

DIE ERFINDUNG



1.1 Die Lage in Berlin und Brandenburg um 1700

Im Schloss zu Cölln residiert um 1700 Friedrich III. von Hohenzollern (1657 – 1713). Er ist Kurfürst und Markgraf von Brandenburg aber auch Herrscher über einige weitere verstreute Gebiete, darunter auch des Herzogtums Preußen. Er regierte diese Ländereien schon seit 1688 als Nachfolger seines Vaters, des sogenannten Großen Kurfürsten Friedrich Wilhelm (1620 – 1688). Die meisten Ländereien des kleinen, leicht hinkenden Friedrich, der im Volksmund auch der Schiefe Fritz genannt wird, gehören zum damaligen deutschen Staat, der den offiziellen Namen Heiliges Römisches Reich Deutscher Nation trug. Wir können diesen Staat auch einfach kurz Deutsches Reich nennen.⁴

Friedrich gehörte als Kurfürst zu einem sehr kleinen, elitären Kreis im Deutschen Reich, denn von diesen Kurfürsten gab es zu dieser Zeit nur neun und nur sie waren berechtigt, den Herrscher des Staates, den deutschen König und römischen Kaiser zu wählen. Aber das reichte Friedrich nicht. Er wollte auch selbst König werden. Schließlich war sein südlicher Nachbar, der Kurfürst von Sachsen und Markgraf von Meissen Friedrich August (1670 – 1733) inzwischen auch schon zusätzlich noch König. Er hatte sich durch enorme Bestechungssummen und seinen Wechsel vom Protestantismus zum Katholizismus die polnische Königskrone faktisch gekauft. Noch heute ist er unter dem Namen August der Starke eine volkstümliche Figur.

Es war aber auch so, dass kein Teilterritorium des Deutschen Reiches zu einem Königreich gemacht werden konnte, wenn wir vom Sonder-

⁴ Klawitter/Pieper 2018.

fall des Königreiches Böhmen absehen. Wenn Friedrich König werden wollte, musste er wie August der Starke ein Territorium außerhalb des Reiches finden. Da er ja auch Herzog von Preußen war, kam man in seinem Gefolge auf die Idee, dieses Herzogtum Preußen zu einem Königreich zu erheben. Im Jahr 1700 waren die Arbeiten an diesem äußerst kostspieligen Projekt in vollem Gange. Teuer war es vor allem deshalb, weil es nicht ausreichte, das Herzogtum einfach in Königreich umzubenennen. Viel wichtiger war, dass diese Umbenennung, zumindest von den wichtigsten Playern, auch anerkannt wurde. Und die ließen sich diese Anerkennung in barer Münze bezahlen.

Nicht alle Minister des Kurfürsten von Brandenburg waren überzeugt, dass die Erringung des Königstitels ein erstrebenswertes Ziel sei. Aber wer da nicht mitspielte, konnte schnell in der Zitadelle Spandau verschwinden. Das traf Ende 1697 auch den langjährigen Vertrauten des Kurfürsten, den scheinbar allmächtigen Premierminister Eberhard von Danckelman (1643–1722), der enteignet und zu lebenslanger Haft verurteilt wurde. Danckelman hatte sich durch seine strenge und hochmütige Art eine ganze Reihe von Feinden geschaffen und ihre Intrigen, die ihm schon bewusst waren, lange Zeit nicht beachtet. Besonders angefeindet wurde er, weil er gleich sechs seiner Brüder mit Posten in der Berliner Regierung versorgt hatte. Man sprach vom Danckelmanschen Siebengestirn. Mit Danckelmans Sturz begann der Aufstieg von Johann Kasimir Kolbe (1643–1712) an die Spitze der Brandenburgischen Regierung.

Unter dem Schiefen Fritz war Berlin eine aufstrebende, rasch wachsende Stadt, die sich schnell zu einer Metropole entwickelte. Die älteren Stadtteile Berlin, Cölln und Friedrichswerder waren noch von gewaltigen Festungswerken umgeben. Diese hatte der Große Kurfürst nach dem Dreißigjährigen Krieg unter der Leitung seines Baumeisters Johann Gregor Memhardt (1607–1678) errichten lassen. Es sollte nicht noch einmal passieren, dass seine Haupt- und Residenzstadt fast wehrlos plündernden und umherstreifenden Feinden ausgeliefert war. Inzwischen war Berlin aber weit über die Memhardtschen Festungsmauern hinausgewachsen. Neben den verschiedenen alten Vorstädten, wie der Köpenicker oder der Spandauer Vorstadt, die sich zu eigenen Stadtteilen entwickelt hatten, gab es auch die neuen planmäßig angelegten Stadtteile Dorotheenstadt und



Abb. 5: Stadtplan von Berlin aus dem Jahr 1723 – „Die Königl. Residenz Berlin, wie selbige sich um das Jahr 1723 präsentiret“

Friedrichstadt. Offiziell wurden die einzelnen Berliner Stadtteile dann 1709 zur Haupt- und Residenzstadt Berlin vereinigt, nachdem sie vorher juristisch eigenständig waren.

Gebaut wurde in Berlin in dieser Zeit mehr als je zuvor. Sowohl innerhalb als auch außerhalb der Festungsmauern. Zu den großen, enorm teuren und langjährigen Bauvorhaben gehörte der Bau des Zeughauses und der totale Umbau und teilweise Neubau des Berliner Schlosses. Auch das kostete viel Geld.

1.2 Religiöse Entwicklungen in Deutschland

Um 1700 bestand die seit der Reformation im 16. Jahrhundert bestehende Trennung zwischen katholischen und evangelischen Gebieten weiter fort, wobei die gegenseitigen Anfeindungen aber nachgelassen hatten. Trotzdem führte diese Trennung zu der skurrilen Situation, dass es im Deutschen Reich über einhundert Jahre lang zwei verschiedene Kalender gab. Die katholischen deutschen Länder verwendeten den moderneren und genaueren gregorianischen Kalender, während die evangelischen

misten verzeichnet. In der uns interessierenden Zeitspanne betrifft das zum Beispiel den Hauptmann Johann Christoph Weydemann und Georg von Welling (1655–1727), der hauptsächlich durch das auch von Goethe intensiv studierte alchemistische Werk „Opus mago-cabbalisticum et theologicum“ bekannt geworden ist. Welling wollte aus Schwefelkies, das ist Pyrit, durch Zugabe von Silber Gold herstellen oder ausziehen,³⁸ während Hauptmann Weydemann sich mit der Herstellung von Silber begnügte.³⁹ Beide entpuppten sich später als Betrüger. Die umfangreichen von 1708 bis 1710 dauernden Versuche des von Welling fanden in der stillgelegten früheren Stahlfabrik von Felmy statt.

In den besagten Briefen von Frisch aus Berlin an Leibniz in Hannover können wir auch lesen, dass im Jahr 1709 unser Schweizer Ex-Offizier Johann Jacob von Diesbach ein Pulver gefunden habe, welches besser als die Pulver von Felmy und Meder sei. Mit diesem Pulver könne man Gold aus dem Kupfer ziehen, berichtet Frisch. Und zwar habe Diesbach ihm berichtet, dass man aus einem Pfund Kupfer Gold im Wert von 3 Talern, und das nach Abzug aller Unkosten, gewinnen könnte. Frisch sendet Leibniz in einem Brief sogar eine Probe von Diesbachs Pulver. Obwohl wir später nichts mehr von Diesbachs Pulver hören, wissen wir nun also, dass auch er alchemistisch aktiv war und den Stein der Weisen suchte.

