
Heinz Cassebaum

Carl Wilhelm Scheele

Biografien hervorragender Naturwissenschaftler, Techniker und Mediziner Band 58

1982 BSB B. G. Teubner Leipzig

Abschrift und LaTeX-Satz: 2023

<https://mathematikalpha.de>

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	3
2	Das Leben von C. W. Scheele	4
3	Spezielle Forschungsthemen C.W. Scheeles	13
3.1	Frühe Untersuchungen über Luft und Feuer (1767-1770)	14
3.2	Untersuchung des Flussspats (ab 1770)	18
3.3	Organische Säuren, Borsäure, Knochenerde und Hydrogensulfat (1768-1786)	22
3.4	Braunstein, Gase, Feuer, Arsensäure (1771-1775)	28
3.5	Untersuchung von „Erden“, Barium (etwa 1768-1775)	33
3.6	Photochemie, Beziehungen Lavoisier/Scheele (1768-1770, 1774/75) . .	36
3.7	Chemische Abhandlung über Luft und Feuer (1775-1777)	39
3.8	Graphit, Molybdän, Wolfram (etwa 1771, 1777-1783)	43
3.9	Blausäure, Ester, Aldehyd (etwa 1781-1783)	47
3.10	Atmung und Assimilation, Umwandelbarkeit der Luftbestandteile (etwa 1770-1785)	49
4	Die grundlegende Bedeutung von Scheeles Entdeckungen	52
4.1	Allgemeine Einschätzung von Scheeles Lebenszeit	52
4.2	Scheeles Rolle bei der Chemischen Revolution	54
4.3	Scheeles Pionierarbeit zur Organischen Chemie	59
4.4	Scheeles Anteil an der Industriellen Revolution und unseren wissenschaftlich-technischen Errungenschaften	60
5	Die Persönlichkeit C. W. Scheeles	64
6	Schluss	69
7	Begriffs-Erläuterungen (alphabetisch geordnet)	70
8	Literatur	74

1 Vorwort



1 Von Börjeson geschaffenes Scheele-Denkmal in Stockholm (Deutsches Museum München)

„Es ist ja nur die Wahrheit, welche wir wissen wollen, und welche Freude bereitet es nicht, sie erforscht zu haben.“

Diese Worte von Carl Wilhelm Scheele kennzeichnen trefflich sein Leben und sein Werk. Einem allgemein ereignisarmen, viel zu kurzen Leben steht ein monumentales Schaffen gegenüber, das ihm seit seiner Apotheker-Lehre und speziell ab etwa 1767 bis zu seinem letzten Atemzug (1786) keine Zeit für Abschweifungen irgendwelcher Art ließ.

Diesen Umständen wurde bei der Konzipierung vorliegender Scheele-Biographie Rechnung getragen.

Der Text basiert auf einem umfassenden Studium der Original-Quellen. Er wurde abgefasst im Bestreben, Scheeles Werk in seinen Grundzügen wie im Detail den zeitgenössischen Entwicklungen einzugliedern und einem breiteren Kreis näher zu bringen.

Magdeburg, Oktober 1980

Heinz Cassebaum

2 Das Leben von C. W. Scheele

Carl Wilhelm Scheele wurde am 19. Dezember 1742 als Sohn des Kaufmanns Joachim Christian Scheele und seiner Ehefrau Margareta Eleonora geb. Warnekros in Stralsund geboren.

Seine Lebensumstände wurden speziell dadurch bestimmt, dass seine Heimatstadt nach dem Dreißigjährigen Krieg im Friedensvertrag von Osnabrück faktisch Schweden zugesprochen wurde. Erst nach den Befreiungskriegen kam Stralsund 1815 in preußischen Besitz und damit in den Deutschen Bund.

Bei den Vorfahren von Scheeles Eltern ist besonders interessant, dass sie sowohl väterlicher- wie auch mütterlicherseits über fünf bzw. sechs Generationen bei dem Pfarrer Johannes Scheele aus Wieck auf Rügen münden. C. W. Scheeles Vorfahren in beiden Linien sowie deren Angehörige waren Kaufleute, Brauereibesitzer, Geistliche, unter ihnen gar ein Bischof, Lehrer sowie höhere Beamte und Militärs, darunter der Admiral unter dem Schwedenkönig Karl IX., Joachim von Scheel.

Heute wird Scheeles soziale Herkunft dem „gehobenen Bürgerstand“ zugeordnet. Sein Vater war bis 1744 ein wohlhabender Brauereibesitzer und Kornhändler¹ [10].

Er geriet 1744/46 in finanzielle Schwierigkeiten, und bald darauf trat der Zusammenbruch des von C. W. Scheeles Großvater ererbten Unternehmens ein. Das Wohnhaus in der Fährstraße, C. W. Scheeles Geburtshaus, musste aufgegeben werden. Als Makler konnte C. W. Scheeles Vater ab 1747 seine vielköpfige Familie nur noch deutlich bescheidener versorgen.

C. W. Scheele besaß zehn Geschwister. Er wurde als siebentes Kind und fünfter Sohn der Familie Scheele geboren. Eine Schwester starb im zweiten Lebensjahr, und von seiner im 22. Lebensjahr verschiedenen Schwester Katharina IIsabetha ist faktisch nichts überliefert. Auch zu seinem 1766 als Kaufmann in Java früh verstorbenen Bruder Christian Heinrich hatte Scheele keine Beziehungen.

Um so mehr tangierten die übrigen Geschwister das Leben von C. W. Scheele. Vom ältesten Bruder Johann Martin wird noch die Rede sein. Der Bruder Friedrich Christoph übernahm das Maklergeschäft des Vaters. Mit ihm stand Scheele bis zu seinem Lebensende in regem Briefwechsel [10]. Friedrich Christoph geriet vorübergehend durch Finanzierung des Medizinstudiums seines jüngsten Bruders Paul Joachim in arge Sorgen.

¹Über das Haus von Scheeles Eltern und seine Einrichtung vor 1744 existiert eine detaillierte Schilderung [10]. Als Dienerschaft und im Braugeschäft wirkten dort zwei Mägde, ein Stubenmädchen, eine Amme, ein Schoppenbrauer und ein Jungknecht. Ihr Jahreslohn lag zwischen 5 und 18 Talern. Nur der Brauer erhielt seine Leistungen einzeln bezahlt. – Diese Einkommen stehen in scharfem Kontrast zu den Schulden von Scheeles Bruder Friedrich Christoph über 7000 Taler (1776) und den Kosten des Universitätsstudiums von Paul Joachim Scheele in Halle über 3000 Taler [10]. Die Scheele von der Schwedischen Akademie zeitweilig zugebilligten 100 Taler pro Jahr [10] entsprachen nach Flückiger (1886) „vielleicht 1100 Mark in deutscher Währung“ [9a]. Sie dürften also mit sehr großer Fehlerbreite evtl. 10000 Mark in heutiger Währung gleichzusetzen sein. – Die Berliner Akademie offerierte Scheele 1776 ein Jahresgehalt von 1200 Talern und ein Angebot aus England umfasste 300 Pfund [7].

Rettung brachte die Heirat der Tochter eines reichen Apothekers. Friedrich Christoph arrangierte auch den Schiffstransport von Büchern, Abhandlungen etc. seitens der Apotheker Helwig, Stralsund, und J. F. K. Meyer, Stettin [10].

Der Arzt Paul Joachim Scheele nahm regen Anteil am Schaffen seines Bruders. So formulierte er 1778 beachtenswerte Einwände gegen einige Theorien aus der Schrift über „Luft und Feuer“ [10] und stellte beispielsweise der Lichttheorie seines Bruders „Newtons Theorie von den Farben“ gegenüber, nach der die „mehr dünneren oder dickeren Oberflächen“ hier als Ursache anzunehmen sind.

1781 versuchte Paul Joachim mit Hilfe der Resultate von C. W. Scheeles Luft-Forschungen Möglichkeiten zur Ergründung der Ursache und der Heilung von „Lungenschwindsucht“ zu finden [10]. Paul Joachim verließ 1776 Dresden, wo er zuerst als Arzt praktizierte. Er wollte über Stralsund nach dem damaligen Petersburg zu seinem Bruder David Benjamin übersiedeln, der dort vorübergehend Mundschenk beim Grafen Orlow, dann Heereslieferant in einem Kriege mit der Türkei und schließlich Tabaklieferant war.

Als sich der Bruder aus Petersburg nicht meldete, ersuchte Paul Joachim auch um Protektion durch C. W. Scheele hinsichtlich einer Arztstelle in Schweden. Er fand schließlich eine feste Anstellung als Stadtphysikus in Köslin, dem heutigen Koszalin.

Von Scheeles Schwestern kam nur Christina Rosina „unter die Haube“. Als ihr „standesgemäßer“ Gatte, der Pfarrer Groth aus Altenkirchen auf Rügen, durch eine Katastrophe in Schwierigkeiten geriet, versuchte C. W. Scheele, ihm in Schweden durch Eingaben an die „Obrigkeit“ zu helfen.

Die jüngste Schwester Maria Juliana zog 1779 zu Scheele nach Köping, aber starb schon ein Jahr später an Lungenschwindsucht. Dann sollte die älteste Schwester Anna Margaretha nach Köping übersiedeln, woraus wegen eines Streites um den Nachlass von Maria Juliana nichts wurde.

Wie bei der Mehrzahl von Scheeles Geschwistern kam es auch der Ausbildung von C. W. Scheele zugute, dass ihm, zu den angesehenen Familien gehörig, Wege eröffnet wurden, die Kindern „niederer Stände“ verschlossen waren. Vom sechsten Lebensjahre an besuchte er die vom Kandidaten Schmidt geleitete Privatschule, welche auch der Chemie-Professor Weigel später absolviert haben soll.

Er spielte wenig mit anderen Kindern, sondern er war vielmehr grüblerisch und still in seiner kindlichen Welt versunken. Der Kandidat Schmidt berichtete später, speziell das Feuer sei Gegenstand seines Sinns gewesen, was Zekert allerdings für „gut erdacht“ hielt. Während der letzten Schuljahre bastelte und malte Scheele gern.

Im Elternhaus verkehrten der junge Arzt Dr. Schütte und der Apotheker Cornelius. Sie beantworteten neugierige Fragen des jungen Scheele und lehrten ihn das Lesen ärztlicher Rezepte sowie die (modernisierten) alchemistischen Zeichen, welche Scheele mit roter Tinte in ein besonderes Buch eintrug [9a, 10]. Das Gymnasium zu Stralsund hat Scheele entgegen anderslautender Nachrichten nicht besucht [10].

Scheele erwarb als Schulknabe vermutlich auch seine recht guten lateinischen und französischen Sprachkenntnisse. Offenbar erhielt Scheele aber keine Schwedisch-Lektionen,

obwohl seine älteren Geschwister von der Schwedin „Frau Kommissär Cederström“ unterrichtet wurden, die mit der deutschen Sprache auf dem Kriegsfuß stand [10].

Scheeles ältester Bruder Johann Martin erlernte ab 1748 in der Göteborger Apotheke „Zum Einhorn“ bei M. A. Bauch den Apotheker-Beruf und verblieb dort bis zu seinem Tode 1754. Man vermutet, dass M. A. Bauch mit der Familie Scheele befreundet war. So lag es nahe, dass C. W. Scheele 1757 die verwaiste Stelle seines Bruders übernahm. Die großzügige Förderung, welche ihm durch Bauch zuteil wurde, sowie die freundlichen Briefe von Bauch an Scheeles Eltern stützen die Annahme der engen Beziehungen zwischen den Familien Scheele und Bauch.

Über die Härte der Lehrausbildung in den Apotheken des 18. Jahrhunderts besitzen wir speziell von Klaproth eine anschauliche Schilderung. Die Tätigkeit in den Arzneimittellagern, dem Kräuterboden, den Stoßkammern, dem Laboratorium und dem Offizin war sehr anstrengend. Vielleicht drückte Bauch bei Scheele manchmal ein Auge zu, wenn sein Lehrbub sich infolge Bücherstudiums und Experimentierens von seiner eigentlichen Arbeit fernhielt.

In der Hauptsache blieb jedoch Scheele nur die Nacht zur Stillung seines Wissensdurstes. Darüber schrieb der Lehrherr den Eltern sorgenvoll, dass ihr Sohn sich durch seinen beharrlichen Fleiß schaden würde, da er halbe Nächte hindurch in Büchern studiere, deren Niveau für ihn zu hoch sei.

In einem Inventarium der Apotheke „Zum Einhorn“ aus Göteborg von 1755 sind sämtliche 73 Bücher aufgeführt, die Scheele während seiner Lehrzeit zugänglich waren [10]. Besonderen Einfluss haben die von Zimmermann 1740 posthum herausgegebenen Lektionen Kaspar Neumanns [29] und Kunckels „Laboratorium Chymicum“ [30] auf Scheele ausgeübt.

Speziell Neumanns Wirkung ist in den Schriften Scheeles klar nachweisbar. Der Apotheker Grünberger aus Stralsund war gemeinsam mit Scheele in Bauchs Apotheke tätig. Er bestätigte, dass Scheele schon in Göteborg während seiner Lehrzeit und dem anschließenden Aufenthalt sehr gut den „Grund seiner Wissenschaft“ legte.

"Schon in jenen Jahren sey er von einem stillen ernsthaften Wesen, dabey aber außerordentlich fleißig gewesen; er habe alle Arbeiten sehr genau bemerkt, und darüber im Stillen, mehrentheils nächtlich, nachgedacht, und in Neumanns, Lemeris, Kunckels und Stahls Schriften darüber nachgelesen... Vorzüglich sey Kunckels Laboratorium sein Lieblingsbuch gewesen, und er habe heimlich Versuche daraus gemacht." [11a]

Als er einmal den Pyrophorus (Homberg 1711?) bereitete, hatte ihm ein anderer Lehrling Knallpulver zugemischt, so „dass durch den entstandenen heftigen Knall das ganze Haus in Schreck“ versetzt wurde, was dem jungen Scheele „eine Menge von Verweisen“ einbrachte [11a]. Grünberger erkundigte sich 1784 bei Scheele, „durch welche Anleitung er es so weit gebracht hätte“.

Scheeles Antwort lautete:

"...Sie ... da Sie mich gleich am Anfang meiner Lehrzeit zum Lesen von Neumanns Chemie anhielten. Dadurch bekam ich Lust, selbst Versuche zu machen; ich erinnere mich

wie ich... Nelkenöl und rauchenden Salpetergeist mischte und sogleich die Entzündung erfolgte²; ...auch sehe ich den unglücklichen Versuch, den ich mit dem Luftzunder (Pyrophorus) machte. Dergleichen Vorfälle feuerten nur meine Lust zu eigenen Versuchen noch mehr an." [11 a]

Ein anderer Kollege Scheeles in Göteborg, der spätere Apotheker C. G. Helling von Lidköping, schrieb über Scheele,

"dass er...solch gute Kenntnisse in der Scheidekunst schon in seinen Lehrjahren erworben hätte, dass er...es vielen älteren, sich weise dünkenden zuvor täte." [11a]

Als 1765 Bauch seine Apotheke in Göteborg verkaufte, ging Scheele nach Malmö in die Apotheke „Zum Adler“ von Petrus Magnus Kjellström, der 1740-1746 ebenfalls bei Bauch gelernt hatte [10]. Er war dort speziell im Laboratorium tätig und hatte somit die Möglichkeit, seine Experimente fortzusetzen, zumal Kjellström dieses „Hobby“ von Scheele sogar förderte.

Von seinen Ersparnissen kaufte sich Scheele im nahen Kopenhagen chemische Bücher. So gelangten u. a. mit J. F. Meyers Buch über den Kalk (1764) [32] und vermutlich A. S. Marggrafs „Chymischen Schriften“ (1761, 1767) [34] Werke in Scheeles Besitz, welche er nach Kjellström mit Bemerkungen, wie „das kann sein“, „das ist richtig“, „das werde ich noch prüfen“, versah.

In Malmö besuchte Scheele letztmals seine Eltern in Stralsund. Hier wurde das einzige ziemlich dilettantische authentische Bildnis Scheeles für ein Medaillon angefertigt [10].

Von Malmö gewann Scheele die Freundschaft von A. J. Retzius, der während Scheeles dortigem Aufenthalt als Dozent an der nahen Universität Lund amtierte, Retzius überzeugte Scheele von der Notwendigkeit, die Resultate seiner Versuche aufzuzeichnen. Diese Unterlagen sind uns überliefert [16]. Sie überraschen durch die Fülle der durchgeführten Versuche und Kenntnisse; aber sie sind unsystematisch und tragen weder Namen noch Ort und Datum. Bis heute gaben diese hochinteressanten Dokumente den Chemiehistorikern manches Rätsel auf.

Auch der erhalten gebliebene Briefwechsel zwischen Scheele und Retzius bietet einen aufschlussreichen Einblick in die Anfänge von, Scheeles Forschungstätigkeit [13]. Ferner verfasste Retzius nach Scheeles Tod einen Bericht (1787) über Scheeles Untersuchungen von Malmö und Stockholm, in dem sich Retzius aber offensichtlich nicht immer korrekt an die zwanzig Jahre zurückliegenden Ereignisse erinnerte.

Dies trifft speziell für Scheeles vermeintlich erste Abhandlung über „Die Bereitung der Globuli martiales“ zu (unveröffentlicht, 1767?) [19].

Ende April 1768 fuhr Scheele per Schiff nach seiner neuen Wirkungsstätte in der Apotheke „Zum Raben“ bei J. Scharenberg zu Stockholm. Er wurde hier zu seinem Bedauern bevorzugt in der Rezeptur eingesetzt. Trotz dieses Hemmnisses ist seinen Aufzeichnungen zu entnehmen, dass er auch in Stockholm fleißig seine Experimente fortsetzte. Besonders sind hier seine Studien zur Lichtempfindlichkeit von Silberpräparaten zu er-

²Die Entzündung etherischer Öle mittels Salpetersäure wurde im 17./18. Jahrhundert von vielen, auch berühmten Chemikern untersucht [53].

wähnen [9, 10].

Am 17. August 1768 sandte Scheele seine Abhandlung „Chemische Versuche über Sal acetosellae“ (Kleesalz, Kaliumhydrogenoxalat) an die Schwedische Akademie der Wissenschaften, wo sie am 19. November 1768 verlesen wurde. T. Bergman soll aber den Druck verhindert haben. Das Manuskript gilt bisher als verloren.

In Stockholm lernte Scheele mit dem Archiater A. Bäck, Präses des Collegium medicum und königlicher Leibarzt, und dem Arzt Professor D. von Schulzenheim, einflussreiche Freunde kennen [9a]. Ferner folgte ihm bald sein Freund Retzius von Lund nach Stockholm, wo Scheele bei gemeinsamen Untersuchungen die sauren Eigenschaften der „fixen Luft“ (CO_2) entdeckte (Bericht von Retzius Januar 1787 [10, 14]). Wahrscheinlich vermittelte Retzius die vorstehenden Bekanntschaften Scheeles.³

Dem Jahr 1770 kommt in Scheeles Leben eine besondere Bedeutung zu: Er siedelte von Stockholm nach Lokks Apotheke „Zum Wappen von Uppland“ in Uppsala über. - Gelegentlich einer Weinsäure-Publikation von Retzius wurde erstmals Scheeles Name in einer wissenschaftlichen Zeitschrift lobend erwähnt. - Scheele lernte auf bemerkenswerte Weise seinen späteren Freund J. G. Gahn und seinen künftigen Förderer T. Bergman kennen. -



2 Lokks Apotheke in Uppsala. Hinter den Fenstern des Erdgeschosses entdeckte Scheele den Sauerstoff, das Chlor und die Baryterde

Scheeles Flussspat-Untersuchungen von 1770 lieferten das Material für seine erste große eigenständige Veröffentlichung von 1771. - Scheele begann auf Anregung von Bergman seine Braunstein-Untersuchung, welche seine Luft-Experimente ab 1768 im Jahre 1771

³A. J. Retzius, mütterlicherseits deutscher Abstammung, erlernte an der Universitäts-Apotheke zu Lund „die Pharmazie“. 1761 Apotheker-Examen. Seit 1762 chemische und naturgeschichtliche Studien an der Universität Lund. 1764 Dissertation, Magister, Venia docenti für Chemie. 1768 Auskultant im Bergkollegium Stockholm. Ab 1772 bis zum Lebensende wieder Lund.

mit der Entdeckung des Sauerstoffs und des Chlors krönen sollte. - Schließlich soll Scheele auch 1770 den Prinzen aus Preußen und Schweden Experimente vorgeführt haben.

Scheele hatte 1769/Anfang 1770 ein Manuskript „Die Scheidung der Essentiellen Säure vom Weinstein“ an die Schwedische Akademie zur Publikation gesandt [18e]. T. Bergman soll, wie bei der Kleesalz-Schrift, den Druck verhindert haben.

Die Gründe dafür sind nicht dokumentarisch belegbar; aber das noch vorhandene Scheele-Manuskript [18e] besitzt nach Form und Inhalt nicht das Niveau seiner späteren Aufsätze. Scheele erklärte schließlich sein Einverständnis zur Mitbenennung seiner Resultate im Aufsatz von Retzius zum selben Thema.

Hier liegt der erste Fall vor, da Scheeles Freunde, manchmal wohl nicht völlig uneigennützig, seine Entdeckungen prioritätsbegründend publizierten.

In Lokks Apotheke zu Uppsala wurde im Frühjahr 1770 eine Erklärung gesucht, wieso Cremor tartari (Kaliumhydrogentartrat), Kleesalz oder Essig aus geglühtem Salpeter oder jener bei der Bereitung des Antimonium diaphoreticums durch Detonation von Salpeter mit Antimonsulfid erhaltenen Masse „Salpetersäure“ (nitrose Gase) freisetzt. J. G. Gahn und nach Konsultation auch Professor Bergman wussten dafür keine Deutung. Als Gahn das negative Resultat seines Gespräches mit Bergman an Lokk in dessen Apotheke berichten wollte, gab ihm dort ein jünger Mann die bündige Erklärung für die beobachteten Phänomene [18e].

Es war C. W. Scheele. Dies war der Beginn einer Freundschaft, die mit einem umfangreichen Briefwechsel zu dokumentieren ist. Unter Gahns Papieren fand sich ein von ihm verfasstes Schriftstück „Persönliche Mitteilungen, gehört von Herrn Scheele, im Frühjahr 1770“ [13]. Es zeigt Scheeles damalige Forschungsthemen: Knochenerde (Hirschhornerde), Berliner Blau, Galläpfel (Gallussäure, Pyrogallol), Umwandlung von Wasser in Erde (Streit darüber zwischen Eller; Pott und Marggraf [54a]), Salzsäure-Gas, Wasserstoff-Erzeugung aus Metall und Säure, Magnesia alba, saure Eigenschaften der „fixen Luft“ (CO_2), Alkali volatile (Ammoniak-Gas).

Die erste Begegnung mit Gahn fand wahrscheinlich statt, als Scheele sich zur Vorbereitung seiner Anstellung bei Lokk vorübergehend in Uppsala aufhielt [18e].



3 Johann Gottlieb Gahn (1745-1818)

Der eigentliche Umzug erfolgte offenkundig erst im Sommer 1770. Inzwischen versuchte Gahn, die Bekanntschaft von Scheele mit Bergman zu vermitteln. Scheele war infolge der Zurückweisung seines Kleesalz- und Weinsäure-Manuskriptes durch Bergman stark verärgert, so dass ein Treffen zwischen Bergman und Scheele offenbar erst im August 1770 stattfand. Daraus entwickelte sich bald eine für beide Seiten fruchtbare Kooperation.

Bergman profitierte von Scheeles Experimenten und Entdeckungen. Scheele zog aus dem überragenden Wissen, dem theoretischen Weitblick, der schriftstellerischen Gewandtheit, dem weltweiten Einfluss und Ruf [23] sowie der Vertrautheit Bergmans mit akademischem Brauch großen Nutzen.

Beide waren zueinander Lehrende und Lernende zugleich. Boddoes sagte 1786: „Die größte von Bergmans Entdeckungen war die Entdeckung von Scheele“ [7].

Tatsächlich erreichte Bergmans Ruhm erst seinen Höhepunkt durch publizistische und experimentelle „Aufbereitung“ von Scheeles Entdeckungen, während Bergmans Einfluss ab 1770 am Inhalt, Stil und Form von Scheeles Abhandlungen erkennbar ist. Scheele konnte sich in Lokks Apotheke relativ frei seiner geliebten Chemie widmen.

Er fühlte sich aber trotzdem stets etwas im Schatten von Bergman, zumal sich dieser manchmal das Recht nahm, Scheeles Entdeckungen in seinen Abhandlungen anzuführen, ohne dessen Namen zu nennen.

Als Prinz Heinrich, Bruder Friedrichs II. von Preußen, gemeinsam mit dem schwedischen Herzog von Södermansland 1770 das chemische Laboratorium der Universität Uppsala besuchte, soll ihnen nach einem Bericht von Helwig [17a] Scheele „Versuche besonderer Art“ vorgeführt haben [11a].

Nach einem Zeitungsbericht über dieses Ereignis vom 20. September 1770 bestehen Zweifel an der Authentizität dieser Schilderung [17a].

Auf Vorschlag von P. J. Bergius, einem weiteren Freund aus der Uppsala-Zeit, wurde Scheele im Oktober 1774 für seine Leistungen, speziell wohl für seine berühmte Braunstein-Untersuchung (Entdeckung von Chlor und Baryterde etc.), zum Mitglied der Schwedischen Gesellschaft der Wissenschaften vorgeschlagen.

Am 4. Februar 1775 erfolgte die Wahl in Gegenwart des Königs Gustav II, obwohl Scheele über keine akademische Ausbildung verfügte und nur als „*Studiosus pharmaciae*“ galt.

Im Verhältnis von Bergman zu Scheele ist vielleicht auch mit der Grund zu suchen, dass sich Scheele trotz seiner überragenden Erfolge in Uppsala durch Übernahme der Stelle des im April 1775 verstorbenen Provisors Pohl in der Apotheke von Köping (sprich Tschöping) Eigenständigkeit verschaffte. Ende 1775 sah es jedoch für den bereits nach Köping umgesiedelten Scheele noch nicht danach aus, als würde er hier sein Glück machen. Er hatte anfangs nur eine Übereinkunft für ein Jahr getroffen.

Der Vater von Pohls Witwe hatte danach hinter dem Rücken Scheeles einen Pachtvertrag mit einem finanzstärkeren anderen Apotheker abgeschlossen, bevor der Contract mit Scheele definitiv besiegelt war [13].

Trotz der von allen seinen Freunden eingehenden Hilfsangebote hatte Scheele bange Monate durchzustehen, die ihn sogar erwägen ließen, Schweden zu verlassen [13]. Erst am 30. August 1776 konnte er an Gahn berichten, dass der Landeshauptmann gemäß den Eingaben der Bürgerschaft, des Magistrats sowie des Königl. Collegium medicum die Sache zu Scheeles Gunsten entschieden hatte.

Gerade in dieser kritischen Zeit, Ende 1775, verfasste Scheele, arg bedrängt, sein berühmtes Buch über „Luft und Feuer“ [11a]. Scheele bewohnte ein Zimmer im „Posthofe“ von Köping. Dort fertigte er nach der anstrengenden Arbeit in der Apotheke während der Nacht sein Manuskript für das Buch im Kerzenschein an.

Die Mahlzeiten nahm er in der kleinen Wohnung ein, welche Frau Pohl mit ihrem kleinen Söhnchen bezogen hatte [10]. Bereits am 18. August 1775 hatte Scheele seinem Vater geschrieben, dass er die Witwe Pohl, welche zu dieser Zeit erst 24 Jahre alt war, ehelichen wollte.

Die kontraktgemäße Übernahme der Apotheke erfolgte im Okt./ Nov. 1776. Scheele musste Pohls Schulden übernehmen, für die Witwe und ihren Sohn sorgen, und ihm wurde die Bedingung auferlegt, das Apotheker-Examen abzulegen.

Diese Prüfung in Stockholm wurde vom Archiater Bäck am 11. November 1777 zu einem Huldigungsakt für den nunmehr nach dem Erscheinen seines Buches hochberühmten Forscher gestaltet. Einige Tage vorher hatte sich Scheele ebenfalls in Stockholm den Mitgliedern der Akademie mit einem Vortrag vorgestellt. Er durfte ihn in seiner deutschen Muttersprache halten.

Am 12. Nov. 1777 erhielt Scheele auf einer weiteren Akademie-Sitzung bei einer Abstimmung über den Vorsitz mit die meisten Stimmen. Vermutlich war er aber froh, dass darauf das Los gegen ihn entschied [9]. Auf Antrag von Bergman wurde Scheele hier eine finanzielle Beihilfe von 100 Talern pro Jahr gewährt zur Ermunterung seiner Forschungen.

Bei dieser Reise hatte Scheele das letzte Mal Köping verlassen. Sein Laboratorium befand sich in einer zugigen Holzscheune, die zur Hälfte der Aufbewahrung von Gartengeräten diente. Scheeles Köping-Zeit kann trotz dieses anfänglichen Hemmnisses als Vollendung seines Werkes in fruchtbarer Breite und Vielfalt gekennzeichnet werden. Beginnend mit seinen Entdeckungen zum Graphit, Molybdän und Wolfram klang sein Schaffen mit dem Abschluss und der Publikation seiner langjährigen Untersuchungen über organische Verbindungen aus. 1781/82 richtete sich Scheele eine neue Apotheke mit wohnlichem Haus und gut ausgestattetem Laboratorium ein.

In einem Brief d'Alemberts an Friedrich II. von Preußen, datiert 15. Dez. 1775, schlug dieser Gelehrte Scheele als Nachfolger des alten und kranken Marggraf für die Berliner Akademie vor.

Friedrich II. beauftragte danach 1776 „seine“ Akademie, in Schweden einen berühmten Chemiker zu werben (ab März 1777 für den verstorbenen Pott). Der diesbezügliche Briefwechsel ist erhalten [10].

Er wurde am 11. Sept. 1777 mit einer Stellungnahme von Friedrich II. beendet. Berg-

mann, Engeström und Scheele wurden Angebote überreicht. Bergman hielt die Schwedische Akademie fest, Engeströms Auftreten wirkte unseriös, und Scheele wollte seine Wahlheimat nicht verlassen; obwohl er durch das verlockende Angebot aller Sorgen ledig gewesen wäre.

Die deutsche Nationalität Scheeles spielte bei dem Vorgang gar keine Rolle. Friedrich II. hielt offensichtlich Scheele für einen Schweden. Der König hatte Französisch als Sprache „seiner“ Akademie eingeführt. Diese hielt daher Bergman wegen seiner perfekten französischen Sprachkenntnisse für den idealen Kandidaten!

Ein ehrenvolles finanzstarkes Angebot aus England, das Scheele ebenfalls bescheiden zurückwies, ist heute kaum dokumentarisch belegbar. Man nimmt an, diese Aktivitäten seien von Lord Shelburne ausgegangen [7], bei dem Priestley ab 1773 für sechs Jahre als Sekretär tätig war [2]!!

