in Wien mit ausgesprochener Reserve gegenüberstanden. Die Majorität der Fakultät fand es nicht zulässig, daß sich eines ihrer Mitglieder derart seiner Hauptpflicht, als welche sie die Unterrichtsarbeit ansahen, entzog, und so kam es zu Spannungen und zunehmender Mißstimmung, die Hönigschmid nach und nach Prag verleiteten. ‚Andererseits‘, so schreibt sein bedeutender Nachfolger Gustav F. Hüttig, ‚war er der Abgott der aufstrebenden Studentenschaft und der Mitarbeiter. Sein Mechaniker Sip war geradezu dadurch bekannt, daß er noch 20 Jahre nach dem Weggang Hönigschmids jedem gegenüber Erlebnisse von seinem verehrten früheren Chef erzählte und darauf bestand, daß dessen Anordnungen im Institut weiterhin respektiert würden.“ [1]

Damit beginnt Hönigschmids Einstieg in die Erforschung der Materiestruktur, seine Tätigkeit als „oberster Schiedsrichter“ in Atomgewichtsfragen, seine unnachgiebige, strikt am Experiment orientierte Kritik, oftmals vorgetragen im liebenswerten „Kleinsaitner Daitsch“. Doch nicht die Systematik seines gewaltigen Werkes soll Gegenstand unserer Betrachtungen sein, sondern die Beschäftigung mit einigen wenigen, subjektiv ausgewählten Atomgewichtsbestimmungen.

Die Atomgewichtsbestimmung des Radiums

Im Nachlaß Hönigschmids finden sich „Erinnerungen eines Chemikers“, die auch von der Untersuchung des Radiums berichten, ein Problem, das ihn bis 1934 nicht mehr losließ.

„Das Problem der Atomgewichtsbestimmung des Radiums stellte sich damals folgendermaßen dar: Mme. Curie, die Entdeckerin des Radiums, hatte wenige Jahre vorher auch eine Atomgewichtsbestimmung mit Hilfe eines anscheinend vollkommen reinen Radium-Materials ausgeführt und dabei den Wert $226,45 \pm 0,5$ ermittelt, d.h. sie nimmt ausdrücklich für diese Zahl nur eine Genauigkeit von einer halben (Dezimale) Einheit in Anspruch; im Original heißt es: ‚à une demie

unité de près‘. Nun aber war es aus theoretischen Gründen sehr wichtig, gerade dieses Atomgewicht sehr genau zu kennen. Die Zerfallstheorie von Rutherford gab die Erklärung für die radioaktiven Erscheinungen. Damals kannte man schon genau die drei radioaktiven Zerfallsreihen. Besonders interessant erschien die Frage nach der chemischen Natur des letzten, nicht mehr aktiven Zerfallsproduktes der einzelnen radioaktiven Familien. Da man in allen Uran-Mineralien, auch wenn sie nur aus reinem Uranoxyd bestanden, das Element Blei fand und zwar in um so größerer Menge, je höher das geologische Alter des Minerals war, glaubte man sich zu der Annahme berechtigt, daß das letzte Zerfallsprodukt mit Blei identisch sei. Wenn diese Annahme so wie die grundlegende Zerfallstheorie selbst richtig war, dann mußten zahlenmäßige Beziehungen zwischen den Atomgewichten von Uran, Radium und Blei bestehen, die sich leicht berechnen ließen. Man wußte bereits, daß das Uranatom bei der stufenweisen Umwandlung in Radium 3 α -Partikel abgab, also 3×4 Atomgewichtseinheiten verlor und daß beim Abbau des Radiums bis zum Blei, dem Endglied der Reihe, 5 α -Partikel frei werden, demnach die Differenz zwischen dem Atomgewicht von Radium und Blei 5×4 , d.h. 20 betragen muß. Nun, wie sah es mit diesen Werten damals tatsächlich aus? Für Uran fand sich in der internationalen Atomgewichts-Tabelle der Wert 238,5 und für Radium hatte Mme. Curie 226,45 gefunden, die Differenz betrug also tatsächlich 12, wie es die Theorie verlangte. Das Atomgewicht des Bleis fand sich in der Tabelle mit 207,10 und man glaubte dieses Wertes sehr sicher zu sein. Hier ergab sich nun eine Unstimmigkeit mit der Theorie, denn, dieser entsprechend, mußte das Atomgewicht des Bleis 206,5 sein, weil ja die Differenz zwischen Radium und Blei 20 betragen mußte. Da unter diesen drei Atomgewichts-Werten der des Bleis am sichersten und genauesten bekannt war, ging man bei der obigen Rechnung von Blei aus und postulierte, daß das Atomgewicht des reinen Radiums 227 sein werde, ein Wert der angesichts der von Mme. Curie für ihre Bestimmung angenommenen Fehlergrenze von $\pm 0,5$ ohne weiteres möglich war. Was nun das Atomgewicht des Urans betrifft, so erschien neben dem internationalen Wert 238,5, den kurze Zeit vorher Richards bestimmt hatte, auch der etwas höhere Wert 239 möglich, der sich als Resultat einer anderen Bestimmung ergab. Eine Neubestimmung der Atomgewichte von Radium

3

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Na	Be	B	Si	N	-	Cl	
K	Ca	Sc		P	S	Fe	
Cu	Zn		Ge		Se	Br	
Ag	Cd	Y	Zr	Nb	Mo	J	
(Au)	Ba		Hf	Sb	Te	Re	
	Hg	Tl	Pb	Ta	W		
	Ra		Th	Bi	U		
Ce	Sm		Dy	Ho	Er	Yb	Cp



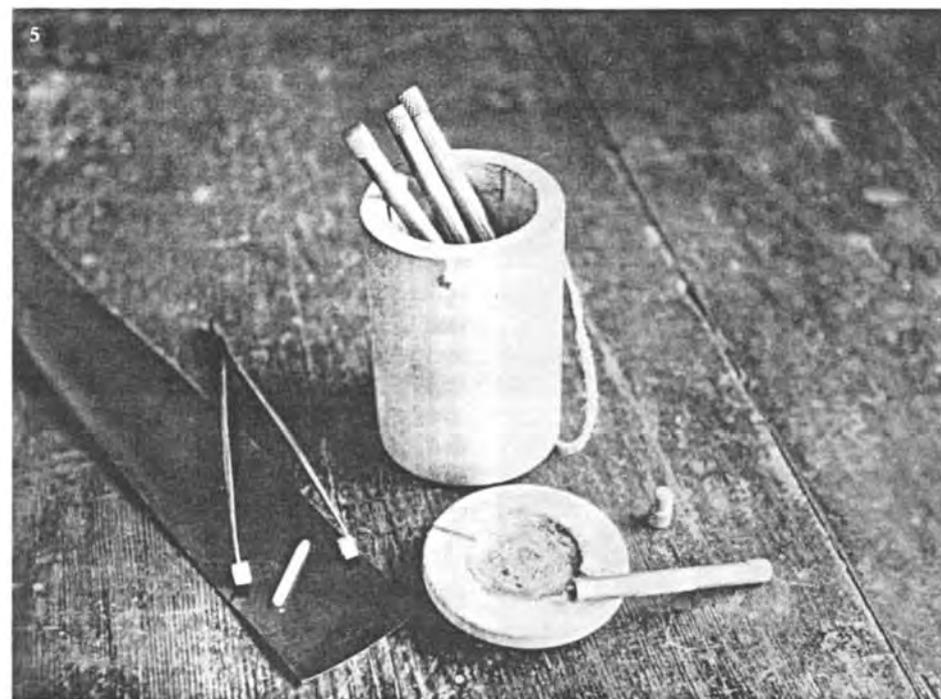
und Uran sollte die nötige Klarheit schaffen.“ [1]

Hönigschmid ging vom Radium-Material aus, das 25 Prozent Barium enthielt und das er durch Kristallisation aus salzsaurer Lösung reinigte. Sobald der Wert 225,97 erreicht war, blieb er unverändert. Diese erste Bestimmung aus dem Jahre 1910 gelang über das Silberchlorid. [7]

Er setzt sich zunächst mit der Methode von Frau Curie, der Entdeckerin, mit dem geschärften Auge des Experten auseinander:

