

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

EXAMENS VORTRAG - 25.02.80

Thema:

Historische Entwicklung des OxidationsbegriffsGliederung:

1. Einleitung
2. Die Phlogiston-Theorie und ihre Bedeutung
 - a) Metallverbrennung
 - b) Metallabscheidung aus Salzlösungen
 - c) Entdeckung der "dephlogistierten Luft"
3. Die Oxidationstheorie von Lavoisier
4. Der moderne Oxidationsbegriff
 - a) Oxidation ohne Beteiligung von Sauerstoff
 - b) H_2O_2 als Oxidations- und Reduktionsmittel
 - c) Dehydrierung

1. Einleitung

Oxidations- und Reduktionsvorgänge sind mit die wichtigsten chemischen Reaktionen. Ohne diese Prozesse ist kein Leben denkbar, da alle Lebewesen ihre Energie durch Oxidation eines Substrates gewinnen. Ein Spezialfall einer Oxidation ist die Verbrennung, die mit einer Feuererscheinung einhergeht.

Vor etwa 400.000 Jahren hat es der Mensch gelernt, Feuer zu entfachen. Diese Fähigkeit ist eines der wenigen Unterschiede, die zwischen Tier und Mensch bestehen. Seit dem Ende der Steinzeit dient das Feuer dem Menschen aber nicht mehr nur zum Wärmen und Kochen, sondern auch zur Herstellung von Werkstoffen. Die Methoden der Gewinnung von Metallen aus Erzen sind schon vor einigen tausend Jahren entwickelt worden.

Eine zusammenfassende Theorie von der Verbrennung fehlte jedoch lange Zeit, obwohl sich die Ägypter schon vor 2000 Jahren auf dem Gebiete der Chemie wissenschaftlich betätigten. Noch im Mittelalter konnte man Verbrennungen und die Gewinnung von Metallen aus Erzen nicht anhand eines Modells erklären.

Versuch 1: Ein Stück Holz wird vorsichtig bei mäßiger Hitze angebrannt. Das Holz färbt sich schwarz; es ist Kohle entstanden.

Nach der herrschenden Naturlehre des Mittelalters hatte das Holz aufgehört zu bestehen; es ist die neue "substantia Kohle" entstanden. Die "substantia Holz" existiert nicht mehr, sie ist "in nihilum" vergangen, während die "substantia Kohle" aus dem Nichts entstanden sein muß ("e nihilo fieri"). Verbrennt man Kohle, so bleibt nichts mehr übrig als Asche. Die Kohle wird fast vollkommen vom Feuer verzehrt. Mit Hilfe dieser Kohle kann man ein Metallkalk, das ist ein Pulver, das keine metallischen Eigenschaften mehr hat, wieder zum Metall zurückführen (lat.: *reducere*; Reduktion).

Versuch 2: 5 g Bleimennige werden mit 0.5 g Holzkohlenpulver vermischt und im Nickeltiegel stark erhitzt. Es entsteht metallisches Blei, das beim Eingießen in kaltes Wasser erstarrt.

Durch Glühen kann das Blei wieder in "Bleikalk" verwandelt werden. Diese Reversibilität zwischen Verkalkung und *reductio* war wohl der Anlaß für die Entwicklung einer Theorie, die diese chemischen Erscheinungen auf einheitlicher Grundlage

erklären konnte: die Phlogiston-Theorie.

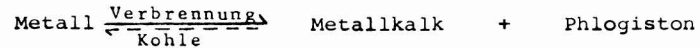
2. Die Phlogiston-Theorie und ihre Bedeutung

Johann Joachim Bechers Ansichten über die Zusammensetzung von Stoffen bereiteten die Phlogiston-Theorie vor. Nach Becher (1635-1682) sind alle Körper aus "metallischer Erde", "verglasbarer Erde" und aus "verbrennlicher Erde" zusammengesetzt. Letzteres griff Georg Ernst Stahl (1660-1734) auf und entwickelte 1697 die Phlogiston-Theorie.