Durch Einflussnahme des Hofapothekers J. F. K. Meyer aus Stettin wurde Scheele am 20. Mai 1778, wahrscheinlich speziell für seine Abhandlung über „Luft und Feuer“, zum Ehrenmitglied der 1773 gegründeten „Gesellschaft Naturforschender Freunde“ in Berlin ernannt. Der „würdige deutsche Landsmann“ dankte dafür mit einer Publikation über die „Schwerspaterde“ im Organ der Gesellschaft.

Am 21. März 1784 wurde Scheele als Nachfolger des verstorbenen Macquer Mitglied der „Königl. Akademie der Wissenschaften zu Turin“. Nach dem Tode Bergmans (1784) verliehen die „Königlich medizinische Societät zu Paris“, die „Societa Italiana“ zu Verona und die „Kurmainzische Societät der Wissenschaften“ in Erfurt die vakante Mitgliedschaft an Scheele [10].

Die Ehrungen erreichten Köping erst nach seinem Tode am 21. Mai 1786. Eine Wertung der Persönlichkeit Scheeles sowie die Umstände bei seinem Ableben werden am Schluss gegeben.

3 Spezielle Forschungsthemen C.W. Scheeles

Als Scheele 1757 seine Lehre begann, musste er die Theorien und die Begriffswelt seiner Zeit sowie die Terminologie der damaligen Apotheken erlernen, 1787, nur ein Jahr nach Scheeles Tod, wurde in Frankreich beim Abschluss der „Chemischen Revolution“, für die Scheele selbst wertvolle Beiträge geliefert hatte, eine neue Nomenklatur (Namensgebung) eingeführt, welche die Grundlage unserer modernen Begriffe bildet.

Zwar lässt sich die zu Scheeles Zeit noch übliche alte Ausdrucksweise, nach der die Stoffe u. a. mehr oder weniger phantasievolle willkürliche Namen erhielten, mühelos in die moderne Terminologie übertragen, aber da diesen modernen Bezeichnungen auch moderne Erkenntnisse speziell von der „Chemischen Revolution“ zugrunde liegen, würde durch diese „Übersetzung“ Scheele ein Wissen zugeschrieben werden, das er nicht besaß; oder er würde gar faktisch zum Anhänger von Theorien gestempelt, welche er ablehnte.

Der Leser muss also zunächst die „Sprache“ Scheeles erlernen samt ihrem theoretischen Hintergrund, wenn er sich fehlerfrei in Scheeles Gedanken und seiner Welt bewegen will. Nachstehende kurze Einführung und die Begriffs-Erläuterungen am Ende, des Buches sollen ihm dabei behilflich sein.

Wie Scheele selbst bekundete [11a], waren noch bis 1777 die meisten Chemiker den aristotelischen Elementen - Feuer, Wasser, Luft und Erde - „zugetan“, welchen nun allerdings ein konkret-stofflicher Charakter beigemessen wurde.⁴ Seit G. E. Stahl hatte sich die Ansicht durchgesetzt, dass alle Stoffe beim Verbrennen bzw. Verkalken ihr „Brennbares“ verlieren, das nach dem griechischen Wort für „Flamme“ auch „Phlogiston“ genannt wurde (Happellius 1612, Sennert 1619, Stahl 1697).

Werden den verbrannten bzw. verkalkten Stoffen, also etwa dem „flüchtigen Schwefel-Geist“ („spiritum sulphuris volatilis“ = SO_2) oder den Metallkalken (Oxiden) wieder Phlogiston, meist in Form von Kohle, in der Hitze zugefügt, so lassen sich diese, heute „Oxide“ genannten Verbrennungsprodukte wieder in die Ausgangsstoffe (Schwefel, Metalle) zurückführen (lat. *reducere*, davon „reduzieren“).

Dem Wesen des Feuers war man damit noch kaum nähergekommen. Hier herrschte zu Beginn von Scheeles Schaffen noch eine arge Konfusion. Für die eine Gruppe von Wissenschaftlern war das Feuer nach wie vor ein Stoff, der teils dem Wärmestoff (Chr. Wolff), also der wägbaren Hitze, teils dem Phlogiston selbst (G. F. Rouelle, Macquer, Baume), teils auch jenem Stoff gleich- gesetzt wurde, den der Kalk (CaCO_3) beim Brennen (CaO - Bildung) aufnehmen sollte und der beim „Kaustifizieren“ (ätzend ma-

⁴Im Gewand der aristotelischen Elemente definierte bereits 1766 Macquer recht klar den analytisch-empirischen Elementbegriff [53a]: „Elemente ... Körper, bei denen alle Bemühungen der Kunst nicht zureichen, selbige zu zersetzen ... sind das Feuer, die Luft, das Wasser und die reinste Erde; weil ... die vollkommensten und genauesten Zersetzungen, die man bis jetzo machen können, niemals etwas anders, als eine dieser vier Substanzen ... hervorgebracht haben, Es ist sehr möglich, dass diese Substanzen, ob sie wohl für einfach gehalten werden, es dennoch nicht sind, und dass sie aus der Vereinigung vieler andern einfachern Substanzen entstehen ... Erfahrung gar nichts davon lehrt ...“

chen) der Soda und Pottasche („milde Alkalien“) übertragen wurde.

J. F. Meyer [32] sprach im letztgenannten Fall von der Existenz eines besonderen „Causticum“, das er auch „Acidum pingue“ (fette Säure) nannte, welches wiederum das „Principium salinum“ (salinisches oder saures Prinzip) als wesentlichen Bestandteil enthalten sollte.

Für eine andere, kleinere Gruppe von Naturwissenschaftlern hatte die Wärme (Hitze, Feuer) kein Gewicht (Kunckel, Boerhaave) bzw. Feuer, Wärme und Hitze sollten lediglich durch die Bewegung kleinster beliebiger Materie-Partikeln (Atome, Moleküle) verursacht werden (F. Bacon, D. Bernoulli, M. W. Lomonossow), also stofflos sein.

Zu dem Begriffskomplex „Säure, Base, Salz, Neutralisation“ glaubten noch während der Schaffensperiode Scheeles viele Chemiker seit Becher und Stahl an die Existenz einer Ursäure (Schwefelsäure bei Stahl, „Principium salinum“ bei J. F. Meyer [32] und Scheele?!), die mannigfach durch andere Stoffe modifiziert in allen Säuren des Mineral-, Tier- und Pflanzen-Reiches vorkommen sollte [28].

Gemäß Stahl sollte etwa die Salpetersäure aus Ursäure und Phlogiston bestehen. Die ätzende Schärfe der Säuren wurde gemildert oder verschwand gar, wenn sich die „acida“ (Säuren) an irgendeine „Grundlage“ („Basis“) „hingen“. So bildete die Schwefelsäure mit Metallen Vitriole (z. B. CuSO_4) oder mit dem Alkali der Soda und des Kochsalzes das Glaubersalz (Na_2SO_4) bzw. mit Pottasche (K_2CO_3 , in reiner Form durch Glühen von Weinstein = „tartarus“ bereitet) den „tartarus vitriolatus“ (K_2SO_4).

Sicher belassen die dargelegten Erläuterungen noch viele offene Fragen beim modernen Leser; aber der Autor darf hier nicht mehr Klarheit vermitteln, als sie bei Scheele und jenen Chemikern bestand, die wie er Anhänger der Phlogistontheorie waren.

Versuchen wir nun mit Scheeles theoretisch-begrifflichem Rüstzeug seinem Schaffen zu folgen, das zur Vermeidung von Unübersichtlichkeit in zehn gesonderten Themenkreisen dargelegt wird, obwohl diese von Scheele weitgehend synchron bearbeitet wurden (vgl. Abb. 5) [14, 16].

Die chemischen Kenntnisse vor Beginn von Scheeles Forschungen sind sehr instruktiv aus Pörners deutscher Ausgabe (1768/69) [53a] von Macquers Wörterbuch (1766) ersichtlich; während andererseits Leonhardis deutsche Fassung (1781/83) [53b] der zweiten Auflage (1778) den Einfluss Scheeles aus phlogistischer Sicht vor Abschluss der Chemischen Revolution erkennen lässt.

3.1 Frühe Untersuchungen über Luft und Feuer (1767-1770)

Scheeles erste bedeutende Leistung, die Entdeckung der salpetrigen Säure, ging unmittelbar aus seiner Tätigkeit als Apotheker hervor. Damals spielten in der Pharmazie das bereits Libavius (Alchemie, 1597) bekannte „antimonium diaphoreticum“, ein vermeintlich schweißtreibendes Mittel [53a], und der „Crocus martis Stahlī“ eine Rolle. Scheele konnte sich darüber sowohl im Rezeptbuch seines Bruders Martin [10] als auch bei Kunckel und Neumann unterrichten. Zur Bereitung ließ man Antimonsulfid (und Eisen) mit Salpeter „verpuffen“ und laugte das Produkt mit Wasser aus. Von dieser

Waschflüssigkeit berichtete schon Willis 1659 [Chymia (Philadelphia) 8 (1962) 57-58]: „... beim Versetzen mit einem sauren Ding erhält es gegenwärtig eine tiefgelbe Farbe mit einem schlimmen Gestank“ (Entwicklung nitroser Gase).

Nach Macquer [53a] (1766) sollte dieses Waschwasser nur den durch das Phlogiston des Schwefels und Antimons „alkalisierten Salpeter“, also eine Art Alkali. enthalten. Scheele fand in dem Waschwasser „eine Salpetersäure“, die sich schon durch Pflanzensäure unter Bildung roter Dämpfe aus ihren Salzen abscheiden ließ. Er war somit auf die salpetrige Säure und ihre Salze aufmerksam geworden. Den von Willis beobachteten Effekt hatte man vergessen.

Am 11. Dezember 1767 bzw. im März 1768 teilte Scheele seinem Freunde Retzius detailliert die Eigenschaften seiner neuen Säure mit, wobei er auch die Vorarbeiten von Neumann [29] erwähnte.

Scheele führte ferner an, dass man „zu diesem besonderen Salz“ (KNO_2) auch durch bloßes Erhitzen von Salpeter gelangen kann. Dass geglühter Salpeter mit Säuren rote Dämpfe entwickelt, hatte man schon vorher wahrgenommen, und speziell Boerhaave hatte darüber berichtet [28]. Pott (1727, 1743) und Baumé [31] betrachteten den geglühten Salpeter nur als eine Art Alkali.

Am Schluss des Briefes vom März 1768 an Retzius bemerkte Scheele, dass sein Salz (KNO_2) auch gebildet wird, wenn man die roten Dämpfe vom Lösen des Eisens oder Kupfers in Salpetersäure mittels „alkali fängt“.

Im Frühjahr 1768 hatte Retzius an Scheele mitgeteilt, dass offensichtlich die Umwandlung des Salpeters in das neue Salz (KNO_2) durch Phlogiston-Aufnahme erfolgt. Schon G. E. Stahl hatte angedeutet, dass Salpetersäure mit dem Brennbaren (Phlogiston) der Metalle rote Dämpfe bildet, und Pott sprach darauf 1743 klar die Ansicht aus, dass hier das Phlogiston die entscheidende Rolle spielt. Die eben genannten roten Dämpfe (nitrose Gase) waren offenbar identisch mit den Gasen, welche sich beim Ansäuern von Scheeles „besonderem Salz“ (KNO_2) bildeten.

Der Antwortbrief Scheeles an Retzius vom 28. März 1768 enthält ein regelrechtes Forschungsprogramm zur Untersuchung des Feuers. Scheele fragt, wo das Phlogiston bei der Bildung seines Salzes (KNO_2) durch bloßes Erhitzen von Salpeter herkommt.

Ferner erinnert er an die von der Scheidung des Goldes vom Silber längst bekannte Tatsache [24], dass „Lapis infernalis“ (Höllenstein, AgNO_3) beim Erhitzen ohne Phlogiston-Zusatz das Silber zurückbildet, obwohl auch das Silber beim Lösen in Salpetersäure Phlogiston verlieren muss, wie die dabei gebildeten roten Dämpfe zeigen. Diese Effekte sind nach Scheele nicht zu erklären, „ohne das Feuer zu kennen“ [13].

Eine Deutung war mit der Ansicht von G. F. Rouelle [65], Macquer [53a] und Baumé möglich, nach der das (die Gefäßwände durchdringende) Feuer mit dem Phlogiston identisch ist. Scheele war speziell mit den Werken von Baumé [31] vertraut; er kannte aber offenbar auch Macquers Wörterbücher [53].

Bei seinen Untersuchungen zum Feuer wurde Scheele von 1768 bis Mitte 1770 mit der Rolle der Luft beim Brennen, Atmen und gewissen chemischen Reaktionen konfron-

tiert. Er bekam dadurch Kontakt mit der britischen Gaschemie, welche damals bereits durch die Untersuchungen von Boyle, Mayow, Hawksbee, Hales, Black und Cavendish hervorgetreten war.

Scheele kannte sicher vom Hörensagen die „pneumatische Wanne“ von Hales (1727), ein Gerät zum Auffangen von Gasen, und dessen Ansicht, dass die Luft als integrierender Bestandteil in viele Stoffe eingeht. Hales glaubte aber, dass es nur eine „Luft“ gibt, die allerdings mehr oder weniger verunreinigt sein konnte.

Erst Black hatte 1754/55 [33] in seiner Arbeit über das Kalkbrennen und Kaustifizieren (Umwandlung von Alkalicarbonat mit gelöschtem Kalk in Alkalihydroxid) die Rolle des von ihm „fixe Luft“ (CO_2) genannten Gases hervorgehoben.

Er unterschied es klar, aber nur beiläufig von gewöhnlicher Luft. Diese Resultate von Black kannte Scheele 1768/70 mit großer Wahrscheinlichkeit nur aus den kurzen, noch dazu ablehnenden Bemerkungen von Meyer [32]. Cavendishs grundlegende Gasuntersuchungen von 1766 blieben Scheele bei seiner Tätigkeit in der Apotheke offensichtlich bis 1770 verborgen [14].

So musste Scheele bei seinen tastenden Versuchen zur Gaschemie 1768/70 echte Pionierarbeit leisten. Er lernte, sich dazu der Ochsenblasen und mehr oder weniger abgewandelter pneumatischer Wannen zu bedienen (Abb. 4 und 7). Er verbrannte Kerzen, Kohle, Schwefel und Phosphor in einem abgesperrten Luftvolumen.

Seit Philon von Byzanz dieses Experiment mit der Kerze schon im Altertum durchgeführt hatte [3], war es, z. B. in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts durch J. B. van Helmont, öfter mit gleichem Erfolg wiederholt worden: das Wasser stieg in das Glas (Abb. 7), weil „die Flamme die Luft verzehrte, bis der entstandene Dunst die Kerze verlöschte“ (vgl. Abb. 4 und 7).

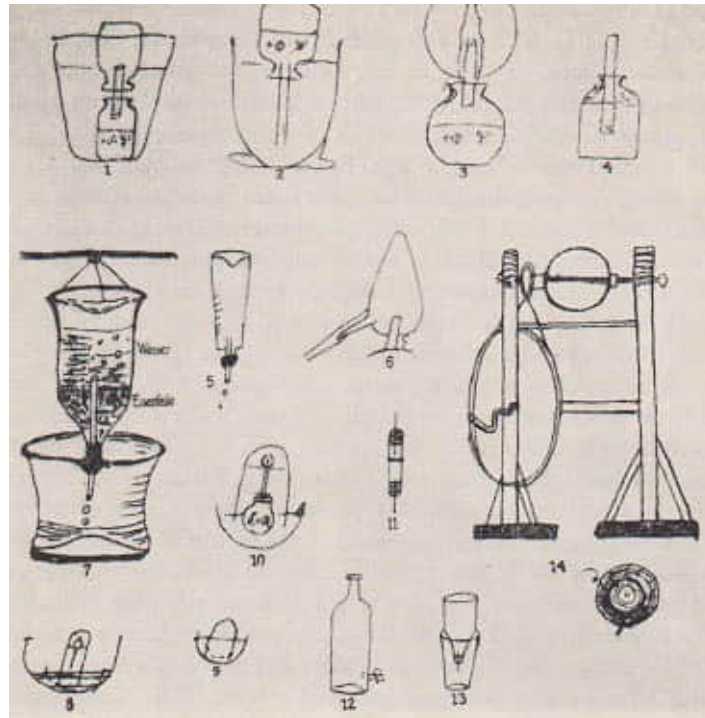
Scheele erkannte die bei der Interpretation hier zu berücksichtigenden Aspekte: a) den Verlust an Luft durch Vergrößerung ihres Volumens beim Erwärmen und das dadurch bedingte Entweichen aus dem umgestülpten Glas; b) die Gasbildung beim Verbrennen und c) die wechselnde Vollständigkeit der Verbrennung.

So bemerkte Scheele bei den geschilderten vier Materien große Unterschiede im Steigen des Sperrwassers in das umgestülpte Glas. Im Fall der Kerze, der Kohle und des Schwefels konnte Scheele nach Verlöschen der Flamme in dem noch fast voll erhaltenen Luftvolumen „fixe Luft“ (CO_2) bzw. „spiritus sulphuris volatilis“ (SO_2) mit gelöschtem Kalk oder kaustischem Kali (KOH) nachweisen.

Auch nach Absorption dieser Verbrennungsgase blieb der Luftrest deutlich größer als beim Phosphor, da dieser nur „fixe“ Verbrennungsprodukte bildet, welche die Flamme nicht ersticken. Auch beim Phosphor. waren aber die Verluste durch Erwärmung (a) nicht auszuschließen.

Scheele suchte daher nach Stoffen, die ihr Phlogiston schon bei Raumtemperatur mit geringer Wärmeentwicklung abgeben und fand sie in der Schwefelleber (Produkt aus Pottasche und Schwefel) und dem beim Versetzen von Eisenvitriol-Lösungen mit Alkali gebildeten blaugrünen Niederschlag $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$. Dieser wurde bei der Luftabsorption

braun wie der „crocus martii“ feuchtes Fe_2O_3).



4 Apparaturen aus Scheeles Handschriften [13, 14, 16 b] und Briefen [13] vom Deutschen Museum, München, zusammengestellt:

- 1, 2, 3: Entwicklung von CO_2 aus Salpetersäure und Kalk
- 4: Eintauchen eines nassen Papiers in eine mit Salzsäure gefüllte Flasche
- 5: Vorrichtung zur Prüfung der Wasserstoffentwicklung aus einer von J.G. Gahn übersandten Probe des Mangan-Metall mit verdünnter Schwefelsäure [13, 16]
- 6: Lötrohrflamme, Oxidations- und Reduktionszone
- 7: Wasserstoff aus Eisenfeile und Wasser [13, 14, 16]
- 8,9, 10: Apparate zur Untersuchung der Luft-Zusammensetzung
- 11: Primitive Apparatur zur Wiederholung der Versuche von Priestley über die Behandlung von Luft mit elektrischen Funken [13]
- 12: Gefäß zum Aufbewahren saurer Fruchtsäfte
- 13: Studium der Vorgänge beim Lösen von Alkalihydroxid in Wasser
- 14: Scheeles Elektrisiermaschine mit Reibekissen

In diesem Zusammenhang bemerkte Scheele, dass Eisen-Kalk in mehreren Phlogistisierungsstufen vorkommt. Mit Schwefelleber. wurde $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ des abgesperrten Luftvolumens absorbiert. Den Luftrest nannte Scheele vorerst „phlogistisierte Luft“, da hier die Luft völlig mit Phlogiston gesättigt war, also kein Brennen und Atmen etc. mehr erfolgen konnte. In der ausgeatmeten Luft wies Scheele „fixe Luft“ (CO_2) nach. Scheele war 1768/69 auch mit der „Salpeterluft“ (NO) vertraut. Er schrieb etwa 1769:

"Kommt Luft in diese Luft, wird sie roth und absorbiert Luft. Dieses geschieht mehrere mahl, Alsdann wird der präcipitirte Kalk wieder solviret, nachdem die ordinaire, eingelassene Luft das Phlogiston aus dem Spiritus nitri volatilis angezogen." [16]

Das farblose NO hatte also mit Luft NO_2 erzeugt, das sich unter Nitrat-/Nitrit-Bildung

in Wasser oder Kalk löste. Diese Möglichkeit der Luftuntersuchung hatte schon etwa 100 Jahre zuvor Mayow benutzt. Mayows Schriften [3] waren aber im Staub der Bibliotheken vergessen worden. Man entdeckte sie erst später wieder. Wenige Jahre nach Scheeles Untersuchungen spielte dieser NO-Effekt bei Priestley eine zentrale Rolle zur Prüfung der Güte von Luft [41].

Dies war der Entwicklungsstand von Scheeles Untersuchungen über „Luft und Feuer“, als er 1770 nach Uppsala übersiedelte. Hier darf aber nicht vergessen werden, dass Scheele durch diese Forschungen auf viel breiterer Basis zum Gaschemiker wurde.

Scheele hing 1768 noch der Theorie von Meyer [32] über das Kalkbrennen und Kaustifizieren an („Acidum pingue“, auch „Causticum“ genannt, als Kaustifizierungsstoff). Seine eigenen Experimente überzeugten ihn bis 1770 von der Richtigkeit der Ansichten Blacks [33], dass Kreide und die milden Alkalien Verbindungen der „fixen Luft“ (CO_2) sind.⁵

Diese ist nach Scheele gemeinsam mit dem Phlogiston in solchen Stoffen vorhanden, die wir heute als kohlenstoffhaltig ansehen. In Scheeles Handschriften sowie seinen Mitteilungen an Gahn vom Frühjahr 1770 ist die „fixe Luft“ eindeutig als Säure charakterisiert. Obwohl Bergman 1772 bzw. 1774/76 [35] eigentlich nur Scheeles klare Befunde ausbaute, wird ihm hier meist die Entdeckerehre zuerkannt.

Unabhängig von Cavendish [7] konstatierte Scheele vor 1770 die Wasserlöslichkeit des Calciumhydrogencarbonats [13].

Im Zusammenhang mit Beobachtungen bei der Bereitung der „Globuli martiales“ sowie seiner Entdeckung der salpetrigen Säure experimentierte Scheele auch mit dem seit langem bekannten brennbaren Gas, das bei der Reaktion von Metallen, speziell Eisen, mit verdünnter Schwefelsäure entstand.

Diese „Eisenluft“ (Wasserstoff) sollte ihn noch oft beschäftigen. Ihn interessierte hier ganz besonders die sehr unterschiedliche Wirkung der Salpetersäure und der verdünnten Schwefelsäure auf die Metalle, also die Bildung von „Salpeterluft“ (NO) oder nitrosen Gasen bzw. von Wasserstoff). Im letzteren Fall entwich aus damaliger Sicht offenbar das Phlogiston, welches im ersteren Fall mit der Salpetersäure die roten Dämpfe ergab [19]. Eine solche Interpretation war schon den Werken von Lemery [7], J. G. Hoffmann (1738) [52] und Stahl/Pott zu entnehmen.

Neu und richtungweisend war Scheeles Befund von 1768/69, dass sogar Pflanzensäuren, wie Zitronensaft, mit Eisenpulver die „Eisenluft“ bilden. Wie Scheele im Frühjahr 1770 betonte, ist diese spezifisch deutlich leichter als Luft.

So hatte Scheele sehr wahrscheinlich ohne Kenntnis von Cavendishs Untersuchungen (1766) eigenständig den Wasserstoff charakterisiert.

3.2 Untersuchung des Flussspats (ab 1770)

Wie speziell den Arbeiten Potts zu entnehmen ist, herrschte noch bis 1770 hinsichtlich der „Flüsse“, Spate und Flussspate eine heillose Konfusion [3]. Es bedeutete hier einen

⁵Scheele verteidigte 1781 [11b] definitiv Blacks Theorie vom Kalkbrennen und Kaustifizieren gegen J. A. Weber (1778) [3].

großen Fortschritt, als Marggraf etwa 1750 erkannte, dass der schwere Flussspat wie der „Gypsstein“ aus einem „Acido vitriolico und einer alcalischen Erde“ besteht [34] (zu „Erde“).

Cronstedt betonte daher 1758, dass das Wort „Spat“ nur einen kristallinen Zustand, aber keine bestimmte chemische Zusammensetzung kennzeichnet [36].

Schon um 1670 (H. Schwanhardt) und vor 1725 (Matthäus Pauli) wurden Mischungen von Flussspat (CaF_2) mit Mineralsäuren zum Ätzen des Glases verwendet [3, 28]. Diese Tatsache wurde den Chemikern erst lange nach der Entdeckung der Flusssäure durch Historiker bekannt [28].

Unmittelbarer Anlass für eine intensivere Untersuchung des Flussspates (CaF_2) war offenkundig ein Streit zwischen J. H. Pott und J. H. G. von Justi über die Schmelzbarkeit von Flussspat/Marmor-Mischungen (1757-1762) [54a].

Flussspat enthält meist BaSO_4 und SiO_2 . Von Justis unschmelzbare Mischung war mit BaSO_4 -„Flussspat“ und Potts schmelzbares Gemisch mit CaF_2 -Flussspat bereitet worden. Pott argwöhnte, dass von Justi „alkalischen Spat“ (CaCO_3) verwandte, der im Gegensatz zu seinem Flussspat mit Säuren „aufbrausen“ musste.

Er verwies darauf, dass sein Flussspat lange zur Verflüssigung der Erze benutzt wurde (Agricola, Basilius Valentinus). Schließlich hielt es Pott für die „pure Wahrheit“, dass sein Flussspat „aus einer Kalkerde mit einem Acido vitriolico bestehe“ (1760).

1768 verlas Marggraf vor der Akademie in Berlin eine Abhandlung, in der er zeigte, dass ein grüner, „Pseudosmaragd“ genannter Flussspat nach dem Alkaliaufschluss kein Sulfat ist, sondern gemäß seinen Versuchen von 1764 bei der Destillation mit Schwefelsäure ein nach Ameisensäure riechendes, Glas angreifendes Acidum und eine weiße flüchtige Erde bildet. Die destillierte Säure präzipitierte nochmals beim Versetzen mit Alkali.

Der gewaschene Niederschlag gab beim Erhitzen eine porzellanartige Masse. In dem steinartigen Destillationsrückstand hatte sich die Schwefelsäure „insistiert“. Die Säure und die flüchtige Erde ließen sich auch mit Salpeter-, Salz- und Phosphorsäure austreiben.

Scheele fand im Frühjahr 1770, dass Destillate der aus Knochen bereiteten Phosphorsäure das Glas ätzen [18e]. Vermutlich erwuchs daraus sein Interesse für Marggrafs Anfang 1770 erschienenen Flussspat-Artikel. Allerdings zitierte Scheele niemals Marggrafs Abhandlung.

Seine Kenntnis davon ist zwar für 1770/71 nicht sicher nachweisbar, aber zum Zeitpunkt von Scheeles späteren Flussspat-Publikationen ist dieses Wissen über Marggrafs Befunde mit Bestimmtheit bei Scheele vorhanden gewesen.

Scheele kann aber auch über seine Neigungen zu den Leuchtsteinen (Phosphor, Calciumnitrat, Erdalkalisulfide) zur Untersuchung des „fluoreszierenden“ (!) Flussspates gelangt sein [18e].

Vom Leuchten eines „Phosphorus smaragdinus“ berichtete 1677 Elsholtz, und Kirchner erwähnte 1680 diese Eigenschaft des „Smaragds“ beim Erwärmen, während Leibniz 1710 einen „Thermophosphor“ eine „Art Fluss in Bergwerken“ nennt [3].

Schließlich sprach Stahl in seinem „Schwefelstreit“ (1718, S. 264/65) von „hyazinten, gelben, Schmaragd=grünen und Amethyst=violetten Drusen“, die am heißen Ofen einen „schönen hellen Lichtglanz wie ein Phosphor“ von sich geben.

Dies soll „des Herrn Balduini genannter Hesperus gewesen“ sein. Noch 1847 (Pope, Gesch. aller Erfindungen) wurde für das Fluor der Name „Hesphor“ gebraucht (Hesperus = Abendstern).

Der Fortschritt, den Scheeles Untersuchung des Flussspates brachte (nächste Absätze), ist aus Gerhards [44] Darlegungen von 1773 ersichtlich, die ausschließlich auf Marggrafs Abhandlung von 1768/70 basieren. Danach sollen die „Fluss-Steine“ aus einer besonderen alcalischen-, einer „Gyps-“ und einer „Glasachtigen Erde“ bestehen, Ein „ansehnlicher Teil“ davon soll sich beim Kochen mit Säuren „wie eine Spiesglas-Butter“ (SbCl_3) verflüchtigen.

Scheele hob in seinem 1771 gedruckten Artikel - über Marggrafs Resultate hinausgehend - hervor, dass Flusssäure den Geruch der Salzsäure besitzt, sich von ihr aber "durch die Löslichkeit der Silber- und Bleisalze sowie die Unlöslichkeit des Ca-Salzes klar unterscheidet.

Die „flüchtige Erde“ (vgl. Marggraf) bildet sich erst, wenn man die aus dem Flusspat bei der Säurebehandlung entwickelten Dämpfe in Wasser einleitet. Scheele identifizierte diesen Niederschlag als „Kieselerde“.

Das angegriffene Glas ließ bei Scheele den Verdacht aufkommen, dass die eben genannte Kieselerde aus dieser Quelle stammen könnte. Er hing daher jeweils einen Nagel und ein Stück Holzkohle trocken und feucht in einen Messing-Zylinder über eine Mischung von Flusspat mit Schwefelsäure.

Da sich Nagel und Kohle (feucht) auch jetzt „mit einem weißen Pulver überzogen, welches sich ganz wie Kieselerde verhielt“, meinte Scheele, es sei „sicher, dass auch die (Fluss-)Säure für sich selbst, sich ganz und gar, durch Verbindung mit Wasserdünsten in Kieselerde verwandeln würde“ [11b].

Im Manuskript 3 von 1771/73 des Braunen Buches führte Scheele sogar diesen Effekt als Beispiel dafür an, dass das Wasser die Mineralsäuren mehr „figiret (verfestigt) als sie in reinem Zustand sind“ [14]. Am Schluss seines Artikels betonte er aber seltsamerweise, dass die Flusssäure Kieselerde auflöst und daher „allemaal mit etwas Kieselerde verunreinigt ist“ [11b].

War die Kieselerde nach Scheele also vielleicht doch nur ein zufälliger Bestandteil der Flusssäure? Seine Antworten waren hier bis 1780 zweideutig. - Den Destillationsrückstand des Flussspats mit Schwefelsäure erkannte Scheele 1770/71 eindeutig als Ca-Sulfat.

Marggrafs und Scheeles filtrierte Destillat war ein Gemisch von HF und H_2SiF_6 [3]. Scheele zeigte 1770/71, dass der - bereits von Marggraf erwähnte - Niederschlag (K_2SiF_6), welcher aus dieser wässrigen Säure mit Alkali (K_2CO_3) fällt, keine reine Kieselerde ist, sondern noch Alkali enthält.

Im Gegensatz dazu fällt bei seinen Versuchen Ammoniak aus dieser Säure „eine wirkliche Kieselerde“ [11b]. Am Schluss seines Artikels von 1771 meinte Scheele, dass man

mit diesem Effekt über das Ammoniumsalz reine, von Kieselerde freie Salze der Flusssäure bereiten kann, während die Salze der fixen Alkalien mit der Flusssäure „selbst auf nassem Wege mit einer fein zerteilten Kieselerde vereinigt werden“ [13].

