

Kaltes Glühen in UV: Die Minerale Aragonit (links), eine Form des Calciumcarbonats, Quarz (Mitte) und Fluorit (rechts) bei sowie nach Bestrahlung mit dem für Menschen unsichtbaren Licht aus dem Bereich jenseits des blauviolettenden Endes des elektromagnetischen Spektrums.

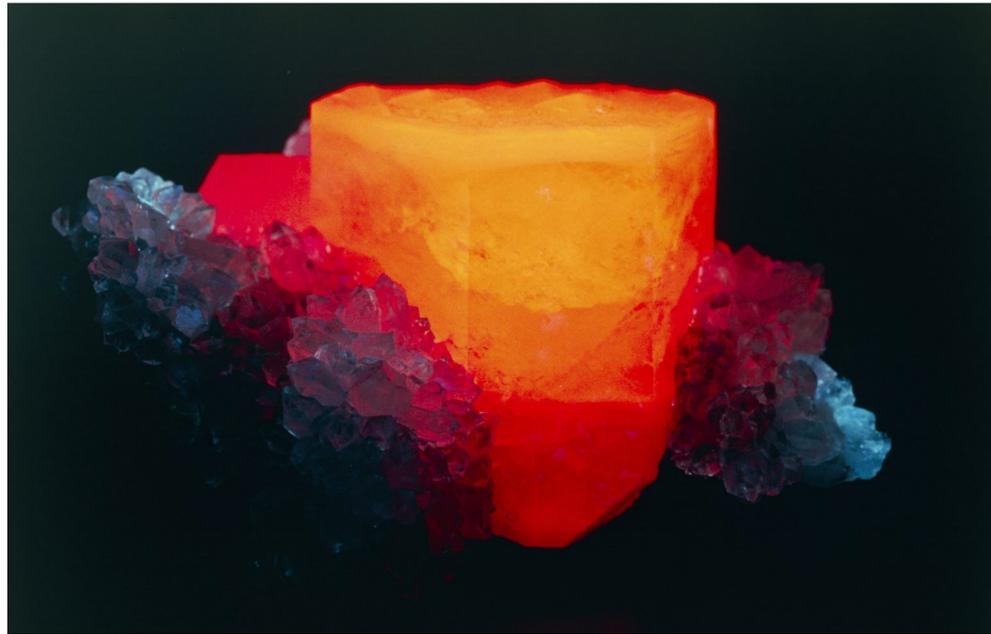


Foto SciencePhotoLibrary

Die ultraviolette Erleuchtung

Wie der Experimentalphysiker Johann Wilhelm Ritter von dem Farbentheoretiker Johann Wolfgang von Goethe zur Entdeckung einer neuen unsichtbaren Strahlung angeregt wurde und anschließend eine bis heute rätselhafte Beobachtung machte. *Von Olaf L. Müller*

Ende März 1796 kam ein schlesischer Bettelstudent an die Universität Jena. Johann Wilhelm Ritter war ausgebildeter Apotheker, konnte sich keinen eigenen Laden leisten, wollte sein Leben aber nicht als schlecht bezahlter Salbennischer fristen – und arbeitete sich stattdessen mit Feuertöpfen in damals florierende Forschungsgebiete der Chemie und Physik ein. Galvanismus hieß damals die neueste Mode. Man schickte Elektroschocks in die Nervenstränge von Lebewesen und protokollierte die erstaunlichsten Reaktionen. So konnte man die Muskeln amputierter Froschbeine elektrisch zum Zucken bringen, aber das war nur der Anfang. Aufgrund zahlloser eigener Experimente warf Ritter die kühne Hypothese in die Luft, der gesamte Lebensprozess werde von elektrischen Stromflüssen begleitet. Damit wurde er in Jena und in der Nachbarstadt Weimar auf einen Schlag berühmt. Schüler bat Goethe um nähere Aufschlüsse; der wiederum konnte sich aus und war begierig, seinem Freund galvanischen Nachhilfunterricht zu erteilen.