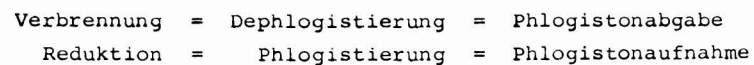
Das Phlogiston (griech.: phlogistos, brennbar) ist ein Feuerstoff, ein "brennliches Wesen". Der Feuerstoff ist nach dieser Theorie in allen brennbaren oder der Verkalkung unterliegenden anorganischen und organischen Stoffen enthalten. Die Phlogiston-Theorie stellt den ersten Versuch dar, eine Systematisierung der Stoffe aufgrund ihres Verhaltens zum Feuer und zur Brennbarkeit durchzuführen und ordnet die Ursachen der Verbrennlichkeit einem Prinzip unter.

Da ein Körper, wie z.B. die Kohle oder eine Kerze bei der Verbrennung einen Abbau erleidet, liegt es nahe, das gleiche auch bei Metallen zu vermuten. Hierbei entweicht außer dem entstandenen Metallkalk und der Flamme oder dem Licht nichts sichtbares. Der Bestandteil des Metalles, der die Brennbarkeit bedingt, muß daher folgerichtig mit der Flamme abgeschieden werden. Dies macht der nächste Versuch eindrucksvoll deutlich:

a) Versuch 3 : Magnesium-Band wird entzündet und brennt mit grell leuchtender Flamme. Ein weißer Kalk, Magnesiumkalk, bleibt zurück.



Man kann, wie wir bei der Bleimennige gesehen haben, durch Zufügen phlogistonreicher Stoffe wie Kohle den Prozeß umkehren. Das Metall ist also nach dieser Theorie ein aus Metallkalk und Phlogiston zusammengesetzter Stoff.



Durch diese Theorie wird das alte Verfahren der Hüttenleute erstmalig theoretisch beleuchtet.

b) Mit der Phlogiston-Theorie können jedoch nicht nur Verbrennungsprozesse sondern auch die Abscheidungen von Metallen aus Metallsalzlösungen erklärt werden.

Versuch 4 : Ein Zink-Blech wird in eine Eisenchloridlösung, ein Eisen-Blech wird in eine Kupfersulfatlösung und ein Kupfer-Blech wird in eine Silbernitratlösung gestellt. Am Zink-Blech scheidet sich Eisen, am Eisen-Blech Kupfer und Kupfer-Blech Silber ab.

Das unedlere Metall scheidet also aus einer Salzlösung eines edleren Metalls dieses edlere Metall ab. Stahl stellte folgende Reihe auf: Zink - Eisen - Kupfer - Silber
Jedes voranstehende Metall scheidet das folgende aus seiner Salzlösung ab.

Dieser Vorgang kann durch das unterschiedliche Verhalten der Metalle zum Phlogiston erklärt werden: das unedlere Metall dephlogistiert leichter als das edlere Metall und verdrängt es daher aus der Lösung. Stahl bemerkte gleichzeitig, daß diese Reihe mit der Geschwindigkeit der Dephlogistierung bei der Verkalkung der Metalle in Einklang steht.

Die Phlogiston-Theorie hat auf die wissenschaftliche Chemie des 18. Jahrhunderts ungeheuer befruchtend gewirkt. Die großen Entdeckungen in der Chemie wurden in dieser Zeit von Anhängern der Phlogiston-Theorie, den Phlogistikern, gemacht:

- Cavendish: entdeckt 1766 die "brennbare Luft" (H₂)
- Scheele: entdeckt 1773 die "Feuerluft" (O₂) und die "dephlogistierte Salzsäure" (Cl₂)
- Priestley: stellt 1774 und 1775 "dephlogistierte Luft" (O₂) und andere "Luftarten" dar (HCl, NH₃, SiF₄, SO₂)

c) Die folgenreiche Entdeckung der "dephlogistierten Luft" durch Scheele und vor allem durch Priestley soll im Versuch gezeigt werden.