Die verschwommenen Angaben Scheeles zur Kieselerde-Bildung aus der Flusssäure, die noch 1779 Bergman an der einfachen Natur der Kieselerde zweifeln ließen [35], und zum erwähnten Alkali-Niederschlag (K_2SiF_6) mussten weitere Untersuchungen anderer Forscher provozieren.

Nach Boulanger (Pseudonym für d'Arcet [9,53b] (?)) sollte Flussspat mit Schwefelsäure nur eine mit Erde verbundene Salzsäure liefern (1773, 1778 [9]). Scheele zeigte 1774/76, dass der von Boulanger erhaltene Silberchlorid-Niederschlag aus der Flusssäure auf einen geringen Salzsäuregehalt zurückzuführen ist [13].

1780 bewies Scheele, dass Flusssäure, aus der mit etwas Silbercarbonat die Salzsäure entfernt wurde, von Silbernitrat auch nicht spurenweise gefällt wird. In derselben Arbeit widerlegte Scheele die Ansicht Monnets (1777), die Flusssäure sei eine flüchtige Verbindung des Flussspats mit der Schwefelsäure, indem er zeigte, dass die gesamte Schwefelsäure im Destillationsrückstand bleibt (Brief an Gahn vom 13. September 1779).

Scheele musste aber im März 1776 die Beobachtung Boulangers bestätigen, dass der mit überschüssigem fixem Alkali aus der Flusssäure gefällte Niederschlag selbst nach gutem Auswaschen mit konzentrierter Schwefelsäure stark raucht. Er sprach daher 1776 zu Bergman und Gahn von der Existenz eines sehr schwer wasserlöslichen „dreifachen Salzes“ aus Alkali, Flusssäure und Kieselerde (K_2SiFe).

Schon 1778 hatte Ehrhart [3] darauf hingewiesen, dass die Kieselerde in bzw. aus der Flusssäure doch eventuell aus Glasgefäßen stammt, ohne damit Aktivitäten bei seinem Freund Scheele auszulösen. Am 26. Dezember 1774 schrieb Scheele an Gahn: „Ich habe kaum Lust, weiter mit dem Flussspate zu schmieren. Andre können mehr tun, denn der Weg steht ihnen offen“ [13].

Trotzdem war Scheele gemäß einem Brief an Bergman vom 9. März 1781 erschrocken, als ihm Anfang 1781 sein Freund, der Hofapotheker J. K. F. Meyer aus Stettin, mitteilte, er hätte faktisch mit seinen (Scheeles) Vorschlägen eine Flusssäure erhalten, die mit Wasser keine Kieselerde bildet.

Meyer [42a] hatte aus roher Flusssäure (Gemisch von HF und H_2SiF_6) nach Scheeles Methode durch Fällung der Kieselsäure mit Ammoniak und Eindampfen des Filtrates in einem Bleikessel kieselsäurefreies Ammoniumfluorid bereitet. Dieses lieferte Meyer bei der Destillation mit Schwefelsäure aus einer eisernen Retorte in eine Vorlage aus Blei kieselsäurefreie wässrige Flusssäure als Destillat.

Scheele musste bei seinen eigenen Versuchen das Resultat Meyers bestätigen und 1781 seinen Irrtum bekennen [13], zumal auch Wieglebs Befunde für die Richtigkeit von Meyers Experimenten sprachen, 1785/86, noch kurz vor seinem Tode, führte Scheele die Ergebnisse von Achard ad absurdum. Achard wollte 1783 [14] noch einmal die Meinung seines Lehrers Marggraf in Gestalt einer flüchtigen, besonderen Flussspaterde mit untauglichen Mitteln verteidigen.

Scheele hat zweifellos allein bewiesen, dass die Flusssäure „eine eigene, von allen anderen Säuren sehr unterschiedene mineralische Säure ist“ [11b]; aber die Ehre ihrer Entdeckung muss er mit Marggraf, J. K. F. Meyer und anderen Chemikern teilen.

3.3 Organische Säuren, Borsäure, Knochenerde und Hydrogensulfat (1768-1786)

Als Scheele etwa 1767/68 seine Studien über organische Säuren (vgl. Tabelle 1) begann, kannte man aus dieser Verbindungsklasse faktisch nur solche relativ reinen Substanzen, die durch Destillation oder Sublimation gewonnen worden waren [28]: Essigsäure, Ameisensäure, „Bernsteinsalz“ und „Benzoesalz“.

Ersteres „Salz“ hatten 1698/99 Barchusen und Boulduc [28] sowie letzteres N. Lemery 1675 und C. Neumann 1730 [29] als Säure erkannt. Daneben wurden seit alten Zeiten auch Weinstein und Zitronensaft als Säuerungsmittel verwendet [28].

Den Weinstein konnte man durch Pottasche in den „Tartarus solubilis“ (löslicher Weinstein) oder mittels Soda in das 1672 entdeckte Seignette-Salz umwandeln. Aus Weinstein wurde speziell im 16./17. Jahrhundert durch Glühen eine reine Pottasche gewonnen. C. Neumann (vor 1737) [29a], H. L. Duhamel (1736) und J. H. Pott (1753) wussten auch, dass jenes seit 1632/36 [28] als Weinstein-Art bekannte Kleesalz (Kaliumhydrogenoxalat) sowie die Alkalisalze der Essigsäure und Bernsteinsäure beim Glühen ebenfalls „mildes Alkali“ bilden, das beim Versetzen mit Säuren aufbraust (CO_2 -Entwicklung).

Hinsichtlich der organischen Säuren herrschte wenige Jahre vor 1767/68 noch Verwirrung durch die Annahme einer Universalsäure auch in den Tier- und Pflanzensäuren. Pott musste noch 1753 einen wesentlichen Gehalt des „Bernsteinsalzes“ an Schwefel- bzw. Salzsäure widerlegen. Scheele wies 1774 gegen Monnet nach, dass Weinstein keine Salzsäure als echten Bestandteil enthält [22]. Die Phosphorsäure wurde als tierische Säure betrachtet.

Großes Interesse beanspruchte damals die Klärung der Frage, ob das aus Weinstein erhaltene Alkali schon vorgebildet im Weinstein enthalten ist oder erst beim Glühen entsteht. Hier führte Marggraf [34], an Resultate von Kunckel knüpfend, die entscheidenden Beweise [28]. Er kochte Weinstein mit Kreide, filtrierte vom ungelösten Calciumtartrat und wies im Filtrat Pottasche nach.

Kleesalz unterschied sich nach Marggraf „in verschiedenen Umständen sehr merklich“ vom Weinstein [34]. Mit Salpetersäure lieferte es Marggraf wie der Weinstein Kalisalpeter.

Das Studium dieser beiden Abhandlungen von Marggraf sowie der betreffenden Stellen bei Kunckel und Neumann [29a,b] regte offensichtlich Scheele zu seinen Untersuchungen über Weinstein, Kleesalz, Rhabarbererde, Zitronensaft, Knochenerde sowie Borax [25b] an, die sich bis an sein Lebensende hinzogen.

Sie begannen damit, dass er 1767/68 aus Borax mit Kalk (CaO) das schwer lösliche Ca-Borat abschied, im Filtrat das mineralische Alkali (NaOH) nachwies und aus dem

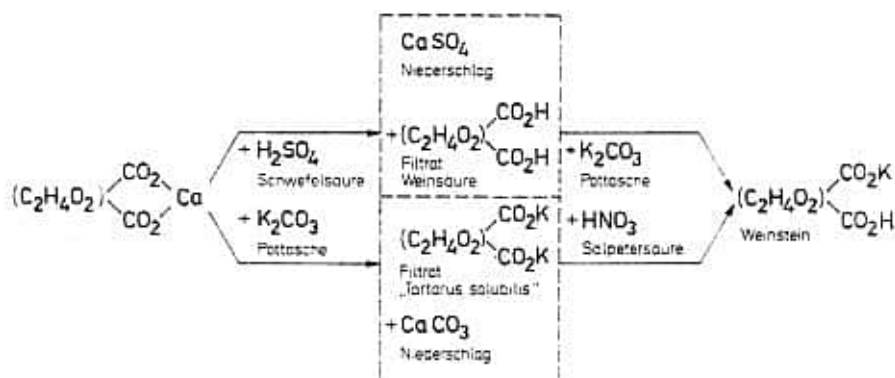
Ca-Borat mit Salpetersäure das „Sal sedativum“ (Borsäure) isolierte [16]. Scheele hatte damit nochmals die Befunde von T. Baron de Henouville (1747/48) zur Zusammensetzung des Boraxes bestätigt.

Am 22. April 1768 betonte er, dass „sal sedativo ... eine von allen acidis unterschiedene Säure“ sei. Die von ihm bereiteten unlöslichen Blei- und Quecksilberborate bezeichnete er als brennbar [16], da er offensichtlich nach dem fettigen Aussehen sowie den Legenden über die Gewinnung des Boraxes in Indien und China das Sal sedativum für eine organische Säure hielt (vgl. [43b]). Deshalb überprüfte Scheele gewissenhaft die 1773 von Baume behauptete Bildung des Boraxes aus Schweinefett und Ton. 1775/76 bewies er, dass daraus keine Spur Borsäure entsteht [13, 53b].

Unmittelbar nach seinen Borax-Studien von 1768 zeigte Scheele, dass die Säuren des Kleesalzes und des Zitronensaftes wie die Säuren des Boraxes und des Weinstens schwerlösliche Ca-Salze erzeugen.

Sowohl durch Zerlegen des Calcium-Tartrats mit Schwefelsäure, Abfiltrieren des ausgeschiedenen Ca-Sulfates und vorsichtiges Versetzen des weinsäurehaltigen Filtrates mit Pottasche- Lösung als auch durch Umsetzung des Ca-Tartrats mit Pottasche-Lösung, Abfiltrieren des „ungebrannten Kalks“ (CaCO_3) und allmähliches Versetzen des „Tartarus solubilis““ enthaltenden Filtrates mit Salpetersäure gewann Scheele vor 1770 den schwer löslichen Weinstein als Niederschlag.

Er hatte damit bewiesen, dass der Weinstein das saure und der „Tartarus golubilis“ das neutrale Kaliumsalz der Weinsäure ist. Seignette-Salz war folglich das K-Na-Salz dieser Säure, Die dargelegten Umsetzungen sollen durch nachstehendes vereinfachtes Formel-Schema verdeutlicht werden:



Ganz ähnlich erkannte Scheele gleichzeitig weniger perfekt die Zusammensetzung des Kleesalzes als saures Kaliumsalz der Oxalsäure. Die Isolierung dieser Säure misslang Scheele zunächst, und auch die Weinsäure erhielt er aus dem Filtrat der Umsetzung des Ca-Tartrats mit Schwefelsäure nur in unreinem Zustand [13, 16].

Zur Charakterisierung der Weinsäure benutzte Scheele die lange bekannte Bildung von „Weinsteinspirit“ (unreine Brenztraubensäure).

Im Gegensatz zum Weinstein und Kleesalz fand Scheele vor 1770 im Zitronensaft kaum etwas Alkali [13]. Er konnte gleichzeitig auch nach vorsichtigem Versetzen mit Pottasche aus dem Saft kein schwer lösliches Kaliumsalz gewinnen.

Die eben geschilderten Untersuchungen zur Wein-, Oxal- und Zitronensäure bildeten den Inhalt von Scheeles im ersten Kapitel erwähnten Abhandlung (1768) über „*Sal acetosellae*“ (Kleesalz) sowie seiner als Manuskript von 1769/70 überlieferten Weinsäure-Abhandlung [18e], denn weiterführende Kenntnisse von ihm sind weder seinen Laborprotokollen aus dieser Zeit noch dem Bericht Gahns vom Frühjahr 1770 zu entnehmen. Die Darstellung der reinen kristallinen Weinsäure unter Verwendung der unveröffentlichten Vorkenntnisse Scheeles ist das Verdienst von Retzius [18e].

Mit Hilfe der deutlich abweichenden Löslichkeit in Wasser und des Verhaltens bei der trockenen Destillation unterschied Scheele 1774/76 das Kleesalz besonders scharf vom Weinstein [13]. 1776 konstatierte Scheele auch, dass sich die Kleesäure (Oxalsäure) aus ihrem Calciumsalz nicht mit Schwefelsäure abscheiden lässt, da das Calciumoxalat in Wasser schwerer löslich ist als Calciumsulfat; während bei den Barium- und Blei-Salzen die Verhältnisse umgekehrt liegen, so dass auf diese Weise die Darstellung der Oxalsäure aus dem Kleesalz wie bei der Weinsäure aus dem Weinstein möglich sein musste [13].

1768 schrieb Scheele in seinen Laborprotokollen, die Rhabarbererde (Ca-Oxalat) käme der „*terra animalis*“ (Knochenerde, Hirschhornerde) „ziemlich bei“. Im Frühjahr 1770 meinte Scheele zu Gahn, dass nach seinen Versuchen letztere das Kalksalz eines „unbekannten Stoffes“ ist. Gleich darauf bewies Gahn, dass diese Substanz mit der Phosphorsäure identisch ist.

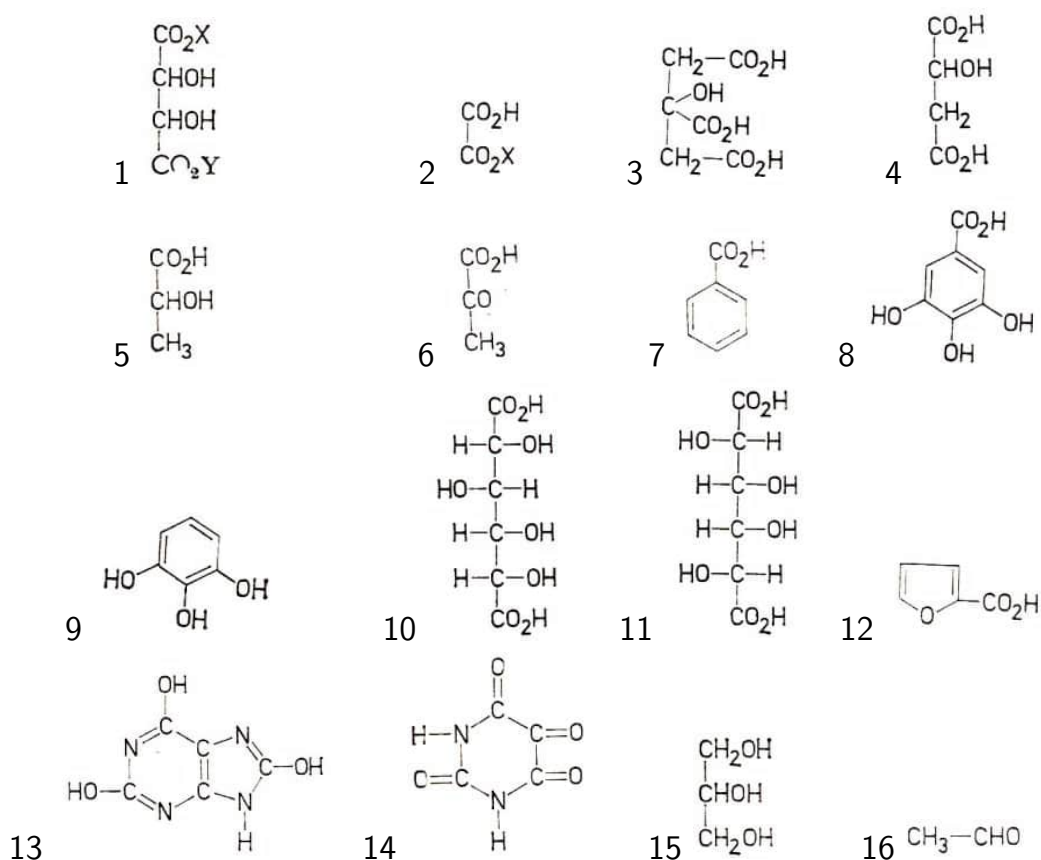
Speziell zeigte er die Phosphor-Bildung aus der animalischen Erde in Gläsern vor dem Lötrohr. Scheele glaubte erst voll an die Richtigkeit dieses Befundes, nachdem er im Sommer 1770 Phosphor bei großen Chargen „aus dieser Erde“ erhielt. 1773/74 und 1780 vervollkommnete Scheele sein Verfahren [18e]. Der von Ehrhart [20] behauptete geistige Diebstahl an Scheele trifft also nicht für die Entdeckung des Phosphors in der „animalischen Erde“ durch J. G. Gahn, sondern nur für die 1775/76 von dessen Bruder Henrik Gahn publizierten einschlägigen Vorschriften zu [18e, 53b].

Nach Aufklärung der Zusammensetzung der „*terra animalis*“ untersuchte Scheele 1771 nochmals die Rhabarbererde [19]. Er bemerkte beim Erhitzen Braunfärbung und denselben brenzigen Geruch wie beim Calcium-Zitrat. 1775 erhielt er bei der Destillation der Rhabarbererde „ein dem spiritu tartari ähnliches Destillat“ [13]. So glaubte Scheele von 1771 bis 1783/84, die Rhabarbererde sei faktisch Calcium-Zitrat.

Kristalline Oxalsäure war eigentlich bereits seit 1740 bzw. 1744 bekannt; aber sie war noch nicht als „Kleesäure“ identifiziert worden. So wird in Neumanns „*Praelectiones*“ 1740 beschrieben, dass der Destillationsrückstand von der Herstellung des Arzneimittels „*spiritu nitri dulcis*“ aus Weingeist und Salpetersäure „säuerliche Kristalle“ ausscheidet und sich sublimieren lässt [18e].

Tabelle 1

Moderne Strukturformeln der von Scheele entdeckten oder bearbeiteten organischen Verbindungen



- 1 Weinsäure, Weinstein, acidum tartari (X=Y=H) Weinstein (X=K, Y=H), Seignette-Salz (X=K, Y = Na)
- 2 Oxalsäure, Kleesäure, Zuckersäure (alt), acidum sacchari (X=H) Kleesalz, Sauerkleesalz, sal acetosellae (X=K)
- 3 Zitronensäure
- 4 Apfelsäure, acidum malicum, Scheeles „Frucht“- oder „Beerensäure“
- 5 Milchsäure, acidum lacticum
- 6 Brenztraubensäure (im „Weinsteinspirit“)
- 7 Benzoesäure, Benzoesalz
- 8 Gallussäure, Galläpfelsalz
- 9 Pyrogallol, Pyrogallussäure, Scheeles "weißer Sublimat"
- 10 d-Zuckersäure (modern), Scheeles vermeintliche Apfelsäure
- 11 Schleimsäure, acidum mucicum, Scheeles Milchzuckersäure
- 12 Brenz Schleimsäure, Scheeles „sublimiertes Salz“ aus „Milchzuckersäure“
- 13 Harnsäure, Scheeles "Blasensteinsäure"
- 14 Alloxan, von Scheele als Lösung bei Oxidation von Harnsäure mit HNO_3
- 15 Glycerin, Glycerol, Scheeles Süßigkeit aus fetten Ölen
- 16 Acetaldehyd, Scheeles „Äther“ aus Weingeist, Braunstein u. Schwefelsäure

Schon 1768 deutete Scheele in seinen Laborprotokollen die Bildung eines wasserunlöslichen Calciumsalzes aus diesem Rückstand an. 1772 erkannte er, dass Zucker und Gummi arabicum mit Salpetersäure einen Sirup bilden, der ebenfalls Kalkwasser fällt. Gleich-

falls präzipitierte der Sirup wie die Kleesäure in ammoniakalischer Lösung Gipswasser (1772) [19]. 1770/73 charakterisierte Scheele die sauren Kristalle aus dem „spiritu nitridulcis“-Rückstand mit der Kalisalpeter-ähnlichen Form, der Fällbarkeit mit Gipswasser, der Reaktion mit vielen Salzen sowie der Sublimation und Zersetzung beim Erhitzen [19].

Er bemerkte 1770, dass das Calciumsalz dieser Säure beim Glühen neben „fixer Luft“ eine „brennbare Luft“ (CO) bildet. Spätestens seit 1772/73 sah Scheele offenkundig die Säuren aus Zucker bzw. Weingeist und Salpetersäure für äußerst ähnlich mit der Kleesäure an. Im März 1776 berichtete Scheele an Bergman, dass sich „acidum sacchari“ ebenso wie die Kleesäure verhält.

In ihrer Zuckersäure-Dissertation vom Juni 1776 beschrieben Bergman und Arvidson kristalline Zuckersäure aus Zucker oder Weingeist, ohne Scheeles Untersuchungen zu erwähnen [18e, 35].

Bergman ordnete in seinen „Opuscula“ 1783 der Kleesäure und Zuckersäure eigene Kolumnen in seiner Attraktionstafel zu [35]. Am 28. März 1783 schrieb ihm Scheele zum *sal acetosellae*:

"Ich habe geglaubt, dass dieses Salz ein Alkali sei, welches mit *acido sacchari* übersättigt ist. Vielleicht enthält es eine andere Säure?" [13]

Scheele zeigte zunächst 1784, dass die Zitronensäure nach der Methode von ihm und Retzius aus dem Zitronensaft über das Calciumsalz kristallin erhalten werden kann. Im selben Jahr konnte er mit seinen erwähnten Kenntnissen von 1776 aus dem Klee-*salz* über das Bleisalz die reine Oxalsäure isolieren und definitiv ihre Identität mit der Zuckersäure sowie jener in der Rhabarbererde enthaltenen Säure beweisen.

Savary (1773) und Wiegleb (1779) gewannen kristalline Oxalsäure durch trockene Destillation von Klee*salz* [8a]. Ansonsten entsprachen die Resultate dieser Untersuchungen den Kenntnissen Scheeles von 1768 bzw. 1776. Model hielt noch 1774 die Rhabarbererde für identisch mit dem Gips.

Mit seinen Methoden konnte Scheele nun 1784/85 die Säuren unreifer Früchte analysieren. Er fand dabei die „Frucht-“ oder „Beerensäure“ (Apfelsäure), welche sich durch ihr in Wasser leicht und in Weingeist schwer lösliches Calciumsalz sowie ihr kristallines Zinksalz charakterisieren ließ.

Als Resultat seiner Untersuchung der Milch entdeckte Scheele 1780 die Milchsäure und durch Oxidation von Milchzucker mit Salpetersäure die „Milchzuckersäure“ (Schleimsäure), welche sich zu Oxalsäure weiteroxidieren ließ. 1785 konnte Scheele zeigen, dass sich bei der Oxalsäure-Bereitung aus Rohrzucker mittels Salpetersäure vermeintlich Apfelsäure als Zwischenprodukt bildet.

Sie wurde später als heutige Zuckersäure, eine mit der Schleimsäure stereoisomere Dicarbonsäure, identifiziert [28] (Fehlings Neues Handwörterbuch der Chemie, 1930, Bd. 10). Henckel hatte schon vor 1744 aus „Weinsteinspirit“ und Salpetersäure ein „saurer flüchtiges Salz“ (offenkundig Oxalsäure) erhalten.

Scheele publizierte 1775, wie man die Benzoesäure aus dem Benzoeharz mit Wasser

und Kalk (CaO) extrahieren kann. Sie scheidet sich nach dem Abfiltrieren des Kalküberschusses und des daran haftenden, sonst leicht durch das Filter laufenden Harzes beim Ansäuern des klaren Filtrates in relativ reiner Form ab. Seine Versuche dazu reichen bis vor 1770 zurück.

Scheele sprach den von ihm gewonnenen weißen, sauren, leichtschmelzenden Sublimaten stets eine Ähnlichkeit mit der Benzoessäure zu. Dies gilt für die 1780 durch trockene Destillation der Schleimsäure erhaltene „eigene Milchzuckersäure“ (Brenzschleimsäure), für das Destillat der Blasensteinsäure/Harnsäure (Brief an Bergman vom 4. Oktober 1776) [13], wie für die schon vor 1770 [13, 16] durch thermische Zersetzung von Galläpfeln bzw. Gallussäure erhaltenen „sauren Flores“ (Pyrogallol).

Die Gallussäure hatte Scheele beim langen Stehen von Galläpfel-Extrakt als „ganz weißes Salz“ entdeckt. Die Resultate seiner Galläpfel-Untersuchungen von vor 1770 publizierte Scheele erst 1786 kurz vor seinem Tode. Das Pyrogallol kannte Pott allerdings lange vor Scheele, denn er schrieb am 24. April 1748 an Beurer:

"Die Flores von Galläpfeln sind mir schon lange bekannt und ich habe sie oft für viele gemacht...es hat hiervon noch niemand geschrieben und meritiret (verdient) nähere Untersuchung." (Briefsammlung Trew, Erlangen [54a])

Aus der wässrigen Lösung des „seifenartigen Extraktes aus dem Urine“ (H. M. Rouelle 1778 [11b]) schied Scheele 1785 mit Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure eine Säure ab, die jenem „Benzoesalz“ ähnlich sein sollte, welches Scheele aus der „Milchzuckersäure bey der Destillation“ erhielt. Scheele fügte hinzu: „so scheint diese vegetabilische Säure im Blute keine Veränderung zu erleiden“ [11b].

Nach Hermbstädts Übersetzung [11b] irrte Kopp [28], als er Scheele die Behauptung unterstellte, dass seine Säure aus dem Urinextrakt „in jeder Beziehung mit der Benzoessäure übereingekommen sei“. Vielleicht operierte Scheele wie der von ihm zitierte H. M. Rouelle [28] mit Rinderharn, und er hielt somit wirklich Benzoessäure in den Händen.

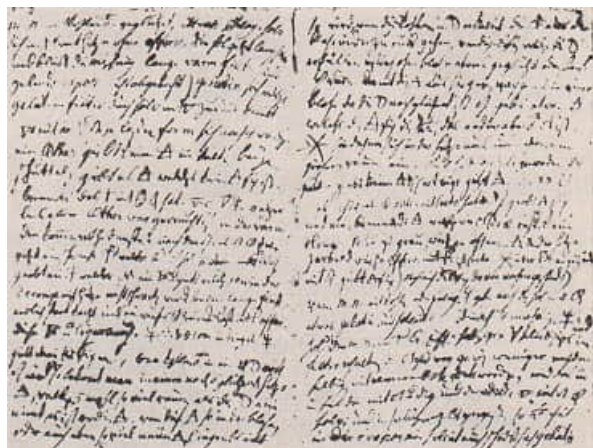
Etwa gleichzeitig und unabhängig entdeckten Scheele und Bergman [35] 1776 im Blasenstein die „Blasensteinsäure“ (Harnsäure).

Scheele wies sie gleich darauf auch im Harn nach [13] und erkannte, dass heiße Salpetersäure die „Blasensteinsäure“ zersetzt und bei ihrer Pyrolyse Kohle und Ammoniak gebildet wird. Er hielt die „Blasensteinsäure“ für eine „Ölicht trockene flüchtige Säure mit etwas Gelatinösem verbunden“ [11b].

Baumé leugnete die Richtigkeit der 1754 aufgestellten Lehre seines Landsmannes G. F. Rouelle, nach der bestimmte Neutral- bzw. „Mittel“-Salze einen festen Überschuss ihrer konstituierenden Säure chemisch binden können [28, 37]. Als daher Baume 1760/63 [31] eine elegante Lösung des Problems von G. E. Stahl, den „Tartarus vitriolatus“ (K_2SO_4) „auf der Hand zu zerlegen“, damit fand, dass er aus einer wässrigen K_2SO_4 -Lösung durch Versetzen mit Salpetersäure Kalisalpeter abschied, konnte er dafür nur komplizierte, unglaubliche Erklärungen finden [31].

Scheele isolierte 1771, angeregt durch seine Weinstein-Untersuchungen, aus der Mutterlauge von diesem Prozess das schon 1754 G. F. Rouelle bekannte [28] leicht wasser-

lösliche saure Sulfat (KHSO_4), womit die Deutung des Baume-Effektes nahe lag. Bergman publizierte 1775/76 Scheeles bis dahin erzielten wesentlichen Resultate zur Weinsäure, Oxalsäure (Zuckersäure), Borsäure und zum Alkalihydrogensulfat mit ausführlichen theoretischen Erläuterungen [37].



5 Bogen aus der Scheele-Handschrift 42 vom Herbst 1770 [18b] in Oseens Sammlung [16 b]

Inhalt [16a]: m.n. (magnesia nigra = Braunstein) löst sich nach dem Glühen mit Kohle in Säuren, aus der Lösung scheidet sich SiO_2 aus (Gelatina) - Reaktion von Weingeist mit Salpetersäure unter Oxalsäure-Bildung (Niederschlag mit Kalkwasser) - Kohlenoxid-Bildung beim Glühen von Kohle in einer Retorte (mit Eisenluft verwechselt) - Untersuchung der Kristalle (Oxalsäure) aus dem Rückstand von der Gewinnung des Salpetersäureethylesters (Spiritu nitri dulci) aus Weingeist und Salpetersäure - Gips (BaSO_4 ?) durch Glühen von Braunstein und Lösen in Schwefelsäure als Filtrerrückstand.

Von der Alchimie übernommene Zeichen [9, 14, 18b, 29, 37, 38, 47]:

⚗	Pulver, pulverisieren	Ⓐ	Vitriol
+	Säure	⚗	Essig
▽	Wasser	▽	aqua fortis (HNO_3)
△	Luft	⚗	Glas
⊕	flüchtiges Alkali, NH_3	⊖	allgemeines Salz und NaCl
⌋	Niederschlag, fällen	⌋	Spiritus vini (Ethanol)
○	nicht	✕	Salmiak
ψ	Kalk, kalzinieren	XX	Kristalle

3.4 Braunstein, Gase, Feuer, Arsensäure (1771-1775)

Scheeles Ruhm wurde nicht zuletzt durch seine Untersuchung des Braunsteins (MnO_2) begründet, welche zur Entdeckung des Sauerstoffes, des Chlors, der Arsensäure und

der Baryterde führte. Diese Befunde besitzen aber eigentlich zum Braunstein nur eine indirekte Beziehung. Dagegen wird Scheele durch Legenden-Bildung irrtümlich in der Literatur als Entdecker bzw. Schöpfer der „eigenen Erde“ des Braunsteins, des Mangan-Metalles, der Manganat-Schmelze und ihres Namens „mineralisches Chamäleon“ betrachtet, obwohl er selbst solche Ansprüche nie erhob.

Die Ansicht, dass Braunstein eine „eigene Erde“ enthält, sprachen 1758 Cronstedt [36] und 1765 Rinmann [46a] aus. Die experimentellen Resultate, welche diesen Schluss zuließen, lieferte 1740 Pott [54a, b]. Danach besteht der Braunstein aus „einer alkalischen Erde, die der Alaunerde ähnlich ist“ und Phlogiston [5]. Eisen sollte gemäß Pott nur eine zufällige Verunreinigung des Braunsteins sein. Das aus dem Braunstein bereitete Sulfat (MnSO_4) unterschied Pott durch Erhitzen mit Salpeter klar vom Alaun [KAlSO_4]₂.

Nur das MnSO_4 bildete dabei dunklen Braunstein.

Trotzdem verwirrte Pott diesen eindeutigen Befund 1751 wieder mit der Behauptung, dass man das Sulfat aus dem Braunstein je nach Herstellungsmethode und Ansatzgröße dem gewöhnlichen Alaun nähern könnte. 1767 behauptete Westfeld gar [39a], dass das Sulfat aus dem Braunstein, wenn bei der Gewinnung etwas Pottasche zugefügt wird (vgl. [34]), identisch mit dem Alaun sei.

