

A. S. MARGGRAF,
 EIN „ANGEWANDTER“ CHEMIKER
 DES 18. JAHRHUNDERTS¹

Es ist wohl kein Jahrhundert an chymischen Schriftstellern reicher gewesen als gegenwärtiges, und es gehet der Chymie wie der Arzneykunst: „fingunt se Chymicos omnes“. Der Staatsmann, der Finanzier, der Barbier und Feldscheer, der Bierbrauer und Branntweinbrenner, der Färber, der Gerber, die alte Frau, der Kohlenträger und Holzhacker, ja auch der Projektmacher (o! welcher kläglicher Name), sind kühn genug, sich unter die Chymisten zu rechnen.

Mit diesen beweglichen Worten leitet Dr. J. G. Lehmann die von ihm 1761 besorgte Herausgabe der „Schriften“ jenes „Chymicus“ ein, dessen Andenken einen kleinen Teil ihrer, leider so knapp bemessenen Zeit zu widmen, unsere Versammlung soeben im Begriffe steht. Der Verfasser genannter „Schriften“, die nach Lehmanns Versicherung „wirklich reelle Sachen enthalten und daher allezeit ihren Wert bewahren werden, während sich so viele andere in kurzer Frist zu Makulatur verwandeln“, ist Andreas Sigmund Marggraf, dessen Namen der großen Menge der Gebildeten, ja selbst der Chemiker von Fach, bestenfalls als der des Entdeckers des Zuckers

¹ Vortrag auf der Hauptversammlung des „Vereines Deutscher Chemiker“ 1896 (s. „Zeitschrift für angewandte Chemie“, 1896, S. 380).

in der Rübe bekannt ist, der aber in der Tat einer der vielseitigsten, an wissenschaftlich denkwürdigen und praktisch bedeutsamen Erfolgen reichsten Forscher gewesen ist, die das 18. Jahrhundert auf deutschem Boden hervorbrachte. Auf Leben und Werke solcher Männer einen Rückblick zu werfen, ist eine Pflicht der Dankbarkeit und Pietät.

Andreas Sigmund Marggraf¹ wurde am 3. März 1709 als Sohn des Hofapothekers Marggraf zu Berlin geboren, und erhielt seine Bildung am Collegium medico-chirurgicum, unter Leitung Prof. Neumanns, eines hervorragenden Schülers des berühmten Stahl; er vervollständigte seine Kenntnisse durch Studien in Straßburg, Halle und Freiberg, beschäftigte sich in Sachsen und im Harze eingehend mit Bergbau und Hüttenkunde, und kehrte 1735 nach Berlin zurück. Schon 1738 wurde er daselbst Mitglied der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften, die ihm 1754 ein Wohnhaus und Laboratorium einräumte und ihn 1760 zum Direktor ihrer physikalisch-mathematischen Klasse wählte. Nach außen wenig hervortretend, den erbitterten Streitigkeiten und persönlichen Eifersüchteleien der damaligen gelehrten Gesellschaft Berlins völlig fernebleibend, lebte der bescheidene und selbstlose Mann jahrzehntelang ausschließlich der Wissenschaft und seinen Schülern, unter denen namentlich Aichard zu nennen ist, dessen Tatkraft und Energie der wichtigsten Entdeckung seines Lehrers später zur ersten praktischen Durchführung verhalf; allmählich wurde Marggrafs Namen in ganz Europa bekannt, seine Abhandlungen erschienen in französischer und englischer Übersetzung, die Pariser Akademie ernannte ihn zum „Associé étranger“, und auch der große König, Friedrich II., nahm nachweislich lebhaften persönlichen Anteil an seinen Forschungen. Trotz zarter Gesund-

¹ C. Scheibler, „Aktenstücke zur Geschichte der Rübenzuckerfabrikation in Deutschland“ (Berlin 1875); A. W. Hofmann, „Chemische Erinnerungen aus der Berliner Vergangenheit“ (Berlin 1882); „Allgemeine deutsche Biographie“, Bd. 20, S. 334 (München 1884).

heit blieb Marggraf in stets gleicher Weise ununterbrochen und rastlos tätig, bis ihn 1774 ein Schlaganfall lähmte und eine lange Krankheit einleitete, der er am 7. August 1782 erlag.

Die Abhandlungen Marggrafs wurden zumeist lateinisch oder französisch in den Berichten der Gesellschaft der Wissenschaften und später in jenen der Akademie veröffentlicht; nur schwierig ließ er sich von seinen Freunden bereden, eine deutsche Gesamtausgabe zu veranstalten, die nach langem Bedenken und Zögern schließlich unter dem Titel „Chymische Schriften“ erschien, der erste Band 1761 von Lehmann, der zweite 1767 von De Beausobre herausgegeben. Die Sprache dieser Schriften ist einfach und sachlich, aber noch ganz erfüllt von mittelalterlichen Bezeichnungen und Kunstausdrücken, und daher oft nicht leicht zu lesen und zu verstehen; aus der Schule Stahls, des Vaters des Phlogistons, hervorgegangen, blieb Marggraf auch sein Leben lang ein treuer Anhänger der phlogistischen Theorie, — die übrigens in vielen Beziehungen den heutigen Ansichten näher steht, als man zumeist glaubt, — und obwohl er deren Mängel keineswegs ganz verkannte, so schien sie ihm doch zur Erklärung aller wesentlichen Tatsachen ausreichend. Die Arbeiten Marggrafs erstrecken sich über die verschiedensten Gebiete der anorganischen, organischen und analytischen Chemie; die nachfolgende, aus den Quellen geschöpfte Darstellung möge eine kurze Übersicht der wichtigsten gewähren.