1.12 Von der Alchemie zur Chemie und die Rolle von Georg Ernst Stahl

Wir haben in den vorangegangenen Kapiteln viel von Alchemie gesprochen und ab und an ist auch einmal der Begriff Chemie gefallen. Aber was ist denn eigentlich Alchemie und wie unterscheidet sie sich von der Chemie?

In unserer heutigen Sichtweise ist die Chemie eine seriöse Naturwissenschaft, die sich mit dem Aufbau, den Eigenschaften und der Umwandlung von Stoffen durch chemische Reaktionen beschäftigt und eine imposante, nicht unumstrittene Großindustrie hervorgebracht hat. Chemiker

38 Geheimes Staatsarchiv Preußischer Kulturbesitz Berlin, Signatur: I. HA Geheimer Rat, Rep. 49 Fiscalia, R120–R123.

39 Geheimes Staatsarchiv Preußischer Kulturbesitz Berlin, Signatur: I. HA, Rep. 94, IX. C. Nr. 9 „Hauptmann Weydemann, Laborant soll Silber machen“.

haben ein aufwendiges Studium zu absolvieren, welches neben theoretischen Kenntnissen auch praktische Fähigkeiten der nötigen Labortechniken vermittelt.

Die Alchemie dagegen gilt als unwissenschaftlich, weil sie sich mit der nicht möglichen Umwandlung chemischer Elemente zu Silber oder Gold durch chemische Reaktionen und der Herstellung unsterblich machender Arzneien beschäftigt. Durch absichtlich nebulöse Beschreibung von Experimenten, wird eine reproduzierbare Nacharbeit erschwert oder gar ganz verhindert. Die Alchemisten negieren naturwissenschaftlich erwiesene Tatsachen, entweder aus Unwissenheit oder gar wissend in betrügerischer Absicht.

Doch diese Trennung zwischen diesen beiden Begriffen, Alchemie und Chemie, gibt es geschichtlich gesehen noch gar nicht so lange. Sie entstand erst an der Wende vom 17. zum 18. Jahrhundert. Vorher wurden die Begriffe Chemie und Alchemie synonym gebraucht. Ernsthaft wissenschaftliche Werke, wie zum Beispiel die „Alchemia“ des Andreas Libavius von 1597,⁴⁰ nutzen den Begriff Alchemie, während ein spekulatives Werk, wie die 1677 in Hamburg herausgegebenen „Chymischen Schriften“ des Basilius Valentinus⁴¹, den Begriff Chemie verwendet. Also hier ist der Gebrauch der Bezeichnungen genau umgekehrt zur heutigen Verwendung, einfach weil Chemie und Alchemie damals dasselbe bezeichneten und beide Begriffe sowohl für den mehr wissenschaftlichen als auch für den mehr spekulativ-magischen Bereich eingesetzt wurden.

Das Wort Chemie ist direkt aus der altgriechisch-ägyptischen Bezeichnung Chemeia (χημεία) für die sich damals entwickelnde Experimentierkunst entlehnt, während der Begriff Alchemie zwar auch von dort stammt, aber durch den Umweg über die arabische Hochkultur zu uns kam und daher den vorangestellten arabischen Artikel al- vor das Wort Chemie gesetzt bekam. Aus dem arabischen al-kimiya wurde später das lateinische Alchemia.

Um dem Dilemma zu entgehen, dass die Chemie/Alchemie vor dem 18. Jahrhundert mit den heutigen Begriffen Chemie und Alchemie nur unzureichend beschrieben werden kann, haben Wissenschaftshistoriker

40 Libavius 1597.

41 Anon. 1677.

vorgeschlagen, für diese Zeit den Begriff Chymie (im englischen Sprachraum chymistry) zu verwenden.⁴² Ob sich das durchsetzen wird, werden wir in einigen Jahren sehen.

Um 1700 herum, begann sich die moderne wissenschaftliche Chemie herauszubilden. Ernsthaft wissenschaftlich arbeitende Chemiker versuchten sich von den unwissenschaftlich spekulativ oder gar betrügerisch arbeitenden abzusetzen. Das führte letztendlich dazu, dass wir heute die wissenschaftliche Chemie und die unwissenschaftliche Alchemie kennen.

Die wichtigste Persönlichkeit, die die Entwicklung der Chemie/Alchemie hin zu einer Naturwissenschaft im heutigen Sinne vorangetrieben hat, war der aus dem fränkischen Ansbach stammende Arzt Georg Ernst Stahl (1659–1734),⁴³ der auch in unserer Geschichte des Berliner Blaus eine gewisse Rolle spielt. Stahl hatte sich schon in seiner Jugend intensiv mit chemischen Fragestellungen beschäftigt. Von 1679 bis 1684 studierte er in Jena Medizin. Nach seiner im Januar 1684 erfolgten Promotion zum Doktor der Arzneigelehrtheit arbeitete er als Arzt in Jena, unterrichtete aber bereits auch als eine Art Privatdozent an der Jenaer Universität. Sein chemisches Collegium Jenense war legendär und wurde als Vorlesungsmitschrift verschiedener Studenten zum Teil noch Jahrzehnte später in Buchform veröffentlicht. Zwischen 1687 und 1694 war Stahl Leibarzt bei einem der Weimarer Herzöge, bevor er als zweiter Professor für Medizin an die 1694 von Kurfürst Friedrich III. neu gegründete Universität Halle berufen wurde. Halle gehörte nämlich im Ergebnis des Dreißigjährigen Krieges seit einigen Jahren zum Herrschaftsgebiet der brandenburgischen Hohenzollern. Der Halleschen Universität gelang es in erstaunlich kurzer Zeit nach ihrer Gründung, zu einer führenden Eliteuniversität im deutschsprachigen Raum zu werden. Hauptgrund dafür war die erfolgreiche Berufungspolitik für die Professoren, durch die es gelang, auf nahezu allen Feldern absolute Koryphäen zu gewinnen. Noch heute werden die beiden Halleschen Medizinprofessoren Friedrich Hoffmann (1660–1742) und Georg Ernst Stahl von Wissenschaftshistorikern als die Leuchttürme von Halle bezeichnet.⁴⁴ Zusammen mit Hermann Boer-

42 Newman/Principe 1998.

43 Strube 1984.

44 Ceglia 2009.

Abb. 17: Porträt des Arztes und Chemikers Georg Ernst Stahl



haave (1668–1738) aus Leiden zählt man Hoffmann und Stahl zu den drei führenden Medizinern Europas in ihrer Zeit. Neben der Medizin blieb für Stahl die Chemie immer ein wichtiges Arbeitsgebiet und in der Rückschau aus heutiger Sicht hat er in der Chemie Bedeutenderes geleistet als in der Medizin. Aber sicherlich hätte er, wenn es ihn damals schon gegeben hätte, in beiden Disziplinen den Nobelpreis bekommen.