Nach Westfeld sind Alaunerde, Eisen und Phlogiston die wesentlichen Bestandteile des Braunsteins. Pott, Cronstedt und Rinmann konnten aus dem Braunstein durch Reduktion mit Kohle kein Metall gewinnen. Die Widerlegung von Westfelds Behauptungen war eines der Motive, die Scheeles Braunstein-Untersuchungen veranlassten. Eine solche Widerlegung trug 1773 (Druck 1775) auch Marggraf der Akademie in Berlin vor.

Andererseits regte Bergman im August 1770 Scheele zur Untersuchung des Braunsteins („Magnesia nigra“) an [46a]. Hierbei kann die Beschäftigung Scheeles mit der Magnesia alba (MgO) zur selben Zeit sowie die vorn geschilderte Affäre, welche Scheeles Bekanntschaft mit Bergman veranlasste, eine Rolle gespielt haben. Scheele teilte in diesem Zusammenhang Bergman die Nitritbildung beim Erhitzen von Salpeter und ihre Deutung durch Phlogistonaufnahme aus dem Feuer mit.

Bergman wird über diese Interpretation erstaunt gewesen sein, denn nach G. E. Stahl müsste Salpeter eher einen Phlogiston-Überschuss enthalten. Pott fand 1740, dass Braunstein nach Verlust seines vermeintlichen Phlogistons im Feuer säurelöslich wird. Bergman hielt es nun, nach Scheeles genannten Befunden mit Salpeter, vermutlich für überprüfungswürdig, ob auch der Braunstein im Feuer wie der Salpeter Phlogiston aufnahm [18c,e].

Scheeles erste Laborprotokolle von seinen Braunstein-Untersuchungen stützen diese Hypothese. Tatsächlich bewies Scheele 1770/71 umfassend, dass Braunstein nicht durch Phlogiston-Abgabe, sondern durch Phlogiston-Aufnahme säurelöslich wird. Er korrigierte damit einen entscheidenden Irrtum Potts. Die Verschiedenheit des „Vitriols“ aus der „Magnesia nigra“ (MnSO_4) vom Alaun bewies Scheele wie Pott durch Überführung in Braunstein.

Er bediente sich aber eines anderen Weges: Fällung des hellen „Kalkes“ [Mn(OH)_2]

und dessen Erhitzen [11b]. Dass Eisen nur ein zufälliger Bestandteil des Braunsteins ist, bewies Scheele, indem er das Eisen aus den Mn-(II)-Salz-Lösungen durch partielles Niederschlagen mit Alkali abtrennte. - Durch Verwendung von Rohrzucker, der mit Kalk raffiniert war, bei seinen Reduktionsversuchen fand Scheele danach stets Kalk in seinen Mn-(II)-Lösungen. Er argwöhnte deshalb 1774, man könne den Braunstein in Kalk umwandeln [11b]. Gadolin klärte später diesen Irrtum auf [25a].

In seinen schriftlichen Dokumenten äußerte sich Scheele nicht über die Existenz eines neuen Metalls im Braunstein.

Er glühte zwar 1770/71 den Braunstein mit Kohle, aber offensichtlich geschah dies nur im Rahmen der genannten Phlogistisierungs-Problematik; obwohl es in seiner Braunstein-Abhandlung 1774 zum phlogistisierten Braunstein verschwommen heißt, er könne „nicht mit mehr Brennbarem ... vereinigt werden, ohne etwas metallisches zu geben“ [11b].

Scheele wies jedoch am Schluss seines Braunstein-Artikels auf die Analogie des schwarzen Bleikalkes (PbO_2) mit dem Braunstein hin. Nachdem er im Mai 1774 von J. G. Gahns Reduktion des Braunsteins zum Metall erfuhr, unterstützte er dessen Bemühungen durch Identifizierung des Metalles mittels Studium der Wasserstoff-Entwicklung bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (Abb. 4) und die Bereitstellung eines eisenfreien Mangankalkes [13].

In einem Zusatz zu Scheeles Braunstein-Artikel prognostizierte Bergman mit an sich bekannten Argumenten⁶ (Schwere, Glasfärbung, Niederschlag mit Blutlaugensalz) ein Metall im Braunstein [46c]. Zu diesem Zeitpunkt (Juni 1774) hielt aber Gahn das Mangan-Metall bereits in den Händen, und Bergman bestätigte ihm dann, dass er (Gahn) das Metall ohne Kenntnis von seinen (Bergmans) theoretischen Überlegungen und vergeblichen Versuchen darstellte [38].

I. G. Kaim beschrieb in seiner Dissertation „De Metallis Dubiis“, Wien 1770, dass Braunstein beim Erhitzen mit schwarzem Fluss einen Körper liefert, den er für ein Metall hielt. Die von Kaim mitgeteilten Eigenschaften entsprechen aber nicht dem Mangan-Metall. Die Manganatschmelze und ihre Eigenschaften entdeckten etwa 1645/60 die Alchimisten Glauber und Orvius durch Erhitzen von Braunstein mit „fixem“ oder gewöhnlichem Salpeter [18c,d]. Nach Pott (1740) konnten diese beiden Substanzen auch durch kausisches Kali (KOH) ersetzt werden. „Fixer Salpeter“ wurde nach Glauber (1648) durch Verpuffen von Salpeter mit Holzkohle bereitet [47].

Westfeld deutete 1767 die in der Manganatschmelze und die beim Stehen ihrer Lösungen seit Glauber (1659) beobachteten Farbeffekte mit der Grünfärbung bei der Herstellung des fixen Salpeters. Das Eisen des Braunsteins sollte die Farbvariationen bewirken [18d].

Scheele zeigte 1774, dass die Grünfärbung des fixen Salpeters auf einen „Braunstein“-Gehalt von Pflanzenaschen (Holzkohle!) zurückzuführen ist [11b]. Da die Lösungen der Manganatschmelze während Scheeles Versuchen beim schwachen Ansäuern mit Schwefelsäure oder „Luftsäure“ (CO_2) Braunstein abschieden und dieses Mineral aus dem Salpeter die Säure beim Erhitzen austrieb, glaubte Scheele, das Manganat sei le-

⁶Vgl. z. B. Merret/Kunckel, *Ars vitraria* 1668/79; Pörner/Macquer/Vogel [53a].

diglich das Alkalisalz des schwach sauren Braunsteins.

Er „bewies“ dies auch, indem er zeigte, dass die Manganatschmelze noch die dephlogistisierende Wirkung des Braunsteins z. B. gegen Arsenik besitzt. Zu den Farbwechseln der Manganat-Lösung von Grün über Violett nach Farblos (Chamäleon!) nahm Scheele mit Westfeld an, dass sie durch allmähliche Ausscheidung des gelben Eisenkalkes und des rötlichen Braunsteins aus der eigentlich blauen Lösung bewirkt werden. Nach Scheeles Laborprotokollen führte er diese Untersuchungen primär 1770/71 durch.

Die Bezeichnung „mineralisches Chamäleon“ kommt in seinem gesamten schriftlich-dokumentarischen Nachlass aber nicht vor [18d].

Scheele benutzte nun ab 1770/71 die Entstehung mehr oder weniger schwach gefärbter wässriger Lösungen aus dem Braunstein speziell in saurem Medium mit Phlogiston quasi als „Indikator“ für diese hypothetische Substanz. So entdeckte er etwa im April/Mai 1771 das Chlor („dephlogistisierte Salzsäure“) beim Erhitzen von Braunstein mit Salzsäure⁷

Er charakterisierte es durch die bleichende und dephlogistisierende (oxidierende) Wirkung. Von besonderer Bedeutung war dabei die von ihm an einem Tropfen Ammoniakwasser im Chlorgas beobachtete Gasentwicklung. Vom Juni 1771 bis Dezember 1772 studierte Scheele dieses indifferente „dephlogistisierte Ammoniak“, ohne die Identität mit dem Luftstickstoff zu bemerken.

An der Entfärbung des Braunsteins oder der Manganatschmelze mit Arsenik identifizierte Scheele Mitte 1772 dessen Phlogiston- Gehalt.⁸ Durch Behandlung mit Chlor in Wasser oder mit Königswasser stellte er dann aus dem Arsenik die Arsensäure dar.

Diese lieferte ihm 1774 mit Zink den Arsenwasserstoff. Er studierte auch dessen thermische Zersetzung zu Arsen. Salze der Arsensäure kannte schon 1746/48 Macquer, und die Arsensäure wurde bereits 1764 von Cavendish entdeckt [7]. Da dieser aber seine Resultate nicht publizierte, konnte Scheele sie nicht kennen. Macquer wurde dagegen von ihm gebührend zitiert.

Offenbar schon zu Beginn seiner Braunstein-Untersuchungen im Herbst 1770 hatte Scheele beim Erhitzen von Braunstein allein oder mit Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure beobachtet, wie glimmende Kohlepartikel hell aufleuchteten, wenn sie über den

⁷Vorarbeiten zur Entdeckung des Chlors stammen von Glauber, van Helmont, Boyle, Merret (1668) und Pott [18c, 28]. - Besonders erstaunt ein dem (Pseudo)-Demokritos (lebte „angeblich“ im 1. Jahrhundert u. Z. [69]) zugeschriebener Text, der vermutlich eine spätestens im 11. Jahrhundert stark „redigierte“ Abschrift sehr alter Originale darstellt [69] und nach moderner Übersetzung ins Französische von M. Berthelot „sinngemäß“ gestaltet wurde [69]: „Weiße Magnesia. Du sollst sie weiß machen mit Salzlake und Spaltalaun in Meerwasser, oder mit Saft ... von Zitronen, oder mit Rauch von Schwefel. Der Rauch ... des Schwefels ist weiß und macht alles weiß. Einige sagen auch, dass "der Rauch der Kobathien (schwefel- und arsenhaltige Erze, K. Rumpf 1980) sie weiß mache“ (K. Rumpf, Gmelins Handb., Gesch. Mn, 1980 [3]). Hier wird faktisch die „Phlogistisierung“ von MnO_2 mit HCl (Gemisch von NaCl -„Lake“ und saurem „Spalt“- Alaun), sauren Fruchtsäften, SO_2 und Arsenik besprochen, die vermeintlich zuerst Scheele durchführte. Allerdings wurde jenes Manuskript erst am Ende des 19. Jahrhunderts dem Staub der Bibliotheken entrissen [69], und die Deutung „Magnesia“ = MnO_2 lässt sich hier vermutlich niemals definitiv voll sichern.

⁸Das Vermögen des Arseniks, die „Magnesia zu weißen“ [69] kannte schon Olympiodoros, und den Phlogistongehalt des Arseniks betonte Henckel [43a].

Tiegel geweht wurden. Solche „Funken“ aus dem Braunstein waren bereits 1668 von Ch. Merret und 1740 von Pott in irreführender Form beschrieben worden [18c].

Scheele isolierte im Juni 1771 das beim Erhitzen von Braunstein mit konzentrierter Schwefelsäure gebildete Gas [19]. Er konstatierte die verbrennungs- und atmungsfördernde Wirkung dieser „Vitriol-Luft“.

Scheele wiederholte nun seine vorherigen Verbrennungsversuche mit Wasserstoff und Phosphor in dieser „Vitriol-Luft“ (Abb. 4) und stellte fest, dass dieses Gas völlig verbraucht wird. Jener Anteil der gewöhnlichen Luft, der bei seinen früheren Versuchen verschwand, war also identisch mit seiner „Vitriol-Luft“!

Scheele glaubte zunächst, dass die Bildung seiner „Vitriol-Luft“ (Sauerstoff) darauf zurückzuführen ist, dass Braunstein in irgendeiner Form Salpetersäure enthält [18a]. Tatsächlich konnte er auch durch Erwärmen von Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure im Oktober 1771 die „Vitriol-Luft“ gewinnen. Schon 1768 hatte Scheele indirekt gezeigt, dass der Silberkalk im Höllenstein (AgNO_3) zu seiner Reduktion keiner Phlogistonzugabe bedarf. Aus dem durch Fällung von Höllenstein-Lösungen mit Alkali bereiteten Silberkalk erhielt Scheele im Februar 1772 nun gleichfalls die „Vitriol-Luft“ [19].

In den Scheele bestens bekannten Werken von Neumann und Meyer [32] wird über die Reduktion des Quecksilberkalkes durch bloßes Erwärmen breit diskutiert (vgl. Begriffserläuterungen).

Scheele zeigte jetzt im Januar 1772, dass die aus Quecksilbernitrat durch Fällung mit Alkali oder Thermolyse gewonnenen Quecksilberkalke ebenfalls im Feuer „Vitriol-Luft“ bilden. Bis zum Oktober 1772 beobachtete er, dass dasselbe auch mit Magnesiumnitrat und Salpeter geschieht. Gerade die Sauerstoffbereitung aus Salpeter hatte eine lange Vorgeschichte, die schon am Ende des 16. Jahrhunderts mit dem polnischen Alchimisten Sendivogius begann [3].

Es wird auch behauptet, Scheele hätte den Sauerstoff bereits vor 1770 durch Erhitzen von Salpeter entdeckt. Hier liegt aber die irrtümliche Auslegung eines Berichtes von Retzius vor [21]. Nach Scheeles Laborprotokollen fand er 1771/72 von seinen vielen Methoden zur Sauerstoffgewinnung jene mit Salpeter zuletzt.

Scheele glaubte nun, offenkundig speziell durch den Einfluss Bergmans 1772 nicht mehr daran, dass sich Salzsäure in Salpetersäure umwandeln lässt [22]. Als er daher auch aus dem Sublimat (HgCl_2) einen „Kalk“ mit Alkali fällen konnte, der bei der Pyrolyse „Vitriol-Luft“ lieferte, sah er seine „Salpeter-Theorie“ des Sauerstoffes zunächst als widerlegt an [18a]. Er schrieb nun in sein Laborprotokoll: „also bestehet die wärme aus flogiston et principium salinum“ [16].

Seit 1772 nannte Scheele seine „Vitriol-Luft“ auch „principium salinum“. Hier liegt also im Oktober/November 1772 die Geburtsstunde von Scheeles Wärmetheorie. Sie erklärt das Verschwinden des Sauerstoffes beim Verbrennen phlogistonhaltiger Substanzen, indem die gebildete Hitze durch die Gefäßporen entweicht. Mithin wurde also bei Scheeles Sauerstoff-Darstellungen stets die Wärme dephlogistisiert.

1775/77 gab Scheele seiner „Vitriol-Luft“ (principium salinum, acidum caloris) den

Namen „Feuerluft“. Gleichzeitig wurde die „phlogistisierte Luft“ (Stickstoff) von ihm passender in „verdorbene Luft“ umbenannt.

An seine Versuche zur Wasserstoff-Bereitung mittels schwacher Säuren knüpfend, machte Scheele bis zum Juli 1771 die hochwichtige Entdeckung, dass sich „Eisenluft“ (Wasserstoff) auch beim bloßen Rosten von Eisen unter Wasser bildet [19] (Abb. 4.)

3.5 Untersuchung von „Erden“, Barium (etwa 1768-1775)

Unter nichtmetallischen „Erden“ verstand man im 18. Jahrhundert feuerbeständige Stoffe, die sich schwer in Wasser lösen und aus denen sich kein Metall erschmelzen ließ. Nach einer langen komplizierten Entwicklung, an der Becher, Stahl, F. Hoffmann [48], Neumann und Pott sowie speziell Black und Marggraf beteiligt waren, kannte man etwa 1767 vier solcher „einfachen Erden“: Kieselerde, Tonerde, Kalk und Magnesia alba (MgO) [22].

Diese Kenntnis war zu jenem Zeitpunkt, als Scheele seine diesbezüglichen Untersuchungen begann, noch keineswegs gefestigt. Einerseits nahm Cronstedt [36] 1758 sogar neun Grunderden (ohne Magnesia, MgO) an. Andererseits glaubten Baumé [31] und Macquer [53a] an die Existenz nur einer Grunderde, der Kieselerde, aus der sich alle übrigen Erden ableiten lassen sollten.

An der Aussonderung von sechs Erden (Granat, Glimmer, Flussspat, Asbest, Zeolith, Braunstein) aus Cronstedts Zusammenstellung war Scheele mehr oder weniger beteiligt, so beim Flussspat und Braunstein. Einige natürliche Steinarten erkannte Scheele als Aluminium-, Calcium- und Magnesium-Silikate [22].

In Fortführung der Arbeiten von Marggraf zum Schwefelsäure-Aufschluss dieser Gesteine bediente er sich hier 1771/73 des von ihm 1768/70 entdeckten Silikataufschlusses mit Alkali [19].

Baumés genannte Ansicht beruhte auf dem „Ausbau“ von zwei alten Irrtümern zwischen 1760 und 1770:

1. Die, wie man lange wusste, säureunlösliche Kieselerde (SiO_2) fällt bekanntlich beim Ansäuern von Alkalisilikat-Lösungen oft kolloidal, also gelöst, an. Dieser Effekt und andere Befunde veranlassten daher 1745/46 Pott, hier eine Umwandlung der Kieselerde in eine „alkalische Erde“ anzunehmen.

Er blieb auch bei dieser Meinung, nachdem es ihm 1751 gelang, die kolloidale Kieselsäure auszuflocken. Bei der Überprüfung der Behauptungen Potts schmolz Baumé Kieselerde mit Pottasche in einem Tiegel.

Er löste das gebildete Alkalisilikat in Wasser und fällte die unveränderte Kieselerde mit Schwefelsäure. Aus dem Filtrat konnte Baumé Alaun [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$] isolieren [31]. Er hatte also vermeintlich Kieselerde in Alaunerde umgewandelt.

2. Die Methode, Salzsäure durch Glühen von Kochsalz mit Ton zu gewinnen, war schon im 17. Jahrhundert sehr verbreitet (vgl. Glauber, Lefevre [47]). Als nun Glauber mit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz ein besseres Verfahren entdeckte, lag es nahe, den Wirkungsmechanismus der Ton-Methode mit einem Schwefelsäure-Gehalt des Tones zu interpretieren.

Gemäß dieser Hypothese hielt daher Baumé [31] nicht nur den Alaun, sondern auch den Ton für eine Verbindung der Kieselerde mit weniger Schwefelsäure.

Schließlich glaubte Baumé, dass die Schalentiere des Meeres befähigt sind, Kieselerde in Kalk umzuwandeln. Die „Magnesia alba“ war für Baumé nur eine spezielle Sorte des Kalkes.

Scheele konnte bei seinen Versuchen zunächst etwa 1770 die Ergebnisse Baumes zur Umwandlung der Kieselerde in Alaun bestätigen [19]. Er bemerkte jedoch, dass beim Erhitzen von Pottasche mit Kieselerde der aus Tonerdesilikaten bestehende Tiegel stark angegriffen wurde. Zu Recht vermutete er darauf 1772, dass die Tonerde, welche bei seinen Versuchen den Alaun bildete, nicht aus der Kieselsäure, sondern aus dem Tiegel stammt.

Tatsächlich erhielt er 1772 bei der Behandlung des Kieselerde/Pottasche-Gemisches in einem Eisentiegel bei der Aufarbeitung keinen Alaun. Triumphierend konnte daher Scheele in seiner betreffen- den Publikation von 1776 feststellen: „Also ist und bleibt die Kieselerde eine eigene Erde“ [11b].

Schon Neumann [29] wusste, dass auch Kieselsteine und Sand die Säure aus dem Kochsalz treiben können. Scheele konnte nun 1772/73 zeigen, dass die Kieselsäure und Alaunerde des Tones gemeinsam besonders trefflich die Freisetzung der Salzsäure aus dem Kochsalz bewirken [19]. Andererseits gelang es ihm nicht, merkliche Mengen an Schwefelsäure im Ton nachzuweisen.

Scheeles Resultate begründeten den Säure-Charakter der Kieselerde. Scheeles Untersuchungen erbrachten bei anderen Gelegenheiten, etwa bei Hombergs Pyrophor, weitere Fortschritte zur Kenntnis der Natur des Alauns hinsichtlich seines Kaliumsulfat-Gehaltes, - Marggraf hatte 1754 [34] erkannt, dass eine Lösung der Tonerde (Al_2O_3) in Schwefelsäure nur dann einen schön kristallinen Alaun abscheidet, wenn der Schwefelsäure-Überschuss mit Pottasche neutralisiert wird. Das Kaliumsulfat sollte darin durch Umkristallisieren abtrennbar sein. Erst Scheele schrieb 1767/68 [18e] in seiner Handschrift 26 [16]:

"Es ist tartarus vitriolatus [$\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H.C.}$] in alaun, welcher das acidum verliert, da denn das alkali kaustisch wird und die alaunerde in wasser solvirt."

Scheele sprach aber hier, wie auch bei dem oben angeführten Baume-Problem (Alaun aus Kieselerde) sowie zum Pyrophor („Luft und Feuer“ 1777 [11a]) diesen Kaliumsulfat-Gehalt nicht deutlich als integrierenden Bestandteil an [3]. Dies geschah erst 1776/77 durch Macquer und Lavoisier [3, 40c].

Den Höhepunkt von Scheeles Untersuchungen über die Erden bildete seine Entdeckung der Baryterde (1772/73) [19]. Bei der Untersuchung des im 17. Jahrhundert durch Erhitzen eines schweren Minerals (BaSO_4) mit Kohle gefundenen „Bologneser Leuchtsteins“ (BaS) musste man eigentlich irgendwann über die Baryterde stolpern (vgl. [43a, 53a]). Speziell die Experimente von Pott (Lithogeognosia 1746/51) und Marggraf ließen die Zusammensetzung dieses Leuchtsteins aus Schwefel und einer „calcarischen Erde“ hervortreten.

Marggraf bemerkte auch 1749/50 einige Unterschiede dieser Erde im Vergleich zum „gewöhnlichen“ Kalk, ohne daraus Konsequenzen zu ziehen. Cronstedt [46] ordnete 1758 den Schwerspat (BaSO_4) gemäß seinem hohen spezifischen Gewicht gesondert vom Gips (CaSO_4) in sein Mineralsystem ein.

Er sah auch den Zusammenhang mit Marggrafs Befunden; jedoch er nahm im Schwerspat ebenfalls nicht ausdrücklich eine „eigene Erde“ an.

So fand Scheele 1772/73 die Baryterde ganz unabhängig von dem Problemkreis Schwerspat/Bologneser Leuchtstein als Nebenergebnis seiner Braunstein-Untersuchungen.

Scheele verwendete eine Reihe von Braunstein-Sorten, jedoch er charakterisierte sie nicht näher. Zum Verständnis ist aber wichtig zu wissen, dass einige Mangan-Mineralen Bariummanganit ($\text{BaMnO}_3 = \text{BaO} \cdot \text{MnO}_2$) enthalten, und andere Braunstein-Arten wiederum mit kleinen Stücken kristallinen Bariumsulfats durchsetzt sind.⁹

Scheele bemerkte die Baryterde zuerst 1772/73 durch Auskochen eines Bariummanganit enthaltenden Braunsteins mit Salpetersäure. Das beim Versetzen des Filtrates vom ungelösten MnO_2 mit Schwefelsäure abgeschiedene weiße Sulfat hielt Scheele 1770/71 für Gips; aber an der guten Kristallisationsfähigkeit des Nitrates der darin enthaltenen „calcarischen Erde“ erkannte schließlich Scheele die Verschiedenheit dieser Erde von der Kalkerde, Calciumnitrat kristallisiert wegen seiner leichten Wasserlöslichkeit nur schwer.

Noch 1772 erkannte Scheele vier weitere Merkmale zur Unterscheidung der neuen Erde und der Kalkerde, denen er 1773 noch zwei weitere Kennzeichen zufügen konnte [19]. An der Fällung des Bariumsulfates beim Versetzen von Gipswasser mit einer Lösung der neuen Erde in Salzsäure konstatierte Scheele die analytisch hochwichtige, nahezu totale Wasserunlöslichkeit jenes Sulfates (BaSO_4).

Bergman bearbeitete Ende 1773 Scheeles Braunstein-Manuskript [17b, 19], welches die Entdeckung der neuen Erde enthielt [11b]. Gemäß einem Scheele-Brief [13] etwa vom Januar 1774 hatte Bergman an Scheele eine Braunstein-Probe gesandt, die mit kleinen Stücken an „Spatischen Kristallen“ durchsetzt war, welche Scheele als Sulfat der neuen Erde erkannte. Er meinte daher: Es muss sich diese... Erde in mehreren Steinen zeigen, wenn man selbige besser untersucht.

Ferner wünschte er die „Taufe“ der neuen Erde. Genannte Befunde teilte Scheele am 28. Februar 1774 an J. G. Gahn mit [13].

Schon am 16. Mai 1774 heißt es in einem Brief Scheeles an Gahn:

Ich freue mich, dass Sie... [meine - H.C.] Erde im Schwerspat entdeckt haben... muss Schwerspaterde genannt werden. [13]

Scheele bat schließlich dabei Gahn um eine „Anmerkung über die Reduktion des Braunsteins und die Schwerspaterde“ zu seinem Braunstein-Artikel. Gleich nach Eingang von Gahns vorigem Brief (mit einer aus Schwerspat bereiteten Ba-Salz-Probe) „lief“ Scheele

⁹Auf den Halden der jetzt geschlossenen Braunstein-Gruben von Ilfeld/ Südharz (DDR) lassen sich noch heute Belegstücke für das vergesellschaftete Vorkommen von Manganerzen mit dem Bariumsulfat finden (Mitteilung von Gerhardt Lürer, Ilfeld, 10. 10. 1980). - Das Braunstein-Vorkommen von Ilfeld besitzt eine reiche Tradition (Pott [5]).

zu Bergman, holte sich dort ein Stück Schwerspat und begann mit seiner Untersuchung, deren erste Resultate er schon in genanntem Mai-Brief an Gahn übermittelte.

Als gewiss war, dass Gahns „Anmerkung“ zeitlich nicht mehr Scheeles Braunstein-Publikation beigelegt werden konnte, bat er Gahn am 27. Juni 1774 hinsichtlich seiner beabsichtigten Schwerspat-Versuche, dass er (Gahn) „mit seiner Abhandlung noch etwas warte“, da Scheele nur „alle acht Tage experimentieren konnte“ und „die übrige Zeit ...in der Apotheke aushalten“ musste [13].

Offenbar nach Abschluss seiner Schwerspat-Versuche mahnte Scheele am 21. November 1774 Gahn wiederum zur Veröffentlichung seiner Resultate über das Braunstein-Metall (Mn) und den Schwerspat [13].

Gahns Entdeckung zum Schwerspat wurde 1775 unter voller Würdigung seiner Verdienste von Bergman [37, 38] und Scheele (Arsensäure-Abhandlung [11b]) beiläufig publiziert. Es befremdet aber, dass Scheele 1777 in seinem Buch über „Luft und Feuer“ und sogar in seiner ausführlichen Abhandlung zur „Schwerspaterde“ von 1779 (vgl. [11b]) bei einschlägigen Passagen Gahns Namen verschwie, so dass Scheeles Beitrag an der Aufklärung der Zusammensetzung des Schwerspats manchmal überschätzt wurde [27]. Von Guyton de Morveau (1781) stammt die heutige Bezeichnung Baryt (griech. barys = schwer) [53b].

3.6 Photochemie, Beziehungen Lavoisier/Scheele (1768-1770, 1774/75)

Scheeles Experimente zur Lichtempfindlichkeit der Silbersalze wurden zweifellos von einer Schilderung der diesbezüglichen Untersuchungen J. H. Schulzes (1725/27) [57] in Neumanns „Praelectiones“ [29] angeregt [56]. Schulze wollte sich aus Kreide und Salpetersäure den „Balduinschen Phosphor“ herstellen. Da dessen Bereitung, wie später auch Scheele wusste [13], sehr schwierig war, verwendete Schulze salzsäurefreie Salpetersäure, die er nach dem damals üblichen Verfahren durch Lösen von Silber in der betreffenden Salpetersäure und Abgießen vom evtl. abgeschiedenen Silberchlorid bereitete. Die so gewonnene „reine“ Salpetersäure enthielt stets etwas Silbernitrat. Eine Mischung davon mit überschüssiger Kreide färbte sich bei Schulzes Versuchen dunkel in direktem Sonnenlicht. Er ermittelte auch, dass Wärme diese Wirkung nicht hervorbringt.

In Scheeles Laborprotokollen von 1768/69 befinden sich nun folgende Passagen:

Im, Mondschein wird Solutio Argenti cum Creta (Kreide) nicht schwarz. [13]
Alle Silberpräparate werden in der Sonne schwarz. [16]

In seiner Schrift über „Luft und Feuer“ (1775/77) schrieb Scheele:

"Es ist bekannt, dass die Auflösung des Silbers in Salpetersäure, wenn sie auf ein Stück Kreide gegossen, und den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, eine schwarze Farbe erhält." [11a].

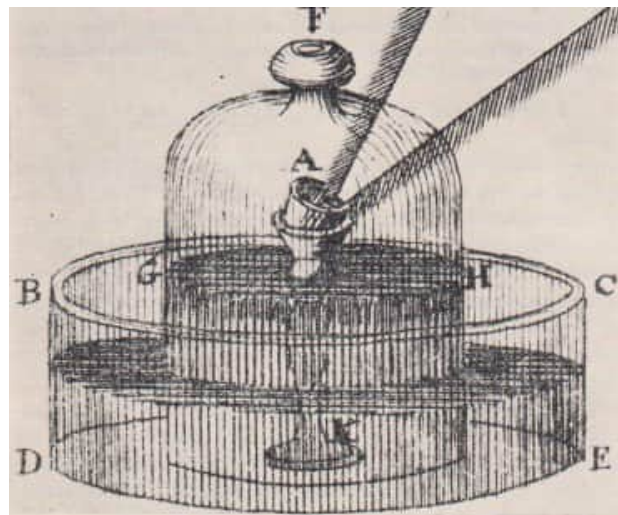
Diese Stellen zeigen zur Genüge die Quelle, aus der Scheele schöpfte.

Offensichtlich führte Scheele 1768/69 Schulzes Entdeckung insofern weiter, dass er die Einwirkung verschiedener Lichtarten auf die lichtempfindliche Masse dieses Gelehrten prüfte. Nach Zekert soll Scheele während seiner Stockholmer Zeit (1768-1770) die differente Wirkung der Spektralfarben auf die Schwärzung von Silberverbindungen konstatiert haben, indem er das Sonnenlicht vor der Bestrahlung durch ein Prisma schickte. Ein dokumentarischer Beweis existiert aber erst in einem Bericht Scheeles an Gahn vom November 1775 [13].

Bis 1774 beschäftigte sich Scheele darauf offensichtlich nur sporadisch mit dem Licht. Etwa im Mai 1774 ging bei Scheele ein Exemplar von Lavoisiers im Januar 1774 erschienenen „Opuscules“ [40a] ein. Der Autor hatte sie über den Sekretär der Schwedischen Akademie P. W. Wargentin an Scheele adressiert [14]. Darin wird u. a. über das Verhalten einer Reihe von Substanzen in der auf Abb. 6 ersichtlichen Apparatur berichtet. Die Experimente betrafen z. B. das Verkalken von Metallen, die Reduktion von Metalkalken mit Kohle und die Verbrennung von Phosphor.