Versuch 5 : In einem gebogenen schwer schmelzbaren Reagenzglas wird Quecksilberkalk (HgO) erhitzt. Die entstehende "Luftart" wird mittels eines Standzylinders unter Wasser aufgefangen. Die erhaltene Luft bringt einen glimmenden Span zum Aufleuchten.

Die dephlogistierte Luft brennt nicht; Verbrennungen laufen

in ihr besser ab. Dem Quecksilberkalk muß Phlogiston zugegeben werden, um metallisches Quecksilber zu erhalten. Da dieses Phlogiston nur aus der Luft stammen kann, bleibt nach der Reaktion die dephlogistierte Luft übrig.

Noch vor der Entdeckung der "dephlogistierten Luft" hatte Priestley mit Hilfe der Eudiometrie (Eudiometer, aus dem Griechischen: Luftgütemesser) eine Methode gefunden, um den für die Atmung tauglichen Anteil der Luft zu bestimmen.

Versuch 6 : In einem Kolben befindet sich etwas Kupferwolle. Mittels eines Tropftrichters mit Ausgleichsrohr tropft man konzentrierte Salpetersäure hinzu. Da sich noch Luft im Kolben befindet, entwickeln sich zunächst braune Dämpfe. Die entstehende "salpetrige Luft" fängt man in einem graduierten Standzylinder unter Wasser auf. Mit Hilfe einer Spritze bläst man nun die dreifache Menge Luft hinzu. Im Standzylinder entstehen braune Dämpfe, die nach Schütteln des Zylinders verschwinden. Dabei kontrahiert sich das Gasvolumen. Die Differenz zwischen dem erwarteten und dem tatsächlich erhaltenen Gasvolumen gibt den zur Atmung tauglichen Bestandteil der Luft an.

Bei diesem Versuch werden 30% der Atemluft aufgebraucht. Der Rest der Luft ist für die Atmung nicht mehr tauglich, wie Priestley bei Versuchen mit Mäusen feststellte. Der atembare Bestandteil der Luft ist also zu etwa 30% in unserer Atemluft enthalten (genaue Bestimmungen sind mit der Apparatur nach Priestley nicht möglich). Bei Versuchen mit der "dephlogistierten Luft" stellte Priestley fest, daß diese Luftart mit dem für die Atmung tauglichen Bestandteil der Luft identisch ist. Da man damals meinte, daß die Zusammensetzung der Luft überall verschieden sei, fing man an, an den verschiedensten Orten die Güte der Luft zu messen. Da die Messungen recht ungenau waren, stellte man erhebliche Unterschiede in der Luftgüte fest. Die Wirkung der "dephlogistierten Luft" auf den menschlichen Körper sah der holländische Arzt Ingenhouz so:
 " (sie) sei geeignet, unseren Körper von jener Menge des Phlogiston, des brennbaren Grundstoffes zu befreien, welcher manchenmal in einem zu großen Übermaße in unserem Blute vor-

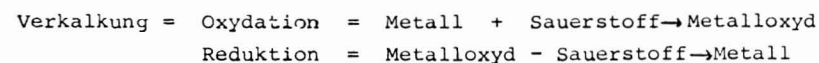
handen ist, oder welcher zu überflüssig entwickelt, vielleicht Fieber und andere Symptome hervorbringt."

3. Die Oxidationstheorie von Lavoisier

Mit der Entdeckung der "dephlogistierten Luft" durch die Phlogistiker Priestley und Scheele begann gleichzeitig der Untergang der Phlogiston-Theorie.