Als Medizinprofessor in Halle war Stahl mit seinen verschiedenen Pflichten als Hochschullehrer eigentlich gut ausgelastet. Trotzdem fand er in dieser Phase die Zeit, seine umwälzende Phlogistontheorie auszuarbeiten. Diese Theorie basierte zwar auf Vorarbeiten des Chemiker-Alchemisten und Ökonomen Johann Joachim Becher (1635–1682), war aber eine weitgehend eigenständige Entwicklung Stahls, durch die die Chemie zur Wissenschaft wurde.⁴⁵ Stahl nahm an, dass das Phlogiston, welches er auf Deutsch das „brennliche Wesen“ nannte, eine Substanz sei, die bei Verbrennungsprozessen aus den Stoffen entweicht und bei Reduktionsprozessen von den Stoffen wieder aufgenommen wird. Damit gelang ihm eine Systematisierung scheinbar ganz unterschiedlicher chemischer Reaktionen. Er ordnete die Verbrennung von Kohle oder organischen Stoffen und die Bildung von Metalloxiden (damals „Kalke“) aus Metallen derselben chemischen Reaktion zu, der Abgabe von Phlogiston. Durch Aufnahme von Phlogiston zum Beispiel aus Kohlepulver konnten die Metalloxide wieder zum Metall zurückreduziert werden. Dieser Vorgang der Metallkalkbildung

45 Mühlpfordt 1985.

aus dem Metall und der Rückreaktion vom Kalk zurück zum Metall konnte beliebig oft wiederholt werden. Diese erste umfassende chemische Reaktionstheorie hatte etwa einhundert Jahre Bestand. Dann gelang es dem Franzosen Antoine Laurent de Lavoisier (1743 – 1794), basierend auf vielen neuen Erkenntnissen der chemischen Forschung, eine bessere Erklärung für die von Stahl an sich richtig erkannten gleichen chemischen Reaktionen zu finden. Wenn bei einer chemischen Reaktion nach Stahl Phlogiston abgegeben wird, erfolgt nach Lavoisier die Aufnahme von Sauerstoff, Oxygen, also eine Oxidation. Wenn nach Stahl bei einer Reduktion Phlogiston aufgenommen wird, wird nach Lavoisier in Wirklichkeit Sauerstoff abgegeben. Lavoisiers Oxidations- und Reduktionstheorie gilt im Grundsatz noch heute, aber Stahl hat den Weg bereitet.

Stahls Phlogistontheorie, die Anfang des 18. Jahrhunderts immer mehr Anhänger fand, führte auch dazu, dass für typisch alchemistische Reaktionen wie die Umwandlung von Quecksilber zu Silber oder Gold kein Platz mehr war. Diese chemischen Elementumwandlungen waren in der Phlogistontheorie nicht vorgesehen. Das führte dazu, dass ernsthafte Wissenschaftler das Goldmachertum vehement ablehnten und diejenigen, die weiter daran arbeiteten, ob in gutem Glauben oder als Betrüger, zu Außenseitern und Scharlatanen degradiert wurden. Seriöse Chemiker oder allgemein Naturwissenschaftler, die weiterhin an der Goldmacherei interessiert waren, und die gab es durchaus noch, betrieben dieses Hobby dann ganz im Verborgenen, um nicht als, man würde heute vielleicht sagen, Phlogistonskeptiker, geächtet zu werden. Der prominenteste Naturwissenschaftler dieser Zeit, der heimlich auch an der Alchemie forschte, war Isaac Newton (1642 – 1726). Erst mehr als 200 Jahre nach seinem Tod fanden Wissenschaftshistoriker in seinem Nachlass seine umfangreichen Aufzeichnungen zu diesem Thema.⁴⁶

Übrigens ist dieser Übergang von Alchemie zur Chemie auch bei Stahl selbst festzustellen. In seinen frühen chemischen Schriften und Vorlesungen, wie dem Collegium Jenense, äußert er sich noch relativ bejahend zu der Möglichkeit, Gold aus anderen Metallen herstellen zu können. Im Laufe seiner Weiterentwicklung wird seine Stellung zu dieser Frage

46 Dobbs 1975.

immer skeptischer und nach 1710 lehnt er diese Möglichkeit in seinen Publikationen konsequent ab.⁴⁷

1.13 Dippel in Berlin

Nun kommen wir wieder zu Johann Conrad Dippel. Wir erinnern uns, er war im Herbst 1704 von Hessen nach Berlin gekommen. Graf August von Wittgenstein, der ihn wahrscheinlich schon persönlich kannte⁴⁸, hatte ihn als vielversprechenden Alchemisten in die preußischen Lande geholt. Es wird berichtet, dass er ein gut ausgestattetes Laboratorium in einem ansehnlichen Haus zur Verfügung gestellt bekam. Aber Dippel arbeitete nicht nur am Stein der Weisen, sondern war wohl ganz allgemein als Chemiker aktiv, um so kommerziell verwertbare Produkte herzustellen. Besonders bekannt ist das in Berlin von ihm erstmals hergestellte sogenannte Dippelsche Tieröl, das *Oleum animale Dippelii*.

Einige Monate nachdem Dippel in Berlin eingetroffen war, kam auch ein gewisser Johann Georg Rosenbach (1678 – 1747) in die preußische Hauptstadt.⁴⁹ Rosenbach, ein Sporergeselle, also im Gewerbe der Herstellung von Sporen tätig, war wie Dippel ein radikaler Pietist. Er war aus der pietistischen Hochburg Halle nach Berlin gekommen, war aber als Radikaler mit den in seinen Augen viel zu lauen Hallensern sehr unzufrieden. Es dauerte nicht lange und Rosenbach quartierte sich bei Dippel ein und begann auch bald, von Dippel angeleitet, in dessen Labor mitzuarbeiten. Auch der Laborant Bernhard Feldmann⁵⁰ und ein junger Gehilfe namens Rösser, ein späterer Hamburger Arzt, arbeiteten in Dippels Labor mit.

Über Dippels Berliner Versuche, Gold herzustellen, ist leider nichts überliefert. Dafür aber umso mehr über Dippels berühmtes Tieröl und das ist auch sehr interessant. Allerdings war es gar nicht Dippel, der in Berlin die Experimente zur Tierölherstellung begonnen hatte, sondern sein Förderer Graf August von Wittgenstein, der ja auch selbst alchemistisch arbeitete. Er hatte, aus welchem Grund auch immer, begonnen, ein Öl durch Destillation aus menschlichen Exkrementen („*ex stercore*

47 Chang 2007.

48 Andreas 1993.

49 Fritz 1949, 52.

50 Anon. 1777, 505.

humano“), also zu gut Deutsch, aus Scheiße, herzustellen.⁵¹ Um dieses Öl klar und farblos zu machen, wurde es einer wiederholten Rektifikation unterzogen, also das gewonnene Destillat wurde mehrfach erneut aus einer frischen Retorte überdestilliert. „Es gehören aber viele Retorten, und grosser Fleiß mit vieler Gedult dazu“,⁵² berichtete ein zeitgenössischer Chemiker. Wahrscheinlich sollte schon das Wittgensteinsche Öl als Arznei dienen. Im Laufe von Wittgensteins Zusammenarbeit mit Dippel begann letzterer, andere Ausgangsstoffe für das Öl zu suchen. Es wird berichtet, dass er dabei sowohl Hirschhorn, als auch das Blut verschiedener Tiere, insbesondere Hirschblut⁵³, als geeignete Substrate erkannte. Aber auch das aus diesen Ausgangsstoffen heraus destillierte Öl war dunkelbraun gefärbt und trüb. Ziel war aber ein klares und farbloses Produkt. Dippels Methode zur entsprechenden Reinigung bestand darin, dass die Rektifikation aus einer Mischung des überdestillierten Öls mit „an der Luft zerfallenen Kalk“ erfolgte. Wenn man diese Rektifikation über Kalk 15 bis 16 Mal durchführt, erhält man Dippels Tieröl, wobei die Arbeit als „sudelhaft und mühsam“⁵⁴ beschrieben wird.

Woraus bestand denn nun das Dippelsche Tieröl eigentlich? Es ist eine Mischung aus einer Vielzahl organischer Substanzen mit einem großen Anteil stickstofforganischer Verbindungen, unter anderem von Pyrrolen und Nitrilen.⁵⁵ Es hat einen „sehr durchdringenden und ziemlich widrigen Geruch“. Gegner und Kritiker Dippels nannten sie die „Stinck-Artzney“.⁵⁶ Dippel pries sein Tieröl zuerst als ein Medikament an, mit dem eine Vielzahl von Krankheiten zu heilen sei. Darüber werden wir an späterer Stelle noch im Zusammenhang mit seiner Doktorarbeit an der Universität Leiden hören. Mit den Jahren wurde jedenfalls der von Dippel angegebene Anwendungsbereich seines Tieröls immer begrenzter und

zuletzt wurde das Mittel von ihm als *Oleum Antiepilepticum* nur noch bei epileptischen Anfällen empfohlen.