Der Phosphor, den 1669 Brand und 1676 bis 1678 Kunkel auf der Suche nach dem Stein der Weisen entdeckt, bezw. aus eingedampftem Harne zu gewinnen gelehrt hatten, war zu Anfang des 18. Jahrhunderts noch ein äußerst seltener, vom Reize magischen Geheimnisses umgebener Körper, der mit Gold mehr als bloß aufgewogen wurde. Gestützt auf einige unklare Andeutungen und Vorversuche Neumanns (1725) und Henckels (1734), fand Marggraf eine einfache und ergiebige Darstellungsweise auf, die maßgebend blieb, bis

Scheele 1769 den Phosphorsäuregehalt der Knochen entdeckte; sie beruhte auf der Reduktion der durch Eindicken gefaulten Harnes ausgeschiedenen Salze mittels Chlorblei, Sand, und Kohle oder Kienruß bei Glühhitze, und ergab schon binnen vier Stunden „den schönsten Phosphor“, der nach einmaliger Umdestillation „rein weiß, klar wie Eis“ war, und sich durch Schmelzen unter warmem Wasser und Eingießen in Glasröhren mit Leichtigkeit in die noch heute typische Stangenform bringen ließ. Durch Verbrennung des Phosphors erhielt Marggraf, unter Gewichtszunahme (wie er ausdrücklich angibt), den jetzt Phosphorsäureanhydrid genannten Körper, als eine weiße, federähnliche, sublimierbare, sehr hygroskopische Masse, die sich in Wasser unter Zischen löst, an der Luft stehend rasch Feuchtigkeit anzieht und zu einem sauren Öle zerfließt, in beiden Fällen aber in eine neue Säure, die Phosphorsäure, übergeht, die man außerdem auch durch Behandlung von Phosphor mit Salpetersäure darstellen kann. Die Phosphorsäure ist eine starke, feuerbeständige Säure und treibt daher beim Glühen selbst die so kräftige Schwefelsäure aus vielen ihrer Verbindungen aus; glüht man sie aber in wasserfreiem Zustande mit Kohle, so läßt sie ihren Phosphor wieder fahren. Sie greift zahlreiche Metalle an und gibt mit den Alkalien und Ammoniak weiße, schön kristallisierte Salze; es läßt sich nachweisen, daß eben diese Salze den zur Darstellung des Phosphors allein dienlichen Harnrückstand bilden, aus dem man sie durch wiederholtes Kristallisieren, Abpressen zwischen Fließpapier und Umkristallisieren, in Gestalt rein weißer, geruchloser Kristalle abzuscheiden vermag. Beim Erhitzen dieser Salze entweicht zum Teil Ammoniak und es entsteht eine klare, durchsichtigem Glase gleichende Schmelze, die beim Zusatz von „Metallkalken“ mannigfaltige, für die verschiedenen Metalle sehr charakteristische Färbungen annimmt; mag man aber die Hitze steigern, so hoch man will, so ist doch aus dieser Schmelze allein niemals Phosphor erhältlich, vielmehr entsteht dieser nur, wenn man

Kohle oder Kienruß zu Hilfe nimmt. Obwohl die phosphorsauren Salze sowohl in Lösung als auch bei Schmelzhitze zahlreicher Umsetzungen fähig sind, so gibt es doch keinerlei Anzeichen, daß sie, wie das betreffs aller Salze die allgemeine Ansicht ist, im menschlichen Körper selbst gebildet werden; dafür, daß sie schon fertig mit der pflanzlichen Nahrung zur Aufnahme gelangen, spricht nicht nur ihre, bei vorzugsweisem Genusse von Pflanzennahrung leicht nachzuweisende Anhäufung im menschlichen Harne, sondern vor allem auch die Tatsache, daß die von Hoffmann, Pott und Boerhave erwähnte Möglichkeit, aus manchen Pflanzenaschen Phosphor zu gewinnen, auf der Anwesenheit phosphorsaurer Salze in diesen Gewächsen beruht, zu denen z. B. weißer und schwarzer Senf, Kresse, Weizen und Roggen gehören. – Von sonstigen Eigenschaften des Phosphors ist noch anzuführen, daß er sich mit fast allen Metallen zu neuen eigentümlichen Verbindungen (den Phosphiden) vereinigt und daß er, mit Schwefel erhitzt, eine gelbe, destillierbare Verbindung (den Schwefelphosphor) liefert, die sich beim Erwärmen entzündet und unter Abscheidung von schwefliger Säure und Phosphorsäure zersetzt, mit Wasser aber unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerfällt.

Daß auch aus anderen Säuren Substanzen gewinnbar sind, die dem Phosphorsäureanhydride gleichen, ist Marggraf nicht entgangen; so erhielt er den heute Schwefelsäureanhydrid genannten Körper beim vorsichtigen Erwärmen des Nordhäuser Vitriolöles „als ein trockenes, im Rezipienten wie Wolle hängendes, entsetzlich rauchendes Konkretum, das sich, wenn man es mit Wasser abspülen will, entzündet“, und beim Erwärmen konzentrierter Salpetersäure sah er die „schrecklich rauchende, treibende und flüchtige, nur in der Kälte fest zu haltende“ sogenannte Untersalpetersäure entweichen, deren flüssige Form (N_2O_4) man ja als intermediäres Anhydrid der salpetrigen und der Salpetersäure betrachten kann. In eine Linie mit diesen Stoffen setzte Marggraf irrtümlicherweise das

Salzsäuregas, das er aus konzentrierter rauchender Salzsäure auszutreiben vermochte.