Im Oktober 1774 reiste Priestley auf das Festland nach Paris, wo er mit einigen Pariser Gelehrten, darunter auch Antoine Laurent Lavoisier, in einer Gesellschaft zusammenkam. Dort berichtete Priestley über seine Versuche mit dem Quecksilberkalk und der "dephlogistierten Luft". Für Lavoisier, der schon seit einiger Zeit bemüht war, das Rätsel der Verbrennung zu lösen, waren die Ausführungen Priestleys von hohem Wert. Lavoisier war schon damals der Ansicht gewesen, daß sich die Metalle bei der Verbrennung mit einer Luftart verbinden müßten. Diese Luft hatte nun Priestley beim Erhitzen von Quecksilberkalk erhalten. Schon ein halbes Jahr nach Priestleys Vortrag konnte Lavoisier in der Akademie der Wissenschaften einen Vortrag mit dem Titel: "Über die Natur des Prinzips, welches sich mit den Metallen bei ihrer Verbrennung verbindet und ihr Gewicht erhöht" halten.

Die "dephlogistierte Luft" wird von ihm "Sauerstoff" genannt, weil sie für die Acidität der Säuren verantwortlich sein sollte. Dieser Sauerstoff verbindet sich nach Lavoisiers Theorie mit den Metallen bei der Verbrennung zu Metalloxyden (damals noch mit "y" geschrieben) und ist für die Gewichtszunahme der Metalloxyde gegenüber dem Metall verantwortlich.



Lavoisier benutzte den Sauerstoff als Hauptwaffe gegen die Phlogiston-Theorie. Das Hauptargument gegen diese Theorie war die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verbrennung.

Versuch 7 : Auf beiden Waagschalen einer austarierten Balkenwaage befindet sich etwas Stahlwolle. Zündet man die Stahlwolle auf einer Waagschale an, so sinkt die Waagschale nach einiger Zeit herab; das entstandene Metalloxyd ist schwerer als das Metall.

Diese Gewichtszunahme bei der Verbrennung von Metallen war auch den Phlogistikern bekannt. Schon lange vor Lavoisier war man in der Lage, quantitative Wägungen durchzuführen. Der Gewichtszunahme wurde jedoch keine Bedeutung beigemessen. Man versuchte sie dadurch zu erklären, daß bei der Verkalkung das Metall wäßrige und luftartige Bestandteile verliere, dabei die Teile "dicker" ineinanderfielen und der Kalk dadurch schwerer würde (Verwechslung der Begriffe Dichte und Masse). Eine andere Erklärungsmöglichkeit war die, daß das Phlogiston eine gegenüber der Luft relativ leichte Substanz sei, d.h. eine negative Schwere habe. Beim Entweichen des Phlogistons werde daher der Kalk schwerer. Später versuchte man dann den Wasserstoff mit dem Phlogiston zu identifizieren, da dieser ja leichter als Luft ist.

Mit der Oxydationstheorie von Lavoisier konnte man nun praktisch alle Verbrennungsvorgänge, die an der Luft verlaufen, erklären. Außerdem konnte man mit Hilfe der Waage, die nun in der Chemie mehr als früher eine Rolle spielte, den prozentualen Anteil des Sauerstoffs in den Oxyden bestimmen. Das Gesetz der konstanten Proportionen (Proust 1799), die Atomhypothese und das Gesetz der multiplen Proportionen von Dalton (1803) sowie die von Berzelius 1813 durchgeführten Atomgewichtsbestimmungen ermöglichten es, Oxydationen und Reduktionen nun auch quantitativ und stöchiometrisch zu erfassen.