Man muss zum Abschluss dieses Abschnitts über das Dippelsche Tieröl noch anmerken, dass die Herstellung von Tierölen aus Hirschhorn (*Cornu cervi*) zu Dippels Zeit schon länger üblich war. Neu war bei Dippel, dass er neben Hirschhorn auch andere tierische Ausgangsstoffe, wie eben getrocknetes Blut, zur Tierölherstellung nutzte.

Ein anderes von Dippel in seiner Zeit in Berlin erstmals fabriziertes Medikament war der Dippelsche Wundbalsam. Auch dieser stammte, wie schon das Dippelsche Tieröl, eigentlich nicht von Dippel, sondern von einem französischen Arzt, der sich als aus Frankreich vertriebener Hugenotte in Berlin niedergelassen hatte und in dessen Familienbesitz das Rezept schon länger befindlich war. Nachdem Dippel in den Besitz des Rezeptes gelangt war, stellte er das Mittel selber her und machte zusammen mit einem Freund einen Versuch mit einem jungen Hund. Dem Tier wurde ein Nagel in den Kopf geschlagen und zwar dort, wo „die Wunde am meisten letal wäre“.⁵⁷ Der Hund bekam etwas Wundbalsam in die Wunde geträufelt und auch etwas in den Hals und soll wieder schnell genesen sein. Als Dippel gegen Ende des Jahres 1706 von dem jungen Arzt Johann Samuel Carl (1677 – 1757) in Berlin besucht wurde, gab er ihm eine Probe des Wundbalsams mit auf seine Reise in die Universitätsstadt Halle. Dort prüften dann die beiden renommiertesten Ärzte des preußischen Königreiches, die Halleschen Medizinprofessoren Friedrich Hoffmann und Georg Ernst Stahl das Mittel auf gleiche Art und Weise wie Dippel, also in dem sehr drastischen Tierversuch mit jeweils einem Hund und einem Nagel. Es wird wiederum berichtet, dass beide Hunde genesen.⁵⁸

In einem Brief von Dippel an seinen Freund, den Baron Geuder, genannt Rabensteiner in Utrecht, wird auch die Rezeptur offengelegt. Demnach stellt man den Dippelschen Wundbalsam durch Auspressen von jeweils einem Pfund der frischen Kräuter Heil-Ziest, Echter Kerbel

51 Schulze 1745, 132.

52 Ebd., 131.

53 Carl 1733, 70.

54 Christiani Democriti 1736, 198 (kritisch kommentierte Übersetzung des lateinischen Originals).

55 Aynsley/Campbell 1962.

56 Carl 1733, 72.

57 Brief von Johann Conrad Dippel vom 27.7.1706 aus Berlin an den Baron von Geuder, genannt Rabensteiner, Landesarchiv NRW Abteilung Westfalen, 6507, Msc. VII, Regierungsbezirk Arnsberg, Fürstentum Nassau-Siegen, 1705 – 1737.

58 Kundmann 1720, 308 – 312.

und Wald-Sanikel her. Der ausgepresste Saft wird mit 4 Pfund rektifiziertem Weinessig, also recht konzentrierter Essigsäure, und einem Pfund Steinsalz, also Natriumchlorid, vermischt und dann im Wasserbad überdestilliert. Das sei schon alles. Weitere Heilkräuter könne man hinzugeben, müsse es aber nicht. Später wurde der Dippelsche Wundbalsam in Apotheken auch als Tinctura Vulnerabilia verkauft.

Wir sehen an diesen Beispielen, woran Dippel in seinem Laboratorium gearbeitet hat.

Aber Dippel war in Berlin nicht nur als Alchemist tätig, sondern verfasste doch wieder die eine oder andere theologische Schrift. In seinem Buch „Ein Hirt und eine Herde“ aus dem Jahr 1706 fordert er eindringlich eine Vereinigung der verschiedenen christlichen Glaubensrichtungen und versucht, einen Weg dazu aufzuzeigen.⁵⁹

1.14 Die Erfindung des Berliner Blaus

Wir haben in den vorigen Abschnitten den Schauplatz der Erfindung des Berliner Blaus und das Umfeld, in der sie stattfand, näher kennengelernt. Nun wollen wir uns endlich mit dieser Entdeckung im Detail beschäftigen.

Es sind heute drei zeitgenössische Quellen bekannt, die uns darüber Auskunft geben, eine Chronik eines Berliner Stadtteils,⁶⁰ ein wissenschaftliches Buch über die Phlogistontheorie von Georg Ernst Stahl⁶¹ und das schon erwähnte Senckenbergische Tagebuch.

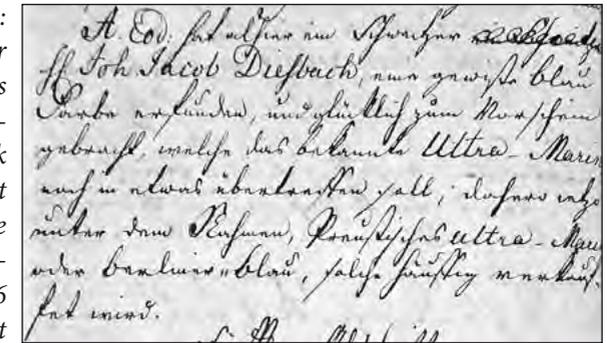
Beginnen wir mit der Chronik. Sie stammt von einem gewissen Joachim Ernst Berger (1666–1734), einem in der Uckermark geborenen Theologen und Lehrer. Er war seit 1697 Erster Prediger an der Jerusalemkirche und der Neuen Kirche in der Berliner Friedrichstadt. Berger, der auch Autor mehrerer theologischer Werke war, hatte die handschriftliche Chronik mit dem Titel „Kern aller Friedrichs-Städtischen Begebenheiten“ versehen. Man findet sie heute in der Handschriftenabteilung der Staatsbibliothek Preussischer Kulturbesitz zu Berlin. In dieser Chronik beschreibt

⁵⁹ Dippel 1706a.

⁶⁰ Berger 1730, 26.

⁶¹ Stahl 1731, 280–284. Die Übersetzungen aus dem Lateinischen ins Deutsche stammen von Manfred Kraft.

Abb. 18:
Entscheidender
Textausschnitt aus
der handschriftlichen
Chronik
von Joachim Ernst
Berger, die die
Erfindung des Berliner
Blaus für 1706
erwähnt



Berger Ereignisse aus allen Berliner Teilstädten, allerdings mit besonderem Fokus auf seine Friedrichstadt. In der Chronik lautet der zweite Eintrag für das Jahr 1706:

„hat alhier ein Schweitzer ein [...] H. Joh. Jacob Diesbach, eine gewisse blau Farbe erfunden, und glücklich zum Vorschein gebracht, welche das bekannte Ultra-Marin noch in etwas übertreffen soll; dahero ietzo unter dem Nahmen, Preussisches Ultra-Marin oder Berliner Blau, solche günstig verkauft wird.“

Damit kennen wir das Jahr der Erfindung und einer der Erfinder wird namentlich genannt. Aber wie lief die Erfindung ab und war Johann Jacob (von) Diesbach wirklich der einzige Erfinder?