Eine höchst mühevollen, jedoch auch ungewöhnlich ergebnisreiche Reihe von Untersuchungen widmete Marggraf dem Nachweise der Verschiedenheit des mineralischen und vegetabilischen Alkalis, d. i. des Kalis und des Natrons, die trotz einiger schon bei älteren Autoren gegebener Andeutungen und trotz der Arbeiten von Stahl und Du Hamel (1736) immer noch angezweifelt wurde; die einen erklärten beiderlei Alkalien für identisch, die anderen räumten zwar einen Unterschied ein, betrachteten aber das Alkali des Kochsalzes als eine dem Kalk analoge Erde. Marggraf zeigte zunächst die bestimmte Verschiedenheit des Kalis und Natrons durch folgende grundlegende Versuche: 1. Reines kristallisiertes Chlorkalium (aus Weinstein und Salzsäure erhalten) ergibt, mit der genau erforderlichen (d. h. äquivalenten) Menge starker Salpetersäure behandelt, den bekannten, in Spießen kristallisierenden Kalisalpeter, der die Feuerflamme in charakteristischer Weise blauviolett färbt; reines kristallisiertes Kochsalz, ebenso behandelt, liefert hingegen würfelförmig kristallisierten Natronsalpeter, der die Flamme gelb färbt, und mit Schwefel und Kohle ein mit gelbem Blitze verpuffendes Schießpulver bildet. 2. Mittels Silbernitrat erhält man aus Chlorkalium, neben Chlorsilber, das identisch mit dem natürlich vorkommenden Hornsilber ist, Kalisalpeter, aus Chlornatrium aber Natronsalpeter. 3. Chlorkalium, durch Schwefelsäure zersetzt, liefert ein in Wasser wenig lösliches, daher leicht kristallisierendes Salz (das Kaliumsulfat), Chlornatrium aber ein viel leichter lösliches, schwerer kristallisierendes, das in jeder Hinsicht mit dem bekannten Glaubersalz übereinstimmt; löst man Gips in Salpetersäure und fällt die Lösung mit dem so bereiteten Glaubersalze gerade aus, so wird der Gips zurückgebildet und beim Eindampfen des Filtrates kristallisiert Natronsalpeter, den man mittels rauchender Salzsäure zum Teil wieder in Chlornatrium

verwandeln kann. 4. Durch Glühen von Kaliumnitrat mit Kohle entsteht das Alkali der Holzasche (Pottasche), durch Glühen von Natriumnitrat jedoch ein anderes, durchaus analoges, aber doch völlig verschiedenes Alkali, das keine alkalische Erde, sondern ein wahres und echtes Alkali ist, wenn schon ein schwächeres und nicht so laugenhaft schmeckendes wie das erstere. Es löst sich unter Aufbrausen in Säuren, gibt mit Salzsäure Kochsalz, mit Schwefelsäure Glaubersalz, mit Salpetersäure kubischen Salpeter, mit Phosphorsäure und Ameisensäure kristallisierte Salze, mit Essigsäure ein kristallisiertes, wenig zerfließliches, in Alkohol lösliches Azetat, und vereinigt sich mit Weinstein zu Seignettesalz, dessen Natur hierdurch aufgeklärt erscheint; es fällt die Lösungen der alkalischen Erden und vieler Metallsalze, bildet mit Schwefel eine Schwefelleber und mit Kieselsäure ein wahres Glas, reduziert Silber und Quecksilber aus ihren Chloriden, zersetzt den Salmiak, und wird durch Kalk in eine ätzende, verseifend wirkende Lauge übergeführt, die beim Eindampfen ein kaustisches Alkali hinterläßt, das anfangs trocken ist, bald aber Wasser und „Luft“ (d. i. Kohlensäure) anzieht und dabei zerfließt. Von der Soda sagt Marggraf, „sie stecke voll von diesem alkalischen Teil des gemeinen Salzes“, ihren anderen Bestandteil, die Kohlensäure, hat er jedoch auch hier nicht erkannt.

Aus den angeführten Versuchen schließt jedoch Marggraf nicht nur, daß es bestimmt zwei Alkalien gebe, das Kali und das neu entdeckte Natron, sondern er zieht auch sogleich weitere wichtige Folgerungen. Da sich Weinstein mittels Kreide und Salpetersäure in Kaliumnitrat, mittels Schwefelsäure in Kaliumsulfat, mittels Salzsäure in Chlorkalium überführen läßt u. s. f., desgleichen auch die Natronsalze analoger Umwandlungen fähig sind, die zum Teil bei gelinder Wärme, zum Teil sogar in der Kälte verlaufen, so ist die von der ganzen wissenschaftlichen Welt als unumstößlich betrachtete Ansicht, die Alkalien bildeten

sich erst bei Glühhitze, offenbar vollkommen falsch: die Alkalien sind nicht Produkte, sondern Edukte, d. h. sie sind schon von vornherein in den Ausgangskörpern vorhanden, und zwar gilt dies nicht nur für die mineralischen, sondern auch für die vegetabilischen. In der Tat gelingt es, durch Digerieren von Sauerkleesalz oder Buchenspänen mit Salpetersäure Kaliumnitrat darzustellen, aus dem Saft von Borretsch, Tabak und Fenchel kristallisierten Salpeter auszu ziehen, und aus dem abgepreßten und eingedickten Saft vieler Pflanzen die Chloride, Sulfate und Nitrate der Alkalien abzuscheiden, wobei sich ferner ergibt, daß die „vegetabilischen Salze“ keineswegs nur Kali, sondern auch Natron enthalten, wie umgekehrt die mineralischen Salze auch reichlich Kali führen können. Im tierischen Reiche sind, neben Ammoniak, ebenfalls beide Alkalien vorhanden, und z. B. im Harne von Menschen und Ochsen leicht nachweisbar; offenbar werden sie dem animalischen Körper durch die Nahrung zugeführt, aber auch die Pflanze bildet jene Salze nicht (wie man allgemein annimmt), sondern „zieht sie aus der Erde, dem Wasser und der Luft, durch ihres Krautes Kanäle in sich auf“. Es ist nun freilich leicht, zu fragen, wie dieses geschieht und wie das Alkali in diese und auch in andere Produkte gerate, z. B. in die Effloreszenzen feuchter Keller und alter Mauersteine, sowie in zahlreiche Mineralwässer, die gleich jenen von Eger, Bilin und Karlsbad große Mengen Natronsalze enthalten; hierauf antwortet indessen Marggraf: „Es ist mir nicht eigen, viel von einer Sache zu sagen, die ich nicht durch richtige Erfahrungen erweitern kann; doch weiß ich gewiß, daß es im großen Laboratorium der Natur ganz anders hergeht als in den unserigen“.