„Das gewogene Chlorid löst Frau Curie in einem Becherglase in Wasser, fällt es in der Hitze mit einer heißen Lösung von Silbernitrat und bringt den Niederschlag durch Umrühren mit einem Glasstab in der Wärme zum Absitzen. Diese Methode der Fällung ist sicher zu verwerfen. In der Hitze wird infolge des raschen Zusammenballens des Silberchlorids sehr leicht Radium- und Silbernitrat okkludiert, das nachher kaum auszuwaschen ist. Desgleichen setzt sich hierbei das Silberchlorid an den Glaswänden so fest ab, daß es nur durch mechanisches Reiben mit einem mit Kautschuk umhüllten Glasstab zu entfernen ist. Diese Operation bedingt aber kaum vermeidbare Verluste an Silberchlorid.“ [7]

Es war nicht nur nötig, alle Salze in der Wäageform zuvor „wasserfrei zu schmelzen“, es traten noch ganz unvorhergesehene Schwie-



rigkeiten auf. Die 840 mg Radium-Metalläquivalent lagen in einem Quarzröhrchen vor, das in zwei Jahren durch die Strahlung feine Sprünge erhielt und „Quarz in dünnen Schuppen abzublättern begann“. Im Stickstoffstrom wurde bei 300°C das Präparat wasserfrei geschmolzen.

„Bei Gelbglut schmilzt das Chlorid glatt und die Schmelze wird allmählich ganz klar. Beim Abkühlen erstarrt sie gleich den Chloriden der übrigen Erdalkalimetalle zu einer glasartigen Masse, die ein intensives blauviolett Licht ausstrahlt und auch im Tageslichte blauviolett erscheint. In der Dunkelkammer erhellt das von dem geschmolzenen Chlorid ausgesandte Licht den Raum so weit, daß man alle Objekte daselbst unterscheiden und noch in einer Entfernung von 20 cm die Uhr ablesen kann. Mit Wasser übergossen, leuchtet es weiter, solange noch eine Spur ungelöster Substanz vorhanden ist.“ [7]

Die Kopffraktion zeigte das Atomgewicht 218,70, und so tastete sich Hönigschmid schrittweise weiter bis zur Konstanz des Wertes vor: Reinigung durch Umkristallisieren → Ausfällen → Trocknen → Schmelzen → Wägen → Lösen → AgCl-Fällung → Trocknen → Schmelzen → Wägen → Berechnen...

Bei der Bestimmung des Verhältnisses $RaCl_2 : Ag$ mit Hilfe der gravimetrischen Titration ließ Hönigschmid wie sonst üblich den Bo-

denkörper 20 Stunden im Kontakt mit der Lösung, wobei sich das AgCl unter Violett-färbung durch den Einfluß der massiven Aktivität der überstehenden Flüssigkeit zersetzte. Dies war nur ein kleiner Hinweis auf die massive Aktivität des Präparates, das Hönigschmid fast ohne Schutzmaßnahmen handhabte.

1912 veröffentlichten Sir William Ramsay und Robert Whytlaw-Gray eine $RaCl_2/RaBr_2$ -Bestimmung, die sie dem Hönigschmidischen Wert (von 225,97) entgegenhielten. Sie publizierten als Resultat 226,36 [8], das jedoch Hönigschmid später zu 226,26 korrigierte, indem er nachwies, daß den Autoren simple Rechenfehler unterlaufen waren.

„Da die Desintegrationstheorie für das Atomgewicht des Radiums den Wert $Ra = 227$ verlangt, falls Blei wirklich das letzte Zerfallsprodukt des Radiums ist, so erscheint es nur natürlich, daß jede neu ermittelte Atomgewichtszahl des Radiums, die dem verlangten Werte näher kommt, allgemein größerem Vertrauen begegnen wird als Zahlen, die heute mit der Theorie nur schwer oder gar nicht in Einklang zu bringen sind. Nachdem nun dieses Schicksal meinen Atomgewichtswert trifft, der um eine ganze Einheit von dem theoretisch berechneten abweicht, so war es nur natürlich, daß ich die Untersuchung von Whytlaw-Gray und Ramsay einer genauen Überprüfung sowohl auf

Abb. 3. Die 27 Münchener Jahre machten Hönigschmid zum „obersten Schiedsrichter“ in Atomgewichtsfragen. Dieser Auszug aus dem Periodensystem enthält alle 47 Elemente, deren Atomgewichte von Hönigschmid bestimmt wurden, wie sich sein Schüler Josef Goubeau erinnert: „... Darunter befinden sich manche, die zu wiederholten Malen und nach verschiedenen Methoden ermittelt wurden, wie Radium, Uran, Silber, Kalium, Schwefel u.a. Aus dieser stattlichen Reihe müssen die mit größter Sorgfalt und unter Aufbietung aller Hilfsmittel durchgeführten Untersuchungen über die fundamentalen Atomgewichte von Silber, Chlor, Brom, Natrium, Kalium, Schwefel hervorgehoben werden. Das mit einer Genauigkeit von 1 : 100000 ermittelte Atomgewicht des Silbers 107,880 kann als Spitzenleistung der analytischen Chemie bezeichnet werden. Die Entdeckung des Hafniums bescherte Hönigschmid das für einen Atomgewichtschemiker so seltene Glück, die Erstbestimmung eines Atomgewichtes durchführen zu dürfen. Auch beim Rhenium geht der erste genaue Atomgewichtswert auf seine Analyse des Silberperrhenates zurück, nachdem die Entdecker lediglich eine angenäherte Bestimmung durchgeführt hatten. Er konnte noch einzelne Atomgewichte in den Stellen vor dem Komma korrigieren, zahlreiche in den ersten und zweiten Stellen nach dem Komma, so daß die heute gültige Atomgewichtstabelle zu einem wesentlichen Teil sein Werk ist.“ ... [6]

Abb. 4. 5,1 g RaBr_2 (entsprechend 3 g Radiumelement) als Großpräparat photographiert im eigenen Licht. Heute käme wohl kein Photograph mehr in die Nähe eines derartigen Präparates. Mit einem guten Dosisleistungsmeßgerät, das 0,1 Milliröntgen pro Stunde noch anzeigt, wäre noch in einem Abstand von 100 m die Anwesenheit dieses starken Strahlers nachweisbar. Diese Betrachtungen gelten aber nur, wenn das Radium mit seinen Folgeprodukten im Gleichgewicht steht. „1934 hatte die ‚Union Minière‘ drei Gramm Radium zur Neubestimmung des Atomgewichtes zur Verfügung gestellt. Jedoch fehlten die Mittel, nicht nur um das Leihpräparat mit seinem wirklichen Wert von 6 mal 100000 Mark gegen Diebstahl zu versichern, es fehlte auch an Geld für Strahlenschutz aus Bleiklötzen und dergleichen, so daß sich Hönigschmid mit seinem Assistenten Sachtleben

nur mit Gummifingerlingen zum Schutz gegen die α -Strahlen behelfen. – Nichtsahnend kamen Prof. Linhardt und Dr. Geffken als Ferienbesucher ins Münchener Atomlabor, wo Hönigschmid – mit den Gummifingerlingen – ein Quarzkölbchen mit RaCl_2 zum Umkristallisieren schüttelte. Stumm betrachteten die Besucher seine Manipulation. Dann bemerkten sie vorwurfsvoll, daß das aber sehr gefährlich sei, weil die harte Strahlung des großen Präparates die Keimdrüsen schädigen könne. Verbissen knurrte Hönigschmid: „Ach was! Ich habe keine Kinder und Sachtleben braucht keine mehr. Die Besucher verschwanden leise.“ [5]

Abb. 5. Die Anlieferung der handelsmäßig verpackten Radiumlieferung der Union Minière du Haut Katanga von 3 g Radiumelement im Wert von 600000 RM. Das belgische Präparat – insgesamt 5,1 g RaBr_2 – (98,83 Atomprozent Radium; 1,17 Atomprozent Barium) wurde in 26 zugeschmolzenen Glasröhrchen geliefert, wobei jedes 100 bis 150 mg Bromid enthielt. Zum mechanischen Schutz waren die Röhrchen zwischen Wattepfropfen in beidseitig verschraubbaren Messingröhrchen eingeschlossen. Die Messingröhrchen waren für den Transport in einer Holzbüchse verpackt, diese in einem passenden Hohlraum eines 200 kg schweren Bleiblocks versenkt, der mit einem massiven Bleipfropf verschlossen war. [Photo: Deutsches Museum, München]