Von ihm gibt es kaum Bilder: Johann Wilhelm Ritter (1776 bis 1810)
Foto: Mairrinn



Von ihm dafür umso mehr: Johann Wolfgang von Goethe (1749 bis 1832) im Jahr 1810
Foto: Action Press

Es lag nahe, im Selbstversuch auch die Wirkungen des Stroms auf den menschlichen Körper zu untersuchen. Solche Experimente konnten äußerst schmerzhaft verlaufen, doch die Unerschrockenheit der damaligen Forscher kannte kaum Grenzen. Ritter trieb die Sache auf die Spitze und jagte sich immer größere Stromströme in Glieder und Sinnesorgane. Eines dieser Experimente stieß auf die Begeisterung Johann Wolfgang von Goethes: Ritter nahm den einen Draht aus seiner Batterie fest in die Hand, mit dem anderen berührte er den Augapfel. Ein Blitz erhellte das Sehfeld. Dann vertauschte Ritter die beiden Pole der Batterie, und voilà: Finsternis breitete sich aus. Goethe interessierte sich für dieses Resultat nicht aus Sensationsgier. Vielmehr war es Wasser auf die Mühlen seiner Farbenforschung, mit der er sich am liebsten beschäftigte. Ein Blitz erhellte das Sehfeld. Dann vertauschte Ritter die beiden Pole der Batterie, und voilà: Finsternis breitete sich aus.

Goethe gab es nicht nur Lichtquellen, die die Farbe „L.“ nannte, sondern auch Finsternisquellen: „-L.“ Dazu passte es perfekt, als Ritter von einer Finsternisstrahlungsquelle entdeckte? Mehr noch, jenes -L. erschien wie das wissenschaftliche Gegenteil der elektrischen Lichterscheinung im Auge, des Blitzes. Denn dies +L.

resultierte ja aus dem entgegengesetzten Stromfluss: Wer den Plus- mit dem Minuspol am Auge und in der Hand vertauschte, der verwandelte dadurch Licht in Finsternis. Licht und Finsternis existierten demzufolge nicht anders als elektrisches Plus und Minus. Goethe bat Ritter um weitere Experimente. Wie steht es mit der galvanischen Erzeugung von Farbeindrücken im Auge? Das ließ sich Ritter nicht zweimal fragen. Er legte los und konnte wenige Tage später Erfolg melden. In einem bestimmten Versuchsaufbau sah er einen blauen Blitz; bei Vertauschung der elektrischen Pole war's ein roter. Das passte wie die Faust auf Goethes Auge. Laut seiner Farbenlehre ist Blau das Gegenteil von Rot; er hatte das sowohl in Spektral- als auch in Wahrnehmungsexperimenten aufgezeigt. Und er hatte diese Gegensätzlichkeiten bis in die Farbsthetik der Malerei verfolgt, von kalten Farben wie Blau und warmen wie Rot die Rede ist. Diese entgegengesetzten Pole muss austarieren, so Goethe, wer einen farbharmonischen Gesamteindruck zu erzeugen wünscht. Warm und Kalt, Hell und Dunkel, Rot und Blau, Plus und Minus: alle diese Gegensätze hingen zusammen und boten laut Goethe den Schlüssel zu einer Weltformel der Physik. Um die Gegensätze auf den Punkt zu bringen, redete Goethe von einer weltumspannenden Polarität. Ritter ist ihm darin gefolgt. Das war kein leeres Gefasel; die Polaritätsidee zog handfeste Anweisungen für den Experimentator nach sich. Wer irgendwelche neuen Versuchsergebnisse entdeckt hatte, sah sich sogleich vor der Aufgabe, das Experiment umzudrehen. Manchmal war das einfach, manchmal vertrackt. So oder so, zunächst musste man im Versuchsaufbau zwei entgegengesetzte Pole identifizieren, dann musste man sie in einem zweiten Experiment vertauschen, um schließlich aufzuzeigen, dass das zweite Experiment die entgegengesetzten Wirkungen zu denen des ersten liefert. Mit dieser Forschungsmethode, die er von Goethe übernommen hatte, feierte Ritter seinen größten Triumph. Und zwar hatte der deutsch-britische Astronom und Musiker Wilhelm Herschel das bekannte Spektrum mit hochempfindlichen Thermometern vermessen. Die größte Wärme zeigte sich zunächst im roten Spektralbereich; das stimmte mit Goethes Rede vom warmen Rot überein. Doch als Herschel sein Thermometer zufälligerweise außerhalb des sichtbaren Spektrums platzierte, und zwar jenseits von dessen rotem Ende, im Dunklen, war die Überraschung groß: Dort stieg die Temperatur noch weiter an – eine sensationelle Entdeckung. Heute reden wir von Wärmestrahlung im Infrarot. Dumm nur für Goethe, das Herschels Messungen auf der anderen, violetten