Diese Ausführungen stimulierten Scheeles Interesse an der Zusammensetzung des Lichtes. Noch 1774 beobachtete Scheele die Rotfärbung der Salpetersäure unter Bildung nitroser Gase und das Lösen von Kreide in Chlorwasser infolge der HCl-Bildung bei der Einwirkung von Sonnenstrahlen [18b].

Am 30. September 1774 sandte Scheele einen Brief an Lavoisier, in dem er sich für die „Opuscules“ bedankte und um die Durchführung eines „Photolyse“-Versuches mit Silbercarbonat vor dem Brennglas in Lavoisiers Apparatur von Abb. 6 bat. Lavoisier sollte speziell prüfen, ob in dem entwickelten Gas nach Entfernung der „fixen Luft“ (CO_2) mittels Kalkmilch Kerzen brennen und Tiere leben können. Scheele wollte wissen, ob das Licht wie das Feuer aus Phlogiston und „principium salinum“ (Sauerstoff) besteht [18b].



6 Apparatur von A. L., Lavoisier zum Verkalken von Metallen und Verbrennen von Phosphor in einem abgeschlossenen Luft-Volumen mit Hilfe eines geeigneten großen Brennglases. Illustration aus den „Opuscules“ [40a], von denen Lavoisier im April 1774 ein Exemplar an Scheele sandte

Tabelle 2

Entdeckung des Sauerstoffes [18 a, b, 19, 21]

	Scheele	Priestley	Lavoisier (Bayen, Lassone)
Vorarbeiten	1768-1771	1771-1774 [41a]	1772-1775 (h) [3,7]
Entdeckung	Juni 1771-Okt. 1772 [19]	Aug. 1774-Febr. 1775	(März 1774) (i) Febr./März 1775 (k)
Pers. Mitteilung (Brief, Gespräch)	Sept./Okt. 1774 (a) Nov. 1775 (a) Anf. 1776 (c)	(Okt. 1774) (f) März 1775 (g)	Febr./März 1775 (k) April 1775 (l)
Publikation	Mitte 1776 (d) Aug. 1777 (e)	Nov. 1775 [41b] (g)	Mai 1775 (m) 1776 (m)

a) Brief an Lavoisier

b) Auszug von der „Abhandl. über Luft und Feuer“ an Gahn [13]

c) Einsicht Bergmans in die Druckbögen von Scheeles Buch über „Luft und Feuer“ [18 b]

d) Erscheinen von Bergmans Attraktionsartikel [18b, 21], darin Scheeles Feuertheorie u. seine Sauerstoff-Darst. aus gefällttem Hg- u. Ag-Kalk; Bergmans Fassung des Artikels in den „Commentationes chem., secundo nov. Soc. Reg. Sci. Upsal. act tomo exerpta, Upsaliae“ [23] stimmt wörtl. mit lat. Orig. [37] überein (persönl. Mitt. J. A. Schufle); Französ. Auszug d. lat. Originals: „Observ. sur la Phys.“ (Hrsg. Abbe Rozier), Suppl. 1779, mit den Passagen Scheele/ Sauerstoff

e) Erscheinen von Scheeles Buch über „Luft und Feuer“ [13]

f) Gespräch mit Lavoisierin Paris, Bedeutung strittig [18 b]

g) Brief an J. Pringle vom 15. März 1775, Phil. Transact. 65, 384 (1775)

h) Versuche von P. Bayen (1774/75) zur Gasentwicklung beim Erhitzen von gefällten Hg-Niederschlägen [3, 7]

i) Durch Glühen von Fe_2O_3 in Apparat von Abb. 6, Sauerstoff mit Luft gemischt [18 b, 40 b]

k) Sauerstoff durch Erhitzen von HgO , in Gegenwart von Trudaine, de la Rochefoucault, Macquer u. Cadet [40 b]

l) Vor der Akademie in Paris am 26. April 1775 verlesen [40 b]

m) Publikation in „Observ. sur la Phys.“ [40 b]

n) Lassone bereitet Sauerstoff aus gefällten Hg- und Ag-Kalken [8 d], vgl. (d).

Es blieb ein mit „Sept. 1774“ datierter Entwurf dieses Briefes von Scheele an Lavoisier erhalten [14], der vermutlich die fremde Übersetzung einer deutschen Urfassung Scheeles darstellt. Nach einem Schriftvergleich äußerte Boklund [14] den Verdacht, dass Bergman der Übersetzer sein könnte. Viele Fakten sprechen jedoch dagegen [18b, 21].

Über die Bedeutung dieses Briefes für Lavoisiers Darstellung des Sauerstoffes aus dem durch Erhitzen des Quecksilbers an der Luft gewonnenen Kalk (mercurius præcipitatus per se) im Februar 1775 streiten sich die Chemiehistoriker. Der Verfasser wies in einem ausführlichen Artikel [18b] übereinstimmend mit Oseens Ansicht nach, dass Lavoisier diesbezüglich von der Mitteilung Scheeles kaum nachweisbar angeregt wurde (Tabelle 2).

Andererseits beantwortete Lavoisier Scheeles Brief niemals, und er ging auch nirgendwo auf das ihm von Scheele vorgeschlagene Experiment ein, obwohl er dazu mehrfach Gelegenheit hatte. So stellte Scheele selbst 1774/75 die Sauerstoff-Entwicklung bei der Behandlung des Silbercarbonats vor dem Brennglas fest.

Schließlich fand Scheele auch, dass salzsaurer Silberkalk (AgCl) im Licht geschwärzt wird. Die Silberkalk-Verbindung wurde dabei in schwarzes, fein verteiltes Silber übergeführt, wie Scheele elegant und originell durch längeres Einwirken von Sonnenstrahlen auf AgCl in dünner Schicht unter öfterem Umrühren, Herauslösen des unveränderten AgCl mit Ammoniakwasser (vgl. [28]) und Lösen des verbleibenden schwarzen Pulvers (Silber-Metall) in Salpetersäure an den dabei auftretenden nitrosen Gasen nachwies (Bericht an Gahn vom November 1775 [13]).

Scheeles chemische Lichttheorie stand zu Newtons Beobachtungen über die Farben dünner Schichten (vgl. Newtonsche Ringe) und der Wellentheorie des Lichtes von Chr. Huygens/L. Euler im Widerspruch. Mit Newtons Ansichten argumentierte 1778 Paul Joachim Scheele gegen seinen berühmten Bruder.

Andererseits schrieb der deutsch-schwedische Physiker J. C. Wilcke unter Anspielung auf Newton und Huygens/Euler an Scheele [10]:

„Es will mir gar nicht in den Kopf, dass Licht etwas anderes als eine heftige und schnelle Vibration sey ... Als physico hoffe ich, Sie nehmen meine optischen Ideen, die doch schon gegen die Newtonsche Ausströmung sind, nicht ungeneigt“ (vgl. Antwortbrief Scheeles vom 18. Oktober 1784 mit dem Hinweis auf die „Eulersche Lehre“ [10]).

3.7 Chemische Abhandlung über Luft und Feuer (1775-1777)

Am 2. August 1774 schrieb Scheele an Wargentin:

"... Hr. Lavoisiers opuscles habe ich von ... Bergman erhalten. Ich finde darinnen einige Erfahrungen, welche ich glaube allein zu wissen, weil ich schon unterschiedliche Jahre mit der Untersuchung des Feuers und Luft mich aufgehalten. Sehe aber das die Engländer [Priestley! - H. C.] schon ziemlichen Fortgang hierinnen gethan." [14]

Diese Zeilen und der Inhalt des Briefes von Scheele an Lavoisier zeigen den Schock durch die Kenntnisnahme von Lavoisiers Opuscles sowie speziell die darin enthaltenen Auszüge von Priestleys diesbezüglichen Untersuchungen. Offensichtlich verfolgte Scheele ziemlich kontinuierlich Priestleys Publikationen. Bereits in einem Brief an Gahn vom Mai 1772 findet sich ein Hinweis auf diesen „englischen Experimentator“ zu Pflanzen-Versuchen; aber noch am 27. November 1775 schrieb Scheele an Gahn:

"Herr Priestley ist, ohnerachtet seiner vielen schönen Experimenten, noch nicht zu dem Kern der Luft gekommen." [13]

Aus Scheeles Brief an Lavoisier ist ersichtlich, dass er (Scheele) schon vor dem September 1774 einige Behauptungen Priestleys zur Umwandlung von: „fixer Luft“ in gut atembare Luft mittels einer feuchten Mischung von Eisenpulver und Schwefel mit negativem Resultat überprüfte.

Scheele muss also spätestens 1774 erkannt haben, dass es an der Zeit war, seine Resultate der Untersuchungen über „Luft und Feuer“ zu veröffentlichen. Die Bearbeitung weiterer Probleme, die Anfertigung seines Arsensäure-Manuskriptes sowie speziell sein Umzug von Uppsala nach Köping bewirkten jedoch, dass er erst in den letzten Monaten

des Jahres 1775 zielstrebig an die Abfassung seiner „Abhandlung über Luft und Feuer“ ging.

In den letzten Tagen des Dezember 1775 sandte Scheele das Manuskript an den Verleger Swederus in Uppsala. Wie aus Tabelle 2. ersichtlich ist, hatte Scheele zu diesem Zeitpunkt bereits die Prioritäten bei der Sauerstoff-Entdeckung hinsichtlich der Mitteilung an einen kompetenten Gelehrten und der Veröffentlichung an Lavoisier und Priestley verloren, obwohl er schon einige Jahre vor diesen beiden Wissenschaftlern den Sauerstoff darstellte und charakterisierte.

Die Klagen Scheeles über das Verschulden von Swederus durch den späten Druck und von Bergman durch die verzögerte Lieferung des ausführlichen Vorwortes am Zustandekommen der Situation sind an sich unverständlich.

Scheele ließ 1774/75 die Gelegenheit ungenutzt, in seinem Braunstein- bzw. Arsensäure-Artikel die Entdeckung des Sauerstoffes prioritätsbegründend zu erwähnen. Zur Arsensäure-Publikation motivierte Scheele in seiner Schrift über „Luft und Feuer“ dieses Versäumnis damit, dass er „Weitläufigkeit vermeiden“ wollte. Arsensäure bildet nach Scheeles Befund vom September 1773 beim Erhitzen Arsenik (As_2O_3) und Sauerstoff [19].

J. G. Gahns hinterlassene Scheele-Unterlagen [13] und Bergmans Vorwort zu Scheeles Buch [11a] bestätigten direkt, dass Scheele seine Schrift 1775 abfasste, und sie sicherten ihm auch noch andere wichtige Daten und Fakten¹⁰ (vgl. Tabelle 2).

Die Feststellung von Scheeles Prioritäten zur eigentlichen Entdeckung des Sauerstoffes ist vorzüglich den Recherchen Nordenskiölds zu verdanken [13]. Die Details dazu wurden erst in jüngster Zeit aufgeklärt [18, 19, 21].

Der Hauptinhalt von Scheeles Buch besteht in der ausführlichen Darlegung seiner von 1768 bis 1773 erzielten Resultate über „Luft und Feuer“. Auch die Untersuchungen über das Licht (1774/75), seine am Schluss dieses Kapitels noch zu schildernden Experimente über die Atmung und die Sauerstoff-Darstellung durch Erhitzen des „für sich verkalkten Quecksilbers“ (November 1775 [13]) sind beschrieben.

In einigen Passagen ist auch der Einfluss von Lavoisiers „Opuscules“ erkennbar, Scheele berichtete 1785:

"Von diesem Gedanken [Scheeles Feuer-Theorie - H.C.] eingenommen, fiel mir niemals ein, das Rückbleibsel nach der Verbrennung des Phosphors zu wägen...Es fand aber Hr. Lavoisier, dass diese zurückbleibende Säure eben so viel am Gewichte zugenommen hatte, als die Feuerluft, in welcher der Phosphor verbrannt war, wog." [11a]

Dieses Resultat von Lavoisier kannte Scheele seit Mai 1774 aus dessen „Opuscules“. Es veranlasste ihn nun 1775/77 zu fragen, „ob die verloren gegangene Luft, mit den Materien, als Schwefelleber, Ölen etc. sich verbunden und figiret [verfestigt - H. C.] hat?“ [11a].

Scheele ließ die „Feuerluft“ von K-/Ca-Sulfid (Schwefelleber) absorbieren und berich-

¹⁰J.G. Gahns Schilderungen über Scheele bei Th. Thomsons Besuch, die letzterer darauf publizierte [7, 18e].

tete: „Ich habe auf mehrere Arten versucht, die verloren gegangene Luft aus dieser Mischung wieder zu erlangen“, aber erfolglos, „so will ich, um Weitläufigkeit zu vermeiden, diese Versuche nicht anführen“ [11a]. Schließlich näherte sich Scheele 1775/77 Lavoisiers „Opuscules“-Theorie:

"Die metallischen Erden ...müssen... eine nicht geringe Menge Hitze an sich ziehen. Dies erhellet aus der so sehr vermehrten Schwere, welche sie, nachdem sie calciniret worden, angenommen. Entweder sie haben nun die Feuerluft während der Calcination vermittels ihres Phlogistons an sich gezogen, daraus dann die Hitze zusammengesetzt worden, oder sie haben ihr Phlogiston der Luft übergeben, und die Hitze vom Feuer angezogen; genug, es ist Feuerluft bei diesen Kalken zugegen, welche den Überschuss der Schwere verursachen muss." [11a]

Diese hier nur beiläufigen Gedanken führte Scheele 1780/81 in einer Preisschrift für die „Kongel. Danske Videnskabernes Selskab“, Kopenhagen, besonders am „mercurius præcipitatus per se“ (HgO) breit aus, ohne dabei jemals seine Feuer-Theorie aufzugeben [14]. Noch am 28. März 1783 schrieb er:

"Sollte es wohl so schwer sein, Lavoisier davon zu überzeugen, dass sein saures System nicht allen schmackhaft fallen wird. Salpetersäure aus reiner Luft und Salpeterluft [NO - H. C.], Luftsäure aus Kohlen und reiner Luft, Vitriolsäure aus Schwefel und reiner Luft!! Kann man solches glauben?" [13]

Als besonders erstaunlich sei hier noch darauf hingewiesen, wie sich Scheele sogar um die Anerkennung der Verbrennungstheorie von Lavoisier „herummogelte“, wenn er von Phlogistikern auf den Gasgehalt von Metallkalken (Oxiden), speziell von Mennige (Pb_3O_4), gestoßen wurde, wie etwa durch Wenzel zur Bildung von „fixer Luft“ (CO_2) aus Kohle und Mennige (vgl. Scheeles Kritik von 1780 [11b]). -

Scheele bestätigte Bergman am 5. April 1782 die Richtigkeit der „englischen“ Beobachtung, nach der Mennige mit „Vitriolsäure“ „aerem purum“ (Sauerstoff) gibt; aber er konnte Bergman „nicht beipflichten, dass dieser aer purus bereits in forma aerea im minio [Mennige - H. C.] zugegen sei“. Scheele verwies auf den Gehalt der Mennige an „sehr stark dephlogistisierter Bleierde“ (PbO_2) und fuhr fort:

"Dieser Kalk. ... ist es, welcher gewiß die ganze Rolle [bei der Hitzezerlegung - H.C.] in unseren mit minio gemachten Luftversuchen spielt." [13]

Scheele benutzte sein Buch auch, um eine ganze Reihe anderer Resultate zu publizieren. Die betreffenden Experimente gehen hier teilweise bis 1767 zurück: Salpetrige Säure, Wasserstoff durch Rosten von Eisen unter Wasser, Baryterde, Knallgold, Hombergs „Luftzünder“ (Pyrophor), Verflüchtigung des Diamanten (vermeintlich ohne CO_2 -Entwicklung), brennbare Luft aus Kohle (CO), Schwefelwasserstoff.

Zu dem schon O. Croll [57] 1608 bekannten Knallgold knüpfte Scheele an Untersuchungen von Kunckel [30] und Bergman [35] an, in denen bereits die Bedeutung des Ammoniaks im Knallgold hervorgehoben wurde. Scheele zeigte nun 1771/72, dass Knallgold eine Verbindung von Goldkalk (Goldoxid) mit Ammoniak ist.

Der Knall erfolgt, indem der Goldkalk das Ammoniak dephlogistisiert, wobei spontan

jenes indifferente Gas (Stickstoff) freigesetzt wird, das Scheele vorher aus Ammoniak und Chlor bereitet hatte.

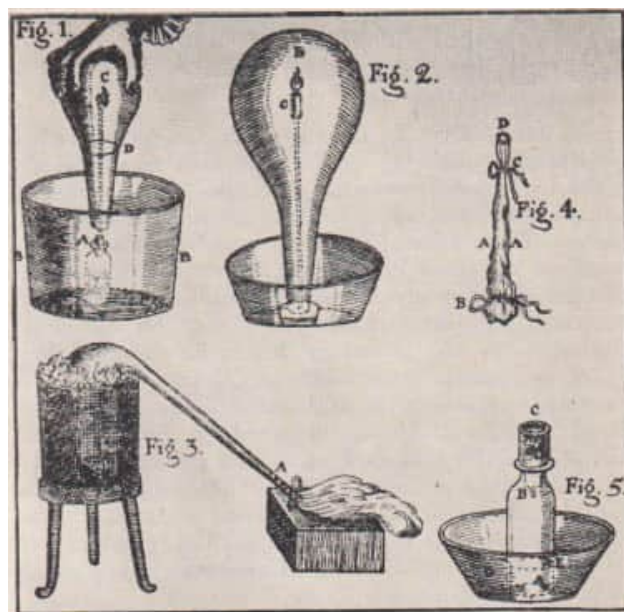
Beim Glühen (unvollständigen Verbrennen) von Kohle in einer Retorte erhielt Scheele 1770 eine „brennbare Luft“ (CO), aus der sich mit Kalkmilch keine „Luftsäure“ (CO₂) abscheiden ließ, die aber doch beim Verbrennen solche bildete. Scheele fragte dann,

"sollte wohl diese zart aufgelöste Kohle...die Ursache des gefährlichen Kohlendunstes sein?" [11a]

Er verglich schließlich diese brennbare Luft mit dem Arsenwasserstoff, womit er sie offensichtlich für eine Art gasförmigen Kohlenwasserstoffes hielt. Auch J. M. F. Lassone (1776) [8d] und Lavoisier (1777) [40c] beobachteten das Kohlenmonoxid, welches aber erst 1800/01 als solches identifiziert wurde [28].

Wenigstens seit 1771 kannte Scheele die Darstellung der „stinkenden Schwefelluft“ (H₂S) durch Ansäuern von Sulfiden und durch „Destillation“ von „Sulphuris cum Oleis“ [16]. Scheele zeigte, dass sie von Kalkwasser absorbiert wird und „bewies“ ihre vermeintliche Zusammensetzung aus „Hitze, Phlogiston und Schwefel“ [11a]. Da nach Scheele Wasserstoff (Eisenluft) aus Hitze und Phlogiston bestehen soll, ist die „stinkende Schwefelluft“ Schwefelwasserstoff, womit Scheele das Verdienst zukommt, die wahre Natur dieses schon lange bekannten Gases entdeckt zu haben.

Dass die aus Metall und Säure gebildete „brennbare Luft“ nicht aus der Säure stammen konnte, „bewies“ Scheele mit der Wasserstoff-Darstellung aus „Zinkfeile mit etwas kaustischem feuerfestem Alkali“ [11a] (vgl. Lassone 1776 [8d]).



7 Scheeles Apparaturen aus seiner Abhandlung über Luft und Feuer [11a] von 1775/77

Fig. 1: Verbrennen von Wasserstoff, der in A aus Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen des Wassers in B entwickelt wird, in der Luft bzw. im Sauerstoff von C

Fig. 2: Verbrennen einer Kerze in Luft

Fig. 3 und 4: Auffangen von Gasen in Ochsenblasen

Fig. 5: Atmungsversuche mit Bienen, Raupen und Schmetterlingen [11a]

Über Scheeles Bemühen von 1775/77, die „Feuerluft“ noch weiter zu zergliedern, wird später berichtet. Seine Untersuchungen zur „strahlenden Hitze“ gehören heute mehr zur Physik. In seinem Buch beschrieb Scheele auch seine Geräte und Apparaturen, mit denen er seine „Luft“-Experimente anstellte (Abb. 7).

Die Ausgaben (französisch 1780, englisch 1781) von Scheeles Buch fanden in Lavoisier, Priestley, Kirwan und Crawford prominente Rezensoren bzw. Kommentatoren [11a, 18b]. Sie lobten Scheeles experimentelle Leistung, bezweifelten jedoch auch ohne Kenntnis des wahren Ablaufes der Ereignisse seine Prioritäten und bestritten mehr oder weniger scharfsinnig die Richtigkeit seiner Feuertheorie, gegen die schon Ende 1775 sein Freund J. G. Gahn Einwände erhoben hatte [13].

3.8 Graphit, Molybdän, Wolfram (etwa 1771, 1777-1783)

Infolge ihrer äußeren Ähnlichkeit wurden Graphit und natürliches Molybdänsulfid bis zum 18. Jahrhundert verwechselt [3], so dass für beide Substanzen nur gemeinsame Namen existierten, z. B. Plumbago, Molybdäna, Reißblei, Wasserblei, Bleiweiß (!), schwarzes Bleiweiß (Pott [5]). Graphit wurde für die Anfertigung feuerfester Ypser oder Passauer Tiegel sowie seit 1564 in England von Bleistiften verwendet [59].

„Molybdäna“ diente vermutlich zuerst vor 1765 in England als Zusatz für Maschinen-Schmierfett [44, 45a]. „Plumbago“ führten die damaligen Apotheken als Heilmittel gegen Geschwüre. [4] (vgl. [10]). Da vor den Graphit-„Bleistiften“ im 14./15. Jahrhundert solche aus Blei-Zinn-Legierungen gebräuchlich waren und die „Plumbago-Arten“ dem Bleiglanz (PbS) ähnelten, nahmen die meisten Autoren bis zum 18. Jahrhundert hinein an, dass hier Bleiminerale vorliegen.

Für die Beurteilung der Graphit-Untersuchungen aus dem 18. Jahrhundert ist zu beachten, dass speziell das deutsche Mineral zwischen 20 und 85% erdige Bestandteile enthält, primär SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 [59].

I. S. Lawson berichtete 1737 beiläufig, dass „molybdäna“ beim Glühen in „verschlossenen Gefäßen“ etwas „blauschwarzes, entzündbares, schwefelartiges“ Sublimat bildet [45]. Diese Beobachtung konnte Pott 1740 bei der ersten systematischen Untersuchung des „Plumbago“ [5] nicht bestätigen. Er wies darin nur etwas Eisen, aber keine Spur Blei nach, und G. E. Stahls Probe auf Phlogiston, die Detonation (Verpuffung) mit Salpeter, verlief damit nur schwach positiv.

Mit Imperato (1599) [7] vermutete daher Pott nach der Feuerfestigkeit und fettigen Schlüpferigkeit seines Plumbago eine Ähnlichkeit mit dem Talk, zumal es aus dem Kochsalz und Salpeter wie dieser die Säuren trieb. Lawsons Mineral war nach diesen Befunden wahrscheinlich Molybdänsulfid [6] und Potts „Plumbago“ ein silikatischer Graphit. Marggraf fand 1759/66 die weiße Magnesia (MgO) als typischen Bestandteil des Talks, die er aber im Gegensatz zu Gerhard [44] nicht im „Plumbago“ (offenbar Graphit) nachweisen konnte.

Aus einem schwefelhaltigen „Bleiweiß“ vom „Bisperge“ (MoS_2) isolierte B. Quist [46b], Schüler von Cronstedt, 1754 ein weißes Sublimat (MoO_3 , Kochpunkt 1155°C). Ein Vergleich der Dichten seines „Bleiweißes“, 4,709 g/ml (moderner Wert 4,62-4,73 g/ml),

und des „gewöhnlichen Bleiweißes der Apotheken“, 2,026 g/ml (moderner Wert für Graphit: 2,2-2,3 g/ml), ergab zwar einen sehr deutlichen Unterschied; aber trotzdem betrachteten Quist und 1758 Cronstedt [36] beide Minerale als ziemlich gleiche, in gewissen Eigenschaften, wie etwa der „Lockerheit“, etwas unterschiedliche, von Eisen und Kupfer begleitete Zinn/Schwefel-Erze, da Quist kleine Mengen dieser Metalle im Mineral vom Bisperge nachwies.

Cronstedt behauptete auch, jede Art von „Wasserbley“ sei im offenen Feuer flüchtig. Pott hätte dagegen 1740 die Hitzebeständigkeit des „Plumbago“ nur in geschlossenen Gefäßen demonstriert,

Aus den Untersuchungen von Westfeld (1767) [39b] war dagegen zu folgern, dass „Wasserbley aus Regensburg“ im Gegensatz zum englischen viel feuerfeste Erde und wenig Phlogiston enthält. Auch Baumer betonte 1763/64, dass im „Reißblei“ Phlogiston neben Eisen und einer Talkerde vorhanden ist [6]. Lewis deutete 1765/66 sogar bereits einen Kohlegehalt des englischen Reißbleies an¹¹ [45a].

Aus Scheeles Handschriften von 1771 [19] sowie dem Text: seiner Braunstein-, Wasserblei- und Reißblei-Artikel von 1774 bzw. 1778/79 ist zu schließen, dass Scheele bei seinen Plumbago-Studien von den erwähnten Schriften Potts, Quists, Cronstedts, Marggrafs und Westfelds ausging. Er demonstrierte zwar 1771 durch Verpuffen mit Salpeter und die „Hepar“ (Na₂S)-Bildung mit Glaubersalz besser als seine Vorgänger den Phlogiston-Gehalt des „Plumbago“ (der Apotheken) [14, 16]; aber er besaß zur Plumbago-Problematik bis 1776 kaum wesentlichere Kenntnisse als sie (vgl. Scheele-Bericht an Gahn vom Jan. 1773 [13]).

Nach einem mit 1776 datierbaren Brief an Gahn [13] traf Scheele in diesem Jahr „den dänischen Assessor“ (Hoffgaard) in Köping. Am 9. Februar 1777 schrieb Scheele wiederum an Gahn:

"Keine molybdäna habe ich untersucht, habe auch nur ein kleines Stück, das ich von dem dänischen Assessor bekam. Ist sie wirklich flüchtig? Wollen Sie mir etwas davon senden... ?"

Offenkundig erfüllte Gahn die Bitte Scheeles nicht; denn am 19. Dez. 1777 wiederholte er seinen brieflichen Wunsch an ihn.

Er legte dem Brief eine Probe „blättriger Molybdäna“ bei, die er „im Sommer“ von Assessor Hoffgaard (Däne) bekommen hatte und an der er „etwas Besonderes“ fand. Über ähnliche gleichzeitige Bittbriefe an Bergman und Rinmann besaß Scheele endlich

¹¹Westfeld stellte 1767 [39b] gegen Cronstedt fest, dass „Wasserbley aus Regensburg“ (sehr erdiger Graphit) in stärkstem Feuer wenig an Gewicht verliert, während „echtes englisches Wasserbley“, also ziemlich reiner Graphit, übereinstimmend mit W. Lewis (1765/66) [45a] dabei ohne „Schwefelgeruch“ und Bildung eines weißen Sublimats etwa 90% seines Gewichtes einbüßt. Das deutsche Wasserblei „alkalisierte“ Salpeter wenig, das englische dagegen stark. Westfeld meinte daher, man könne beide „nicht unter ein Geschlecht“ bringen, „das bispergische [MoS₂ - H. C.] und englische sind einander ähnlicher“. - Zum englischen „Reißblei“ kam W. Lewis 1765/66 der Wahrheit vor Scheele am nächsten, als er erkannte, dass es wie die Holzkohle nur bei Luftzufuhr im Feuer „verzehret“ wird [45a] (vgl. van Helmont 1648); aber auch er redete an anderer Stelle von einem reichlichen Schwefelgehalt dieses Minerals.

im Frühjahr 1778 genügend Material für seine geplante Untersuchung [10].

Was war das „Besondere“, das Scheele so aufrüttelte? Offensichtlich hatte er etwa im Herbst 1777 die Verschiedenheit der „Molybdäna“ Hoffgaards und des Plumbago der Apotheken erkannt.

Am 15. Mai 1778 teilte er Gahn brieflich seine Resultate zur „Molybdänsäure“ mit [13]. Durch Erhitzen mit Salpetersäure gewann er aus den Molybdäna-Proben (MoS_2) eine weiße, feste, „eigenthümliche Molybdänsäure“, die er durch Darstellung diverser Salze und ihre Blaufärbung mit Phlogiston bzw. konzentrierter Schwefelsäure charakterisierte sowie mit dem Sublimat von Quist (MoO_3) identifizierte.

Durch Erhitzen mit Schwefel konnte Scheele sie wieder in „Molybdäna“ umwandeln. Danach bürgerte sich die Bezeichnung „Molybdän“ etwa im heutigen Sinne ein.

Schon am Anfang seines „Molybdänum“-Artikels [11b] hatte Scheele die Verschiedenheit der „Molybdäna“ (MoS_2) und des „Wasserbleyes der Apotheken“ (Graphit) erstmals eindeutig betont. Tatsächlich ist Graphit schon nach Befunden Potts beständig gegen Salpetersäure und die anderen Mineralsäuren.

Wie einem Brief Scheeles an Gahn vom 20. November 1778 zu entnehmen ist, erwiesen sich in dessen „Höllengebirg“ diverse Plumbago-Sorten (Graphit) bis auf einen Rückstand von 15% Eisenocker als flüchtig. Am 28. Dezember 1778 wusste Scheele bereits, dass der Glühverlust weder der Molybdänsäure (MoO_3) noch, wie Gahn und Hjelm meinten, dem Schwefel zuzuschreiben ist. Er war eifrig um die Wahrheit bemüht, aber er kannte sie noch nicht [13].

Macquer hatte 1778 in seinem Dictionnaire den wesentlichen Inhalt einer Wasserblei-Abhandlung mitgeteilt, die Rome de l'Isle der Akademie in Paris einreichte [53b]. Letzterer fand, dass sein in offenem Feuer zu 88-94% flüchtiges „Wasserblei“ in verschlossenen Gefäßen geglüht bei unmerklichem Gewichtsverlust etwas zweifelhafte „fixe Luft“ (CO_2) an „aufgelöstes feuerbeständiges Alkali“ in der Vorlage abgab.

Macquer regte dazu an, „dass man bei dergleichen Zerlegungen ... die pneumatische Vorrichtung“ verwenden soll, „in welcher man die Gasarten besser sammeln und ihre Natur und Menge bestimmen kann“!

Erhielt Scheele davon Kenntnis? Jedenfalls bis zum 26. April 1779 hatte er offensichtlich das Verbrennungsprodukt des Reißbleies mit Salpeter (Arsensäure, Quecksilberkalk und Bleiglätte) in Rinderblasen aufgefangen und als „Luftsäure“ identifiziert [11b, 13].

Kurze Zeit später wusste er auch, dass das „schwarze Residuum, welches bei der Auflösung des Gusseisens restiert“ mit dem Graphit „sehr übereinkommt“. In seiner Abhandlung von 1779 heißt es, das Reißblei sei „eine Art des mineralischen Schwefels oder Kohle ... deren Bestandteile Luftsäure und eine hiermit vereinigte große Menge Brennbare sind“ [11b].