Eine neue Erde, die Magnesia, entdeckte Marggraf bei Untersuchung des sächsischen Serpentinsteines. Durch Schwefelsäure wird dieser zersetzt, wobei Kieselsäure zurückbleibt, und die Lösung enthält „weder Kalk- noch Tonerde, wie man bis-

her geglaubt hat, sondern eine echte und wahre terra alcalina sui generis“. Ihr schwefelsaures Salz schießt beim Eindicken der Lauge in schönen Kristallen an und erweist sich als völlig übereinstimmend mit dem natürlichen Bittersalze; das Nitrat ist ein kristallisiertes zerfließliches Salz und färbt die Flamme grünlich, und ähnliche Salze entstehen auch mit Phosphorsäure, Essigsäure und Ameisensäure; die salzsaure Verbindung (d. i. Chlormagnesium) stellt eine weiße, nur schwierig kristallisierende, sehr zerfließliche, in Wasser sehr lösliche Masse dar, liefert aber mit Salmiak ein schön und gut kristallisierendes Salz ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$), und zersetzt sich beim Glühen, ja schon beim Kochen der wässrigen Lösung, unter Abspaltung von Salzsäure. Hierbei bleibt die alkalische Erde als lockeres, weißes, zartes Pulver zurück; sie zersetzt beim Erhitzen den Salmiak und wird von Säuren leicht gelöst; fügt man zu diesen Lösungen Alkalien, Ammoniak, Pottasche u. s. f., so wird die Erde wieder ausgefällt, durch einen Überschuß der Fällungsmittel, namentlich der ammoniakhaltigen, wird aber der Niederschlag aufs neue gelöst. – Magnesia ist auch im Speckstein enthalten, ferner im Asbest, im Talkstein und im Nephrit (dessen erst jüngst wieder entdecktes, in prähistorischer Hinsicht sehr wichtiges Vorkommen zu Zöplitz in Sachsen Marggraf kennt); weit verbreitet in der Natur ist aber auch das Chlormagnesium, denn nicht eine Kalkverbindung (wie Hoffmann und Pott glaubten), sondern dieses Salz ist der Hauptbestandteil der Kochsalzmutterlaugen. Durch Ammoniak wird aus derartigen Laugen die Magnesia abgeschieden und aus dem Filtrate kristallisiert Salmiak, den man vielleicht auf solche Weise im großen in Ländern darstellen könnte, die an faulenden und verwesenden animalischen Abfällen reich sind.

Eine weitere neue Erde, die Pott, Stahl und Neumann fälschlich mit jener der Kreide identifiziert haben, ist die Tonerde oder Alaunerde, die sich aus Alaunlösung mittels Alkalien in dichten weißen Flocken niederschlagen läßt; sie ist

bestimmt eine eigenartige Erde und mit den alkalischen Erden zwar verwandt, aber nicht wesensgleich. Sie treibt beim Glühen mit Kochsalz, Salmiak, oder Salpeter, deren Säuren aus, löst sich teilweise in schmelzendem Alkali, Borsäure und Natriumphosphat, ergibt, mit Kieselsäure geschmolzen, eine Art Réaumur-sches Porzellan und bildet, mit Kieselsäure verbunden, den gewöhnlichen Ton: schließt man diesen mit Schwefelsäure auf, so geht die Tonerde in Lösung und die Kieselsäure bleibt zurück. Tonerde, namentlich frisch gefällte, ist in Säuren löslich; Salpetersäure ergibt zerfließliche, unbeständige Kristalle, Salzsäure eine weiße zerfließliche Masse, die beim Erhitzen die Salzsäure wieder ausstößt, Phosphorsäure weiße amorphe Flocken, Weinsäure sowie Oxalsäure (als Weinstein und Sauerkleesalz) einen zähen weißen Gummi, und Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, sowie Bernsteinsäure weiße lösliche Verbindungen, die (entgegen den aus Kreide erhältlichen) nicht kristallisieren. Behandelt man frisch gefällte, rein ausgewaschene Tonerde mit Schwefelsäure, so erhält man eine saure, kristallisierte, weiche, etwas zerfließliche Masse, der aber „zur völligen Perfektion eines ordentlichen Alaunes noch etwas fehlt“; daß dies „Fehlende“ ein Alkali sei und daß man durch Zusatz von „fixen alkalischen Laugen“ oder von „Harnsalz“ zur schwefelsauren Tonerde wirklich Alaun erhalte, bemerkte Marggraf alsbald, vermochte aber trotzdem nicht die Doppelsalznatur des Alauns klar zu erkennen, da er das Eingehen des so löslichen Alkalis in den viel schwerer löslichen Alaun für durchaus unwahrscheinlich hielt und sich mit allerlei sekundären Hypothesen zu behelfen suchte. – Tonerde wies Marggraf auch als einen Hauptbestandteil des Lapis Lazuli nach; er zeigte, daß alle Ansichten, die die herrliche blaue Farbe dieses Mineralen auf die Anwesenheit von Gold, Kupfer oder Eisen zurückführten, irrig seien, da der Lasurstein nur Tonerde, Kieselsäure, ein Alkali und Schwefel enthalte, welcher letztere dem Kalzinieren widerstehe, beim Zusatze von Säuren

jedoch als Schwefelwasserstoff, unter Zerstörung der blauen Farbe, entweiche.