Eine der Quellen, welche die Erfindung beschreibt, ist das bereits 1731, also 25 Jahre nach der Erfindung, veröffentlichte Buch „Experimenta, Observationes, Animadversiones, CCC Numero, Chymicae et Physicae“ von Georg Ernst Stahl. Dieser lateinische Titel lässt sich in etwa mit „300 chemische und physikalische Experimente, Beobachtungen und Bemerkungen“ übersetzen. In diesem Buch geht es im Kern um 300 Experimente, mit denen Stahl seine Phlogistontheorie zu untermauern versucht. Eines dieser Experimente ist die Herstellung von Berliner Blau. In diesem Zusammenhang beschreibt er die erstmalige Herstellung dieser Substanz, also ihre Erfindung, so wie er sie gehört hat, denn zum Zeitpunkt der Erfindung 1706 war Stahl noch Professor in Halle. Erst 1715 wurde er als Erster Leibarzt des preussischen Königs Friedrich Wilhelm I., des Soldatenkönigs, nach Berlin berufen, also neun Jahre nach der Erfindung. Aber

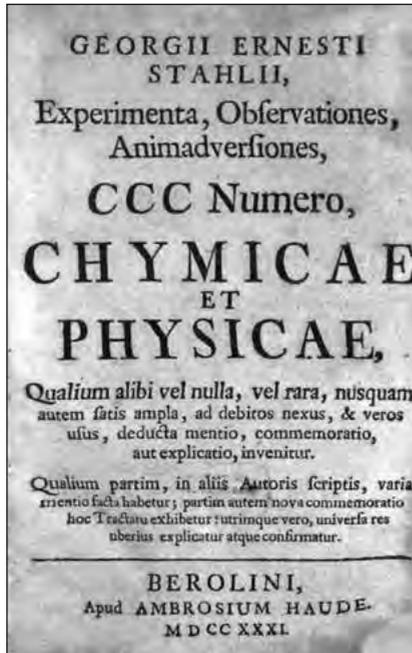


Abb. 19: Titelblatt des Buches von Georg Ernst Stahl, in welchem die Erfindung des Berliner Blaus beschrieben ist

er konnte zu dieser Zeit noch direkt mit einem Beteiligten und Personen aus dem nächsten Umfeld sprechen.

Stahl schreibt in diesem kurzen Abschnitt seines Buchs, es sei „der Mühe wert [...], das erste Experiment, wie es sich ereignet haben soll, zur fortwährenden Erinnerung an diese Begebenheit schriftlich festzuhalten.“ Damals habe Dippel, ein „wissbegieriger Erforscher der Chemie, ausgestattet, wie man sagt, mit einem zweckmäßigen Laboratorium“ in Berlin gelebt. Neben

anderen Versuchen habe er Tieröl („Oleum animale“) durch wiederholte Destillation von Pottasche gereinigt. Dadurch hatte er „eine beträchtliche Menge eines derartigen, bei der wiederholten Austreibung jenes Öls zurückgebliebenen Salzes, die in Gläsern aufgehoben worden ist“, vorrätig.

Pottasche ist chemisch gesprochen Kaliumcarbonat K_2CO_3 , welches damals hauptsächlich durch Auslaugen von Asche in großen Pöten gewonnen wurde. Dazu wurde zum Beispiel Holz verbrannt. Nach dem Auslaugen der dadurch gewonnenen Asche mit Wasser wurde die so erhaltene Lauge bis zur Trockne eingedampft und danach im Feuer calciniert. Das weiße Pulver ist hygroskopisch, nimmt also leicht Wasser auf und reagiert dann stark alkalisch, weil dabei auch Kalilauge – KOH, Kaliumhydroxid –, entsteht. Da es sich nicht verflüchtigt, wurde dieses Alkali von den Chemiker-Alchemisten auch fixes Alkali genannt, im Gegensatz zum leicht flüchtigen Ammoniak NH_3 , der flüchtiges Alkali hieß. Pottasche wurde aber nicht nur durch Auslaugen von Holzasche hergestellt, sondern man konnte sie auch aus Weinstein durch Verpuffung mit glei-

Abb. 20: Cochenilleläuse auf Feigenkaktus (Opuntie), aufgenommen auf einer Opuntien-Plantage auf Lanzarote 2012



chen Teilen Salpeter, also Kaliumnitrat KNO_3 , gewinnen. So viel zur Pottasche, die Dippel wohl zur Reinigung seines Tieröls verwendete, jedenfalls wenn wir Stahl folgen.

Doch bleiben wir bei Stahls Bericht über die Berliner-Blau-Erfindung. Stahl berichtet nämlich weiter, dass in Dippels Labor damals ein Künstler namens Diesbach, also unser Johann Jacob von Diesbach, gearbeitet habe. Der habe für Maler eine rote Lackfarbe, den sogenannten Florentiner Lack hergestellt.

Was ist denn nun schon wieder Florentiner Lack? Wie der Name schon sagt, wurde er in Florenz erfunden, und zwar, das ist etwas legendenhaft, von einem Franziskanermönch, der ein Mittel gegen Fleckfieber finden wollte.⁶² Hergestellt wird Florentiner Lack aus dem roten Farbstoff der Cochenilleläuse (Dactylopius coccus). Der Farbstoff heißt Karminsäure, wird aber auch Cochenillerot genannt.⁶³ Die Cochenilleläuse lebten ursprünglich auf bestimmten Kaktusarten, den sogenannten Opuntien, in Süd- und Mittelamerika. Schon vor der Eroberung dieser Gebiete durch die Spanier nach 1492 wurde das Cochenillerot von den Einwohnern dieser Länder gewonnen und als Farbstoff zum Färben von Textilien eingesetzt. Die Spanier führten diesen roten Farbstoff dann auch in Europa ein. Cochenillerot ist aber nur ein Farbstoff. Bei der Florentiner-Lack-Herstellung macht man daraus ein Pigment.

⁶² Pfingsten 1789, 147 – 150.

⁶³ Schweppe 1993, 259 – 268.

Dazu kurz folgende Erklärung: Grundsätzlich werden Farbstoffe in zwei Gruppen eingeteilt, in Farbstoffe und Pigmente. Farbstoffe sind im entsprechenden Anwendungsmedium, also zum Beispiel in Wasser löslich, Pigmente sind unlösliche Feststoffe. Farbstoffe setzt man zum Beispiel zum Färben von Stoffen ein, Pigmente im Druck oder in der Malerei. Bei der Farblackherstellung wird ein löslicher Farbstoff durch eine chemische Reaktion in einen unlöslichen Zustand überführt, so dass man praktisch ein Pigment erhält.

Genau das machte Johann Jacob von Diesbach an einem Tag des Jahres 1706 im Laboratorium von Dippel in Berlin. Er stellte auf Anforderung aus Cochenilleläusen ein rotes Pigment für einen Malerlack her. Dazu pulverisierte er zuerst die getrockneten Cochenilleläuse. Dann warf er dieses Pulver in eine warme wässrige Alaunlösung. Alaun ist eine Kalium-Aluminiumsulfatverbindung. In dieser leicht sauer reagierenden wässrigen Lösung löst sich die Karminsäure. Die Lösung färbt sich dabei tiefrot ein.

Man filtriert die festen Cochenilleläusreste ab und fällt dann aus dieser roten Lösung durch Zugabe der richtigen Menge einer alkalischen Pottaschelösung den roten Florentiner Lack aus. Bei dieser Ausfällung entsteht aus dem in saurer Lösung gelösten Alaun durch Neutralisierung mit der Pottaschelösung festes weißes Aluminiumhydroxid, Tonerdehydrat. An diesem festen pulverförmigen Träger werden die Karminsäuremoleküle an der Oberfläche adsorbiert, wodurch das Material die rote Farbe der Karminsäure erhält.⁶⁴ Nach Abfiltrieren und Trocknen hat man dann das



Abb. 21: Tiefrote Karminsäurelösung, hergestellt aus Cochenilleläusen

⁶⁴ Ebd., 278–281.