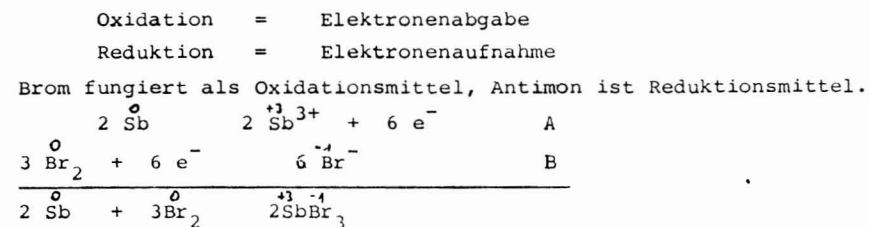
4. Der moderne Oxidationsbegriff

Da sehr viele Oxidationen (heutzutage mit "i" geschrieben) unter Beteiligung von Sauerstoff verlaufen, war man mit der Theorie von Lavoisier lange Zeit zufrieden. Aber auch diese Theorie hatte ihre Grenzen. Die Abscheidung von Metallen aus Metallsalzlösungen (Versuch 4) konnte mit dieser Theorie ebenso wenig erklärt werden wie Verbrennungen, die zwar unter Flammenteilnahme, d.h. unter Wärmeabgabe, nicht aber unter Beteiligung von Sauerstoff ablaufen. Es sei darauf hingewiesen, daß man diese Reaktionen mit der "veralteten" Phlogiston-Theorie hätte erklären können. Die Crux der Lavoisier'schen Theorie war, daß sich der Begriff der Oxidation immer auf Reaktionen mit Sauerstoff bezog.

- a) Versuch 8 : In einen 250 ml Rundkolben, der Bromdämpfe enthält, wird etwas erwärmtes Antimonpulver geschüttet. Das Antimonpulver fällt als Funkenregen in den Kolben. Es bildet sich ein weißer Rauch, der sich an der Kolbenwand niederschlägt. Der rotbraune Bromdampf verschwindet.

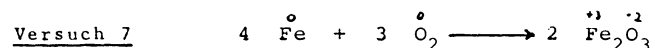
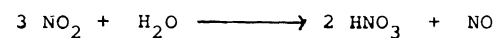
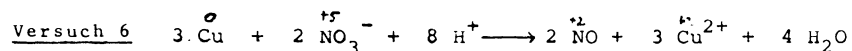
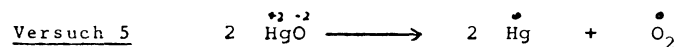
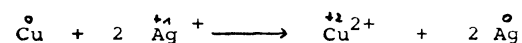
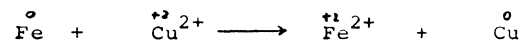
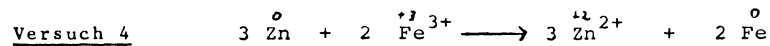
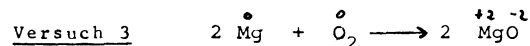
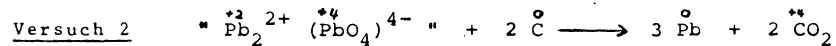
Der Versuch zeigt, daß die Oxidationstheorie ausgeweitet werden muß. Die Entwicklung des modernen Oxidationsbegriffs vollzog sich nicht von einem Tag auf den anderen sondern dauerte etwa 100 Jahre, da hierfür erst viele physikalische und chemische Grundlagen geschaffen werden mußten. Das Zeitalter der Elektrochemie begann erst richtig 1833, als Faraday die nach ihm benannten Gesetze entdeckte, die besagen, daß mit gleicher Elektrizitätsmenge chemisch gleiche Stoffmengen wandern. Faraday schuf auch die wissenschaftliche Nomenklatur: Elektrolyse, Elektrolyt, dessen Zersetzungsteile bezeichnete er als Anionen und Kationen, je nach dem, ob sie an der Anode oder an der Kathode abgeschieden werden. Von Svante Arrhenius stammt die elektrolytische Dissoziations theorie (1887). Beruhend auf dem Bohrschen Atommodell von 1913 entwickelten dann Walter Kossel und Gilbert Newton Lewis 1916 die "Elektronentheorie der Valenz". Mit dieser Theorie kann auch die eben durchgeführte Verbrennung von Antimon in Brom erklärt werden:

Die Bromatome entziehen dem Antimonatom Valenzelektronen, um eine stabile Achterschale aufzubauen (Edelgaskonfiguration). Antimon wird unter Elektronenabgabe oxidiert, Brom wird unter Elektronenaufnahme reduziert. Formal entstehen positiv und negativ geladene Ionen (Antimontribromid besitzt allerdings auch kovalente Bindungsanteile).