Dass Kohle aus Luftsäure (CO_2) und Phlogiston (Brennbare) besteht, hatte Scheele schon 1775/77 konstatiert. Die Bezeichnung „Graphit“ tauchte 1789 als Wortschöpfung des Mineralogen A. G. Werner in der Literatur auf [6].

Nach unseren heutigen Kenntnissen beschrieb Cronstedt 1758 [36] in seiner „Minera-

logie“ zwei Wolframerze:

1. Einen „Eisenkalk mit andern unbekannten Erdarten vereinigt“, auch „Tungsteen“ (Schwerstein) und „uneigentlich sogenannte weiße Zinngrauen“ bezeichnet (CaWO_4).
2. Eine „mit einem geringen Teil von Eisen und Zinn vereinigte“ „Braunsteinart“, welche „Wolfram (Wolf-Rahm), Wolfahrt, Spuma lupi“ genannt wird (Fe,MnWO_4). Sie war seit Agricola und Matthesius (16. Jahrhundert) als „gefräßige, räuberische, wölfische“ Beimischung des erzgebirgischen Zinn-„Zwitters“ bekannt.

Nach Voruntersuchungen¹² von Henckel, J. G. Hoffmann (1738) und Pott (1741) [54a] zur Zusammensetzung des Wolfram-Minerals stellte Pott während des Akademiestreit 1753/54 [54a] der Ansicht von J. Th. Eller und J. G. Lehmann, dass „Wolfram“ aus „Eisentheilen mit häufigem Arsenik verbunden bestehe“, Henckels Auffassung [43b] entgegen, nach der es „ein Zinn-Ertz ... mit Eisen sehr übersetzt“ ist.

J. G. Lehmann wechselte dazu zwischen 1751 und 1756 mehrfach die Partei (vgl. [52]), bis er sich 1760/61 zu einer genauen Untersuchung eines „Wolframs“ aus Zinnwald entschloss [52a, 55]. Er verschmolz „Wolfram“ mit Salpeter und erhielt dabei eine grüne Masse, die beim Lösen in Wasser „ein ... Violett, accurat wie der auf diese Art tractierte Braunstein“ annahm.

Die Lösung entfärbte sich beim Stehen und setzte ein braunes Pulver ab, welches Lehmann als bloßen Ocker identifizierte, da er den Braunstein für ein Eisenerz hielt [18d]. Beim Ansäuern fiel „eine Art Kieselerde“ aus, die sich aber in viel heißem Wasser „merkwürdigerweise“ löste und beim Erkalten wieder abschied sowie beim Trocknen gelb wurde [52a], sich also wie Wolframsäure (WO_3) verhielt. Lehmann ging aber nicht weiter.

So entdeckte faktisch erst Scheele 1779/80 die Wolframsäure bei seiner Untersuchung des „Tungsteens“ [27]. Nach einem Brief von ihm an Hjelm vom 8. Januar 1780 ist anzunehmen, dass ihn dazu die Ähnlichkeit des Ca-Molybdates mit dem Tungsteen (CaWO_4) bewog.

Scheele schloss diesen Schwerstein mit Pottasche oder Salpetersäure auf und erhielt dabei die „besondere“ Schwersteinsäure. Sie war der Molybdänsäure sehr ähnlich, aber Scheele ermittelte fünf typische Unterscheidungsmerkmale. Er zeigte ferner durch Analyse und Synthese, dass der Schwerstein das Calciumsalz der neuen besonderen Säure (WO_3) ist [11b].

In seiner Abhandlung „Von den metallischen Säuren“ behauptete Bergman, er hät-

¹²Von J. G. Hoffmann (1738) und Pott (1741) [54a] wurde der schwarze, gelegentlich auch braune bis rote „Wolfram“ den Blenden (etwa Pechblende, Uranerz?), den Arten der Pseudo-Galena (falscher Bleiglanz) und den leeren Zinnsteinen zugeordnet, denen Hoffmann einen Gehalt an Eisen (Henckel 1725), Arsenik und einer unmetallischen Erde zuschrieb. Pott fand 1741 in einer „schwarzen Art der Pseudogalena“ Schwefel, Tonerde, Kalk und wenig Zink neben Eisen und etwas Arsenik. Noch 1760 [52a] wurde „Wolfram“ nach Farbe und Textur mit dem Antimonium (Sb_2S_3), der Magnesia (MnO_2) und dem Eisenmann/-rahm (eisenhaltiges Plumbago für Ypser Tiegel) verwechselt, obwohl die deutliche Verschiedenheit dieser Minerale vom „Wolfram“ schon Henckel (1725 zum Antimonium), Pott (1741 auch zur Magnesia) und Lehmann (1753 auch zum Eisenmann/-rahm) betonten.

te schon 1779 dasselbe gefunden [35]. Ähnliche Versicherungen gab Bergman auch in einem Zusatz zu Scheeles Schwerstein-Artikel. Hier prognostizierte er mit ähnlichen Argumenten wie 1774 beim Mangan die Existenz des Molybdän- und Wolfram-Metalles. Im September 1781 wusste Scheele, dass Hjelm die Molybdänsäure zum Metall reduziert hatte [13]. 1782 hörten die Brüder D'Elhuyar die Lektionen von Bergman in Uppsala.

Sie besuchten im Juni 1782 auch Scheele in Köping [13]. Nach ihrer Heimat, Spanien, zurückgekehrt, entdeckte Juan Jose D'Elhuyar [61], an Lehmanns Resultate knüpfend, Scheeles Schwersteinsäure im Wolframit (Fe,MnWO_4). Er reduzierte sie dann zum Wolfram-Metall.

Aus Scheeles einschlägigen Artikeln [11b] von 1778 und 1781 folgt, dass er bei der Reduktion der Molybdän- und Schwersteinsäure jeweils ein schwarzes Pulver erhielt. Nach seinen vergeblichen Versuchen zur Erlangung eines Metall-Regulus aus der Molybdänsäure in offenen Gefäßen, meinte Scheele, sie würde mit Phlogiston flüchtig, aber er konnte auch in der Retorte nur die genannte schwarze phlogistisierte Molybdänsäure gewinnen.

Im Gegensatz zur Molybdänsäure sollte Baumöl sowie Schwefel gemäß Scheele (1781) keine Veränderung der „Schwersteinsäure“ bewirken. Am 28. September 1781 schrieb Scheele an Bergman,

"...dass Herr Hjelm die Molybdänsäure reduziert hat, ich habe immer geglaubt, dass dieses Metall flüchtig sein sollte." [13]

Scheele freute es am 28. August 1785,

"dass seine Arbeiten über Schwerstein, Molybdäna und Magnesia zur Entdeckung neuer Metalle geführt haben." [10]

Ihm stand in seiner Apotheke die zum Schmelzen des Molybdän- und Wolfram-Regulus nötige „Feuerhitze“ nicht zur Verfügung [10, 13]. - Kaim gewann 1770 aus „Wasserblei“ und „Wolfram“ nur „zweifelhafte Metalle“ [28]. Der Tungsteen (Schwerstein, CaWO_4) wurde später zu Ehren unseres großen Forschers „Scheelit“ benannt.

Im Zusammenhang mit seinen Wolfram-Untersuchungen leistete Scheele auch Vorarbeit zur Entdeckung, des Ceriums.¹³

3.9 Blausäure, Ester, Aldehyd (etwa 1781-1783)

Das 1704 von Diesbach entdeckte Berliner Blau war vor Scheele nur wenig untersucht worden. Marggraff hatte 1745/46 durch Erhitzen von eingedampfter „Blutlauge“ (rohe Alkalihexacyanoferrat-Lösung) und Extraktion mit Wasser eine rohe KCN-Lauge bereitet sowie ihr Komplexbildungsvermögen mit Metallen studiert [34]. Macquer fand 1752,

¹³In den von J. Robison herausgegebenen und von L. v. Crell übersetzten „Vorlesungen über die Grundlehren der Chemie“ (Dtsch.), 4. Bd., 1804, heißt es auf S. 214 zur Entdeckung des „Ceriums“ (vgl. [27]): „... Hisinger und Berzelius ... Klaproth ... Bey beyden Untersuchungen liegt das Fossil aus der Bastnasgrube bey Rydarhytta zum Grunde, welches: Scheele falschen Tungstein nannte.“

dass das Blau mit Alkali „Eisenkalk“ und eine Lösung des „gelben Blutlaugensalzes“ (Hexacyanoferrat) bildet.

Kristallines „gelbes Blutlaugensalz“ stellte Scheele schon vor 1768 dar. Am 5. Februar 1768 hielt er das Berliner Blau für „Eisenkalk mit einem besonderen brennbaren Stoff vereinigt“. Im Frühjahr 1770 berichtete er von der Ammoniakbildung bei der Destillation des „Blutlaugensalzes“. Er bemerkte dann im Sommer 1774, dass die „Blutlauge“ „ihre färbenden Eigenschaften bei starker Digestion mit Schwefelsäure“ verliert, und Ende 1780 meinte er, der „färbende Stoff im Berliner Blau“ bestehe aus einer Säure.

Erst am 31. Mai 1782 glaubte Scheele, „den färbenden Stoff im Berliner Blau ermittelt zu haben“ [13]. Er hatte „Blutlauge“ bzw. den alkalischen Extrakt vom Berliner Blau mit Schwefelsäure destilliert und dabei die Blausäure (HCN) erhalten.

Sie wurde sogar von der „Luftsäure“ (CO_2) aus ihren Salzen getrieben und besaß einen „nicht unangenehmen Geruch“ sowie „einen Geschmack, der etwas an Süße grenzt“ [11b]! Mit Eisenvitriol ergab sie an der Luft Berliner Blau. Bei ihrem Verbrennen bildete sich „Luftsäure“. Mit dem schon vorher konstatierten und nun weiter bestätigten Ammoniakgehalt schloss Scheele, dass Blausäure aus Luftsäure (CO_2), Phlogiston und Ammoniak besteht.

Als Krönung seiner Bemühungen ist die daraufhin gelungene Synthese der Blausäure aus Kohle, Pottasche und Salmiak (NH_4Cl) anzusehen [14].

Scheele hatte im September 1781 keinen Erfolg bei der Herstellung des „Essigäthers“ (Ethylacetat) aus Weingeist und Essigsäure nach den Angaben von L. L. F. Lauraguais aus dem Jahre 1759. Erst als er wenige Tage später der Weingeist/Essigsäure-Mischung etwas Mineralsäure zufügte, konnte er die Operation komplikationslos durchführen [13]. Vermutlich fand Scheele diese überraschende Katalysewirkung von Mineralsäuren bei der Ethylacetat-Bildung, als er die Essigsäure aus einer Weingeist/Alkaliacetat-Mischung mit überschüssiger Schwefelsäure oder Salzsäure freisetzte.

In einem Postscriptum zu einem Brief Scheeles an Bergman vom 3. Oktober 1781 [13] wird zwar bereits von einem erfolgreichen Mineralsäure-Zusatz bei der Ethylacetat-Gewinnung aus Essigsäure/Weingeist gesprochen, während die obengenannte Arbeitsweise mit Alkaliacetat und Mineralsäure-Überschuss erst in einem Brief von Scheele an Bergman vom 2. November 1781 enthalten ist; aber in letzterem Brief wollte Scheele offenbar nur nachträglich schildern, wie er „aus der Sackgasse des Prozesses von Lauraguais“ herausgelangte [13].

Scheele versuchte darauf, auch aus anderen Säuren, wie Zitronensäure, Weinsäure, „Boraxsäure“, Bernsteinsäure, Benzoesäure und Flusssäure, nach seinem Verfahren „Äther“ herzustellen [11a].

Er hatte aber nur noch bei den beiden letztgenannten Säuren Glück. Den „Essigäther“ und den „Benzoeäther“ (Ethylbenzoat) konnte Scheele glatt mit kaustischem Kali (KOH) zu den Säuren spalten.

Einen besonders schönen „Äther“ (Acetaldehyd) erhielt Scheele 1781 neben Essigsäure: und „Luftsäure“ (CO_2) bei der Destillation des Weingeistes mit Schwefelsäure und

Braunstein. Diese Bildungsweise verführte ihn zu der Annahme, dass bei der „Äther“-Erzeugung „immer eine das Brennbare des Weingeistes anziehende Materie im Spiel sein muss“, obwohl er „noch nicht einsehen konnte“, „wie diese Meinung in Anschung des Essig- und Benzoeäthers statt haben kann“ [11b].

So ist es auch nicht verwunderlich, dass Scheele nach seiner Entdeckung des Glycerins 1783 keineswegs die Öle und Fette als „Äther“ (Ester) dieses Alkohols betrachtete [14]. Er bereitete das Glycerin gelegentlich der Herstellung des lange bekannten „Bleipflasters“ aus Bleiglätte (PbO) und „Baumöl“ (Olivenöl), Leinöl oder Rüböl, aber auch aus Butter und Schweinefett [11b].

Mit Schwefelsäure isolierte Scheele aus dem „Bleipflaster“ wieder das „Öl“ (Öl- bzw. Fettsäure) und fand, dass es nach nochmaliger PbO-Behandlung kaum wieder Glycerin liefert. Sein „Ölsüß“ (Glycerin) kristallisierte nicht in der Kälte, vergärte nicht, brannte und bildete mit Salpetersäure die „Zuckersäure“ (Oxalsäure).

3.10 Atmung und Assimilation, Umwandelbarkeit der Luftbestandteile (etwa 1770-1785)

Scheeles Studien über die Atmung und Assimilation müssen als der schwächste Teil seines Werkes gelten, da hier nachstehende eigene und fremde falsche Beobachtungen die Kenntnisse speziell auch zum Elementbegriff bezüglich Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff verhängnisvoll verwirrten:

1. Nach Scheeles Versuchen von 1770 bis 1775 [16], die er dann 1775/77 publizierte [11a], wandeln Pflanzen (keimende Erbsen) und Insekten beim Atmen den Sauerstoff in „fixe Luft“ (CO₂) um, während Säugetiere dabei „verdorbene Luft“ (Stickstoff) neben wenig „fixer Luft“ aus dem Sauerstoff bilden.

Aus seinen Experimenten von 1771/72 schloss Scheele, dass Blut aus dem Sauerstoff Phlogiston aufnimmt [13]. Auch nachdem Priestley das Gegenteil bewiesen hatte [41c], schrieb Ende 1780 Scheele an Bergman: „Bis dato (finde) ich es noch sehr unglaublich, dass die Lunge Phlogistoinn die Luft schicke...“ [13].

Chemische Versuche mit Schwefel und Kohle schienen Scheele die Umwandlung von Sauerstoff in Stickstoff zu bestätigen [11a].

2. Im Mai 1772 schrieb Scheele an Gahn über Priestleys Befunde von 1771:

"...dass die Vegetabilia die Luft, welche zum Atemholen ungeeignet ist, wieder sollte verbessern können, hat gewiss der englische Experimentator sich vergangen und die Gefäße, in welchen diese Vegetationsversuche angestellt, wohl nicht dicht gemacht, denn die Gewächse wollen in solcher Luft kaum ein wenig wachsen." [13]

Bei dieser Ansicht blieb Scheele bis kurz vor seinem Tode. Durch dieses Leugnen der Assimilation ergab sich für Scheele die Konsequenz, dass der Sauerstoffgehalt der Luft ständig abnehmen muss.

Als er 1777/79 diese Prognose durch eigene Messungen widerlegte, blieben ihm als Erklärung nur die „nie genug zu bewundernde Vorsorge des Schöpfers“ oder die „unbegreiflichen Wirkungen der Natur“ [11a,b].

3. Scheele und Bergman (Luftsäure-Artikel) sahen 1775/76 keinen Grund, an der Richtigkeit von Priestleys 1773/Anfang 1774 gewonnenem Befund [41a] zu zweifeln, nach dem atmosphärische Luft beim Durchschlagen elektrischer Funken „fixe Luft“ (CO_2) bildet unter Verminderung ihres Volumens auf ein Fünftel.

Priestley hatte dieses Resultat nicht nur durch die flüchtige Rötung von Lackmustinktur, sondern auch durch die Trübung von Kalkwasser erhärtet.

Am 12. Januar 1776 berichtete Scheele an Bergman über eine Wiederholung dieser Versuche von Priestley, die in Scheeles primitiver Apparatur (Abb. 4) erfolglos verlief. Mit Kenntnis von Scheeles „Feuerluft“ [18b] meinte Bergman Anfang 1776 in seiner Luftsäure-Arbeit, dass die „reine Luft“, welche ein Viertel des Volumens der atmosphärischen Luft ausmacht, aus Luftsäure (CO_2) und einer „anderen Materie“ besteht, „welche sich lieber mit dem elektrischen Phlogisto, als mit der Luftsäure vereinigt“ [35].

4. 1775 fand Scheele im Selbstversuch (!), dass „Eisenluft“ (Wasserstoff) beim Atmen in wenig „fixe Luft“ (CO_2) und viel „verdorbene Luft“ (Stickstoff) umgewandelt wird.

Nach diesen „Fakten“ hielt Scheele 1775/77 seine „Feuerluft“ für „eine „dulcificirte elastische Säure“, also für „ein zartes Sauerwesen [principium salinum - H. C.], welches mit etwas Phlogiston verbunden ist“ [11a]. Wird der „Feuerluft“ wenig Phlogiston entzogen, sollte sich gemäß Scheele „verdorbene Luft“ (Stickstoff) bilden, die bei weiterer Beraubung von Phlogiston in „fixe Luft“ (CO_2) übergehen sollte. Noch ganz in diesem Sinne führte Scheele 1780 eine briefliche Diskussion mit Bergman:

"Ich stelle mir vor, dass die vegetabilischen Säuren ihren Ursprung haben von *aero puro* und Wärme oder Licht, welche aus einer ursprünglichen reinen Säure, vielleicht Salpetersäure, und Phlogiston bestehen...

Sollte auch wohl alsdann die Meinung vom Dasein des so sehr umstrittenen principii salini in dem *acido nitri* nicht sehr wahrscheinlich sein?" [13]

1784/85 baute Scheele diese Bemerkungen zu einer monströsen „verbesserten Theorie von unsere reine- oder Feuer-Luft und dem Feuer“ aus [11a]. Das Principium salinum wird darin mit wasserfreier Salpetersäure gleichgesetzt.

Dabei war Scheele 1784 der Wahrheit so nahe, als er an Bergman schrieb:

„ ... da bei der Detonation des Salpeters mit *regulo antimonii* und anderen brennbaren Körpern auch beständig verdorbene Luft (Stickstoff) zum Vorschein kommt, so glaube ich beinahe, dass die Salpetersäure aus dephlogistisiertem *aer vitali* [Sauerstoff-H.C.] und verdorbener Luft besteht. Diese Meinung bekommt mehr Stärke dadurch, ... dass reine Luft, welche bei der Destillation des Salpeters in der Glühhitze herkommt, zuletzt immer mehr verdorben ist." [13]

Offenbar erhielt aber Scheele keine Kenntnis mehr von der Korrektur jenes unter 3. geschilderten Fehlers von Priestley durch Cavendish 1784/85. Letzterer fand, dass elektrische Funken beim Durchschlagen von atmosphärischer Luft über Alkali keine „fixe Luft“ (CO_2), sondern Salpetersäure und salpetrige Säure bilden [49]. Scheeles Atmungsversuche wurden schon 1780 von Kirwan in seinen Kommentaren zur englischen Ausgabe

von Scheeles Schrift über Luft und Feuer angezweifelt. Anfang 1783 schrieb Scheele:



8 Titelblatt der ersten Auflage von Scheeles einzigem berühmten Buch über Luft und Feuer, das er in den letzten Monaten des Jahres 1775 verfasste [11a, 13] und zu dem T. Bergman im Sommer 1777 ein bedeutendes Vorwort lieferte [13, 22]

"Priestleys Erfahrung (vgl. [7]) ist artig, wenn er durch Elektrizität die alkalische Luft in verdorbene Luft verkehrt... selbige Art als wenn magnesia nigra mit alkali volatili und acido nitri digeriert wird, da dann auch solche Luft entsteht." [13]

Scheele hatte vor 1774 das Ammoniak auch mit Braunstein in Gegenwart von Säuren zu einem indifferenten Gas dephlogistisiert [11b].

Der Kreis schloss sich durch die Beobachtung Milners von 1789, dass Ammoniak von MnO_2 sogar zu Salpetersäure oxidiert wird [25a]. Somit konnte Lavoisier im selben Jahr Stickstoff und Kohlenstoff als „einfache Substanzen“ in seine Elementtafel aufnehmen.

Von den Arbeiten über Assimilation, die Ingenhous 1779 und Senebier 1782 herausgaben, fertigte Scheele Auszüge an [14]. 1785 bestätigte dann Scheele in seinen Laborprotokollen, dass „Luftsäure“ (CO_2) von Gewächsen bei Sonnenschein in Sauerstoff umgewandelt wird, während sich „verdorbene Luft“ (Stickstoff) dabei nicht verändert. Im Dunkeln bildeten die Pflanzen wie bei seinen früheren Versuchen „Luftsäure“ (CO_2) [14].

4 Die grundlegende Bedeutung von Scheeles Entdeckungen

4.1 Allgemeine Einschätzung von Scheeles Lebenszeit

Scheeles Leben und Schaffen fiel in eine Zeit revolutionärer Strömungen. Durch die Förderung von Handel, Gewerbe, Technik und Naturwissenschaften während des Absolutismus und Merkantilismus erstarkte in Frankreich die ökonomische Stellung des Bürgertums. Es drängte auf Abschaffung der feudalen Privilegien und den Sturz der absoluten Monarchie.

Die Philosophie und Soziologie von Rousseau, Voltaire und Montesquieu sowie die Lehren der Enzyklopädisten, als Repräsentanten der Aufklärung, und die „laissez-faire“-Ökonomie der Physiokraten Quesnay und Turgot bildeten dazu das Fundament ihrer progressiven Ideologien.

Diese Entwicklung wurde 1789, nur drei Jahre nach Scheeles Tod, mit dem Sturm auf die Bastille in Paris am Beginn der Französischen Revolution gekrönt.

Im selben Jahr erschien Lavoisiers „Traite-elementaire de chimie presente dans un ordre nouveau et d'apres les decouvertes modernes“ [50], womit eine etwa 1770 begonnene Periode abschloss, die gemeinhin als „Chemische Revolution“ bezeichnet wird. Zu einem beträchtlichen Teil stammten die von Lavoisier beim Aufbau seines neuen Systems benutzten modernen Einzel-Entdeckungen (decouvertes) von Scheele.

Das Zusammenfallen der beiden Ereignisse war 1789 in Frankreich kein bloßer Zufall, sondern ein Ausdruck der damaligen Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Produktion [67].

Die Verbundenheit der französischen Chemiker mit den Gewerben und Manufakturen kommt besonders darin zum Ausdruck, dass speziell die einschlägigen Werke von J. Hellot, Macquer und Berthollet die wissenschaftlich begründete Textilfärberei schufen. Aber erst Bergman gab 1776/77 im Rahmen eines Preisausschreibens der Pariser Akademie, an die Resultate Scheeles zum Braunstein und zur Feuerluft knüpfend, eine richtige phlogistische Deutung der Indigo-Küpfenfärberei [54c].

In den Rahmen der „Chemischen Revolution“ von etwa 1770 bis 1790 fällt auch das Aufkommen der modernen, wissenschaftlich begründeten Organischen Chemie. Hier besitzt Scheele besonders große Verdienste.

In England lagen als Folge des Abschlusses der bürgerlichen Revolution im 17. Jahrhundert unter Cromwell zu Scheeles Lebenszeit andere gesellschaftliche Verhältnisse als in Frankreich vor. Sie waren durch die konstitutionelle Monarchie und den Parlamentarismus sowie die „Bereichert-Euch“-Ökonomie von Adam Smith gekennzeichnet. Unter diesen Bedingungen vollzog sich in England von 1770 bis 1830 sowie insbesondere von 1770 bis 1800 die „Industrielle Revolution“, welche nach J. D. Bernal „einen entscheidenden Wendepunkt in der Weltgeschichte“ darstellte.

Drei große technische Erfindungen sind hier als wichtige Faktoten zu betrachten: die Spinnmaschinen von Hargreaves (1769) und Arkwright (1779), der mechanische Web-

stuhl von Cartwright (1785) und die Dampfmaschine von Watt (1785).

Die industrielle Revolution war primär eine Umwälzung der Eisen- und Textilindustrie. Sie besaß hinsichtlich der Behandlung von Textil-Rohstoffen tiefgreifende chemische Aspekte, welche auch die Begründung der chemischen Industrie zur Folge hatten. Es wurden dabei nicht nur die englischen Erfindungen genutzt, sondern auch bedeutsame Ergebnisse französischer Chemiker und nicht zuletzt von Scheele, der auch chemische Impulse zur Entwicklung der Eisen-Industrie vermittelte.

In Preußen regierte zu Scheeles Lebenszeit der aufgeklärte Monarch Friedrich II, Sein widersprüchliches Wirken festigte die Vormachtstellung des preußischen Militarismus im deutschen Staatenverband speziell durch den Siebenjährigen Krieg (1756 bis 1763); aber der „Philosoph auf dem Thron“ (Voltaire) förderte auch Gewerbe und Wissenschaften.

Letztlich fallen in Scheeles Lebenszeit entscheidende Kolonialkriege in Amerika und Indien. Besondere Bedeutung kommt hier dem Unabhängigkeitskampf der USA, des ersten bürgerlichen Staates außerhalb Europas, zu (1775-1783).

Es existieren keine Meinungsäußerungen Scheeles zu den genannten weltpolitischen Ereignissen bis 1786. Er hatte jedoch direkten Kontakt zur aufstrebenden progressiven schwedischen Hüttenindustrie seiner Tage. Dafür bürgt nicht nur die Freundschaft mit dem seit 1770 in der Kupfer-Industrie von Falun tätigen J. G. Gahn, sondern auch seine Beziehung zu Rinmann und Hjelm in Eskilstuna [10, 46e], Hauptsitz der schwedischen Stahlindustrie, sowie zum "Assessor Hoffgaard". Scheeles mineralchemische Entdeckungen waren nicht zuletzt ein Resultat dieser Verbindungen.

Das 18. Jahrhundert wurde in Schweden nach dem Tod von Karl XII. durch Auseinandersetzungen zwischen Adel und Königtum sowie die Herausbildung kapitalistischer Wirtschaftsformen in der Eisen- und Kupfer-Metallurgie geprägt. Die 1739 gegründete Stockholmer Akademie der Wissenschaften förderte letztere fortschrittlichen Tendenzen.

Ihre naturwissenschaftlichen Mitglieder bearbeiteten primär Themen aus der gewerblichen Praxis und zur Erkundung der reichen schwedischen Bodenschätze. Zu Scheeles Zeit gab es bereits eine weltweit anerkannte analytisch-mineralogisch-chemische Tradition, in der folgende glänzende Gestalten herausragten:

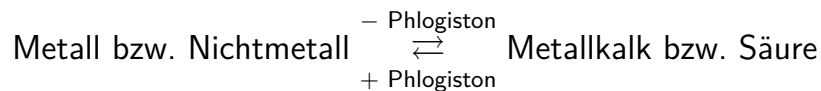
U. Hjärne (Mitbegründer der Mineralanalyse), A. von Swab (Zink-Gewinnung, Lötrohr-Analyse), G. Brandt (Entdecker des Kobalts, Untersuchungen zum Zink), J. G. Wallerius (Mineralsysteme), A. F. Cronstedt (Entdecker des Nickels, Untersuchungen zum Molybdän und Mangan, Mineralsystem), H. Th. Scheffer (Untersuchung des Platins) [7].

Durch überlegene Leistungen gliederte sich Scheele gemeinsam mit seinen schwedischen Zeitgenossen J. G. Gahn, T. Bergman, S. Rinmann, P. J. Hjelm und G. Engeström würdig in diese Entwicklungsreihe ein.

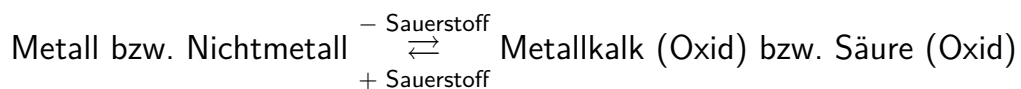
4.2 Scheeles Rolle bei der Chemischen Revolution

Mit der Kennzeichnung „Chemische Revolution“ wollte Lavoisier 1773 die Bedeutung seiner Untersuchungen über Verbrennung, Verkalkung und Reduktion unter besonderer Berücksichtigung der Gase herausstellen [2]. Wir verstehen darunter heute vereinfacht den Sturz der Phlogistontheorie G. E. Stahls [62] durch das antiphlogistische System von Lavoisier:

Phlogistontheorie



Antiphlogistisches System



Phlogiston war das „allgemeine Brennbare“, welches niemals von den Phlogistikern scharf definiert werden konnte. Die Phlogistontheorie Stahls basierte auf einer reichen Tradition. Sie begann mit der Lehre der mittelalterlichen Alchimisten, nach der die Metalle aus „philosophischem“ Schwefel und Quecksilber bestehen sollten, und fand ihre Fortsetzung in der „tria prima“ von Paracelsus: Sal (Salz), Sulphur (Schwefel), Mercurius (Quecksilber).

Zur deutlicheren Unterscheidung dieser drei „Prinzipien“ vom gewöhnlichen Salz, Sulphur und Quecksilber postulierte J. J. Becher in seiner „Physicae subterraneae“ („Unterirdische Naturkundigung“) von 1669 eine verglasbare, eine fette brennbare und eine mercurialische Erde als Bestandteile der Metalle, die aber auch gemeinsam mit dem Wasser, der Luft und dem Feuer als „Werkzeug“ alle übrigen Materien zusammensetzen sollten.

Bechers „mittelpunktische“ und „oberrandische Mischungen“ sowie seine „Doppelmenge“ waren bereits andeutungsweise korpuskulartheoretisch interpretiert. Er muss aber noch als Alchimist gelten, und er glaubte wie J. B. van Helmont an die Existenz eigener „Samen“ in der unbelebten Materie analog zur Pflanzen- und Tierwelt.

G. E. Stahl löschte weitgehend die genannten idealistischen Komponenten aus dem chemischen Theorien-Gebäude Bechers, An die Korpuskulartheorien von D. Sennert bis R. Boyle knüpfend stellte Stahl seine Prinzipien, Mixta und Composita in einem progressiven konsequent-atomistischen Gewand vor.

Seine Experimentaluntersuchungen zielten primär darauf, die Existenz der drei Erden Bechers (Urelemente) sowie der Mixta (etwa Elemente in heutigem Sinne wie Schwefel und die Metalle) und Composita (etwa Verbindungen in heutigem Sinne wie Zinnober, HgS) zu beweisen. Er nutzte dabei praxisverbunden auch die Erfahrungen der Gewerbe, Manufakturen und Metallhütten.

Besondere Erfolge erzielte er zum experimentellen Nachweis der brennbaren Erde (Phlogiston) bei der Reduktion der Metallkalke zum Metall und der Schwefelsäure zum Schwefel. Diese Resultate ließen die Zusammenhänge im Sinne des oben genannten

Schemas hervortreten.