Abb. 22: Florentiner Lack, hergestellt vom Autor

Abb. 23: Florentiner Lack, vom Autor hergestellt mit Zusatz von Eisen(II)-sulfat

auslieferbare Produkt. Das ist die übliche Art und Weise der Herstellung des Florentiner Lacks.

Diesbach hatte, und das ist sehr wichtig, zu der warmen Alaunlösung noch englisches Vitriol, also Eisen(II)-sulfat FeSO_4 hinzugegeben. Das verschiebt, wie Versuche des Autors zeigten, den Farbton der roten Karminsäure etwas in Richtung Violett. Vielleicht hatten sich seine Auftraggeber genau so ein violettstichiges Rotpigment gewünscht.

Bei der denkwürdigen ersten Herstellung des Berliner Blaus fragte Diesbach Dippel, wie Stahl berichtet, ob er die oben beschriebene, in Gläsern aufbewahrte bei der Reinigung des Tieröls eingesetzte Pottasche verwenden dürfe. Dippel stimmte zu und Diesbach erhielt nun auf einmal anstatt seiner roten eine tiefblaue Ausfällung. Diesbach sei überrascht gewesen, schreibt Stahl, und habe sich an Dippel gewandt, der jetzt erkannte, um welche Pottasche es sich bei der von Diesbach verwendeten handelte. Da die besagte verunreinigte Pottasche ihre besonderen blaufärbenden Eigenschaften durch Mischung mit einem aus Blut abdestillierten Tieröl und nachfolgende Erwärmung erhalten hatte, war für Dippel klar, was zu machen war: Pottasche direkt mit getrocknetem Blut entsprechend mischen und kräftig erhitzen. – Das ist, mit einigen Erklärungen versehen, die Beschreibung der Erfindung des Berliner Blaus von 1706 durch Stahl im Jahr 1731.

Es gibt aber noch eine zweite, bisher weniger bekannte Beschreibung der Erfindung des Berliner Blaus, und zwar durch Dippel selbst, aufgeschrieben durch seinen jungen Freund und Bewunderer Johann Christian Senckenberg in dessen Tagebuch. Sie stammt aus dem Jahr 1732,

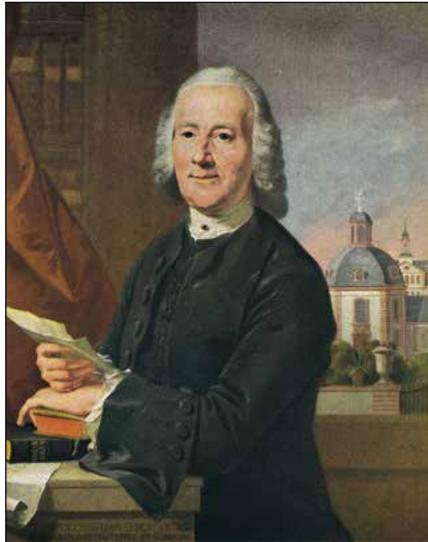


Abb. 24: Bildnis des Johann Christian Senckenberg (1707–1772), Gemälde von Anton Wilhelm Tischbein von 1771

wurde allerdings erst vor wenigen Jahren für die Forschung zugänglich. Denn erst seit 2010 werden die von 1730 bis 1772 laufenden etwa 40.000 engbeschriebenen und extrem schwer lesbaren Blätter des Senckenbergischen Tagebuchs transkribiert.

Johann Christian Senckenberg war ein wohlhabender Arzt in Frankfurt am Main. Da seine

Kinder vor ihm starben, gab er sein Vermögen in eine gemeinnützige Stiftung, aus der unter anderem die heutige, seinen Namen tragende Frankfurter Universitätsbibliothek und die Senckenberg Gesellschaft für Naturforschung hervorgegangen sind. Aber in der Zeit, die uns interessiert, war es noch nicht so weit, Senckenberg hatte sein Medizinstudium in Halle bei Friedrich Hoffmann abgebrochen und war zu seiner Mutter nach Frankfurt zurückgekehrt. In dieser Zeit der Krise, die allerdings keine finanzielle war, denn seine Familie hatte ausreichend Geld, besuchte er den von ihm verehrten Johann Conrad Dippel im April und im August 1732 jeweils für einige Tage in Berleburg.⁶⁵ In dieser Zeit führte Senckenberg schon äußerst akribisch Tagebuch, auch über sein persönliches Befinden. Man kann dort ganz erstaunliche Details lesen, wie zum Beispiel Aussagen zum Geruch seiner Fürze, ich zitiere ein kurzes Beispiel aus dem Lateinischen ins Deutsche gebracht: „Aufstoßen, Darmrumpeln, sulfurisch stinkender Furz“. Aber das nur am Rande.

Bei Senckenbergs zweitem Besuch bei Dippel in Berleburg erzählte ihm Dippel am 22. August 1732 die Geschichte der Erfindung des Berli-

ner Blaus, so wie er sie in Erinnerung hatte.⁶⁶ Demnach drehte sich Dippels Berliner Laborarbeit damals nicht um sein Tieröl, sondern um ein Sal Volatile, von dem er eine größere Menge herstellte. Als Sal Volatile, also flüchtiges Salz, bezeichnete man in dieser Zeit meist Ammoniumhydrogencarbonat, welches instabil ist und auch unter normalen Umgebungsbedingungen langsam in Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser zerfällt. Der entweichende Ammoniak gibt dem Sal Volatile einen scharfen, stechenden Geruch. Diese daher auch als Riechsalz bezeichnete Substanz war in früheren Jahrhunderten ein wichtiges und verbreitetes Mittel zur Belebung bei Schwindel- und Ohnmachtsanfällen, bei denen es der betroffenen Person unter die Nase gehalten wurde. Ammoniumhydrogencarbonat wird auch heute noch unter der Bezeichnung Hirschhornsalz als Backtriebmittel insbesondere in der Weihnachtszeit für Lebkuchen und Plätzchen verwendet.

Zu Herstellung des Sal Volatile habe Dippel damals Weinstein calciniert und ihn dann mit getrocknetem Ochsenblut vermischt. Diese Mischung kam in eine Retorte, es wurde kräftig Feuer gegeben und das Sal Volatile ausgetrieben. Die im Boden der Retorte zurückgebliebenen unverdampfbaren Reste, man sprach damals vom Caput Mortuum, dem Totenkopf, wollte Dippel eigentlich wegwerfen. Nun war es aber damals so, dass in Dippels Berliner Laboratorium ein junger Gehilfe namens Rösser mitarbeitete. Dieser damalige Laborant war übrigens der Sohn des aus Buttstädt in Thüringen stammenden Arztes Jacob Rösser (1642 – nach 1712), der unter den Pseudonymen Johann de Monte Raphaim und J. R. V. M. D. mehrere alchemistische Traktate veröffentlicht hatte.⁶⁷ Der junge Rösser hatte es sich angewöhnt, immer alles an Chemikalienresten und Reaktionsnebenprodukten aufzuheben und auch ein Register darüber zu führen. So füllte Rösser auch die etwa sechs Pfund der Reste aus der Sal-Volatile-Herstellung nach einer Auslaugung noch feucht in ein Zuckerglas und beschriftete es fälschlicherweise mit „Pottasche“, anstatt mit „Reste von Pottasche und Blut“.

⁶⁶ Senckenberg 1732, 406 (Eintrag für den 22.8.1732). <<http://senckenberg.uni-frankfurt.de/p/5381590>> (letzter Zugriff am 10.9.2016).

⁶⁷ Kraft 2018.

⁶⁵ Bary 1947, 85–92.