Seite des Spektrums keinen vergleichbaren Effekt zeigen konnten. Warum, so fragte man in Weimar und Jena, hat das Spektrum auf der roten Seite eine unsichtbare Fortsetzung, auf der entgegengesetzten Seite dagegen nicht? Weil nicht sein kann, was laut Goethes und Ritters Polaritätsidee nicht sein darf, klempte Ritter die Arme hoch und suchte systematisch nach nachweisbaren Effekten im unsichtbaren Bereich jenseits des violetten Endes des Spektrums. Wer suchte, der findet. Der Apothekergeselle Ritter konnte eine Substanz namens Hornsilber, heute Silberchlorid (AgCl) genannt, eine weiße Paste, die sich im Sonnenlicht rasch schwärzt. Es handelt sich um eine lichtinduzierte Reduktionsreaktion, bei der das Chlor in Bariumsulfit, einem phosphoreszierenden Material: Wenn sie eine Weile ins Sonnenlicht gelegt und dann ins Dunkle gebracht, kann man sie dort leuchten sehen. Man kennt das von älteren Lichtschaltern in nächtlichen Treppenhäusern. Goethe hatte seinen Leuchstein ins Spektrum gelegt und ähnliche Beobachtungen gemacht wie die, auf die sich Ritter für sein großes Experiment mit Hornsilber gestützt hatte: Während die Leuchsteine in roten Spektralbereichen nicht funktionieren, zeigen sie ihre stärkste Reaktion im Blauviolett. Es ist klar, warum Goethe auf dies Versuchsresultat zurückkam, als er sich mit Ritter traf. Er wollte wissen, ob die Leuchsteine auch im ultravioletten Licht zum Nachleuchten gebracht werden können. Eines schönen Tages hat Ritter die Sache für Goethe ausprobiert. In einer sofort publizierten Meldung schrieb er, dass „bononische Leuchstein, auch in den unsichtbaren Strahlen außerhalb des Violets des Prismabandes leuchtend werde. Dieser Versuch sieht einem Zauber ähnlich, indem hier Finsternis selbst Licht zu erzeugen scheint. Das Roth, und die Strahlen außerhalb des Roths hingegen, löschen dieses Licht gewöhnlich sehr schnell wieder aus. Die Wirkung ist nicht selten so schnell, daß es scheint, als gösse man Feuer mit Wasser aus.“ Damit hielt Ritter einen neuen Nachweis für das Ultraviolett in Händen. Interessant ist daran, dass Goethe schon lange vor Ritters epochalem Experiment mit dem Hornsilber alles beisammen hatte, um das UV-Licht zu finden. Warum zum Teufel hat er seine Leuchsteine nicht selbst außerhalb der sichtbaren Enden des Spektrums ausprobiert? Der Physiker Christoph Berger von der Technischen Hochschule Aachen hat diese Frage vor einigen Jahren aufgeworfen und Goethe eine antiwissenschaftliche Denkbremse vorgehalten; weil der Dichter nur beim äußeren Schein stehenden jüngeren Naturforscher weiter fortgesetzt und ausgehört worden, schließlich sich gar schon an jene Erfahrung an,



Die Spektren Newtons (links) und Goethes (rechts). Bei Newton wird Licht in finsterner Umgebung durch ein Prisma geschickt, bei Goethe ein Schatten in heller Umgebung. Jeder Newton-Farbe steht bei Goethe die Komplementärfarbe gegenüber. Denn an einem Ort im Goethe-Spektrum treffen die verschiedensten Newton'schen Lichtstrahlen ein, mit Ausnahme beispielsweise der roten. Wo sich aber sämtliches Licht vermischte, nur nicht das rote, bildet sich dessen hellblaue Komplementärfarbe. Foto: Ingo Neuhäuser, aus O. L. Müller, „Mehr Licht“ (Fischer 2015).