Abb. 6. Das aus den 26 Portionen hergestellte reinste Radiumbromid entsprechend 3000 mg Radiumelement. Die Ionendosisleistung eines derartigen Präparates (im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten) beträgt in 30 cm Abstand ca. 30 Röntgen pro Stunde! Große Radiumpräparate sollen selbst durch die geschlossenen Augenlider hindurch durch ihre γ -Aktivität die Photorezeptoren im Augenhintergrund reizen und so einen „visuellen“ Eindruck hinterlassen. Ähnliche Erfahrungen machten auch die ersten Gemini-Astronauten mit der ultraharten Höhenstrahlung. [Photo: Deutsches Museum, München]



experimentellem wie auf mathematischem Wege unterzog.“ [9]

Diese bemerkten ihrerseits in der angesprochenen Publikation: „Die Arbeit von Hönigschmid ist ohne Zweifel sehr gut ausgeführt; der einzige Zweifel ist, ob sein Material vollkommen rein war. Guye hat gezeigt, daß es unmöglich ist, Kaliumchlorat von Kaliumchlorid zu trennen, so oft man auch das Chlorat umkristallisieren mag, weil eine feste Lösung vorliegt. Wir werden weiter unten sehen, daß die Zahl, die Hönigschmid erhalten hat, als ein Mindestwert angesehen werden muß.“ ... „Diese Zahl bestätigt die Ergebnisse von Frau Curie, weicht hingegen von dem Ergebnis von Hönigschmid ab. Das besondere Interesse, das diesen Atomgewichtsbestimmungen innewohnt, besteht, wie der eine von uns in seiner Presidential Address to the British Association dargelegt hat, darin, daß sie zum ersten Male eine Grundlage dafür bietet, der schwierigen Frage nach den Ahnen und Nachkommen der Elemente näherzutreten.“ ... [8]

Es ist für uns heute schwer, uns durch den „Atomgewichtszahlenwald“ jener Tage durchzuarbeiten, denn die Autoren bezogen sich zum Teil auf unterschiedliche Standardwerte oder interpretierten ihre Werte gegenseitig, indem sie bei der Mittelwertbildung mehr oder weniger Daten einbezogen und ihnen gelegentlich einfach Rechenfehler unterliefen und sie außerdem unterschiedliche

Mengen Ausgangsmaterial sehr unterschiedlicher Reinheit in Händen hielten... Warum war das Atomgewicht von Radium so wichtig? Es stellte den Eckstein für die Desintegrationstheorie der Materie dar. Wenn drei Alphazerfälle zwischen Uran → Radium liegen und fünf Alphaprozesse zum stabilen Blei führen, muß Radium das Atomgewicht 227 haben; damit steht und fällt die Theorie...

Im Jahre 1913 veröffentlichte Hönigschmid unbeirrt den Wert 225,97 als Mittel von 17 Analysen des Radiumchlorids. In der gleichen Arbeit setzt er sich gegen Kritik aus dem „theoretischen Lager“ zur Wehr; es klingt uns wie der Vorwurf eines Hegelianismus gegenüber Marckwald: „In jüngster Zeit unterzog W. Marckwald meine erste Atomgewichtsbestimmung des Radiums einer Kritik und kommt aufgrund rein theoretischer Überlegungen zu dem Schlusse, daß mein reinstes Radiumpräparat vom Atomgewicht $Ra = 225,95$ noch zirka 1% $BaCl_2$ enthalten müsse, da die Desintegrationstheorie für Radium den Atomgewichtswert $Ra = 227$ verlangt, falls Blei wirklich das letzte Zerfallsprodukt des Radiums ist, was er für ziemlich sicher hält. Es ist ein vielleicht ungewöhnlicher Vorgang, eine Experimentalarbeit kurzerhand zu verwerfen, weil sie mit einer theoretischen Annahme, die wohl wahrscheinlich, aber noch lange nicht bewiesen ist, nicht in Einklang gebracht werden kann. Ich glaube vielmehr, daß Experimentalarbeiten in der Art der von mir ausgeführten dazu bestimmt sind, die Richtigkeit der Theorie zu überprüfen und die Grenzen ihrer Gültigkeit festzustellen. Tatsächlich entbehrt die Behauptung Marckwalds jeder Grundlage. Ich habe gemeinsam mit E. Haschek die spektroskopische Untersuchung meiner reinsten Radiumpräparate ausgeführt und wir konnten, wie in der unmittelbar folgenden Abhandlung näher beschrieben wird, zeigen, daß dieselben spektroskopisch absolut bariumfrei sind. Wenn Barium überhaupt noch vorhanden ist, so muß seine Menge weniger als 0,1% betragen, da dieser Bariumgehalt, wie wir uns überzeugten, mit unserer Versuchsanordnung noch leicht nachweisbar ist.

Ohne auf die näheren Details dieser Untersuchung einzugehen, möchte ich hier nur die wesentlichsten Ergebnisse derselben hervorheben.“ [9]

In seinen „Erinnerungen“ schreibt Hönigschmid dazu: „Mme. Curie erklärte sich oh-

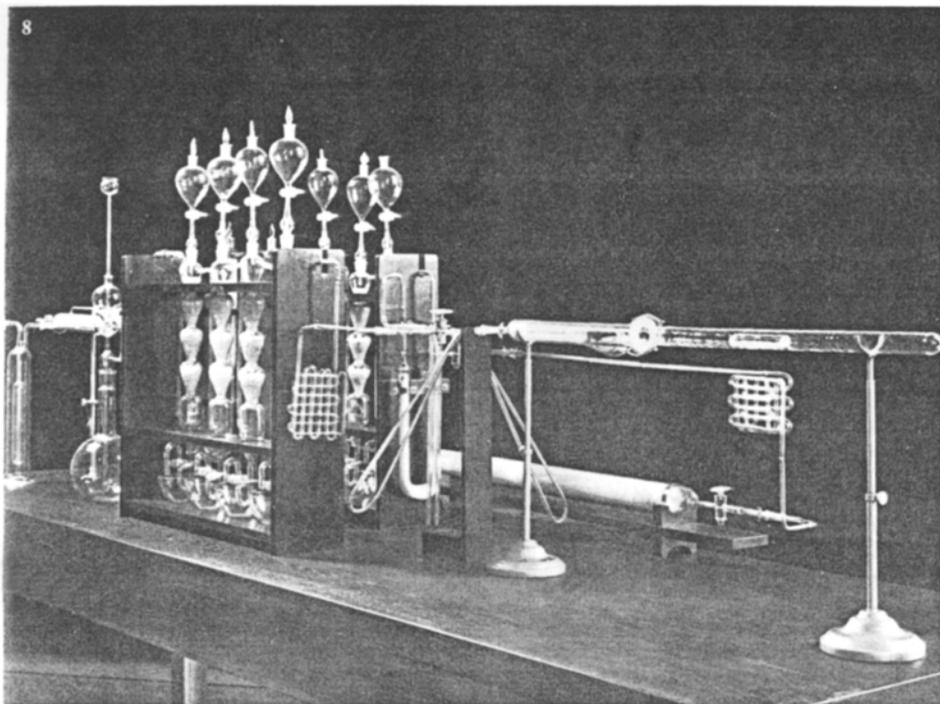


Abb. 7. Die Quarzgefäße wurden massiv durch die Strahlung der Radiumsalze angegriffen. Die Braun-Violett-Färbung weist auf die Erzeugung von sogenannten F-Zentren hin. In der Glasdosimetrie wird dieser Effekt zur meßtechnischen Erfassung kleiner Strahlungs Dosen angewendet. Die abgebildeten, nur geringfügig kontaminierten Laborgeräte von beträchtlichem wissenschaftsgeschichtlichen Wert fielen der „Strahlenschutzwut“ einer Verwaltungsangestellten eines großen Museums zum Opfer. [Photo: Deutsches Museum, München]

Abb. 8. Apparatur zur Darstellung wasserfreier Chloride und Bromide für die Atomgewichtsbestimmung (Nachbildung). Luft wurde zunächst durch alkalische Permanganatlösung geschickt, dann über KOH, P_4O_{10} getrocknet und in den Präparations teil geleitet. Stickstoff wurde aus Luft erzeugt. Luft blubbert durch NH_3 -Lösungen und das Gasgemisch wurde über Kupfer oxidiert, der Restammoniak in zwei nachgeschalteten Waschflaschen absorbiert. Der Rohstickstoff passierte ein mit Cu/CuO beschicktes Rohr, wurde in vier mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Tropftrockentürmen vorgetrocknet und schließlich über P_4O_{10} ins Präparationsrohr geleitet. Bromwasserstoff wurde durch katalytische Verbrennung von trockenem Wasserstoff und Brom über Platinasbest und Trocknung über $CaBr_2$ dargestellt.