Stahls Stellung in der Geschichte der Chemie wurde bis heute von den Historikern sehr unterschiedlich beurteilt; denn er war einerseits zur Lehre von den Urelementen noch stark der mittelalterlichen Tradition verbunden, aber er hatte andererseits die ersten Grundlagen einer zukunftsweisenden reziproken Redoxtheorie geschaffen. Das Phlogiston entwich gemäß Stahl beim Verkalken der Metalle in die Luft.

Erst bei Scheele wurde es zu einem Prinzip, das nicht frei vorkommt, und infolge unterschiedlicher Anziehungskräfte von einem Stoff dem anderen entzogen wurde [11a] (vgl. [53a]).

Für Stahl waren die Säuren keinesfalls generell das Resultat der Dephlogistisierung von Nichtmetallen. Nach seiner Theorie stellte Schwefelsäure die Ursäure dar, welche in allen Säuren als saures Prinzip zugegen sein sollte. Sie bildete vermeintlich mit der brennbaren Erde die Salpetersäure und mit der mercurialischen Erde die Salzsäure. Stahl deutete sogar verworren diesbezügliche praktische Umwandlungen der Mineralsäuren an [28].

Demzufolge unterstützte nach Stahl der Salpeter die Verbrennung auch nicht, weil er den brennbaren Substanzen das Phlogiston entzog, wie später Scheele nachwies, sondern weil „das in ihm gebundene Phlogiston durch Hinzutritt weiteren Phlogistons aus der Flamme frei wird“, wobei auch das im Salpeter enthaltene Wasser die Flamme anfachen sollte [3]. Der Wandel ist aus Scheeles Schilderung von 1773/74 zu seiner Entdeckung des Chlors instruktiv erkennbar:

"... gewiss Brennbares in der Salzsäure vorhanden ist; eine Eigenschaft, die man der Salpetersäure sollte beygelegt haben, weil diese Chemiker nach Stahl geglaubt haben, dieses Prinzipium werde in ziemlicher Menge zu ihren Bestandtheilen erfordert. Aber dies kehren wir nun um und legen es der Salzsäure bey." [11b]

Eine ausreichende Anzahl von Beispielen zur Säurebildung bei der Dephlogistisierung von Nichtmetallen fand eigentlich erst Scheele: Kohle/Luftsäure (CO_2), Arsenik/Arsensäure, Salpeterluft (NO)/Salpetersäure, Zucker/Zuckersäure. Erst jetzt konnte also eine Verallgemeinerung im Sinne des oben genannten Schemas erfolgen.

Ein wirklich konsequentes phlogistisches System, das Lavoisier „vom Kopf auf die Füße stellen konnte“ (Friedrich Engels [67]), wurde folglich erst von Scheele parallel zu den Untersuchungen von Lavoisier geschaffen.

In Scheeles System besaß das Phlogiston etwa die Rolle der Elektronen nach der modernen Auffassung und eine etwa umgekehrte Funktion wie der Sauerstoff im System Lavoisiers.

Etwa gleichlaufend zum antiphlogistischen System Lavoisiers, nach dem alle Substanzen durch Sauerstoff-Zufuhr Säuren bilden, entwickelte Scheele die adäquate Ansicht, dass neben den Nichtmetallen auch die Metalle bei maximaler Dephlogistisierung Säuren erzeugen [11a] über diverse gesonderte Stufen. Solche Dephlogistisierungsstufen zeigte Scheele speziell beim Eisen, Mangan und Blei sowie zum Kupfer am Redoxsystem $\text{Cu}/\text{NH}_3/\text{Luft}$ von Boyle [19].

In einem Brief an Bergman vom 24. Mai 1776 sprach Scheele auch die Ansicht aus,

dass die Metalle erst einen Teil ihres Phlogistons verlieren müssen, um in Säuren löslich zu werden. 1775/77 bemerkte Scheele:

"Ich bin geneigt zu glauben, dass Feuerluft aus einem zarten Sauerwesen mit Phlogiston verbunden bestehe, und es ist wahrscheinlich, dass alle Säure ihren Ursprung von der Feuerluft erhalten." [11a, 13]

Hier ist die Analogie mit Lavoisiers Säuretheorie, aber auch die Überlagerung mit Scheeles aufgeführten Irrtümern erkennbar.

Einige Chemiehistoriker vereinfachen die Entstehung von Lavoisiers Antiphlogistik unzulässig. Sie glauben, dass er nach der Feststellung der Gewichtszunahme von Metallen und dem Phosphor in der Hitze durch einen Luftbestandteil (1772 bis Anfang 1774) [40a] von Bayen, Priestley und Scheele über die Darstellung und Charakterisierung dieses Luft-Fünftels belehrt wurde und darauf die Bedeutung dieses „Sauerstoffes“ beim Verbrennen, Verkalken und Atmen erkannte.

Erst kürzlich wurde jedoch detailliert aufgezeigt, dass z. B. der Einfluss des Briefes von Scheele an Lavoisier (1774) durch Boklund und Zekert stark überschätzt wurde [18b].

Obwohl Kunckel im Lieblingsbuch Scheeles während seiner Lehrzeit experimentell bewiesen hatte, dass die Hitze gewichtslos ist, war gerade das fühlbare Gewicht der Wärme ein zentraler Bestandteil von Scheeles Feuer-Theorie bis 1785. Mit diesen Behauptungen stimulierte Scheele aber Lavoisier 1783/84 zu seiner exakten Demonstration der Gewichtslosigkeit der Wärme durch Verbrennen von Phosphor in einem verschlossenen Gefäß [40b].

Seit 1780 kannte Scheele vermutlich auch die mechanische Wärmetheorie von Lomonossow nach Kirwans Fußnoten zur englischen Ausgabe seines Buches [11a].

Mit folgender Bemerkung Scheeles von 1785 wird manchmal seine Rolle bei der Aufklärung der Zusammensetzung des Wassers überschätzt:

"Wie oft habe ich nicht die Mischung der brennbaren und Feuerluft verbrannt und habe auch allemal Feuchtigkeiten im Glase wahrgenommen." [11a]

Scheele führte dies bis 1784/85 auf die Feuchtigkeit der Gase (Wasser als Sperrflüssigkeit) zurück. Er kommentierte hier die einschlägigen Arbeiten von Cavendish und Lavoisier (1783/84)¹⁴, die nichts an Scheeles Meinung änderten, dass Wasser ein Element sei.

Scheele glaubte nun 1784/85, Sauerstoff bestehe aus dem Prinzipium salinum, Phlogiston und Wasser. Die beiden ersten Urelemente „müssen wohl nicht viel wiegen“, während das Wasser „die Hauptursache der Schwere der Luft ist“ [11a].

Es soll sich beim Verkalken aus der Feuerluft an die Metalle lagern, während das Prinzipium salinum wieder mit dem Phlogiston Wärme bildet. Hermbstädt bemerkte dazu 1793 richtig:

"Jedoch scheint es ... jetzt mehr darauf abgesehen, oft geänderte Lieblingsmeinungen

¹⁴In einem Brief J. Gadolins an Scheele vom 3. Dezember 1784 wird über die „Vereinigung von aer purus mit Phlogiston zu Wasser“ sowie über Wärmetheorien von Lavoisier, Wilcke, Kirwan u. a. berichtet [10].

ans Licht zu bringen, als einen... beweisbaren und einfachen Lehrsatz gelten zu lassen, nämlich den Lavoisierschen." [11a]

Von Scheele erhielt Lavoisier über Bergman [35] die Anregung zur hochwichtigen Analyse des Wassers mittels Eisen [18b]. Am 1. Februar 1782 plante Scheele die Verbrennung von „Eisenluft“ (Wasserstoff) über Quecksilber als Sperrflüssigkeit zwecks Prüfung von Kirwans Theorie, nach der hierbei „Luftsäure“ (CO_2) entstehen müsste [13]. Vielleicht hätte Scheele bei diesem Experiment das Wasser als echtes Verbrennungsprodukt seiner „Eisenluft“ erkannt.

Oft wird die Aufstellung des analytisch-empirischen Elementbegriffes, eines essentiellen Bestandteils der „Chemischen Revolution“, als Konsequenz des antiphlogistischen Systems von Lavoisier betrachtet. Dabei werden speziell die Prioritäten der schwedischen Schule mit Ctronstedt, Bergman und Scheele seit etwa 1750 ignoriert [22].

Etwa gleichzeitig mit Lavoisier widerlegte Scheele vor 1770 die Möglichkeit der Umwandlung von Wasser in „Erde“ [13]. Er lehnte 1775/77, also etwa zwölf Jahre vor Lavoisier, die Existenz der aristotelischen Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde ab, da Feuer aus Feuerluft und Phlogiston besteht sowie Wasser aus Wärmestoff und einer „Haupterde“ (Eis) [11a].

Scheeles Untersuchungen zeigten die Zusammensetzung der Luft und das Vorkommen vieler „Luft“-Arten als eigene unabhängige Individuen. Kalk, Magnesia (MgO), Schwerspaterde, Kieselerde und Tonerde hielt Scheele für „eigene Erdarten“ [11a, S. 222-229]. Desgleichen enthielten nach Scheele alle Metalle „eigene Erden“.

Der Begriff „eigene Erde“ wurde jedoch von Scheele nicht konsequent im Sinne von „nicht zusammengesetzt“ gebraucht. So sah er 1776 auch eine von ihm bereitete vermeintliche Verbindung der Kalk- und Tonerde als „eigene Erde“ an¹⁵ [11b].

Scheeles Meinung zur Ursäure blieb schwankend. Einerseits neigte er mit Bergman dazu, die verschiedenen Säuren für eigene, nicht ineinander überführbare Stoffe zu halten [22]. Andererseits sprach er im Februar 1780 die wasserfreie Salpetersäure etwa im Sinne der Ursäure von Becher und Stahl als „ursprüngliche reine Säure“ (principium salinum) an [22]. Noch am 20. Dezember 1784 schrieb er in einem Brief an Wilcke:

„... Sie mögen wohl sagen, was soll denn endlich aus den vielen Säuren werden. Es ist doch besonders, dass sie alle in ihren Eigenschaften verschieden sind, doch werden wir noch lange arbeiten müssen, ehe wir den Grund entdecken, worauf der so große Unterschied beruhet... Princip. salin. (Velement acide universel...)..." [10]

Neben „principia proxima“ kannte Scheele 1780/81 noch mit dem Phlogiston, dem Principium salinum und dem Wasser „Elemente erster Art“ [14].

Das System von Priestley und speziell Kirwan, nach dem Wasserstoff reines Phlogiston sowie „fixe Luft“ (CO_2) und Stickstoff Phlogistisierungs-Produkte des Sauerstoffes sein

¹⁵Gelegentlich Bergmans vermeintlicher Entdeckung einer „neuen Erdart“, der Edelsteinerde, schrieb ihm Scheele am 25. Januar 1777: „Vielleicht ist auch diese Erdart aus Kalk entstanden, wie so viele andern einfachen Erdarten, nach... Wallerii. Ich muss gestehen, dass er in seinen Gedanken... von dieser Materie recht deutlich redet... auch so überzeugend..." [13]!

sollten, wurde von Scheele abgelehnt. Als Kirwan seine Theorie mit der Bildung von „fixer Luft“ (CO_2) aus Quecksilberkalk (HgO) und (phlogistonhaltigem) Eisen beweisen wollte, zeigte Scheele 1784/85, dass die CO_2 -Bildung dem Graphit-Gehalt des verwendeten Eisens zuzuschreiben war [11a].

Gerade die Widerlegung von Kirwans Theorie durch die französischen Antiphlogistiker war 1788 ein entscheidender Schritt in der Endphase der „Chemischen Revolution“ [3].

Scheele gehörte im Verständnis Kopps [28] zum „qualitativen Zeitalter“. Er wog zwar meist seine Ausgangsstoffe und Endprodukte, um seine Experimente möglichst reproduzierbar zu gestalten; aber er führte nur selten konsequente Stoffbilanzen durch, obwohl er diese Methode und die daraus resultierenden Erfolge bei den Arbeiten von Black (1754/55) und Lavoisier lobend hervorhob [11].

Zweifelloos muss diese Unterschätzung wider besseres Wissen zu den Schwächen in Scheeles Schaffen gezählt werden, da sie noch mehr als sein unerschütterlicher Glauben an die Richtigkeit der Phlogistontheorie eine korrektere eigenständige Deutung der Verbrennungs- und Verkalkungs-Vorgänge durch ihn verhinderte.

Andererseits war jedoch Scheele ein Meister der qualitativen Chemie, die in ihm ihren Höhepunkt fand. Kopp [28] rühmt von ihm zu Recht, dass wohl keiner seiner wissenschaftlichen Zeitgenossen so umfassende Kenntnisse wie er über die Reaktionen der damals bekannten Stoffe besaß. Sie bildeten die eigentliche Grundlage für seine Entdeckungen.

Die quantitative Methode der konsequenten Stoffbilanzen wurde aber auch von Black und Lavoisier nur zur Ableitung qualitativer Schlüsse benutzt, nämlich der Deutung von Vorgängen beim Kalkbrennen und „Kaustifizieren“ (Black) bzw. Verbrennen und Verkalken (Lavoisier).

Jene quantitative Chemie, welche durch die Begriffe „Stöchiometrie“, „Atomgewicht“ (relative Atommasse) und „Äquivalent“ gekennzeichnet ist, hatte zwar schon bis zu Scheeles Zeit mit Homberg, Black, Cavendish [7], Bergman und Wenzel [28, 64] ihre „Vorläufer“; aber die eigentliche Ausbildung dieser Richtung gehört einem Zeitalter an, das nach Scheeles Tod am Ende des 18. Jahrhunderts mit den Arbeiten von J. B. Richter begann und in den glänzenden Untersuchungen von J. Dalton und J. J. Berzelius am Beginn des 19. Jahrhunderts kulminierte.

Erst daraus resultierte unsere moderne quantitative chemische Denkweise, welche speziell in den chemischen Formeln ihren bündigen informativen Ausdruck fand.

Beiläufig sei hier noch vermerkt, dass die qualitative Arbeitsweise der Chemiker des 18. Jahrhunderts auch aus der lediglich sporadischen Benutzung des Thermometers zu ersehen ist, obwohl es hierzu nicht an mahnenden Stimmen fehlte. Auch Scheele bildete hier leider keine rühmliche Ausnahme, Teils mag der Grund dafür in der ungeeigneten Form der damaligen, faktisch ausschließlich für meteorologische Zwecke konstruierten Instrumente liegen. Ein Durchbruch war hier erst in den späteren Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts zu verzeichnen.

4.3 Scheeles Pionierarbeit zur Organischen Chemie

Die überragende Bedeutung von Scheeles Untersuchungen für die Entwicklung der Organischen Chemie wurde schon von Hjelt [58] und Gräbe [63] eingehend gewürdigt. Nach G. E. Stahls Ausführungen in seinem Buch „Specimen Becherianum“ von 1702 sind die meisten organischen Verbindungen aus salzigen (sauren) Teilchen, Phlogiston und Wasser zusammengesetzt, Scheeles experimentell begründete Ansichten brachten hier einen bedeutenden Fortschritt:

"Obgleich die Nachkünstelung der animalischen und vegetabilischen Öle sehr schwer hält, so sind doch deren Bestandteile klar vor Augen ... Wir finden bei einer gänzlichen Zerstörung solcher Öle nichts als. Phlogiston, Luftsäure und Wasser. Zwar glaubt man, dass sie eine dem Essig¹⁶ gleichende Säure in sich enthalten, welche man in geringer Menge aus ihnen herausholen kann; da sich aber dieses Acidum noch weiter zerstören lässt, und man alsdann auch nichts anderes als Wasser, Luftsäure und Phlogiston erhält; und da... solche Säure während der Destillation aus bemeldeten Bestandteilen leicht zusammensetzen kann...so glaube ich, dass man solche komponierte Säure als Bestandteil der Öle anzugeben keine Ursache habe." [11a]

Luftsäure ist nach Scheeles Verständnis das Dephlogistisierungs-Produkt der Kohle, aber auch das Prinzipium salinum (Sauerwesen) enthaltende Dephlogistisierungs-Produkt der Feuerluft (Sauerstoff)!

Die zweitgenannte Auffassung trat im Februar 1780 hervor, als Scheele meinte, „dass die vegetabilischen und animalischen Säuren ihren Ursprung haben von *aero puro*, Wärme und Licht“ [13]. Noch 1785 sagte Scheele, „dass der Weingeist aus einem zarten Öl besteht, welches durch ... Wärme und Phlogiston in Wasser auflöslich geworden ist“ [11a].

Erst nach Aufklärung der genannten Irrtümer konnte der Kohlenstoff als Phlogistisierungs-Produkt der „Luftsäure“ in den Interpretationen Scheeles voll hervortreten. Das mit Phlogiston vereinigte Wasser entsprach im antiphlogistischen System dem Wasserstoff, und Wasser wie „Luftsäure“ (CO_2) wurden nun als Verbindungen des Sauerstoffes erkannt. Scheeles Meinung von 1775/77 entsprach somit weitgehend dem heutigen Wissen, dass organische Verbindungen primär aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Von den 13 bei Lavoisier 1789 aufgeführten Pflanzensäuren sind sieben untrennbar mit Scheeles Namen verbunden. Seine Säuren waren es auch, mit denen Berzelius primär 1812 die atomistische Zusammensetzung organischer Verbindungen nachwies. Scheeles Theorie der sauren Salze mündete 1837/38 in die Lehre von den mehrbasischen Säuren durch Liebig und Dumas, welche wiederum für die Festlegung richtiger Molekular- und Atomgewichte höchst bedeutsam war.

¹⁶Der alten Ansicht von der Essigsäure als Urbestandteil organischer Verbindungen und speziell organischer Säuren [28] leistete ein Fehlurteil Scheeles in gewisser Weise Vorschub. In seinen Handschriften 27 (1768), 28 (1769) und 30 (1769) [18e] zeigte er, dass Mischungen organischer Materie, wie Rosenwasser, Gummi arabicum, Fischleim, Bittermandelöl, Honig, Cremor tartari und Weinsäure, mit Wasser nach Zusatz von etwas Weingeist bei langem Stehen besonders im Sommer Essig bilden [16], was er als Besonderheit vermerkte. Erst Bergman erklärte 1775 [38] diese Beobachtungen als gewöhnliche Essig-Bildung aus Weingeist.

Grundlegende Erkenntnisse lieferte auch die Untersuchung von Scheeles Harnsäure durch Liebig und Wöhler (1838-1841). Dabei spielte das farbige Abbauprodukt Murexid eine Rolle. Schon Scheele beobachtete 1776, dass die „gelbe Auflösung“ der Harnsäure in „verdünnter Salpetersäure“ eine halbe Stunde nach dem Aufstreichen auf der Haut hochrote Flecke erzeugt.

H. W. Prinzler sieht daher in Scheele einen Vorläufer zu der 1819 von J. L. Proust entdeckten „Murexid-Reaktion“ (Purpurschnecke: *Murex brandaris*) zum Nachweis der Harnsäure. Das zu dieser Reaktion erforderliche Ammoniak wird offensichtlich durch einen Streckerschen Abbau von Aminosäuren der Haut durch das in der gelben Lösung befindliche Alloxan bewirkt.

Scheeles Arbeiten über die Ester und das Glycerin bildeten den Grundstock für alle weiteren diesbezüglichen Untersuchungen speziell zu den Fetten und Ölen. – Die Pyrogallol-Bildung aus Gallussäure stellte die erste Decarboxylierungsreaktion dar, wenngleich dies erst später Berzelius erkannte. In seiner Handschrift 52 (1772) [16, 19] protokollierte Scheele auch unvollkommene Beobachtungen über die Decarboxylierung von Essigsäure:

"Terra foliata tartari [K-Acetat-H.C.] destillirt gibt selbige producta wie kalk mit acetum destillirt [Methan, Aceton ?-H.C.]. Es hat die brennende Luft aer fixus bei sich (aber selenites tartareus [Ca-Salze organischer Säuren ?-H.C.]) nämlich wenn sie nach separatio seines aeri fixi mixti [beigemischten CO_2 - H.C.] über aqua calcis angezündet wird."

Scheele wies also in den Decarboxylierungsprodukten der Essigsäure durch Verbrennen und Trübung von Kalkwasser CO_2 nach.

Letztlich ging aus Scheeles Untersuchungen die umfassende Bedeutung der Salpetersäure für den Abbau organischer Verbindungen hervor. Die Erzeugung der Brenzschleimsäure (Tabelle 1) aus Schleimsäure war eigentlich die erste Synthese einer heterocyclischen Verbindung.

Betrachten wir die Blausäure bereits als organische Substanz, so hat Scheele bei ihrer Darstellung aus Kohle und Ammoniak die erste organische Synthese aus anorganischem Material durchgeführt. Die Untersuchungen der Blausäure durch Berthollet (1787) und Gay-Lussac (1815) waren wichtige Meilensteine bei der Aufstellung der Hypothese von den Wasserstoffsäuren und der Radikal-Theorie.

4.4 Scheeles Anteil an der Industriellen Revolution und unseren wissenschaftlich-technischen Errungenschaften

Die unmittelbarste überragende technische Auswirkung hatte zweifellos Scheeles Entdeckung der bleichenden Wirkung des Chlors [15]. Die Chlorbleiche verdrängte ab 1785 die traditionelle unökonomische Rasenbleiche des Leinens, und sie war bei der Herausbildung der englischen Baumwoll-Textilerzeugung während der Industriellen Revolution einer der dominierenden Faktoren [26, 60].

Die mit der Le-Blanc-Soda- und somit auch der Schwefelsäure-Produktion gekoppel-

te Chlor-Erzeugung für die Textil-Gewinnung initiierte die Entwicklung einer ersten anorganisch-chemischen Großindustrie Anfang/Mitte des 19. Jahrhunderts.

Am Beginn der Industriellen Revolution spielte auch Scheeles vor 1770 entdecktes Verfahren zur Soda-Herstellung, dessen Prinzip schon Pott 1739 in Section IV seines Kochsalz-Aufsatzes [54a] umriss, eine nicht unerhebliche Rolle [11a, 13]:



(in Wasser). Die durch Abfiltrieren des PbCl_2 erhaltene Natronlauge (NaOH) bildete mit Luftsäure (CO_2) die Soda. 1787 ließ sich Turner in England diese Methode patentieren. Sie wurde um 1780 in London und etwa 1788 in Montpellier zur Soda-Fabrikation benutzt.

Weitere von Scheele 1779 publizierte Methoden [11b] zur Soda-Gewinnung aus Kochsalz-Lösung und Eisen oder Kalk versuchte Guyton de Morveau praktisch auszuwerten [28]. Mit dem Solvay-Verfahren setzten sich später die „nassen Methoden“ zur Soda-Erzeugung technisch durch.

Bei der Ermittlung des Gehaltes der Textil-Bleichlaugen an „aktivem Chlor“ wurden die ersten primitiven Methoden zur Redox-Titration gefunden [64]. Aus der Erkenntnis, dass die Manganat-Schmelze durch Reduktion in farblose Verbindungen übergeht, entwickelte sich ab 1848 die Permanganatometrie [18d].

Nach dem Prinzip der Rezeptur Scheeles von 1774 zur Herstellung der Phosphorsäure und des Phosphors aus Hirschhornerde (Knochenerde, Ca-Phosphat), die man oft zu Unrecht allein den Brüdern Gahn zuschrieb [18e], wurde noch bis zum Ende des 19. Jahrhunderts aus Knochenkohle-Abfällen der Zucker-Fabrikation jener für die Zündholz-Industrie hochwertige Phosphor produziert.

Scheeles entscheidende Anstöße zur wissenschaftlichen Durchdringung der Eisen- und Stahl-Erzeugung blieben bis heute weitgehend unbeachtet trotz ihrer hohen Bedeutung für die Industrielle Revolution. Nachdem in den Untersuchungen von Reaumur (1722), Henckel (1744) [43a] und Pott (1760) recht unbestimmt von brennbaren (sulphurischen), salinischen, vitriolsauren und unmetallisch-erdigen qualitätsbestimmenden Bestandteilen des Eisens die Rede war, leitete Scheeles Entdeckung des Graphits im Gusseisen konkret die Erforschung des Kohlenstoff-Gehaltes von Eisen und Stahl ein [46e].

Scheeles Methode der Untersuchung von Rückständen oder Ausscheidungen beim Lösen von Eisen in Säuren wurde bereits am 7. Februar 1778 von ihm an Bergman mitgeteilt:

"Was mag wohl die Erde sein, die beim Lösen des Gusseisens in acido vitriolico diluto [verdünnte Schwefelsäure - H.C.] zurückbleibt? Es folgt hierbei eine Probe." [13]

Offensichtlich ging etwa gleichzeitig ähnliche Kunde von Scheele an den Apotheker Meyer in Stettin. So wundert es nicht, dass Bergman und Meyer darauf gleichzeitig 1780/81 [13, 35, 42] aus kaltbrüchigem Eisen ein weißes Ausscheidungsprodukt erhielten, welches ihnen bei der Reduktion ein vermeintliches neues Halbmetall, das Wassereisen (Hydrosiderium), als Prinzip der Kaltbrüchigkeit des Eisens lieferte.

Meyer selbst und Klaproth zeigten die Ähnlichkeit genannter weißer Erde mit künstlich bereitetem Eisenphosphat; aber erst Scheele konnte aus dieser Erde 1785 Phosphor erzeugen [11b], worauf Pelletier das Wassereisen als Eisenphosphid (heute Fe_2P) erkannte [46e]. Dieses Wissen führte letztlich in der weiteren Entwicklung zur Stahlerzeugung nach dem Bessemer- und Thomas-Verfahren, womit der qualitätsmindernde Kohlenstoff- und Phosphor-Gehalt des Roheisens gesenkt wurde.

Die Bedeutung des Mangans, Molybdäns und Wolframs für die moderne Stahlindustrie bedarf keiner Diskussion. Schon 1774 und davor stellten Rinmann und Hjelm Untersuchungen zum Ferromangan an, die Scheele mit Analysen von Erzen und Metallen unterstützte [13, 46e].

Ferner schlug bereits 1785 der deutsche Emigrant Raspe in England das Wolfram zum Härten von Eisen und Stahl vor [3, 6].

Die Entdeckung der unterschiedlichen Wirkung von den Spektralfarben des Lichtes auf Silberchlorid durch Scheele war für die spätere Entwicklung der Photographie von großer Bedeutung. Scheeles Reduktion von „Silberauflösung“ mit Gallussäure zu metallischem Silber (1786) [11b] sowie die Abtrennung des unveränderten Silberchlorids nach dessen Belichtung vom gebildeten Silber mit Ammoniak waren wichtige Befunde für die Entdeckung des im Prinzip noch heute verwendeten photographischen Entwicklungs- und Fixierungs-Verfahrens.

Tatsächlich erfand Talbot 1840/41 den Entwicklungs-Prozess mit Hilfe der Gallussäure, und Ammoniakwasser zählte schon vor 1840 zu den Fixierungsmitteln [57].

Der von Scheele entdeckte reaktionsauslösende Mineralsäure-Zusatz bei der Esterbildung aus Weingeist und organischen Säuren war eine erste bewusste Anwendung eines Katalysators.

Scheeles 1782 gefundene „neue Art den Essig aufzubewahren“, indem seine Verderbnis durch bloßes Erhitzen im siedenden Wasserbad verhindert wird [11b], griff der Pasteurisierung vor.

Mit der Entdeckung von Scheeles Grün (1776) (Kupferarsenit) sowie der noch heute gültigen Erklärung der Bleiweißerzeugung [11b, 13] befruchtete Scheele die Pigmentindustrie. Das aus Harn (Harnsäure) bereitete Murexid wurde auch einige Jahre im Textilgewerbe verwendet.

Es kann als Vorläufer der Teerfarbstoffe (Perkin 1856) betrachtet werden [71]. Schon Scheele hatte 1776 die Harnsäure durch Rotfärbung der Haut (Murexid-Bildung) mit ihren Lösungen in Salpetersäure charakterisiert.

Von Scheele stammt auch der für die Lackindustrie wichtige Befund, dass Leinöl beim Trocknen Luftsauerstoff absorbiert [11a, 16]. Er förderte ferner die Glasindustrie mit seinen Studien über Glasfärbungen im Rahmen seiner Braunstein-Arbeit [54b]. Hier entdeckte Scheele auch die in der qualitativen Analyse bedeutende oxidierende und reduzierende Zone der Lötrohrflamme [13].

Die Aufzählung der indirekten Auswirkungen von Scheeles Entdeckungen für die chemische Technologie im weitesten Sinne würde eine endlose Liste ergeben. Hier sei als

Beispiel nur an die Fuchsin-Herstellung mit Arsensäure erinnert [71]. Es dürfen aber auch nicht jene kleinen, heute fast vergessenen Erfindungen Scheeles unerwähnt bleiben, mit denen er die damals noch in den Apotheken üblichen Verfahren zur Bereitung pharmazeutischer Präparate verbesserte, so bei der Magnesia alba, dem „Algarothpulver“ (brechreizendes Antimonpräparat), der Weinsäure (1781 [14]), der Benzoessäure und dem Seignette-Salz (1774 aus Weinstein und Kochsalz [51]).

Mit einem Antrittsvortrag über die Kalomel-Bereitung (Hg_2Cl_2) auf nassem Wege führte sich Scheele im Herbst 1777 bei der Stockholmer Akademie ein.

5 Die Persönlichkeit C. W. Scheeles

Viele Historiker sind der Ansicht, dass kein Chemiker vor oder gar auch nach Scheele so viele wichtige Entdeckungen machte wie er [9, 28]. Wenngleich gerade nach vorliegender Darstellung diese Meinung übertrieben scheinen mag, so lässt sich doch nicht leugnen, dass meist erst Scheeles Beiträge eine schon vorher durch vereinzelte Beobachtungen vollzogene Entwicklung, zu einem gewissen Abschluss brachten.

Daher ist eine Analyse der Persönlichkeit Scheeles von großem Interesse, um auch zu erfahren, welche subjektiven Umstände seine überragenden Leistungen ermöglichten.

Scheele war ein ausgesprochener Pflichtmensch. Ihm galt die „chemische Arbeit ...nur als Beiwerk“, die er der „Pflicht in der Apotheke“ unterordnete (Brief an Wilcke, 19. März 1784 10]). Mit dem Hinweis auf diese Pflichten lehnte er seit 1777 alle Reisen ab. Scheele hatte bei seiner chemischen Freizeittätigkeit keine Gehilfen, geschweige denn irgendwelche Schüler. Die Apotheke in Köping führte er zunächst mit dem Lehrling Carl Berg. Dann war er ein halbes Jahr allein, bis sein Kollege Chr. Hasselberg, mit dem er an „mehreren Orten“ gemeinsam in Stellung war, bei ihm „konditionierte“ [10].

Er hielt in seinem Leben nur einen Vortrag und meinte am 11. November 1782, seine „Versuche würden also einen schlechten Fortgang gewinnen“, wenn er „durch Lektionen... davon abgehalten wurde“ [10]. Die Briefe an seine Fachkollegen sind in der Mehrheit von unpersönlicher Sachlichkeit [10, 13]. Er hielt sich nahezu von jeder Geselligkeit zurück und äußerte sich niemals zu politischen sowie kaum zu philosophischen oder religiösen Fragen. Auch musische Interessen lagen ihm fern.