Die über den Elementsymbolen stehenden Ziffern geben die Oxidationszahl an. Unter der Oxidationszahl versteht man diejenige Ladung, die ein Atom in einem Molekül besäße, wenn das Molekül aus lauter Ionen aufgebaut wäre. Bei kovalenten Verbindungen werden die Elektronen einer Elektronenpaarbindung formal ganz zu dem am stärksten Elektronen anziehenden Element gerechnet. Die Oxidationszahl von Atomen im elementaren Zustand ist Null, die Oxidationszahl von einatomigen Ionen ist gleich ihrer elektrischen Ladung.

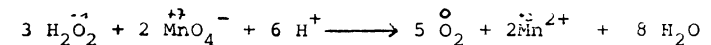
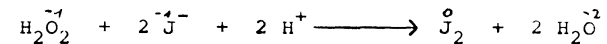
Bei der im Versuch 8 vorgeführten Reaktion werden beim Vorgang A Elektronen frei, die in einem anderen Prozeß wieder verbraucht werden müssen, nämlich durch die Reduktionsreaktion B. Oxidations- und Reduktionsreaktionen können nicht isoliert vorkommen; sie sind immer gekoppelt. Man spricht von einem Redox-System. Unter diesem Gesichtspunkt können die Reaktionsgleichungen der bisher durchgeführten Reaktionen betrachtet werden:



b) Brom wurde eben als Oxidationsmittel, Antimon als Reduktionsmittel bezeichnet. Diese Begriffe sind jedoch nur relativ; es gibt keine absoluten Oxidations- oder Reduktionsmittel. Dies soll ein Versuch zeigen:

Versuch 9 : In ein großes Reagenzglas füllt man 20 ml einer 5%igen Kaliumjodidlösung und säuert diese mit Essigsäure an. In ein anderes Reagenzglas gibt man 20 ml Kaliumpermanganatlösung, die mit Schwefelsäure angesäuert ist. In beide Reagenzgläser tropft man nun 30%ige Wasserstoffperoxidlösung ein.

Die farblose KJ-Lösung färbt sich rotbraun; die KMnO_4^- Lösung entfärbt sich.

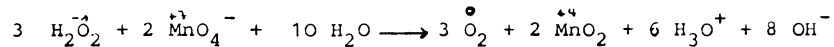


Die relative Stärke von Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln beruht auf dem unterschiedlichen Redoxpotential der jeweiligen Reaktionspartner. Einen Niveauunterschied in potentieller Energie zwischen zwei Substanzen bezeichnet man als Potential. Jedes Redoxpaar, also z.B. das Redoxpaar $2 \text{J}^- / \text{J}_2$ oder das Paar $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+$ hat ein bestimmtes Potential, das gegenüber einem willkürlichen Nullpunkt, nämlich dem Redoxpaar H / H^+ unter standardisierten Bedingungen festgelegt ist. Je positiver dieses Redoxpotential ist, desto geringer ist die Tendenz, Elektronen abzugeben. Stoffe mit stark positiven Redoxpotential werden leicht reduziert.

Im ersten Beispiel bei unserem Versuch ist das Redoxpotential des Redoxpaares $2 \text{J}^- / \text{J}_2$ negativer als das des H_2O_2 . Jodid wird daher oxidiert, H_2O_2 wird reduziert. Im zweiten Falle ist das Potential des Redoxpaares $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ positiver als das des H_2O_2 ; MnO_4^- wird daher reduziert, H_2O_2 wird oxidiert. Im ersten Fall fungierte das Wasserstoffperoxid also als Oxidationsmittel, im zweiten Fall als Reduktionsmittel.