Später ging Hönigschmid zu rauchendem HBr über. Chlorwasserstoff wurde durch Eintropfen von konzentrierter Salzsäure zu konzentrierter Schwefelsäure erzeugt. Das HCl-Gas wurde durch drei hintereinandergeschaltete Tropftrockentürme mit H_2SO_4 geschickt. Das Präparationsrohr nach Richards und Hönigschmid ist rechts im Bild zu sehen. Das noch füllungsfeuchte $RaBr_2$ wurde in einem Quarzschiffchen in die Apparatur eingeführt. Nach N_2 -Trocknung bei $100^\circ C$ wurde die Temperatur langsam auf $750^\circ C$ gesteigert, dann N_2/HBr -Gemisch zugegeben. Schließlich wird das $RaBr_2$ unter HBr geschmolzen und dann langsam abgekühlt. „Wenn der Tiegel sich abkühlt, beginnt das Bromidgemisch mit einem schönen himmelblauen Phosphoreszenzlicht zu leuchten, das mit der Abkühlung an Intensität zunimmt. Die Chloride zeigen eine dunklere blaue Farbe und werden rasch schwarz.“ [8] Unter N_2 wird das Präparations- gegen das Abfüllrohr ausgetauscht, durch geschickte Klopfoperationen das Quarzschiffchen in ein Wägegglas eingebracht und dieses verschlossen. An die Wägung schloß sich die Überführung in das Chlorid an. [Photo: Deutsches Museum, München]

Abb. 9. Adolf Miethe (1862–1927). „Miethe entdeckte mit seinem Assistenten Stammreich, daß in einem alten Quecksilberstrahl-Unterbrecher erhebliche Mengen Gold vorhanden waren. Theorie: Quecksil-



ber wird durch lange elektrische ‚Beindruckung‘ (wie er es nannte) in Gold umgewandelt. Pressekonferenzen, Leitartikel in Zeitungen, ganzseitiges Bild von Miethe auf der ersten Seite der ‚Berliner Illustrierten‘. Hahn und Meitner glaubten es nicht und waren, wie viele andere, der Ansicht, daß das Quecksilber mit Gold verunreinigt war oder im Betrieb wurde. Miethe und Stammreich konnten das Ergebnis scheinbar mit hochgereinigtem Quecksilber reproduzieren. Zur Klärung der Frage war eine große Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft im Hofmannhaus mit gerammelt vollem Hörsaal anberaumt. Vorträge: zunächst Miethe über die Goldbildung, dann Vortrag von Stammreich über die Herstellung von reinem Quecksilber aus seinen sorgfältig umkristallisierten Salzen. Stammreich wollte zu Anfang seines Vortrages ausdrücken, daß die Sauberkeit des angewandten Quecksilbers angezweifelt würde, sagte aber: ‚Es ist an der Sauberkeit unserer Herkunft gezweifelt worden ...‘ Man hat selten wieder ein so donnerndes und anhaltendes Gelächter bei einem wissenschaftlichen Vortrag gehört.“ [5] [Photo: Deutsches Museum, München, nach einer Photogravüre]

ne weiteres mit meinem Werte einverstanden, indem sie darauf hinwies, daß er innerhalb der Fehlergrenze ihres eigenen Wertes lag. Die Internationale Atomgewichts-Kommission hingegen glaubte päpstlicher sein zu müssen als der Papst und hielt auch noch 1914 an dem Curieschen Werte 226,05* fest, obwohl den vier von Mme. Curie ausgeführten Bestimmungen meine ca. 20 Analysen des Chlorids und Bromids entgegenstanden, die nach den modernsten Präzisionsmethoden durchgeführt waren.“ [1]

Neben diesen Arbeiten erstellte er im Auftrag der Internationalen Radium-Standard-Kommission mehrere Standards (10...100 mg) für Eichzwecke. Sie wurden 1912 mit dem in Paris aufbewahrten Radiummaß (Étalon) von Mme. Curie verglichen und dabei ergab sich eine überraschend gute Übereinstimmung. Hönlischmid korrigierte in weiteren Untersuchungen den Uranwert zu 238,07, so daß das Desintegrationsrätsel im „3 α -Ast“ gelöst schien.

„Mit dem neuen Uranwert stimmte das Atomgewicht des Radiums gut überein, die Differenz betrug ein wenig mehr als 12, was auch notwendig ist, da das Atomgewicht des

* Es scheint sich hierbei um einen Satzfehler in der Originalvorlage zu handeln; die Internationale Atomgewichtstabelle von 1914 führt 226,4 an.



Heliums nicht genau 4, sondern 4,02 ist. Absolut unverträglich war aber mit den beiden obigen Werten das Atomgewicht des Bleis 207,1, denn die Differenz zwischen Radium und Blei betrug nur 19, während sie 20 betragen mußte. Hier stand man allerdings momentan vor einem Rätsel, dessen Lösung aber bald ein neuer und kühner Gedanke brachte, der dem zukünftigen Chemiker zunächst als eine Gotteslästerung erscheinen mußte. Es waren Physiker-Gehirne, in denen sich zunächst der Gedanke regte, daß das letzte Zerfallsprodukt des Urans und damit auch des Radiums zwar chemisch identisch sei mit dem alten Blei, jedoch das niedrige Atomgewicht 206 besitze.“ [1]

Nach langwierigen Untersuchungen konnte das 5 α -Rätsel dann nach Einführung des Isotopiebegriffes und Untersuchung von Uranblei, Thorblei sowie „gewöhnlichem Blei“ vorläufig geklärt werden.

Das Radiumproblem jedoch ließ Hönlischmid nicht mehr los: „Anfang 1933 traten die Physiker des Radium-Institutes mit der Anregung an mich heran, ich möchte doch eine Revision des Atomgewichtes des Radiums unternehmen, da der von mir 1911 ermittelte Wert 225,97 oder abgerundet 226,0 bei genauer Rechnung nicht vollkommen mit der Theorie übereinstimme. Die Anforderungen an die Genauigkeit waren eben mit dem Fortschreiten der Erkenntnis gestiegen. Ich war dazu prinzipiell bereit, sofern mir ei-