Viele Mühe verwendete Marggraf auf die Untersuchung der sogenannten Leuchtsteine. Durch Reduktion des in einem nicht-metallischen Mörser feingeriebenen Bologneser Schwerspates mittels Traganth und Kohle erhielt er den Leuchtstein als gelbe, nach Schwefel riechende, durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzliche Masse, die man, um sie dauernd wirksam zu erhalten, in Glasröhren einschmelzen und stets vor dem ersten Erkalten belichten muß. Doch ist der kostspielige Bologneser Spat nicht allein tauglich, um Leuchtsteine zu gewinnen, vielmehr können hierzu auch einheimische Mineralien dienen, z. B. Gips, Marienglas und Flußspat, und zwar strahlen diese, obwohl in sehr ungleichem Grade, sowohl nach dem Glühen ihr Licht aus, als auch nach der Insolation durch Sonne, Mond, oder selbst Kerzenflammen; nach kräftiger Insolation genügt übrigens schon Ofenwärme, um eine außerordentlich intensive Lichtstrahlung zu veranlassen. Was die Bestandteile der Leuchtsteine betrifft, so enthält der Schwerspat, wie sowohl die Reduktion mittels Kohle, als auch die Entstehung von Kaliumsulfat beim Schmelzen mit Pottasche oder Salpeter beweist, Schwefelsäure; außerdem ist eine alkalische Erde vorhanden, die sich in Salpetersäure löst und auf Zusatz von Schwefelsäure die ursprüngliche Verbindung in Gestalt eines weißen kristallinen Pulvers regeneriert. Daß diese Erde (der Baryt) etwas eigenartiges an sich hat, erkannte Marggraf, über ihre Natur vermochte er aber ebenso wenig ins klare zu kommen, wie über jene der im Flußspat vorhandenen Säure. Mit Bestimmtheit wies er jedoch nach, daß Marienglas chemisch identisch mit Gips und gleich diesem nichts anderes als schwefelsaurer Kalk sei, dessen Schwefelsäure sich leicht isolieren läßt, wenn man eine wässrige Gipslösung mit Weinstein behandelt, wobei Kaliumsulfat auskristallisiert; umgekehrt erhält man Gips durch Einwirkung von Schwefel-

säure auf Kreide oder Marmor und beim Versetzen irgend eines löslichen Kalksalzes mit Kalium- oder Natriumsulfat, Eisen-, Kupfer- und Zinkvitriol, oder Alaun, wodurch sich die Gegenwart des Kalkes stets leicht und mit Sicherheit feststellen läßt. Durch Behandlung von Calciumnitrat bez. Chlorcalcium mit den Alkalisulfaten entsteht, neben dem Gips, Kali- und Natronsalpeter bez. Chlorkalium und Chlornatrium; es ist kein Zweifel, daß Reaktionen solcher und ähnlicher Art, unter Mitwirkung des Wassers als Lösungsmittel, auch im Erdinnern vor sich gehen, und für die Entstehung der mineralischen Wässer, sowie für die Bildung und Abscheidung zahlreicher Mineralien von außerordentlicher Wichtigkeit sind, um so mehr, als hierbei noch die Dauer der Einwirkung in Betracht kommt, „als welche Länge der Zeit öfters mehr wie die Kunst auszurichten imstande ist“.

Die Untersuchung des in der Natur vorkommenden Wassers auf chemischem Wege erklärt Marggraf für höchst wünschenswert, da die (schon im Altertum bekannte?) sogenannte Wasserwage über die Menge der gelösten Bestandteile nichts sicheres und über deren Natur gar nichts aussagt, während doch die Kenntnis dieser Umstände für die Gesundheitspflege, für die Prüfung des Trinkwassers, die Beurteilung des Brauereiwassers u. s. f. kaum entbehrlich ist. Man kann in dieser Hinsicht nur einen Weg als brauchbar betrachten, nämlich die Eindampfung größerer, sorgfältig gezogener Wasserproben und die Abwägung und Analyse des Rückstandes. Auf diese Weise prüfte Marggraf sieben Berliner Wässer sowie die Mineralquellen von Stecknitz und Radisfurth in Böhmen, und faßte die quantitativen und qualitativen Ergebnisse in systematische Tabellen zusammen; die vorgefundenen Stoffe sind Kalk und Gips, Salpeter, Kochsalz, Soda und Glaubersalz, Chlormagnesium und Magnesiumsulfat, Alaun und Tonerde, Eisen, organische Substanz, und „flüchtiger Geist“ (d. i. Kohlensäure). Besonders bemerkenswert ist noch die Analyse des

Berliner „Gesundbrunnens“, weil Marggraf bei dieser Gelegenheit zum Nachweise des Eisens, neben der (schon bei Plinius erwähnten) Galläpfeltinktur, zum ersten Male die von ihm neu entdeckte Reaktion mit Blutlaugensalz benutzte (siehe unten). — Auch das reinste Regen- und Schneewasser, das man im Freien in Glasschalen und unter Beobachtung aller erdenklichen Vorsichtsmaßregeln gesammelt hat, hinterläßt beim sorgsamem Eindampfen größerer Mengen (100 Quart) in Glasgefäßen einen gelblichen Rückstand, der u. a. Kalk, Kochsalz, Salpeter und etwas organische Stoffe enthält; da das Regenwasser selbst beim Stehen an der Sonne bald gärt und fault, das beim Eindampfen überdestillierte Wasser aber nicht, so ist offenbar die Gegenwart jener gelöst gewesenen Stoffe erforderlich, damit eine Gärung zustande kommen kann. Es läge nahe, zu vermuten, sie seien nur zufällig, etwa als feinsten, in der Luft enthaltenen Staub, in das ursprüngliche Wasser gelangt, schiede nicht auch das reinste Wasser, selbst nach zehn- bis zwölfmaligem Destillieren, immer wieder beim Eindampfen einen zarten erdigen Rückstand aus. Da man desto mehr von diesem erhält, je länger und je stärker gekocht wird, etwas aber sich auch schon bei langem Stehen in der Sonnenhitze, ja selbst bei anhaltendem Schütteln absetzt, so möchte man zunächst glauben, seine Quelle sei das Glas der Gefäße; da aber die benutzten Gläser schon mehr als zehn Jahre lang Salzsäure und andere „den schlechten Gläsern so gefährliche Säuren“ enthielten, „ohne eine Korrosion zu zeigen“, und da sie, selbst mit dem Mikroskope besehen, „weder angefressen noch höckericht waren, sondern glatt und eben“, so glaubte Marggraf jene Erklärung verwerfen und eine teilweise Verwandlung des Wassers in Erde zugestehen zu müssen. Das Irrtümliche dieser allgemein verbreiteten Ansicht haben bekanntlich erst Scheele und Lavoisier erwiesen.