In dem Labor von Dippel arbeitete damals auch ein Lieutenant Diesbach, der Florentiner Lack und andere Farben herstellte. Bei der denkwürdigen ersten Berliner-Blau-Herstellung griff sich Diesbach dieses Glas mit Pottasche, Rösser war zu diesem Zeitpunkt nicht im Laboratorium, und wollte es zur Fällung des Florentiner Lackes benutzen. Als er es zu seiner Alaun-haltigen Karminsäurelösung gab, bekam er anstelle der roten Farbe eine blaue, das Berliner Blau. Diesbach habe dann, so Dippel, „einen Accord mit den Malern“ gemacht, „ihnen so und so viel zu liefern, geriet aber auf den Strumpf, als das Glas aus war“ und er keine schöne blaue Farbe mehr produzieren konnte. Diesbach wäre dann zu Dippel gekommen und habe ihm die Geschichte erzählt. Dippel erkannte, mit welcher Art Pottasche Diesbach das Berliner Blau hergestellt hatte und sagte ihm, er solle Pottasche und Ochsenblut nehmen, und damit konnte Diesbach dann wieder Berliner Blau herstellen.

So, damit haben wir nun zwei Versionen über die erstmalige, rein zufällige Herstellung des Berliner Blaus kennengelernt. Doch welche ist die Richtige und unterscheiden sie sich überhaupt grundlegend? In der Version nach Stahl entstand Berliner Blau durch kontaminierte Pottasche aus Dippels Tierölproduktion, nach Dippels eigener Version stammte die verunreinigte Pottasche aus der Herstellung eines Sal Volatile. Natürlich ist die Version von Dippel glaubwürdiger, da er ja über seine eigene Tätigkeit berichtet, während Stahl seine Informationen nur aus zweiter oder dritter Hand haben konnte.

Andererseits ist es so, dass man bei der sogenannten trockenen Destillation von tierischen Substraten, sei es Hirschhorn, getrocknetes Blut oder Anderes, sowohl ölige Produkte (Tieröl), als auch flüchtiges Salz (Sal volatile) erhält. Zum Teil gehen sie bei unterschiedlichen Temperaturen über, zum Teil ist es so, dass es Temperaturbereiche gibt, bei denen beide Produktgemische übergehen. Dann sammelt sich das Tieröl in der Vorlage, während das weiße Sal Volatile teilweise schon im Retortenhals ansublimiert.

Jetzt noch einmal kurz eine Betrachtung zu der Frage, wer denn nun der Erfinder des Berliner Blaus ist, von Diesbach oder Dippel, oder doch beide? Es ist ganz klar, dass Johann Jacob von Diesbach erstmals zufällig Berliner Blau hergestellt hat. Das geschah allerdings dadurch, dass er eine

falsch beschriftete kontaminierte Pottasche verwendet hatte, die von Dippel bei anderen chemischen Operationen hergestellt worden war. Ohne Dippels Mithilfe konnte Diesbach nicht in Erfahrung bringen, auf welche Art und Weise die Pottasche behandelt werden muss, damit sie zur Berliner-Blau-Herstellung dienen kann. Also ist meines Erachtens davon auszugehen, dass wir zwei Erfinder des Berliner Blaus haben, Johann Jacob von Diesbach und Johann Conrad Dippel.

1.15 Was ist Berliner Blau?

Um das zu verstehen, müssen wir jetzt etwas tiefer in die von vielen wenig geliebte Chemie einsteigen. Berliner Blau ist ein Eisenhexacyanoferrat, genauer gesagt Eisen(III)-hexacyanoferrat(II), Summenformel: $MFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$. Das M in der Formel steht meist für Kalium (K), aber zum Beispiel auch Ammonium (NH_4) und Natrium (Na) sind an dieser Stelle möglich.

In der Gitterstruktur dieser Verbindung Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) sind dreiwertiges Eisen – Eisen(III) / Fe^{3+} – und zweiwertiges Eisen – Eisen(II) oder Fe^{2+} – abwechselnd angeordnet und jeweils durch Cyanidgruppen (CN^-) miteinander verbunden.⁶⁸ Jedes Eisenion ist von sechs Cyanidgruppen umgeben, wobei der Kohlenstoff des Cyanids grundsätzlich an das Eisen(II), der Stickstoff des Cyanids an das Eisen(III) gebunden ist, also wenn wir uns einen kleinen Ausschnitt aus dem Netzwerk der Gitterstruktur herausnehmen, sieht das so aus: $-Fe^{II}-CN-Fe^{III}-NC-Fe^{II}-$. Die gesamte Gitterstruktur ist in Abb. 26 zu sehen, wobei auf die Darstellung des eingebauten Wassers und der Metallkationen (meist K^+) in den Gitterlücken verzichtet wurde.

Die Bildung von Berliner Blau kann sehr anschaulich vorgeführt werden, indem man zum Beispiel eine wässrige Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung zu einer Eisen(III)-sulfat-Lösung gibt. Es fällt schlagartig Berliner Blau aus.

Auch in der bildenden Kunst wurde diese Art der Berliner-Blau-Herstellung zu einem Motiv. Am bekanntesten ist das Gemälde „Teacher and student making Prussian blue“ aus dem Besitz von Alfred Bader (1924–2018), dem Gründer der Firma Aldrich. Bader nahm an, dass
68 Keggin/Miles 1936.



Abb. 25: Eine Probe des Pigments Berliner Blau, Typ Miloriblau Lux der Firma Kremer Pigmente

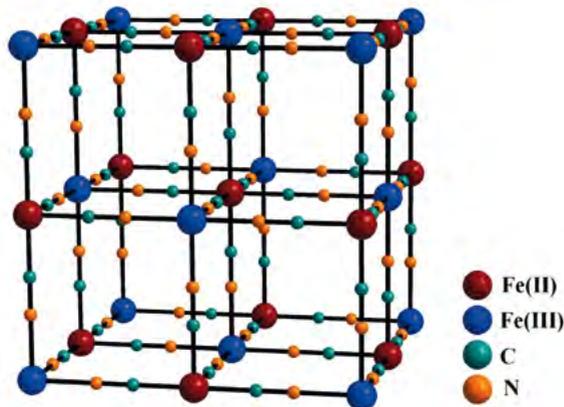


Abb. 26: Struktur des Berliner Blaus

es sich bei den in seinem Gemälde dargestellten Personen um den englischen Chemiker William T. Brande (1788 – 1866) als Lehrer, und den jungen Michael Faraday (1791 – 1867), als seinen Schüler handelt.⁶⁹ Eine andere Version dieses Gemäldes befindet sich im Besitz des History of Science Museums in Oxford, Großbritannien (Abb. 28).

Doch nun weiter zum Berliner Blau. Die Bindung des Cyanids an die Eisenionen ist äußerst stabil. Die tiefblaue Farbe der Verbindung kommt durch den Elektronenübergang bei der Absorption von sichtbarem Licht

⁶⁹ Bader 2008, 123 – 132.