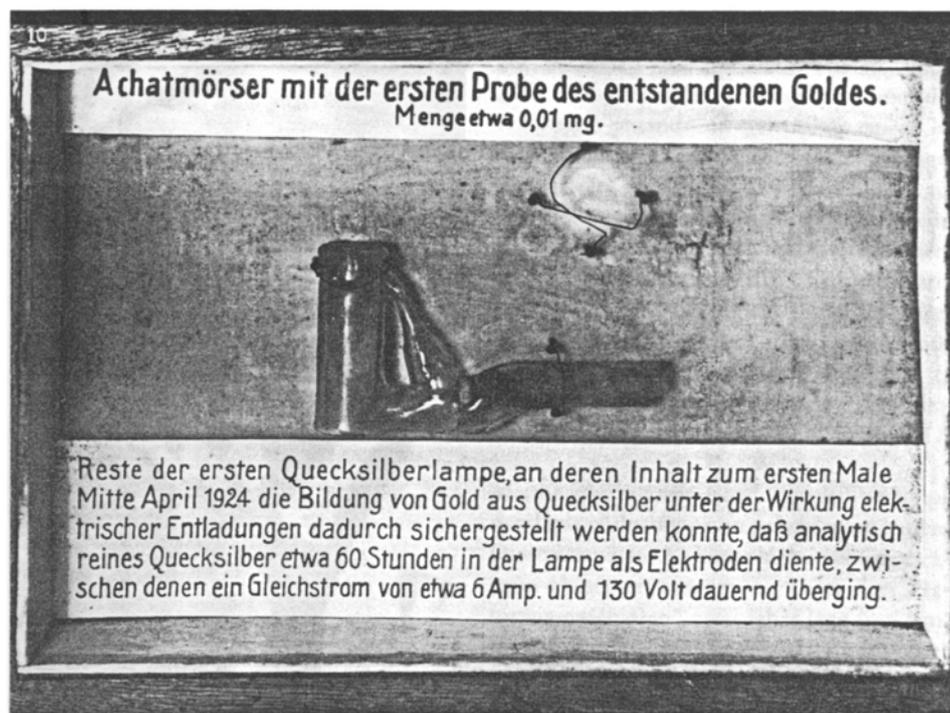
ne hinreichende und eine bedeutend größere Menge als im Jahre 1911 gelegentlich meiner ersten Radiumbestimmung zur Verfügung gestellt würde. Nur die belgische Radiumgesellschaft, die Société Minière de Haut Catanga, verfügte über genügende Mengen Radium. Auf meine vorsichtige Anfrage, ob die Gesellschaft bereit wäre, mir 3000 mg Radium-Element für die Atomgewichtsbestimmung leihweise zur Verfügung zu stellen, erklärte sich die Gesellschaft dazu sofort bereit, übernahm jegliches Risiko sowie auch die Versicherung des mit 600000 M. (50 Gold-Dollar pro 1 mg Radium-Element) bewerteten Präparates. Das Präparat enthielt noch ca. 15% Barium und wurde von mir durch wiederholte Kristallisation als Chlorid gereinigt, bis das Atomgewicht konstant blieb. Die Bestimmung desselben erfolgte durch Umwandlung des in einem Strom von Bromwasserstoff bei 450° getrockneten und gewogenen Radiumbromids.“ [1]

Er nahm das Problem $\text{RaCl}_2/\text{RaBr}_2$ zusammen mit Rudolf Sachtleben erneut in Angriff, das sich auf die Gleichung reduzieren läßt:

$$\frac{AG_{\text{Ra}} + 2AG_{\text{Cl}}}{AG_{\text{Ra}} + 2AG_{\text{Br}}} = \frac{\text{mg RaCl}_2}{\text{mg RaBr}_2}$$

(AG = Atomgewicht)

„Bei dieser ersten Bestimmung, welche mit nur etwa 1,5 g RaBr_2 ausgeführt wurde, während für die definitiven Bestimmungen etwa die doppelte Menge verwendet werden sollte, erkannten wir, daß sie eine sehr riskante und die Nerven des ausführenden Chemikers, der stets mit der Tücke des Objektes rechnen muß, über Gebühr angreifende Operation darstellt. Der ältere von uns beiden, der auch die Verantwortung trug, war auch der Meinung, daß alle Operationen, bei denen das Radiumpräparat oder die Person des Operators gefährdet werden konnte, von ihm persönlich ausgeführt werden müßten. Wenn er auch vor 23 Jahren eine gleiche Untersuchung, ohne die Nerven zu verlieren und ohne Materialverlust durchgeführt hatte, so machten sich doch bei ihm Hemmungen geltend, die nicht nur dem höheren Alter, sondern vornehmlich dem Umstand zuzuschreiben waren, daß er damals mit einem Präparat arbeitete, das lediglich für wissenschaftliche Untersuchungen und speziell für die Atomgewichts-Arbeit bestimmt war. Diesmal handelte es sich aber um ein einer Industriegesellschaft gehörendes, einen ungeheuren Handelswert von etwa 600000 RM. dar-



stellendes Präparat, welches ihm in so großzügiger Weise anvertraut wurde, daß er nicht einmal für die bei einer solchen Untersuchung unvermeidlichen Substanzverluste aufzukommen hatte, die auch im günstigsten Falle mehrere Milligramm betragen konnten. Neben diesem psychologischen Momente, das es wünschenswert erscheinen ließ, das unvermeidbare Risiko auf ein Minimum zu reduzieren, waren es aber auch sachliche Bedenken, die uns veranlaßten nach einer Bestimmungsmethode zu suchen, welche die Gefahren vermeidet, die mit der Handhabung großer Mengen verdünnter Lösung verbunden sind, da diese im Laufe einer Analyse in verschlossenen dünnwandigen Kolben geschüttelt, filtriert und schließlich wieder vollständig eingedampft werden müssen.“ [10]

Beim Arbeiten mit drei Curie Radium zeigten sich schon sehr bald störende Materialermüdungen: „Die Untersuchung mußte leider nach Durchführung der ersten Kristallisationsserie und der anschließenden Analyse wegen schwerer Erkrankung des älteren von uns für fast 5 Monate recht plötzlich unterbrochen werden. Das Radiumpräparat verblieb während dieser Zeit als trockener Abdampfückstand auf drei Quarzschalen verteilt im Kassenschrank. Während die zur Aufnahme der Schalen dienenden Exsikkatoren tiefbraun bzw. violett verfärbt wurden, zeigten die Quarzschalen selbst nur leichte Verfärbung, jedoch unzählige feine Sprünge an der inneren Oberfläche, zum Teil direkte

Abschälungen der letzteren. Die Sprünge gingen so tief, daß wir mit Rücksicht auf die Bruchgefahr Abstand nahmen, diese Schalen noch weiterhin zu verwenden. Es empfiehlt sich deshalb auf keinen Fall, größere Radiumpräparate in trockenem Zustand in Quarzgefäßen zu verwahren.“ ...

„Eine vollständige Bestimmung läßt sich, wenn man einige Nachtstunden zu Hilfe nimmt, im Laufe eines Arbeitstages durchführen, was schon deshalb sehr erwünscht ist, weil sowohl das zur Aufnahme des Radiumsalzes dienende Quarzschiffchen, als auch sein Wägglas im Verlaufe einer Nacht durch die Strahlung des Radiums verändert, d.h. stark verfärbt werden, und das Radiumpräparat selbst eine an seiner Verfärbung und an einem deutlichen Gewichtsverlust erkennbare Zersetzung erfährt. Es empfahl sich deshalb, die Wägungen so rasch als möglich auszuführen, jedenfalls nicht im Laufe einer Bestimmung die Präparate unnötig lange im Exsikkator zu belassen...“ [10] Er erhält den Wert 226,05 (IUPAC-Wert 1974: 226,0254).

Le rêve d'or

In dem Maß, in dem sein Ruf als Experte in Atomgewichtsfragen zunahm, wurde Hönigschmid als Gutachter zugezogen.

Dem Berliner Photochemiker Adolf Mietheschien zusammen mit seinem Assistenten Stammreich ein alter Menschheitstraum in



Abb. 10. Prof. Miethe übergab seinerzeit selbst „Reliquien“ seiner vermeintlichen Goldentdeckung dem Deutschen Museum. So besitzt das Museum immer noch ein Bruchstück seiner Apparatur, in der sich sogar noch ein Brocken Amalgam befindet. Offensichtlich war jedoch die winzige Menge des ersten „synthetischen“ Goldes noch nicht klein genug, um es vor Diebstahl zu schützen. In den Wirren zu Ende des Zweiten Weltkrieges verschwanden Gold und Achatmörser.