Mannigfaltige Untersuchungen widmete Marggraf auch den Metallen, namentlich den Schwermetallen. Durch Vermitt-

lung des berühmten Mathematikers Euler kam er in den Besitz unzweifelhaften echten Platins, das 1753, trotz der strengen spanischen Ausfuhrverbote (die man angeblich wegen Verfälschungen von Silber und Gold mittels Platin hatte erlassen müssen), endlich in größerer Menge nach England durchgeschmuggelt worden war. Das spezifische Gewicht des rohen Metalles bestimmte Marggraf zu 18,5 (also viel zu niedrig); er fand es unschmelzbar und nur im stärksten Glühfeuer etwas schweißbar, dagegen dehnbar und leicht hämmerbar, unlöslich in allen gewöhnlichen Säuren, aber leicht angreifbar durch schmelzende Alkalien, Sulfide und Phosphide, sowie durch Phosphor, Arsen, Blei und andere zum Legieren geneigte Metalle. In Königswasser löst sich das Platin und beim Erkalten der heißen Flüssigkeit scheidet sich eine braune, undeutlich kristallinische, zerfließliche Masse ab (d. i. Platinchlorid); die Lösung gibt charakteristische Fällungen mit Kalium- und Ammonium-, nicht aber mit Natriumsalzen, und scheidet beim Einbringen metallischen Zinkes ihren Platingehalt wieder ab.

Auch das Gold gibt beim Lösen in Königswasser eine ähnliche Verbindung; auf Zusatz von Alkali entsteht ein Niederschlag, der in überschüssigen Alkalien unlöslich ist, sich dagegen leicht in Ammoniak löst, sowie im Salze des mit Rinderblut calcinierten Alkalis (d. i. Cyankalium). „Bei diesem Calcinieren von Alkali mit Rinderblut muß ihm aus dem Blute etwas besonderes beitreten, dessen Wesen aber noch zu ermitteln bleibt.“

Um die Eigenschaften des Silbers zu erforschen, muß man es erst völlig reinigen, denn auch das gewöhnlich als rein betrachtete ist dies durchaus nicht. Man erreicht das am besten, indem man gutes Feinsilber in reiner Salpetersäure auflöst, durch Salzsäure genau ausfällt, den Niederschlag (d. i. Chlorsilber) mit destilliertem Wasser auswäscht, ihn mit Ammoniak digeriert, und die Lösung mit metallischem Queck-

silber reduziert; schon nach zwölf Stunden scheidet sich das Silber als „arbor Dianae“ ab; besser ist es aber, ein wahres Silberamalgam darzustellen und das Quecksilber aus diesem abzutreiben. Das Chlorsilber ist identisch mit dem natürlichen Hornsilber und scheidet sich aus ammoniakalischer Lösung in schönen Kristallen ab; auch das salpetersaure Silber kristallisiert sowohl aus Wasser als aus Alkohol, und gibt mit Alkalien einen Niederschlag, der sich nicht nur in mineralischen Säuren auflöst, sondern auch in organischen, z. B. in Zitronensäure, Weinsäure, Kleesäure (Oxalsäure), und Essigsäure; das Silberacetat ist sogar in beständigen Kristallen zu gewinnen, wodurch die noch fast allgemein herrschende Ansicht, nur die stärksten mineralischen Säuren vermöchten Silbersalze zu bilden, widerlegt erscheint. Wie durch Salzsäure, so wird auch durch Chloralkalien das Silber aus seinen Lösungen in Gestalt von Chlorsilber niedergeschlagen; Cyanalkalien fällen Silbercyanid, und in Lösungen, die dieses enthalten, kann das Silber durch die Alkalichloride nicht nachgewiesen werden.

Wie das Silber, so ist auch das Quecksilber keineswegs unfähig, sich mit vegetabilischen Säuren zu verbinden, z. B. mit Zitronensäure, Weinsäure, Kleesäure, und Essigsäure; starker kochender Essig löst z. B. den gelbroten „Quecksilberkalk“ (d. i. Quecksilberoxyd) leicht in bedeutender Menge auf, und beim Erkalten kristallisiert ein schönes Salz aus.

Daß durch Reduktion eines im Galmei enthaltenen „Kalkes“ Zink zu gewinnen sei, scheint schon Pott bemerkt und jedenfalls auch Henckel gewußt zu haben (1721), aber dessen Erfahrungen, sowie die von Lawson in Schottland (1737), Swab in Schweden (1742), und Champion und Emerson in Bristol (1743), wurden sorgfältig geheim gehalten. Es gebührt daher Marggraf das Verdienst, durch Destillation von acht Teilen gepulverten calcinierten Galmeis mit einem Teile Kohlengrus aus irdenen Retorten bei Luftabschluß, ein im Großbetriebe brauchbares Verfahren zur Zinkdarstellung aufgezeigt,

und zugleich auch den Hauptpunkt, Ausschluß des Luftzutrittes, richtig erkannt zu haben. Das reine Zink beschreibt er als ein weißes, glänzendes, leicht schmelzbares Metall, das bei Luftabschluß wie Quecksilber destillierbar ist, bei Luftzutritt aber mit glänzender Flamme zu Zinkasche (Zinkoxyd) verbrennt. Wie aus dem natürlichen Galmei, so kann man es auch aus dem Freiburger und Goslarer sogenannten „Ofengalmei“ darstellen, der das Edukt einer Blende ist, in der bisher noch niemand das Vorhandensein von Zink auch nur vermutet hat. Kocht man Galmei mit Alaunlösung, so scheidet sich Tonerde ab, und aus der eingedickten Lauge kristallisiert ein Körper, der nichts anderes ist als der Rammelsberger sogenannte „weiße Vitriol“; dieser „weiße Vitriol“ besteht daher ganz oder größtenteils aus schwefelsaurem Zink. Auch im Messing ist Zink enthalten, und zwar bildet sich Messing überall da, wo Kupfer und Zink gleichzeitig vorhanden sind, also namentlich bei vielen hüttenmännischen Operationen, die das Zink teilweise in Freiheit setzen.