Das Potential eines Redoxpaares kann auch pH-abhängig sein. Das zeigt der nächste Versuch:

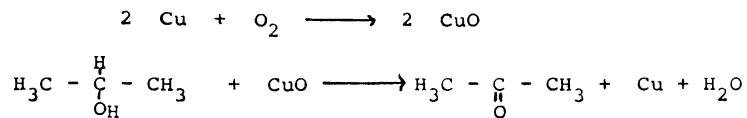
Versuch 10 : Wie in Versuch 9 wird in ein großes Reagenzglas etwa 20 ml KMnO_4 -Lösung eingefüllt. Mit NaOH-Lösung wird die violette Lösung alkalisch gemacht. Nach Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxid färbt sich die Lösung tiefbraun. Ein Gas, das die Verbrennung unterhält, entweicht.



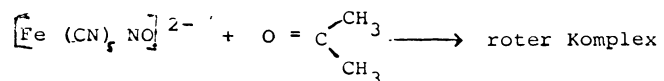
Das Permanganation der Oxidationsstufe +7 wird hier nur zur Oxidationsstufe +4 reduziert. Das Potential des Redoxpaares $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ hat sich durch Zugabe von OH^- -Ionen verringert. Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen kann auch rechnerisch mit Hilfe einer Gleichung (Nernst-Gleichung) gezeigt werden.

c) Bei vielen organischen und biochemischen Reaktionen kann man eine Oxidation auch als Wasserstoffabgabe, eine Reduktion als Wasserstoffaufnahme auffassen. Bei der Dehydrierung nimmt der Wasserstoff sein Elektron mit. Die Wasserstoffabgabe ist also nur eine besondere Form der Elektronenabgabe.

Versuch 11 : Propanol-(2) wird durch die Saugwirkung einer Wasserstrahlpumpe über ein in einem schwer schmelzbaren Glührohr befindliches Kupferdrahtnetz geleitet. Die Alkoholdämpfe bewirken dabei ein Aufglühen des Kupferdrahtnetztes. Der entstehende Dampf wird in einem Kühler gekühlt. Das Kondensat wird in einem Vorlagekolben aufgefangen. Nach Zugabe von Nitroprussidnatriumlösung und 1%iger NaOH-Lösung entsteht ein kirschrot gefärbter Komplex.



Das entstehende Aceton wird mit Nitroprussidnatriumlösung nachgewiesen:



Das Kupferdrahtnetz wirkt bei dieser Reaktion als Katalysator, da es unverändert aus der Reaktion hervorgeht. Propanol-(2) läßt sich also mittels Luftsauerstoff zu Aceton dehydrieren.

Ich hoffe, daß mein Vortrag deutlich gemacht hat, daß das Modelldenken in der Chemie eine große Rolle spielt. Auch unvollkommene und in gewisser Hinsicht irrierte Theorien, wie die Phlogiston-Theorie können für die Wissenschaft nützlich sein, wie der große Aufschwung der wissenschaftlichen Chemie im 18. Jahrhundert gezeigt hat.

Zum Schluß möchte ich noch zeigen, daß die Phlogiston-Theorie auf dem Gebiete der Redoxreaktionen unseren modernen Vorstellungen recht ähnlich ist:

Oxidation = Elektronenabgabe = Phlogistonabgabe

Reduktion = Elektronenaufnahme = Phlogistonaufnahme

Literatur:

1. Bugge, G.: Das Buch der großen Chemiker (Band I). Verlag Chemie, Weinheim 1961
2. Fierz, H.: Entwicklungsgeschichte der Chemie. Birkhäuser, Basel 1945
3. Partington, J.R.: A History of Chemistry, Part 1 - 4. London 1970
4. Selected Readings in the History of Chemistry. Chemical Education Publishing Company, Easton 1965.
5. Strube, W.: Der historische Weg der Chemie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig 1976.
6. Szabadvary, F.: Geschichte der analytischen Chemie. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1966.
7. Walden, P.: Drei Jahrtausende Chemie. Limpert Verlag Berlin 1944.
8. Walden, P.: Geschichte der Chemie. Universitätsverlag Bonn, 1947.