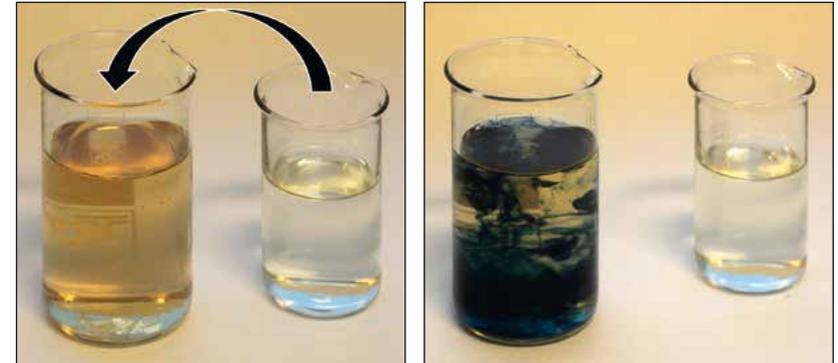


Abb. 27: Ausfällung von Berliner Blau durch Zugabe einer Hexacyanoferrat(II)-Lösung zu einer Eisen(III)-sulfat-Lösung

zustande.⁷⁰ Diese Energieaufnahme ist maximal bei einer Wellenlänge von etwa 690 nm, was einer roten Färbung entspricht. Der rote Anteil des sichtbaren Licht wird also am stärksten absorbiert, der blaue Anteil des Lichts am wenigsten. Daher hat das Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) eine blaue Farbe. Bei dieser Energieaufnahme geht ein Elektron vom Eisen(II) zum Eisen(III) über. Diese Struktur ist aber instabil und wandelt sich äußerst schnell wieder in die stabile Struktur um, indem sich das Elektron in seine ursprüngliche Position zurückbewegt. Unter Belichtung findet beim Berliner Blau also ein ständiger Elektronenaustausch zwischen den beiden unterschiedlich geladenen Eisen-Ionen statt.

Wenn wir schon einmal bei der Chemie des Berliner Blaus sind, gehen wir an dieser Stelle noch kurz auf eine interessante Eigenschaft dieser Verbindung ein, ihre hochreversible Redoxaktivität: Was ist das? Berliner Blau, Eisen(III)-hexacyanoferrat(II), kann relativ leicht oxidiert oder reduziert werden und ebenso leicht aus den reduzierten beziehungsweise oxidierten Formen wieder zurück erhalten werden. Da das sehr oft nahezu ohne Verluste möglich ist, spricht man von umkehrbaren, also reversiblen Reaktionen. Bei der Reduktion des Berliner Blaus entsteht Eisen(II)-hexacyanoferrat(II). In dieser Verbindung, man nennt sie auch

⁷⁰ Robin 1962.

Berliner Weiß oder Everitts Salz, liegen beide Eisenionen im zweiwertigen Zustand Fe^{2+} vor. Ein Elektronenübergang durch die Absorption von sichtbarem Licht ist nicht möglich. Diese Verbindung ist daher farblos bzw. weiß. Dieses Berliner Weiß wird relativ leicht, am einfachsten durch Luftsauerstoff zum Berliner Blau oxidiert.

Bei der Oxidation des Berliner Blaus entsteht Eisen(III)-hexacyanoferrat(III). Beide Eisenionen sind in diesem Fall dreiwertig, liegen also als Fe^{3+} vor. Diese Verbindung ist braun, man spricht auch vom Berliner Braun. Wenn man sich in einem Übergangsbereich zwischen dem Berliner Blau und dem Berliner Braun befindet, ergibt sich aus der Überlagerung des Blaus mit Braun eine grüne Farbe. Das Berliner Braun ist sehr viel besser wasserlöslich als das Berliner Blau und das Everitts Salz.

Was war nun eigentlich chemisch geschehen, dass anstatt des roten Karminsäurepigmentes Florentiner Lack das blaue Pigment Berliner Blau entstanden ist? Wir hatten gesehen, dass Diesbach zu seiner Karminsäurelösung etwas englischen Vitriol, also Eisen(II)-sulfat gegeben hatte. Dadurch wollte er wohl einen mehr ins violette gehenden Farbton seines Florentiner Lacks erreichen. Damit waren schon einmal die für die Bildung des Berliner Blaus notwendigen Eisen-Ionen in der wässrigen Lösung vorhanden. Was noch fehlte, war das Hexacyanoferrat-Ion. Und genau das bildete sich bei den von Dippel durchgeführten Experimenten mit Pottasche und Blut. Wenn man nämlich Kaliumcarbonat (Pottasche) und getrocknetes Blut, welches auch viele organische Verbindungen mit Stickstoff enthält, unter geeigneten Bedingungen miteinander erhitzt, ist eines der Produkte Cyanid (CN^-). Bei Anwesenheit von Eisen, was beim Blut gegeben ist, bildet sich sehr schnell Hexacyanoferrat. Der wichtigste Bestandteil des Blutes ist nämlich der rote Blutfarbstoff Hämoglobin, ein eisenhaltiger Proteinkomplex, der für den Sauerstofftransport im Körper von Wirbeltieren sorgt. Weitere Eisenquellen können eiserne Tiegell sein. Die kontaminierte Pottasche, die sich Diesbach unwissenderweise gegriffen hatte, enthielt also neben der Pottasche auch Hexacyanoferrat und wahrscheinlich auch überschüssiges Cyanid. Bei der Zugabe der von ihm hergestellten Pottaschelösung zur Eisenionen enthaltenden Karminsäurelösung fiel dann Berliner Blau oder möglicherweise auch erst Berliner Weiß aus. Aus Letzterem wird dann durch in der Lösung gelösten



Abb. 28: Das Gemälde „Chemist and Assistant in Laboratory“ aus dem Jahr 1827 zeigt die Berliner-Blau-Herstellung

Sauerstoff und durch beim Rühren oder mehrfachen Umgießen aus der Luft eingetragenen Sauerstoff mehr oder weniger schnell Berliner Blau gebildet. Die blaue Farbe des wesentlich farbstärkeren Blaupigmentes dominierte den Farbeindruck gegenüber dem natürlich auch vorhandenen Cochenillerot.

1.16 „Lösliches“ und „unlösliches“ Berliner Blau?

Vielfach unterscheidet man beim Berliner Blau zwischen einem „unlöslichen“ und einem „löslichen“ Berliner Blau. Was hat es damit auf sich?

Erst einmal ist festzuhalten, dass in beiden Varianten tatsächlich in Wasser unlösliches Berliner Blau vorliegt. Aber bei dem sogenannten „löslichen“ Berliner Blau sind die Pigmentpartikel so klein, dass sie sich in Wasser nicht am Boden absetzen, sondern kolloidal gleichmäßig verteilt in der Flüssigkeit schweben und diese einheitlich blau einfärben, so

dass man visuell den Eindruck einer blauen Lösung hat. Beim „unlöslichen“ Berliner Blau dagegen, sind die Pigmentteilchen größer und in Wasser eingerührt setzen sie sich nach einiger Zeit praktisch komplett am Boden ab. Der visuelle Unterschied zwischen diesen beiden Berliner-Blau-Varianten ist frappierend.

Die Frage, worin genau der Unterschied zwischen „löslichem“ und „unlöslichem“ Berliner Blau besteht, ist noch nicht abschließend geklärt. Meistens wird in der wissenschaftlichen Literatur angegeben, „lösliches“ Berliner Blau habe die Formel $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}[\text{CN}]_6]$, während das „unlösliche“ Berliner Blau mit der Formel $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}[\text{CN}]_6]_3$ beschrieben wird.⁷¹

Aber auf jeden Fall ist es so, wenn man Berliner Blau ausfällt und dabei das Eisensalz im leichten Überschuss zum Hexacyanoferrat einsetzt, entsteht das „unlösliche“ Berliner Blau. Wenn man hingegen mit gleichen Stoffmengen an Eisensalz und Hexacyanoferrat oder mit Hexacyanoferrat im Überschuss ausfällt, entsteht das „lösliche“ Berliner Blau.⁷²

Für die üblichen Pigmentanwendungen stellt man das „unlösliche“ Berliner Blau her. Nur für Spezialanwendungen, so zur Papierfärbung, für die Mikroskopie oder für die Verwendung als Waschblau, wurde beziehungsweise wird das „lösliche“ Berliner Blau produziert.

71 Woringer 1916, 228 – 231.

72 Ebd.