Abb. 11. George von Hevesy (1885–1966), dem Vater aller Analyseverfahren, die auf dem Einsatz von Radionukliden beruhen, gelang in den zwanziger Jahren eine Teiltrennung der Isotope von Quecksilber und Chlor. Diese Untersuchungen zeigten u.a., daß die „natürliche“ Radioaktivität des Kaliums auf das Isotop K-41 zurückgeht. „Von Hevesy hatte sich in langer und sorgfältiger Arbeit bemüht, durch ‚ideale Destillation‘ die Isotope des Kaliums zu trennen. 1927 war es soweit, daß er die schwere Fraktion, in der das K-41 angereichert war, an Höngschmid zur Atomgewichtsbestimmung schicken konnte. Das metallische Kalium befand sich im herausgeschnittenen Boden des Destillationskolbens. Die Oberfläche war durch Behandlung mit Kohlendioxid in Kaliumcarbonat umgewandelt worden. Höngschmid berief seine Paladine zur Beratung, wie man das Kalium in Lösung bringen

könne. Darunter befand sich auch Goubeau, der die Geschichte erzählte. Zintl schlug vor, die Probe unter einem inerten Lösungsmittel ganz allmählich mit Alkohol und schließlich mit Wasser umzusetzen. Diesem Verfahren konnte Höngschmid als „zu organisch“ nicht ohne weiteres zustimmen. Er brummte: ‚Bringen’s mir an Spatel.‘ Als er damit die oberflächliche Schicht von Kaliumcarbonat etwas wegkratzte, fing das Kalium Feuer, das nicht mehr gelöscht werden konnte. Ein Teil des Kaliumpräparates entschwand als Rauch durch das in der Not geöffnete Fenster. Als das Feuer ausgebrannt war, wurde der im ursprünglichen Glasgefäß und auf dem angebrannten Labortisch verbliebene Rest aufgewaschen und gesammelt (einschließlich des Kaliums aus der Holzasche), das Kalium als Perchlorat gefällt und dann das Atomgewicht bestimmt. Von Hevesy hatte einen etwas stärkeren Trenneffekt erwartet.“ [5]

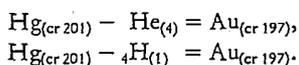
Abb. 12. Otto Höngschmid in seinen späteren Jahren. Die rastlose Arbeit sowie verzehrende Krankheit haben erste Spuren hinterlassen. [Photo: Deutsches Museum, München]

Erfüllung zu gehen, von dem Justus von Liebig in seinen „Chemischen Briefen“ sagt: „Die lebhafteste Einbildungskraft und der schärfste Verstand sind nicht fähig, einen Gedanken zu ersinnen, welcher vermögend gewesen wäre, mächtiger und nachhaltiger auf den Geist und die Kräfte der Menschen einzuwirken als die Idee des Steins der Weisen. Ohne diese Idee würde die Chemie in ihrer gegenwärtigen Vollendung nicht bestehen, und um sie ins Leben zu rufen und in 1500 oder 2000 Jahren auf den Standpunkt zu bringen, auf dem sie sich heute befindet, müßte sie aufs neue geschaffen werden.“ [11]

Miethe glaubte mit einer Quecksilberlampe den lapis philosophorum gefunden zu haben. Diese verspätete Alchimie hielt in einem theatrum chemicum aureum die Leser der „Naturwissenschaften“ zwei Jahre lang in Atem. Im Jahre 1924 erschien Miethes berühmter Beitrag: „Der Zerfall des Quecksilberatoms“: „Anfang April dieses Jahres gelang es mir gemeinsam mit meinem Privatassistenten Dr. H. Stammreich, den Zerfall des Quecksilberatoms zu verwirklichen. Ich spreche ausdrücklich von einem Zerfall, nicht von Abbau oder Zertrümmerung, um nichts über den bis jetzt noch ganz ungeklärten energetischen Verlauf des Vorgangs auszusagen. Der eine Baustein des Quecksilberatoms, Gold, wurde in analytisch nachweisbarer, wägbarer Menge – es handelt sich um Mengen von der Größenordnung eines hundertstels bis eines zehntels Milligramm – erhalten. Bei der Unwahrscheinlichkeit des Vorgangs nach den jetzigen Vorstellungen mußten wir uns heute damit begnügen, die Tatsache selbst über allen Zweifel zu erheben. Die Langwierigkeit der einzelnen Versuche, mangelnde Mittel und Hilfskräfte sind die Ursache, daß wir heute nach 3 Monaten nur eine vorläufige Mitteilung bringen können. Aus begrifflichen Gründen wollen wir diese aber nicht länger zurückhalten ...

... Bei der Analyse eines Rückstandes von 5 kg Lampenquecksilber – etwa 0,5 g – fanden wir in der amalgamartigen Masse außer zahlreichen anderen Verunreinigungen, die z.T. wohl dem Ausgangsquecksilber angehaftet haben mögen, Gold. Dieser Befund hätte vor 10 Jahren wohl kaum die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Es hätte durchaus wahrscheinlich erscheinen müssen, daß das Ausgangsquecksilber – trotzdem es nach Jaenikes Angaben doppelt destilliert worden war – diese seltene Verunreinigung enthalten hatte. Damals war die Möglichkeit einer Umwand-

lung eines Elementes in ein anderes in die Rumpelkammer menschlicher Irrtümer verwiesen. Heute durften wir an dieser Beobachtung nicht achtlos vorübergehen. Man darf ja folgende formale Gleichungen schreiben:



Immerhin erschien es nicht unmöglich, daß das Quecksilber, dessen Atomgewicht dem der radioaktiven Substanzen so nahe steht, unter bis dahin unbekanntem Bedingungen zum Zerfall zu bringen war...“ Vorsichtig äußern sie sich über die gebildete Goldmenge. „...Daß der gefundene Zerfall des Quecksilberatoms – wenigstens vorerst – keine wirtschaftliche Bedeutung hat, bedarf keiner Erwägung. Jeder Gedanke in dieser Richtung ist zum mindesten kühn. Eine Reihe von noch vollkommen ungeklärten Erscheinungen, die wir bei unseren Versuchen außerdem beobachteten, werden weiter verfolgt. Wir stehen, das wissen wir schon jetzt, vor einem sehr umfangreichen Tatsachenkomplex. Wir können natürlich nicht die Bitte aussprechen, uns die Weiterverfolgung des Gefundenen allein zu überlassen.“ [12]

Miethe benennt F. Haber, der einige seiner Quecksilberproben auf Goldfreiheit untersucht hat, als Zeugen und „erntet“ folgende Kurzmittelung:

„Die Tageszeitungen benennen mich als einen Zeugen für den Erfolg der Herren Miethe und Stammreich und sprechen von meiner Beteiligung an den Untersuchungen der beiden Herren in einem Sinne, der den Leser glauben läßt, daß ich an der Ehre und an der Verantwortung teilhätte. Zahlreiche mündliche Anfragen, die an mich gerichtet werden, bestätigen mir, daß ein unrichtiger Eindruck entstanden ist. Deshalb teile ich hier mit, daß ich von den Versuchen der Herren Miethe und Stammreich nur das weiß, was im vorstehenden gesagt ist. Berlin, den 20. Juli 1924, F. Haber.“ [13]

Unerwartet erhält Miethe Schützenhilfe aus dem Ausland; Nagaoka glaubte auch, dem künstlichen Gold auf der Spur zu sein. Das Interesse der Öffentlichkeit ist verständlicherweise groß. So referiert „Die Naturwissenschaften“ den „Scientific American“, der über Ergebnisse amerikanischer Forscher berichtet, Gold à la Miethe zu präparieren: „Das Interesse der amerikanischen Öffentlichkeit an den Transmutationsversuchen ist

nicht nur durch ihre wissenschaftliche Bedeutung, sondern in noch höherem Grade durch ihre eventuellen wirtschaftlichen Auswirkungen bedingt. Die Möglichkeit einer Gewinnung von Gold auf künstlichem Wege wäre in Amerika höchst unerwünscht, da sie die schon jetzt dort bestehende und als drückend empfundene ‚Goldinflation‘ noch verstärken würde. ‚Um sowohl im Interesse der Wissenschaft als auch der Staatsfinanzen die Wahrheit zu ermitteln‘, hat darum die Zeitschrift *Scientific American* eine Nachprüfung der Mietheschen Versuche angeregt und durch Geldmittel unterstützt...“