Im Gegensatz zum Zink läßt sich das Zinn nicht verflüchtigen; bei längerem Schmelzen geht es in einen weißen unlöslichen Kalk (d. i. Zinndioxyd) über, der sich auch bei der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Zinn bildet. Alles gewöhnliche Zinn enthält Arsen, das die Ursache seiner Brüchigkeit ist, und durch die konzentrierte Salpetersäure in eine kristallisierte Arsensäure übergeführt wird. Im Widerspruche mit Neumanns und Junckers Angaben ist das Zinn auch in vegetabilischen Säuren löslich, z. B. in Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure; die Verwendung arsenhaltigen Zinnes zu Küchengeräten ist daher keinesfalls unbedenklich, denn so klein die gelösten Mengen Arsen auch sind, so können sie doch bei lange fortgesetztem Genusse außerordentlich schädlich wirken.

Daß das Eisen in zahlreichen Mineralien, z. B. im gewöhnlichen Kalksteine, ferner in den Knochen, und auch in vielen

Pflanzenaschen, ein zwar oft sehr geringer, aber fast nie völlig fehlender Bestandteil ist, vermochte Marggraf mittels der von ihm entdeckten und seither unentbehrlich gebliebenen Blutlaugensalzreaktion nachzuweisen. Ferner beobachtete er, daß nicht nur metallisches Eisen aus Kupfervitriollösung Kupfer niederschlägt, sondern auch umgekehrt metallisches Kupfer aus heißer Eisenvitriollösung Eisen, sowie daß metallisches Kupfer zwar durch kalte verdünnte Schwefelsäure nicht angegriffen wird, wohl aber durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisen oder von Alaun; Einsichten dieser Art erklärt er nicht nur für wichtig hinsichtlich der Praxis (z. B. der oft ganz unerklärten Vorgänge der Färberei), sondern auch hinsichtlich der Theorie, wie sie denn z. B. einen Einblick in Entstehung und Umsetzung gewisser natürlicher Salze ermöglichen.

Auf dem Gebiete der organischen Chemie war Marggraf in nicht minder erfolgreicher Weise tätig, als auf dem der mineralischen. Aus dem Zedernholze isolierte er, neben einem Harze und den Aschenbestandteilen, das Zedernöl als dichtes, gelbes, in der Kälte steif werdendes Liquidum, das in Alkohol ziemlich löslich ist, und zwar einen hohen Siedepunkt besitzt, trotzdem aber schon bei weit niedrigerer Temperatur mit Wasserdampf flüchtig ist, und auf diese Weise, ebenso wie viele andere Öle, leicht und vollständig gereinigt werden kann. — Durch Behandlung von Bernsteinöl mit konzentrierter Salpetersäure erhielt er ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches, brennbares Harz von höchst intensivem, dauernd anhaltendem Geruche nach Moschus, — ein sehr merkwürdiges Resultat, wenn man der in neuerer Zeit als „künstlichen Moschus“ in den Handel gebrachten Nitroderivate gedenkt; aus welchem Bestandteile des Bernsteinöles dieses Harz entsteht, hat übrigens Marggraf nicht aufgeklärt. — Er gab ferner ein Verfahren zur Raffination des Kamphers an, welche Kunst bis dahin (und wie es scheint auch wieder in neuerer Zeit) als strenges Geheimnis gehütet wurde: man

braucht nur ein Gemisch aus drei bis vier Teilen Rohkampher und einem Teil zerfallenem Kalk allmählich zu erhitzen, so sublimiert der reine Kampher „in den schönsten, weißesten, glänzendsten Kristallen“.

Das Ameisenöl erkannte Marggraf als ein „echtes Öl“, indem es in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich ist, auf Papier Fettflecken gibt, in der Kälte dick wird und in der Hitze verbrennt, Schwefel und Phosphor auflöst, und eine Seife sowie ein Bleipflaster liefert. Neben dem Ameisenöl ist im Destillate der Ameisen eine Säure, die schon 1670 von Wray beobachtete, aber nicht näher untersuchte Ameisensäure, vorhanden, die mit der Essigsäure nahe verwandt, aber nicht identisch ist, und durch Ausfrieren der wässerigen Lösung und nachherige wiederholte Destillation rein gewonnen werden kann. Sie ist eine starke und scharfe Säure, löst die Alkalien und alkalischen Erden sowie deren Karbonate (diese unter Aufbrausen), gibt mit den Alkalien, Ammoniak, und verschiedenen Metallen schön kristallisierte Salze, greift mehrere Metalle, z. B. Eisen und Zink direkt, andere, z. B. Kupfer und Blei, nur in Form ihrer „Kalke“ (Oxyde) an, und reduziert Quecksilberoxyd zu metallischem Quecksilber.

Der Farbstoff des Waides (*Isatis tinctoria*) ist nach Marggraf zweifellos mit Indigo identisch, und nur der geringere Farbstoffgehalt des Waidsaftes, sowie dessen zahlreiche sonstige Verunreinigungen, bewirken es, daß die Anwendung des indischen Indigos zu Färbezwecken in jeder Hinsicht vorteilhafter ist. Auf dem faulenden Waid findet sich zuweilen massenhaft ein kleiner Wurm vor, der dessen Saft und mit ihm auch den blauen Farbstoff in sich aufnimmt; die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß der Farbstoff in feinen Körnern abgelagert wird, und daß der Wurm in Wahrheit die Larve eines Insektes ist, und zwar anscheinend einer Fliegenart, in die er sich nach einigen Wochen verwandelt. Wenn man die Waidpflanzen von vornherein gründlich reinigt und mit Wasser abwäscht,

so kommen nur wenige oder fast gar keine Larven zum Vorschein; die allgemeine Ansicht, daß sich diese aus dem faulenden Waid bildeten, ist also offenbar falsch, man muß vielmehr voraussetzen, daß sie aus sehr kleinen Eiern entstehen, die der Pflanze schon vorher anhafteten.