von der ich Ihnen mehrmals gesagt habe: daß die bononischen Leuchsteine an der gelbrothen Seite des Spectrums kein Licht empfangen, wohl aber an der blau-rothen. Die physischen Farben identifizieren sich hierdurch mit den chemischen. Mein Fleiß, den ich in dieser Sache nicht gespart habe, setz mich bey Beurtheilung der neuen Erfahrungen in die größte Aventure, wie ich denn auch gleich neue, die Sache weiter auszuführende Versuche ausgesonnen habe.“ Hier sieht man Goethe auf der Höhe der Forschung seiner Zeit. Lange vor seiner Kooperation mit Ritter war ihm ein verblüffendes Experiment mit bononischen Leuchsteinen gelungen, die er sich aus Italien mitgebracht hatte. Diese Steine bestehen im Wesentlichen aus Bariumsulfit, einem phosphoreszierenden Material: Wenn sie eine Weile ins Sonnenlicht gelegt und dann ins Dunkle gebracht, kann man sie dort leuchten sehen. Man kennt das von älteren Lichtschaltern in nächtlichen Treppenhäusern. Goethe hatte seinen Leuchstein ins Spektrum gelegt und ähnliche Beobachtungen gemacht wie die, auf die sich Ritter für sein großes Experiment mit Hornsilber gestützt hatte: Während die Leuchsteine in roten Spektralbereichen nicht funktionieren, zeigen sie ihre stärkste Reaktion im Blauviolett. Es ist klar, warum Goethe auf dies Versuchsresultat zurückkam, als er sich mit Ritter traf. Er wollte wissen, ob die Leuchsteine auch im ultravioletten Licht zum Nachleuchten gebracht werden können. Eines schönen Tages hat Ritter die Sache für Goethe ausprobiert. In einer sofort publizierten Meldung schrieb er, dass „bononische Leuchstein, auch in den unsichtbaren Strahlen außerhalb des Violets des Prismabandes leuchtend werde. Dieser Versuch sieht einem Zauber ähnlich, indem hier Finsternis selbst Licht zu erzeugen scheint. Das Roth, und die Strahlen außerhalb des Roths hingegen, löschen dieses Licht gewöhnlich sehr schnell wieder aus. Die Wirkung ist nicht selten so schnell, daß es scheint, als gösse man Feuer mit Wasser aus.“ Damit hielt Ritter einen neuen Nachweis für das Ultraviolett in Händen. Interessant ist daran, dass Goethe schon lange vor Ritters epochalem Experiment mit dem Hornsilber alles beisammen hatte, um das UV-Licht zu finden. Warum zum Teufel hat er seine Leuchsteine nicht selbst außerhalb der sichtbaren Enden des Spektrums ausprobiert? Der Physiker Christoph Berger von der Technischen Hochschule Aachen hat diese Frage vor einigen Jahren aufgeworfen und Goethe eine antiwissenschaftliche Denkbremse vorgehalten; weil der Dichter nur beim äußeren Schein stehenden jüngeren Naturforscher weiter fortgesetzt und ausgehört worden, schließlich sich gar schon an jene Erfahrung an,

von Riesen steht, kann ziemlich klein sein und doch weiter blicken als damalige Riesen und Zwerge. Goethe hatte in dieser Sache zunächst einfach kein Glück; damals war das Infrarot noch nicht bekannt, es gab also bis dahin keinen Grund für die Suche am anderen Ende des Spektrums. Auch ist zu bedenken, dass Herschels Entdeckung nur ein Zufallsfund war. Erst mit dieser Entdeckung kam die Suche nach dem Ultravioletten auf die Tagesordnung. Als es so weit war, stand Ritter mit der Polarität à la Goethe die letztlich zielführende Leitidee zu Gebote. Dass er im Lichte dieser Idee statt mit Hornsilber genauso gut mit Leuchsteinen hätte zum Ziel kommen können, ist keine kleine Ironie der Wissenschaftsgeschichte. Goethe ist wirklich knapp an der Entdeckung vorbeigeschrammt. Wer aufgepasst hat, mag einwenden: Sondernlich gut passen die Hornsilber-