Bei keinem der mehrfach wiederholten Versuche wurde auch nur eine Spur von Gold gefunden. Hierauf ließen sie sich ein genaues Modell der von Miethe benutzten Lampe aus Deutschland kommen, aber auch in dieser konnten sie trotz wiederholter Versuche und genauer Befolgung der von Miethe angegebenen Bedingungen niemals die Bildung von Gold beobachten. Dieser Befund deckt sich mit dem von Tiede, Schleede und Goldschmidt bereits vor einigen Monaten erhaltenen.“ Die amerikanischen Forscher kommen darum zum Resultat, daß das Miethesche Quecksilber wahrscheinlich von vornherein geringe Goldmengen enthielt – und „*Scientific American*“ zur beruhigenden Versicherung, daß „die finanzielle Grundlage der zivilisierten Welt noch ungefährdet ist“. [14]

Handelt es sich um künstliches Gold oder um *Aurum commune*? Hönigschmid macht sich zusammen mit seinem Lieblingsschüler Eduard Zintl an die entscheidende Analyse. Sie wenden die Titration mit TiCl_3 an [15]:

„Drei Bestimmungen ergaben im Mittel für das Atomgewicht des synthetischen Goldes den Wert $197,26 \pm 0,2$, wenn *Aurum commune* zu 197,2 angenommen wird. Wenn demnach ein Unterschied gegenüber gewöhnlichem Gold bestehen sollte, so liegt er innerhalb der Fehlergrenze der Methode von 1 : 1000 ...“

Die nächstliegende Deutung wäre die, daß das Gold schon im Quecksilber vorhanden war. Für eine so weitgehende Schlußfolgerung liefert indessen das Resultat unserer Bestimmungen keine sichere Basis, denn es könnte sehr wohl die Differenz im Atomgewicht kleiner als 1 : 1000 sein, ja selbst eine vollständige Übereinstimmung im Falle einer Umwandlung liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit.“ [16]

Im Laufe dieser zwei Jahre stellt es sich schließlich heraus, daß sich die gewonnenen Goldmengen nicht vermehren lassen und es sich doch nur um natürliches Gold handelt, enthalten in den Elektroden der Entladungslampe. Und so resümiert Egon Wiberg die erfolglosen Versuche der alten und neueren Alchimie:

„Es gelingt heute, z.B. Quecksilber in Gold umzuwandeln, und jenes großspurige Wort des katalanischen Mystikers Raimundus Lullus ‚*mare tingerem, si mercurius esset*‘ (das Meer wollte ich in Gold verwandeln, wenn es aus Quecksilber bestünde) ist prinzipiell seiner Verwirklichung nähergerückt. Die Ironie des Schicksals aber will es, daß alles aus Quecksilber gewonnene Gold kurzlebig ist und sich mit einer Halbwertszeit von 25 Sekunden bis 3 Tagen wieder in Quecksilber zurückverwandelt. Gelänge es also auch einem Forscher, sich mittels einer geeigneten Transmutationsmethode ein Millionenvermögen an solchem Gold zu synthetisieren, so müßte er ohnmächtig zusehen, wie sich dieser Reichtum in Zeiträumen von längstens 3 Tagen jeweils halbierte, so daß ihm das Gold unter seinen Händen rascher zu wohlfeilem Quecksilber zerflösse, als er es selbst bei äußerster Anstrengung und bei atemlosem Wettlauf mit den Naturgesetzen ausgeben könnte. Wahrlich eine gespenstige dichterische Konzeption für eine menschliche Satire Tragikomödie, ganz ungeachtet der damit verknüpften juristischen Komplikationen.“ [17]

Isotopentrennung

Die moderne Kerntechnik ist ohne Verfahren der Isotopentrennung nicht denkbar; bescheidener Anfang waren die Experimente von Georg von Hevesy* sowie Carl Clusius und Gerhard Dickel. Sie alle stellten sich freiwillig dem Urteil des „Schiedsrichters Hönigschmid“. Brönsted und v. Hevesy versuchten durch ideale Destillation zunächst Hg-Isotope anzureichern. Hönigschmid und Birckenbach fassen das Ergebnis der Analyse zusammen:

„Die vorliegende Untersuchung führte demnach zu dem erwarteten Resultat. Die beiden von Brönsted und Hevesy durch ideale Destillation gewonnenen Hg-Fractionen, welche deutliche Unterschiede im spez. Gew.

*Vgl. diese Zeitschr. 1, 72 (1967).

aufweisen, besitzen auch verschiedene Atomgewichte, und zwar 200,564 resp. 200,632, so daß die Differenz derselben 7 Einheiten der 2. Dezimale beträgt. Diese Differenz in den Atomgewichten ist angesichts der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Bestimmungsmethode mit absoluter Sicherheit festgestellt, so daß an der tatsächlich gelungenen partiellen Trennung der Quecksilber-Isotope nicht mehr zu zweifeln ist, worauf ja auch schon die Dichteunterschiede hinweisen.“ [18]

Von diesem Erfolg ermutigt, versucht v. Hevesy zusammen mit Marie Lögstrup, das Verfahren der idealen Destillation zur allgemeinen Anwendung zu entwickeln:

„Das Prinzip des Verfahrens beruht auf der Überlegung, daß, wenn man eine aus einem Isotopengemisch bestehende Flüssigkeit auf die Weise destilliert, daß man die Atome (Moleküle), welche die flüssige Phase einmal verlassen haben, daran verhindert, auch nur vorübergehend, dorthin zurückzukehren, eine partielle Trennung der Isotope erzielt werden kann. Die Trennung wird dadurch erreicht, daß in der Zeiteinheit vom leichteren Isotop mehr aus der flüssigen Phase austritt als vom schwereren; das Verhältnis der ausgetretenen Atome ist dann gleich

$$\frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

wo der Index 1 sich auf das schwerere Isotop bezieht, und v die Verdampfungsgeschwindigkeit, M das Molekulargewicht bedeuten. Um eine Rückkehr der verdampften Atome zu verhindern, werden sie am zweckmäßigsten auf einer kalten Fläche ausgefroren. Die Methode setzt voraus, daß die mittlere freie Weglänge nicht kürzer ist als die Entfernung zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der kalten Fläche.“ [19]

Eine schöne Bestätigung der Atomgewichtsbestimmung von Hönigschmid und Goubeau zeigt die β -Aktivitätsmessung der Präparate:

„Es wurde mit dem Hoffmannschen Vakuumelektrometer die β -Aktivität des von v. Hevesy und Lögstrup dargestellten Kaliumchloridpräparates um $4,2 \pm 0,8$ Proz. größer gefunden als die des gewöhnlichen Kaliumchlorids. Da aufgrund der von Hönigschmid und Goubeau ausgeführten Atomgewichtsbestimmung das erstgenannte

Präparat einen um 4,8 Proz. höheren Gehalt an K_{41} aufweist als das gewöhnliche, kann geschlossen werden, daß der radioaktive Bestandteil des Kaliums das Isotop vom Atomgewicht 41 ist.“ [20]

Aufregend waren auch die Untersuchungen zur Trennung von Chlorisotopen in der unmittelbaren Nachbarschaft im physikalisch-chemischen Institut durch Clusius und Dickel:

„Herr Professor Hönigschmid und Frau Dr. Hirschbold waren so freundlich, von dieser Probe das Cl-Atomgewicht zu bestimmen:

Ag i. Vakuum	0,59164 g
AgCl i. Vakuum	0,78666 g
AgCl/Ag	1,32962
Cl-At.-G. der Probe	35,56

Danach liegt das Atomgewicht trotz der bei der Entnahme erfolgten starken Verdünnung mit gewöhnlichem HCl immer noch um 0,10 Einheiten höher als der internationale Wert 35,457. Es sei betont, daß die größte Zunahme gegenüber dem normalen Atomgewicht beim Chlor bislang 0,05 Einheiten betrug und von Harkins erst nach jahrelanger Arbeit erzielt werden konnte.“ [21]

Hönigschmids „Urteil“ nach der Bestimmung der in zugeschmolzenen Glaspipetten angelieferten Chlorproben lautete:

„Der Vergleich der für die beiden Chlorisotopen gefundenen und berechneten Werte

^{35}Cl ber. 34,971, gef. 34,979

^{37}Cl ber. 36,968, gef. 36,956

zeigt, daß K. Clusius und G. Dickel eine fast 100%ige Trennung erreichten und die beiden Isotope im Zustand nahezu völliger Reinheit gewonnen haben.“ [22]

Was bleibt?