Von der Überzeugung durchdrungen, daß, wie salzig schmeckende Pflanzen in ihren Säften Salze, so auch süß schmeckende etwas Zuckeriges enthalten müßten, untersuchte Marggraf einige derartige Gewächse, namentlich den weißen Mangold, die Zuckerwurzel, und die Runkelrübe, und fand, „daß sie nicht allein etwas Zuckerähnliches in sich führen, sondern einen wahren, vollkommenen, dem gebräuchlichen und bekannten, aus dem Zuckerrohre bereiteten, vollkommen gleichen Zucker“. Nicht nur schmecken die aus solchen Wurzeln geschnittenen und sorgfältig getrockneten Scheiben stark süß und lassen unter dem Mikroskope kleine glänzende Kristalle erkennen, sondern man kann auch durch Zerreiben und durch Auskochen mit Alkohol den kristallisierten Zucker in reiner Form gewinnen, woraus sich zugleich ergibt, daß dieser schon für sich ein gutes Kristallisationsvermögen besitzt, und keineswegs, wie stets behauptet wird, erst durch einen gewissen Kalkzusatz die nötige Festigkeit und Trockenheit erlangt. Um aus Zuckerwurzeln (*Sium sisarum*) in größerem Maßstabe Zucker zu gewinnen, zerstößt man sie, preßt sie aus, kocht den durch Leinen und Filz filtrierten Saft ein, schäumt unter Zusatz von Eiweiß oder Blut ab, konzentriert den filtrierten Saft durch Ausfrieren oder Eindampfen, und läßt den Sirup ein halbes Jahr stehen; man wärmt dann die kristallisierte Masse etwas an, läßt die Mutterlauge (die man weiter verarbeiten kann) abtropfen, preßt die Kristalle zwischen Fließpapier ab, löst sie in Wasser, kocht die mit Eiweiß abgeschäumte, filtrierte Lösung mit etwas Kalkwasser zur Fadenprobe ein, rührt sie kalt, füllt sie in Formen, und läßt diese in der Wärme stehen; nach einer Woche kann man den Sirup

abziehen, die Kristalle einige Male mit Kalkwasser bepinseln, und erhält, wenn man sie schließlich zwischen Fließpapier abpreßt, einen gelblichen Rohrzucker, der ebenso gut völlig weiß raffiniert werden kann wie der echte indische. Viel leichter als aus der Zuckerwurzel ist der Zucker aus der Rübe darstellbar, da diese einen an Zucker reicheren, an Schleim aber viel ärmeren Saft enthält, jedoch nur in der Wurzel, denn die Blätter und das Kraut führen zahlreiche, dem Weinstein ähnliche pflanzliche Salze; doch wechselt auch der Zuckergehalt der Wurzel sehr mit der Witterung, der Wärme, und dem Zustande des Wachstumes, so daß er in der völlig gereiften Wurzel am größten ist, beim Aufbewahren bis zum Mai oder Juni allmählich abnimmt, und namentlich beim Auskeimen ganz verschwindet. Das Zerreiben der Rüben ist gut und rasch ausführbar, auch könnte man hierzu, sowie zum Abpressen, leicht passende Maschinen erfinden; die Preßrückstände halten allerdings stets Zucker zurück, sind aber daher auch nicht wertlos, sondern können auf Alkohol verarbeitet werden. Etwa drei Viertel des Rübengewichtes kommen auf den Wassergehalt der Rübe; aus einem halben Pfunde oder acht Unzen vorher getrockneter Rüben läßt sich leicht eine halbe Unze (d. i. 6,2 Prozent) reiner Zucker ausziehen. Im Saft von Mohrrüben, Pastinaken, Kürbissen und Queckenwurzeln, im Aloe- und Birkensaft, sowie im wässerigen Rosinenauszuge ist zwar auch eine Art Zucker vorhanden, doch gleicht dieser mehr dem Sirup oder Honig als dem echten Zucker. „Aus bishero Erzähltem erhellt, was für häusliche Vorteile man aus diesen Erfahrungen ziehen kann, . . . daß sich z. B. der arme Bauer dieses Pflanzenzuckers oder dessen Sirups sehr wohl bedienen könnte. . . . Übrigens wird nun wohl kein Zweifel mehr übrig sein, daß dies süße Salz, der Zucker, sowohl aus unseren Pflanzen, als aus dem Zuckerrohr zu machen sei.“

Überblicken wir die angeführten Arbeiten Marggrafs,

denen sich noch so manche minder bedeutsame anreihen, so darf die Zahl und Wichtigkeit seiner Entdeckungen, sowohl was neue Bestandteile, als auch was neue Reaktionen anbelangt, als eine wahrhaft erstaunliche bezeichnet werden. Wir haben festzuhalten, daß Marggraf es war, der zuerst auf „Sorgfalt und Reinheit der Arbeit“ den größten Wert legte, — es sei nur an seine Benutzung des destillierten Wassers erinnert —, der die Berücksichtigung des kristallographischen Aussehens der Präparate und deren Prüfung durch das Mikroskop in die chemische Forschung einführte, der niemals die quantitativen Verhältnisse aus dem Auge ließ, — bestimmte er doch, wieviel Chlorsilber eine gewisse Menge Silber liefert, wieviel Zinn die Säuren lösen, wieviel Salze die Wässer enthalten —, der den Übergang der Salze aus dem Erdboden in die Pflanzen und von da in den tierischen und menschlichen Körper lehrte, der den Einfluß der Zeit auf anorganischem Gebiete (Bildung der Mineralien) wie auf organischem (schleichende Vergiftungen) klar zu würdigen wußte, der die Notwendigkeit löslicher Salze für die Gärung erkannte, die Urzeugung von Tieren aus faulenden Pflanzenresten leugnete, und das ganze scholastische Rüstzeug der „*qualitates occultae*“ als „*asylum ignorantiae*“ mit Entschiedenheit verwarf. Bleiben wir endlich der großartigen technischen Bedeutung der Marggrafschen Forschungen eingedenk, über die der Herausgeber seiner Schriften, Lehmann, mit Recht in der Vorrede sagt: „Mit diesen Abhandlungen wird selbst eine gewisse Art von Menschen, welche nur immer fragt, *cui bono?*, wohl befriedigt sein, wenn man dergleichen mechanischen Leuten nur ganz kurz zeigt, was jene vor einen Einfluß in das Ökonomie- und Finanzwesen und in andere praktische Wissenschaften haben!“

Das Andenken solcher Forscher lebendig zu erhalten, ist das Geringste, womit die Nachwelt ihnen lohnen kann.