Experimente Ritters nicht zur Polaritätsidee. Wenn sich das weiße Hornsilber im Ultravioletten schwärzt, im Infraroten aber kein Stück verändert – wo bleibt da der Umschlag der Gegensätze? Auf der einen Seite findet eine chemische Reaktion statt, auf der anderen Seite keine; das ist zu wenig. Müsste dort nicht ebenfalls eine Reaktion ablaufen, und zwar die entgegengesetzte, wenn die Polaritätsidee Hand und Fuß hätte? Nicht anders hat Ritter gedacht. Aus diesem Grund hat er gleich nach seiner epochalen Entdeckung weitergemacht. Sein naheliegender Gedanke: Das weiße Hornsilber kann im Infraroten nicht noch weißer werden; es ist ja schon weiß genug. Um die Schwärzungsreaktion umzukehren, muss man also mit einer grauen Substanz anfangen. Gesagt, getan: Ritter setzte eine längliche Hornsilberprobe zunächst so lange dem Sonnenlicht aus, bis ihre Oberfläche ein gleichmäßiges Grau aufwies. Diese vorbelichtete Probe legte er längs ins Spektrum und zwar so, dass die Enden der Probe ein gutes Stück überstanden, also in den unsichtbaren Fortsetzungen des Spektrums lagen. Welchen Versuchsausgang erwartet ein Anhänger der Polaritätsidee? Einfach: Im Ultravioletten muss sich die vorbelichtete, graue Probe weiter verdunkeln, bis sie wie gelblich schwarz wird – doch im Infraroten muss das glatte Gegenteil geschehen; hier muss sich die graue Probe aufhellen, bis sie weiß wird. Exakt das hat Ritter nach eigener Aussage beobachtet. Wenn die erste Reaktion eine lichtinduzierte Reduktionsreaktion gewesen ist, in Ritters Worten: eine Desoxydation, dann müsste die zweite Reaktion ihr Gegenteil sein: eine Oxydation. So weit, so schön. Das Dumme ist: Die chemische Reaktion, die Ritters epochaler Entdeckung des Ultravioletten aus heutiger Sicht zugrunde liegt, ist irreversibel, lässt sich also nicht umkehren. So ist es nicht verwunderlich, wenn ihm moderne Chemiestoriker einen krassen Bannspruch über den Kopf geschrien haben. Man kann es so sehen, es ist aber alles andere als konstruktiv. Immerhin war Johann Wilhelm Ritter damals einer der talentiertesten Experimentatoren seiner Generation im deutschsprachigen Raum. In den Geschichtsbüchern werden ihm Dutzende wichtiger Entdeckungen zugeschrieben. Soll sich ein Mann seines Schicksals auf dem Höhepunkt seiner Schaffenskraft so gründlich vertan haben? Das wäre nur plausibel, wenn uns keine andere Erklärung für seine wiederholten Berichte von der Aufhellungsreaktion vor Augen steht. Um Licht ins Dunkel zu werfen, hat die Chemikerin und Wissenschaftsphilosophin Anna Reinscher kürzlich versucht, Ritters Aufhellungsreaktion zu replizieren. Nach langen vergeblichen

Experimenten ist ihr schließlich ein vielversprechender erster Durchbruch gelungen. Dazu bereitete sie zunächst nach Ritters Originalrezept Proben aus weißem Silberchlorid vor, die sie anschließend zwanzig Sekunden lang im weißen Licht einer Xenonlampe vorbelichtete und damit grau verfärbte. Zuletzt legte sie diese graue Probe ins rote Licht einer LED-Lampe mit schmalen Wellenlängenbereich. Und in der Tat, schon nach fünf Minuten hellte sich die Probe sichtlich auf. Das ist zwar noch kein Nachweis der gesuchten Reaktion im Infraroten, passt aber zu Ritters Berichten, wonach die Aufhellungsreaktion nicht allein im unsichtbaren Infraroten, sondern auch schon in den roten Spektralbereichen stattfand, wenn auch langsamer. Ein weiterer Effekt ist fast noch spannender: Ritter hatte nur in seinem Tagebuch festgehalten, dass sich die Proben verfärbt hatten, und zwar ungefähr in derjenigen Farbe, mit der die Probe jeweils belichtet wurde. Auch dies hat sich fürs Erste bestätigt. Offenbar wurden im Herzogtum Weimar die weltweit allerersten Schritte zur Farbphotografie unternommen (siehe Bild rechts).