Von keinem geringeren als Francis Aston, dem Vater der Massenspektrometrie, ist folgende respektvolle Bemerkung über seinen chemischen Rivale überliefert, an die Clusius erinnert:

„Aston erläuterte mir einmal 1930, mit wie großen Fehlern manche chemische Atomgewichte (damals!) noch behaftet sein müßten, fügte jedoch bewundernd hinzu: 'But, I never caught Hönigschmid.'“

Was von Hönigschmid über seine Arbeit hinaus bleiben wird, ist sein vorbildliches Verhältnis zu seinen Studenten. Jeden suchte er täglich auf, um etwaige Schwierigkeiten mit ihm zu besprechen und sie gemeinsam aus dem Weg zu räumen. Bis zu seinem Tode hat er Experimente nicht vom Schreibtisch aus geplant, sondern selbst mit seinen Schülern durchgeführt. Seine hohe Kunst des Glasblasens hat er gerne den erstaunten Besuchern des Atomlabors vorgeführt. Sein leider viel zu früh verstorbener Meisterschüler, Eduard Zintl, schreibt dazu:

„Immer ist er bereit, große Leistungen anderer aufs wärmste anzuerkennen; aber er lobt nicht leicht ohne Grund. Tiefes menschliches Verständnis, gepaart mit Frohsinn und Mutterwitz, hat ihm alle seine Schüler und Mitarbeiter zu Freunden gemacht, die manch schmunzelnde Erinnerung an humorvolle Äußerungen und belustigende Intermezzi in die Ferne hinaustragen. Jedem hat es Nutzen gebracht, durch Hönigschmids Schule exakten Arbeitens gegangen zu sein.“ [24]

Auch im Kollegenkreis blieb dies nicht verborgen; so erinnert sich Heinrich Wieland: „... Daher kam es, daß Hönigschmid wohl der beliebteste und populärste unter den Dozenten, der gute Hausgeist des Instituts gewesen ist.“ [25]

O. Hahn und J. Mattauch setzten sich in einer Grußadresse zu seinem 65. Geburtstag vor dem Hintergrund der aufblühenden Massenspektroskopie mit Hönigschmids Werk auseinander:

„Aber selbst wenn die Zeit gekommen wäre, wo eine weitere Genauigkeitssteigerung der chemischen Methoden für die Praxis keine ins Gewicht fallenden Änderungen der praktischen Atomgewichte mehr erwarten ließe, selbst dann wären die klassischen Methoden Hönigschmids für den angehenden Chemiker von größtem Wert. Es gibt wohl keinen Zweig der experimentellen Chemie, bei dem an die analytischen Methoden, die präparative Darstellung höhere Anforderungen gestellt werden, als die Bestimmung eines Atomgewichts, sei es, welches es sei. Hier lernt der Chemiker die Tücke des Objektes kennen, er stößt auf Fehlerquellen und lernt sie vermeiden, die er beim normalen Arbeiten sicher übersehen hätte. Er wird zur Sauberkeit, Zuverlässigkeit und Kritik erzogen, die ihm auch bei anderen Problemen von dauerndem Nutzen werden. Wer durch die

Schule Hönigschmids gegangen ist, hat eine Schule bester Unterweisung und höchster Befriedigung durchgemacht.“ [26]

„Unsere Zeit, welche die eigenständigen Individualitäten zu hassen und nur die breite Masse zu fördern scheint, hat wieder eine der immer seltener werdenden originellen Persönlichkeiten vernichtet; die studierende Jugend ist wieder um eines der so notwendigen Vorbilder ärmer geworden“, so gedenkt Klaus Clusius seines Freundes, dem Virtuosens der anorganisch-chemischen Experimentierkunst, Otto Hönigschmid, der von sich selbst im Scherz behauptete [1]:

„Die Chemie ist ein Handwerk und es stirbt mit mir aus!“

Literatur

- [1] L. Birckenbach: Otto Hönigschmid 1878–1945, Chem. Ber. 82, XI (1949).
- [2] J. Herzig: Nachruf auf Guido Goldschmiedt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 483 (1916).
- [3] F. Hecht: Otto Hönigschmid zum Gedenken, Österr. Chem. Ztg. 59, 121 (1958).
- [4] Th. W. Richards: Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 2767 (1907).
- [5] J. Hausen: Was nicht in den Annalen steht. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [6] J. Goubeau: In Memoriam. Otto Hönigschmid 1878–1945, Naturwissenschaften 33, 353 (1946).
- [7] O. Hönigschmid: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung VIII, Revision des Atomgewichts des Radiums und Herstellung von Radiumstandardpräparaten, Monatsh. Chem. 33, 253 (1912).
- [8] R. Whytlaw-Gray, und W. Ramsay: Das Atomgewicht des Radiums, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 9, 489 (1912).
- [9] O. Hönigschmid: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung XXIX, Revision des Atomgewichtes des Radiums durch Analyse des Radiumbromids, Monatsh. Chem. 34, 283 (1913).
- [10] O. Hönigschmid und R. Sachtleben: Revision des Atomgewichts des Radiums, Z. Anorg. Allg. Chem. 221, 65 (1934).
- [11] J. v. Liebig: Chemische Briefe. C. F. Winter'sche Verlagshandlung, Leipzig–Heidelberg 1865.
- [12] A. Miethe: Der Zerfall des Quecksilberatoms, Die Naturwissenschaften 12, 597 (1924).
- [13] F. Haber: Der Zerfall des Quecksilberatoms, Die Naturwissenschaften 12, 635 (1924).
- [14] Die Naturwissenschaften 14, 50 (1926).
- [15] O. Hönigschmid und E. Zintl: Über das Atomgewicht des von A. Miethe und H. Stammreich aus Quecksilber gewonnenen Goldes, Z. Anorg. Allg. Chem. 147, 262 (1925).
- [16] O. Hönigschmid und E. Zintl: Über das Atomgewicht des von Miethe und Stammreich gewonnenen Goldes, Die Naturwissenschaften 16, 644 (1925).
- [17] E. Wiberg: Vom Stein der Weisen. Münchner Universitätsreden, Max Hueber Verlag, München 1958.
- [18] O. Hönigschmid und L. Birckenbach: Zur Kenntnis der Atomgewichte der Quecksilberisotopen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 1219 (1923).
- [19] G. v. Hevesy und M. Lögstrup: Die Trennung der Isotope des Kaliums, Z. Anorg. Allg. Chem. 178, 1 (1929).
- [20] M. Biltz und H. Ziegert: Die Radioaktivität der Isotope des Kaliums, Phys. Z. XXIX, 197 (1928).
- [21] K. Clusius und G. Dickel: Neues Verfahren zur Gasentmischung und Isotopentrennung, Die Naturwissenschaften 26, 546 (1938).
- [22] O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Witner: Über die Atomgewichte der von K. Clusius und G. Dickel isolierten Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl , Z. Anorg. Allg. Chem. 242, 222 (1938).
- [23] K. Clusius: Otto Hönigschmid †, Z. Naturforsch. 1, 710 (1946).
- [24] E. Zintl: Otto Hönigschmid zum 60. Geburtstag (13. März 1938), Z. Anorg. Allg. Chem. 236, 3 (1938).
- [25] H. Wieland: Hans Fischer und Otto Hönigschmid zum Gedächtnis, Angew. Chem. 62, 1 (1950).
- [26] O. Hahn und J. Mattauich: Zum 65. Geburtstag von Otto Hönigschmid, Die Naturwissenschaften 31, 121 (1943).

R. Schwankner, geb. 1958, studiert als Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes Chemie und Geschichte der Naturwissenschaften an der Universität München. Von ihm erschienen neben einigen Aufsätzen, die Demonstrationsexperimente betreffen, zwei Praktikumsbücher: „Laseraanwendungen in der Experimentalchemie“ (1978) und „Radiochemie-Praktikum“ (1980); 1979 erhielt er den Arthur-Friedrich-Gedächtnispreis für Arbeiten auf dem Gebiet der Radiochemie.