Welche chemische Reaktion liegt diesen Versuchen zugrunde? Bis auf Weiteres ist nur eines klar: Es kann sich nicht um die Umkehrung der UV-Reaktion Ritters handeln; diese Reaktion ist wirklich irreversibel. Das Chlorogelb entwickelt in die Luft, und so kann der Ausgangsstoff der Reaktion, das Silberchlorid, nicht aus dem anderen Reaktionsprodukt (dem Silber) wiederhergestellt werden. Der Chemiker Klaus Rademann von der Humboldt-Universität vermutet, dass sich die Aufhellungen und Verfärbungen durch die Physik der Atomecluster erklären lassen. Demzufolge sieht man in der ursprünglichen Schwärzungsreaktion Ritters nicht bloß eine Reihe unverbundener Silberatome, sondern deren Zusammenschluss in Form größerer Cluster aus vielleicht Hunderten von Atomen. In der Aufhellungsreaktion könnten diese Cluster zu kleineren Einheiten zerfallen und dadurch heller aussehen als ihre größeren Gegenstücke. Ritters Reaktionsprodukt Silber verwandelt sich laut dieser Hypothese natürlich nicht in den Ausgangsstoff Silberchlorid zurück; das Silber bleibt bestehen, verändert aber die Größe seiner Zusammenhänge. „Size matters“, so Rademann, es kommt auf die Größe an. Genauere Untersuchungen müssen zeigen, ob sich diese Hypothese erhärten lässt.

Olaf L. Müller lehrt Wissenschaftstheorie an der Berliner Humboldt-Universität. In seinem Buch „Mehr Licht“ (Fischer 2015) postuliert er die wissenschaftliche Gleichwertigkeit der beiden Spektren und löste eine heftige Kontroverse über Goethes Auseinandersetzung mit Newton aus. Sorensen erschien sein neuestes Buch „Ultraviolett, Ritters Werk und Goethes Beitrag“ (Wallstein 2021).

Das „allererste Farbfoto“: Diese – später leider nachgedunkelte – Hornsilberprobe diente aus Experimenten stammen, die Ritters Schüler Seebeck 1806/7 für Goethe durchgeführt hat. Foto: SciencePhotoLibrary

Die Energieskala der elektromagnetischen Strahlung kennen wir heute, ausgerechnet den Photonen aus der Mitte des sichtbaren Spektrums eine Sonderrolle für Symmetrieübertragungen à la Goethe und Ritter einzuräumen. Dies gilt auch für das Spektrum, das von der Sonne emittiert wird und durch die Erdatmosphäre zu uns gelangt. Nicht alle Wellenlängen sind in diesem Strahlungsmisch gleich stark vertreten, das heißt, von verschiedenen Wellenlängen sendet die Sonne unterschiedlich viele Photonen aus. Die uns von der Sonne erreichende elektromagnetische Strahlung beginnt mit geringen Strahlungsintensitäten im Bereich der Röntgenstrahlung bei 0,1 Nanometern und reicht bis zu Radiowellen von mehreren Metern Wellenlänge, wo die Strahlungsintensitäten ebenfalls gering sind. Zufälligerweise liegt das Maximum der Strahlungsintensität bei etwa 500 Nanometern (Blau), also groß in der Nähe der Mitte des sichtbaren Spektrums (580 nm). Immerhin liegt es überhaupt im sichtbaren Bereich! Das ist ein Hinweis darauf, dass sich die Augen im Laufe der Evolution an die hier herrschenden Bedingungen angepasst haben. Aber für die Zwecke Goethes und Ritters – die eine strenge Symmetrie im Newton'schen Spektrum annehmen – trägt das Intensitätsmaximum als Symmetriemerkmal nicht; es liegt viel zu weit im blauen Bereich, um zum Wechselspiel derjenigen komplementären Farbpolaritäten zu passen, die Ausgangspunkt ihres Denkens bildeten. Selbst wenn also Ritters Entdeckung des Ultravioletten auf aus heutiger Sicht haltlosen Voraussetzungen beruhte, war seine und Goethes Forschungsmethode damals ein vielversprechender Ansatz. *Olaf L. Müller*