Nach der Grabrede des Pfarrers Ahlström [10] war Scheele angenehm im Umgang, zutiefst bescheiden und hilfsbereit, was auch seine Briefe bestätigen [13]. Scheele scherzte gemäß Ahlström, wenn auch selten, mit seinen Freunden, aber er zog sich bald wieder zu seinen „Büchern und Tiegeln“ zurück.

Scheeles Bereitschaft zu solchem Beisammensein erhöhte sich, wenn er dort über Fachprobleme diskutieren konnte [11a].

Wartete der junge Scheele wirklich am Abend nur darauf, ungestört arbeiten zu können, wenn seine Kameraden ihre Mädchen zum Tanz führten (I. Strube)? Immerhin kündigte er schon 1775 an, die junge Witwe Pohl heiraten zu wollen, und er wiederholte diese Absichtserklärung, bis er sie 1786, drei Tage vor seinem Tode, verwirklichte.

War nur Scheeles Arbeitseifer die Ursache der Verzögerung? In einem Brief an seinen Bruder vom 30. Januar 1781 hielt es Scheele immerhin für möglich, dass auch er so ein „Kinderfabrikör“ wie dieser werden könnte [10]! Scheeles Gemahlin lobte nach seinem Tode die Strebsamkeit ihres Gatten; sie meinte aber auch, er sei ihr etwas zu fleißig gewesen.

Scheele lebte trotz seines diesbezüglichen Desinteresses keineswegs in einer politisch-philosophisch „sterilen“ Umgebung. J. G. Gahn schadete seinem Ruf im monarchistischen Schweden durch seinen bürgerlichen Liberalismus [7], und Bergman kann als Vorläufer des Positivismus gelten [22]. Er beeinflusste diesbezüglich auch Scheele.

Sein Buch über „Luft und Feuer“ (Scheele 1777) fand mit Baron Dietrich von Holbach

(französ. Fassung 1781) und J. R. Forster¹⁷ (engl. Fassung 1780) bedeutende Philosophen und politisch engagierte Universalgelehrte als Übersetzer.

Scheeles Briefe an seine Eltern und Geschwister besitzen einen stark religiösen Einschlag [10]. In seinen wenigen Mußestunden las Scheele zu seiner Erbauung „gute theologische Schriften“ [9a].

Seine offenbar vom Elternhaus stammende Religiosität erscheint nur an ganz wenigen Stellen in seinen naturwissenschaftlichen Schriften.

Scheele war ein typischer Autodidakt. Er profitierte allerdings später aus den Kenntnissen seiner akademisch gebildeten Freunde, speziell von Bergman, Retzius und J. G. Gahn. Am Anfang musste Scheele schwer um die Anerkennung seiner Leistungen ringen. Gegen Ende seines Lebens und darüber hinaus neigte man jedoch dazu, Scheele auch Entdeckungen zuzuschreiben, die anderen Gelehrten zukommen und die er selbst niemals für sich beanspruchte.

Andererseits wird Scheele manchmal als bloßer Praktiker und platter Empirist diskriminiert, obwohl sich mit vielen Passagen in seinen Briefen¹⁸ [10, 13] belegen lässt, dass Scheele seine Versuche zur „Erklärung neuer Phänomene“, bei der „Wahrheitssuche“ und zur „Verdeutlichung des dunkel scheinenden“ sorgfältig theoretisch vorplante (vgl. [7]) und gegenteilige Tendenzen anderer Chemiker scharf kritisierte?¹⁹ [13].

Scheeles Charakter wird meist zu stark idealisiert. So schwieg er bei Prioritätsstreitigkeiten nicht immer fein bescheiden [18e].

Etwa 1780 schrieb er seiner kranken Schwester Anna Margaretha im Streit um den Nachlass seiner jüngsten, in Köping verstorbenen Schwester, dass sie nach dem gemeldeten Husten vermutlich Schwindsucht hätte und schloss seinen Brief:

¹⁷Ein ausführlicher Brief J. R. Forsters an Scheele vom 15. September 1780 blieb erhalten [10]. G. Forster, Sohn von J.R. Forster, gründete 1793 als leidenschaftlicher Anhänger der Französischen Revolution und als Führer der revolutionär-demokratischen Bewegung in Mainz die erste Republik auf deutschem Boden.

¹⁸26. 3. 1774: „...neue Phänomene zu erklären, dieses macht meine Sorgen aus, und wie froh ist der Forscher, wenn er das so fleißig Gesuchte findet, eine Ergötzung, bei der das Herz lacht“ [13]. - Brief an Gahn, undatiert, etwa 1776 [13]: „Es sind bloß Wahrheiten, die Sie und ich suchen, und ihre Einwürfe werden mir gewiß Anlaß zu neuen Versuchen geben“. - Undatierter Brief an Bergman, etwa Sommer 1777 [13]: „Ohne Theorie wollte ich wohl nicht experimentieren“, - An Bergman, 26. Oktober 1782 [13]: „... Gewiß eine große Entdeckung! Allein es ist so dunkel geschrieben, dass man kaum den Prozeß nachahmen kann, und wenn es dann sollte fehlschlagen, bleibt allemal der Zweifel, ob man recht gearbeitet hat“. - 24. 4. 1772 [13]: „Die Bequemlichkeit, Versuche in Kürze anzustellen, hat mich oft auf falsche Schlüsse gebracht, in welche, wenn sie überlegt wurden, weder ich noch andere sich haben finden können“. - An Bäck, 11. 11. 1782 [10]: „Es gehen alle meine Versuche dahin aus, das mir schwer und dunkel scheinende „... deutlich zu machen“.

¹⁹Scheele an Bergman, 4. 10. 1776 [13]: „Das allenthalben Chemisieren ist ganz gut, (wenn) man dadurch... größere Einsichten in natürliche Wahrheiten... erhalten kann. Am wenigsten wollen die Beweise des Demachy diesen Forderungen Genüge tun. Es wäre besser, wenn solche Leute mit dergleichen berühmlichen Entdeckungen schweigen. Sollte es wohl jemand geben, der seine kostbare Zeit mit Widerlegungen solcher Luftneuigkeiten verschwenden will! Glaublich wird Sage nun selbst bald in acidum salis verwandelt“, - 22. 3. 1782 [13]: „... Einwürfe des Herrn Winterls ... es wird kaum die Mühe lohnen, die schöne Zeit damit zu vernutzen, um seine unverantwortliche Denkungsart der vernünftigen Welt vor die Augen zu legen. Seine Angabe, die Bleierde in Schwerspaterde zu verwandeln, scheint mir nicht von großem Wert zu sein“.

"Gott, der vor Deine Unterhaltung und Kleidung bis diese Stunde gesorget hat, wird gewiss ferner vor Dir Sorge tragen." [14]

„Mr. President de Virly, amateur éclairé de des Sciences“ und d’Elhuyar [9a] lieferten einen Bericht über ihren Besuch von 1782 bei Scheele, den Flückiger [9a] wie folgt wiedergab: Sie

"trafen einen jungen Mann, mit einer Schürze angetan, in der Apotheke. Während der wahrscheinlich nur wenigen Tage ihres Aufenthaltes in Köping luden die Fremden Scheele jedesmal zur Mittagsstunde ein, was derselbe annahm, ohne Dank zu sagen, noch Dank anzunehmen. Aber nach Beendigung der Mahlzeit kehrte Scheele sofort wieder in sein Geschäft zurück, wohin ihm die beiden Reisenden folgten!"

Nachdem Scheele zu hohen Ehren gelangt war, begann schon zu seiner Lebenszeit der Streit um seine Nationalität [10]. Am kompetentesten ist hier zweifellos Scheele selbst. Seine Briefe sind überwiegend in Deutsch abgefasst, und auch bei seinem einzigen Vortrag bediente er sich 1777 wunschgemäß mit Sondergenehmigung der Schwedischen Akademie der deutschen Sprache.

Die deutschen Manuskripte seiner Abhandlungen wurden vor der Publikation in den „Handlingar“ von seinen Freunden bis kurz vor seinem Lebensende ins Schwedische übersetzt.

Es existieren aber nur indirekte authentische Aussagen Scheeles zu seiner Nationalität. So schrieb er am 28. Februar 1774 an Gahn [13]: „Rothborg ist... wie Sie mein Herr von Geburt ein Schwede“, Scheele zählt sich hier also mit der einschränkenden Einschlebung „von Geburt“ nicht zu den Schweden. - Beim Tod seiner jüngsten Schwester nach mehrmonatigem Aufenthalt in Köping berichtete Scheele 1780 [14]:

"Sie wurde alles gewohnt, der Schwedischen Sprache mächtig, mit einem Worte, eine Schwedin."

Diese Argumentation traf in ungleich höherem Maße für Scheele selbst zu. - Scheeles Antwort auf die Frage des preußischen Prinzen bei dessen Besuch in Uppsala nach seiner Nationalität soll ausweichend gelautet haben, er sei in Stralsund geboren [11a]. Nun ist zwar Scheeles Rolle bei diesem Ereignis strittig; aber seine Aussage deckt sich hier faktisch mit jener, die aus oben angeführten indirekten beiläufigen Äußerungen folgt.

Die deutsche Nationalität von Scheeles Eltern und Geschwistern ist nicht strittig! Paul Joachim Scheele schrieb am 10. Juli 1781 seinem berühmten Bruder [10]:

"Du bist... einer der besten deutschen Chemisten (aber kein Schwede, wie Priestley und andere Dir nennen) ..."

Fredga gab zu dieser Passage aus schwedischer Sicht einen Kommentar [17a]. Auch in Schweden sind die Meinungen zu Scheeles Nationalität differenziert. Nach einem Besuch bei Scheele im August 1782 schrieb Gadolin [12]:

"Scheele ist in hohem Grade Patriot und wünscht nicht, dass Ausländer sich die Entdeckungen zueignen wollen, die in Schweden gemacht sind."

Andererseits sagte Oseen 1942 [16b]:

"Dieser Sprössling eines stammverwandten Volkes, welcher im Alter von 14 Jahren zu uns kam, welcher bei uns blieb und gegen Ende seines Lebens sogar unsere Sprache sprechen und schreiben lernte..."

Scheele kann also als schwedischer Patriot deutscher Abstammung gelten.²⁰ Er wird heute besonders in Schweden und der DDR, auf deren Territorium sich seine Geburtsstadt befindet, hoch verehrt.²¹

Alle Zeitgenossen, die Scheele persönlich kannten, hoben seine gesunde rötliche bis braune Gesichtsfarbe hervor, und auch auf dem einzigen authentischen Bild sowie einigen Rekonstruktionen erweckt Scheele einen gesunden Eindruck [10].

Tatsächlich war Scheele bis zum Januar 1786 trotz seines ziemlich sorglosen Umgangs mit Chlor, Arsenik, Quecksilber, Blausäure etc., deren Giftigkeit man damals teils noch gar nicht oder nur sehr unzureichend kannte, niemals ernstlich erkrankt. Auch das bewusste Einatmen unreiner Gase, wie etwa AsH₃-haltigem Wasserstoff aus Eisen und Schwefelsäure, schadete ihm offenbar nicht. B. Strandell [10a] schließt heute diese Gifte als Scheeles Todesursache aus; aber dieser schwedische Arzt lehnt diesbezüglich auch die Lungen-Tuberkulose ab, obwohl Scheele hier erblich belastet war [10a] und er auch offenbar selbst den Verdacht hatte, an dieser Krankheit zu leiden [10], welche zudem im Kirchenbuch von Köping als seine Todesursache verzeichnet ist [68].

Scheele starb mit großer Wahrscheinlichkeit an einem Herzleiden als komplizierende Folge eines Gelenkrheumatismus. Zu diesem Resultat gelangte Strandell durch Analyse eines Scheele-Briefes vom 12. Mai 1786 an Bäck, in dem er wenige Tage vor seinem Tode detailliert die Entwicklung und den damaligen Zustand seiner Erkrankung in erschütternder Weise mitteilte [10, 12].

Den Gelenkrheumatismus hatte sich Scheele zweifellos in jenem zugigen Schuppen gezogen, der ihm am Beginn seiner Köping-Zeit als Laboratorium diente. Von 1777 bis 1780 litt Scheele zeitweise unter rheumatischen Schmerzen. In einem Brief von ihm an Bäck (11. November 1782) heißt es: "... mein malum ischiaticum, womit mir schon einige Monate geplagt und welche ich nach Tissot's Buch²² zu heben gedenke, obgleich es sehr langsam damit gehet. ..." [9]

²⁰Man vergleiche auch die Ansichten von Crell [10, 11a], Wilcke [10] und Partington [7] zu Scheeles Nationalität.

²¹Auf Initiative des Apothekers Ferdinand Schmidt aus Zarrentin: trägt die Pharmazeutische Gesellschaft der DDR den verpflichtenden Namen „Scheele-Gesellschaft“.

²²Scheele meinte hier wahrscheinlich das Buch von S. A. A. D. Tissot, „Anleitung für den gemeinen Mann...in Absicht auf seine Gesundheit“ (deutsche Übersetzung, Hamburg 1767; 11. Cap. „Von dem Gliederreißen“, § 163). In einem Scheele-Manuskript [10, 14], „Onania. Selbstbefleckung“, das Boklumd für eine Abschrift aus einem unbekannten Medizinbuch hält [14], wird ferner ein Rezept für die Bereitung eines „Decoctes“ zur „Abführung gichtiger Materie“ dargelegt. Scheeles Text ist nicht in der Druckschrift „Von der Onanie, oder Abhandlung über die Krankheiten, die von der Selbstbefleckung herrühren“ (Hamburg 1767, Französ. Original: S. A. A. D. Tissot, Lausanne 1760) enthalten, aber es befinden sich dort auf den Seiten 74-78, 90 und 92 zumindest sinngemäß mit dem Scheele-Text übereinstimmende Gedanken zur Gichtgenese (Vgl. Lykke Aresin, „Veraltete Ansichten“, Wochenpost, DDR, 18. April 1980).

Offenbar besserte sich Scheeles Zustand wieder weitgehend, um im Oktober/November 1785 verstärkt und mit neuen Symptomen vermehrt auszubrechen [9]. Scheeles Gesundheit verschlechterte sich nun ständig.

Trotzdem publizierte er noch Artikel, von denen die Abhandlung über das „Galläpfelsalz“ (16. Februar 1786) am bedeutendsten war. In einem Brief an Wilcke vom 12. März 1786 klagte Scheele zwar über seine Gicht, aber er übersandte Wilcke dabei seinen vermutlich letzten Artikel [11b] über die Einwirkung von Sonnenlicht auf Salpetersäure mit der Bemerkung, dass er diese Versuche im Sommer 1786 mit einigen Änderungen wiederholen werde [10].

Als Scheeles Todesstunde nahte, sprach mit ihm ein Freund - wahrscheinlich Pfarrer Ahlström - von der Hoffnungslosigkeit seines Zustandes [10]. Scheele drückte darauf die Hand des Freundes, bat um Schonung vor schwerem Leiden und rief mit zufriedennem Antlitz aus:

"Allmächtiger! Also ist die Hilfe so nahe, Herr hier bin ich! Preis sei Dir, der stets seine Hand über mich gehalten und mich wunderbar zum Grabe führt." [9a, 10]

Am 21. Mai 1786 um 11 1/2 Uhr beschloss Scheele sein der Wissenschaft und treuer selbstloser Pflichterfüllung geweihtes Leben²³.

²³Das Testament Scheeles und das Verzeichnis seiner Hinterlassenschaft wurden überliefert [10]. Zur letzteren gehörten deutsche (Crells Journale), französische (Roziers Journal) und schwedische Bücher; aber auch neben Gold, Silber, Geschirr, Möbel und Wäsche Ackergeräte, 2 Kühe und ein Schwein. Das Apotheken-Inventar wurde auf 666 Reichstaler und die Ware darin auf 174 Reichstaler geschätzt [10].

6 Schluss

Rückblickend auf Scheeles Leben und Werk sollen hier nochmals jene Leistungen zusammenfassend aufgeführt werden, die seinen unsterblichen Ruhm begründen und über eine Stimulierung der Produktivkräfte in die revolutionären Veränderungen Ende des 18. und am Beginn des 19. Jahrhunderts eingriffen:

- a) Maßgebliche Beteiligung an der Entdeckung der chemischen Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Fluor, Barium, Molybdän und Wolfram.
- b) Erweiterung der Anzahl organischer Säuren von vier auf fünfzehn durch Isolierung, Reindarstellung bzw. Charakterisierung der Weinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Apfelsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Milchsäure, Schleimsäure, Brenzschleimsäure, Harnsäure und Blausäure.
- c) Schaffung einer konsequenten, widerspruchsfreien Phlogistontheorie, also einer reziproken Redox-Theorie.
- d) Mitwirkung bei der Aufstellung des analytisch-empirischen Element-Begriffes,
- e) Aufklärung der elementaren Zusammensetzung organischer Substanzen in phlogistischer Terminologie.
- f) Pionierleistungen in der organischen Chemie: Ester, Glycerin (Glycerol), Aldehyd, Blausäure-Synthese, Decarboxylierung, Abbau durch Salpetersäure.
- g) Grundsätzliche Erweiterung der Kenntnisse über wichtige, natürlich vorkommende Substanzen, wie Braunstein, Flussspat, Luft, Wasser, Bariumsulfat, Graphit, Molybdänglanz, Scheelit (CaWO_4), Knochenasche (Knochenerde, Calciumphosphat), Nitrate, Ammoniak, Arsenik, kristalline wasserfreie Schwefelsäure (SO_3) [3, 11b].
- h) Wichtige Befunde für die analytische Chemie: Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffes, Oxidationswirkung des Permanganats, Eigenschaften und Bildung des Arsenwasserstoffes, lösliche Bariumsalze für den qualitativen und quantitativen Sulfat-Nachweis, lösliche Oxalate für den qualitativen und quantitativen Calcium-Nachweis [3], Oxidations- und Reduktions-Zone der Löttohr-Flamme, Harnsäure-Nachweis mit der Murexid-Reaktion.
- i) Vorarbeiten für chemisch-technische Prozesse wie die Chlor-Bleiche, gewerbliche Verfahren zur Soda-Gewinnung, Nachweis des Kohlenstoff- und Phosphor-Gehaltes vom Roheisen, Photographie, Phosphor aus Knochenasche, Murexid als Vorläufer der Teerfarbstoffe, Leinöl-Trocknung bzw. -Oxidation, Theorie der Glas-Färbung und -Entfärbung mit Braunstein, Scheeles Grün, Reaktionsmechanismus der Bleiweiß-Herstellung, Pasteurisierung.
- k) Katalyse der Esterbildung aus Alkoholen und Carbönsäuren durch Mineralsäure-Zusatz,
- l) Entdeckung der Wärmestrahlung.

7 Begriffs-Erläuterungen (alphabetisch geordnet)

Alkali volatili: Flüchtiges Alkali, hier als Ammoniak zu verstehen.

Attraktion, Attraktionstafel: Aus dem Lateinischen. Anziehung, hier im Sinne von chemischer Affinität (Verwandtschaft) gemeint. Unter Attraktionstafeln sind hier die seit 1718 (Geoffroy [2]) benutzten „Verwandtschaftstafeln“ zu verstehen. Speziell Bergman verwendete bei seinen Tafeln den Begriff „Attraktion“ [18 bl]. Das System dieser wissenschaftlich längst überholten Tafeln kommt etwa in der Spannungsreihe der Metalle zum Ausdruck,

Cremor: Rahm (siehe dort).

Crocus: Safran, safrangelb. Daher wurde gelbes (wasserhaltiges) Eisenoxid „Crocus martii“ genannt (Mart, Mars = Eisen, Mars auch Kriegsgott, martialisch = eisenhaft oder kriegerisch).

Diaphoretikum: Aus dem Griechischen. Schweißtreibendes Mittel, z.B. „antimonium diaphoreticum“ [4, 53a, bl].

Dulcis: Süß oder versüßt. Oft im Sinne von Beseitigung des sauren Geschmacks gemeint. Das Auswaschen von Niederschlägen (Herausspülen von „salzigen“ oder „sauren“ Geschmacksstoffen) wurde als „Dulzifizieren“ („Aussüßen“) bezeichnet. Die Phlogistiker verstanden unter „Dulzifizieren“ die Verbindung von Säuren mit Phlogiston zu einer Art „Schwefel“ unter Verlust des Säure-Charakters,

Feuer (Hitze), Feuerluft (Sauerstoff): Feuer, griechisch = Pyr, Pyros (Pyrotechn = Feuerwerkerei), Pyrolyse = Zerlegung oder Zersetzung durch Feuer. - Nach Scheele entsteht Feuer (Hitze), wenn sich Phlogiston mit Sauerstoff (Feuerluft, Vitriol-Luft, prinzipium salinum, acidum caloris, Wärmesäure) vereinigt.

Andererseits soll gemäß Scheele Sauerstoff entstehen, indem das Feuer (Hitze, Wärme) durch die Wände eines Gefäßes dringt, darin auf einen Stoff (Braunstein, Quecksilber-, Silber-, Gold-Kalk, Arsensäure, Nitrate) trifft, der imstande ist, dem Feuer das Phlogiston zu entziehen, womit der Sauerstoff wieder frei wird. Ein Vorläufer dieser Auffassung war Baumé, der nach Macquer (1766) [53a] meinte, bei der Bereitung des Quecksilberkalkes durch bloßes Erhitzen von Quecksilber verliere dieses einen Teil seines Phlogistons und „dass es (er) seine Gestalt als laufendes Quecksilber, wenn man es erbitzt, nicht anders wieder annimmt, als weil eine genügsame Menge von dem brennbaren Wesen mitten durch die Gefäße hindurch geht, und sich wieder mit ihm vereinigt“.

Flores: Blumen, hier im Sinne. von Sublimat zu verstehen,

Globuli martiales: Bisen- oder Stahl-Kugeln. - Einen Brei von Eisenfeilspänen, Weinstein und Wasser ließ man unter gelegentlichem Rühren stehen.

Scheele bemerkte dabei eine Schaum-Bildung, die er dann als Wasserstoff- (Eisen-Luft)-Entwicklung erkannte. Nach dem Ausreagieren wurden aus der Masse Kugeln geformt. Zum innerlichen und äußerlichen medizinischen Gebrauch wurde davon ein wäßriger Auszug angefertigt, dem man „eine stärkende, wundheilende, zerteilende und eröffnen-

de (abführende) Kraft“ zuschrieb [13, 53a, bl]. Zur heutigen Eisentherapie existiert also keine Beziehung.

Hepar, hepatisch: Aus dem Griechischen. Leber, hier im Sinne von Schwefel-Leber gemeint, also jener sulfidhaltigen Masse, die durch Erhitzen von Schwefel mit Pottasche (K_2CO_3) erzeugt wird. Sie riecht durch Hydrolyse bzw. speziell beim Versetzen mit Säuren nach Schwefelwasserstoff, dessen Geruch nach faulen Eiern auch als „hepatisch“ bezeichnet wurde.

Korpuskulartheorie: Die fortschrittliche Rolle dieser heute so selbstverständlich erscheinenden Lehre von den Atomen und Molekülen war der Gegenpol zur antiatomistischen Forma-Lehre des Aristoteles und der neoplatonistischen Doktrin, nach der alle Stoffe aus Körper, Seele und Geist bestehen sollen. Die Korpuskulartheorien von Sennert, Basso, de Clave, Gassendi, Jungius, Boyle u. a. stürzten im 17. Jahrhundert die genannten idealistischen Dogmen, womit faktisch die moderne Naturwissenschaft begann (Philosophisches Wörterbuch, Leipzig 1971).

Magnesia: Über den Ursprung dieses Namens im Altertum und Mittelalter werden mehrere Möglichkeiten diskutiert [6, 28, 54 b, 43]. Plinius unterschied, durchsetzt mit horrenden Irrtümern, die männliche (starke), das Eisen anziehende Magnesia (Magnet-eisenstein, Fe_3O_4) und die weibliche (schwache), das Eisen nicht anziehende, bei der Glasherstellung und als Augenheilmittel (im Altertum gleich Augenschminke) erwähnte Magnesia. Die von Plinius geschilderten Eigenschaften und Verwendungszwecke sprechen für eine Identität der weiblichen Magnesia mit dem Braunstein, zumal in altägyptischen Schminkgefäßen MnO_2 nachgewiesen werden konnte (A. Lucas: Ancient Egypt. Mat. and Ind., 1962; [69]).

Obwohl der Braunstein noch bis zum 18. Jahrhundert gemäß Plinius überwiegend für ein Eisen-Mineral gehalten wurde, so konnte man ihn doch schon im Mittelalter prinzipiell vom „Magnet“ unterscheiden (Biringuccio, 1540). Bei den Alchimisten erhielt die Magnesia den Ruf einer allgemeinen okkulten Wundersubstanz, die besonders als Ausgangsmaterial für die Bereitung des „Steines der Weisen“ diente [43, 54 b]. Daher gab vermutlich der „Comte di Palma in Rom“ am Ende des 17. Jahrhunderts seinem „neuen Arcanum“ (Geheimmittel, hier MgO) den Namen „Magnesia“ zwecks Herausstellung der wundersamen Wirkung [29].

So unterschied man im 18. Jahrhundert die „Magnesia alba“ (weiße Magnesia, MgO) [29, 33, 48] von der Magnesia „Piemontana“ [29], „Vitriariorum“ (der Glasmacher, Pott 1740) oder zu Scheeles Zeit „nigra“ (schwarz) (MnO_2). Am Beginn des 19. Jahrhunderts bürgerte sich dann für das „neue“ MgO die Bezeichnung „Magnesia“ ein, während die „alte“ Magnesia (MnO_2) den Namen Mangan-dioxid erhielt von dem französischen „Mangalaise“ (Braunstein).

Molybdäna: Der Name stammt von dem griechischen Wort für Blei = Molybdos.

Öl: Man glaubte im 18. Jahrhundert seit G. E. Stahl, dass alle Öle als gemeinsamen Bestandteil eine Art Ur-Öl enthalten,²⁴ das wiederum integrierender Bestandteil ande-

²⁴Im Zusammenhang mit der Aufstellung einer Fünfelementenlehre (Quercetanus, Beguin) spielte auch das Öl als Träger der Brennbarkeit eine Rolle (Basso, de Clave) (Reijer Hooijkaas, Het

rer organischer Substanzen, wie etwa Weingeist (Ethanol), sein konnte [28, 53a, b]. Dieses Ur-Öl sollte gemäß G. E. Stahl in charakteristischer Weise aus salzigen (sauren) Teilchen, Phlogiston und Wasser zusammengesetzt sein.

Phosphore: Aus dem Griechischen. Licht-Träger = Phos-phor. Name für selbstleuchtende Substanzen, die im 17. Jahrhundert großes Aufsehen erregten.

- a) Balduinscher Phosphor, in bestimmter Weise zubereitetes Calciumnitrat;
- b) Bologneser Leuchtstein;
- c) Unsere noch heute „Phosphor“ genannte Substanz
- d) Flussspat (Phosphorus smaragdinus Thermophosphor).

Pneuma: Aus dem Griechischen, im Sinne von Hauch, Luft, Wind, hier speziell Gas und Gasentwicklung.

Prinzipien [4]: Speziell von Paracelsus stammende Bezeichnung, mit welcher die von ihm eingeführten „Elemente“ Salz, Quecksilber und Schwefel bevorzugt als Wirk-Prinzipien definiert wurden. Das salzige Prinzip (Prinzipium salinum) des Paracelsus erfuhr im 18. Jahrhundert einen starken Bedeutungswandel etwa im Sinne eines sauren, mehr oder weniger zur Ursäure tendierende Prinzip (Stahl, J. F. Meyer, Scheele). – Solches Wirk-„Prinzip“ war eigentlich auch das; Phlogiston als Prinzip des Brennbaren.

Rahm [53]: Ausscheidung, welche auf einer Flüssigkeit schwimmt. Etwa Milch-Rahm, Weinstein-Rahm (Weinstein-Kristalle, die sich beim Umkristallisieren an der Oberfläche der heißen wäßrigen Lösung beim Abkühlen ausscheiden), Kalk-Rahm (auf der Oberfläche des Kalkwassers von der Luft ausgeschiedenes CaCO_3), vgl. auch Wolfram (Wolf-Rahm).

Rhabarber, Rhabarbererde: Scheeles Untersuchungen bezogen sich auf den „Echten Rhabarber“, eine ampferartige Staude aus Innerasien, deren Wurzel als Abführmittel verwendet wurde. Ab 1760 sind in Schweden Bemühungen nachweisbar, diese Pflanze für pharmazeutische Zwecke dort heimisch zu machen[14].

Von 1771 ist eine Vorschrift Scheeles zur Isolierung der Rhabarber-Erde aus der genannten Wurzel durch Zerstoßen, Verrühren mit Wasser und Dekantieren überliefert [14]. – Unser heimischer „Pontischer Rhabarber“ ist die allseits bekannte Gartenpflanze.

Sedativum: Beruhigungs- und Schlafmittel. Der zu Beginn des 18. Jahrhunderts von Homberg entdeckten Borsäure wurde anfangs eine solche Wirkung zugeschrieben, daher die Bezeichnung Sal sedativum, Sedativsalz. Schon zu Scheeles Zeiten wurde diese medizinische Wirkung der Borsäure bezweifelt [53a, bl].

Spiritus: Geist. Hier im Sinne von Destillat oder einem entweichenden Gas zu verstehen, z. B. Spiritus vini (Weingeist, Ethanol), Spiritus nitri (Salpetersäure), Spiritus sulphuris volatili (Schwefeldioxid).

Spiritus nitri dulcis: Versüßter Salpetergeist [4, 28, 53]. Seit dem 17. Jahrhundert bekanntes [4] und noch bis etwa 1950 verwendetes (DAB 6, Nachdruck Berlin/Dresden

begrip element..., Dissert. Utrecht 1933). Diese Lehre wurde dann von Lefevre und N. Lemery weiter ausgebaut [28].

1947), durch Destillation von Salpetersäure mit überschüssigem Ethanol bereitetes Arzneimittel. Es enthielt durch komplizierte Redox- und Veresterungs-Reaktionen bei der Zubereitung neben Ethylnitrat als Hauptprodukt noch das überschüssige Ethanol, Acetaldehyd, Ethylnitrit und Ethylacetat, „während im Destillationsrückstand Oxalsäure, Glyoxylsäure, Glyoxal und Glycolsäure in wechselnden Mengen verbleiben“ (E. Schmidt: Ausführl. Lehrbuch d. Pharmaz. Chemie, 6. Aufl., 2. Bd., 1922).

Im 17./18. Jahrhundert wurde der „Spiritus nitri dulcis“ ausschließlich als harntreibendes, abführendes und krampflösendes Mittel verwendet. Als Präparat zur Erweiterung der Herzkranz-Gefäße, also zur Behandlung der Angina pectoris, dient es erst seit 1867 (Th. Brugsch: Lehrb. Herz- u. Gefäß-Krankh., 1947). Heute werden andere Alkylnitrate bzw. -nitrite in der Herz-Kreislauf-Therapie eingesetzt.

Volatil: Flüchtig im Sinne von leicht verdampfend oder verdunstend bzw. in die Gasform überführbar.

Wolfram: Wolf-Rahm (vgl. Rahm). Gemäß J.G. Lehmann [52a] wurde diese Bezeichnung für das spezifisch schwere Wolframit unpassend gewählt, da unter Rahm stets ein leichter, auf dem Wasser schwimmender Körper zu verstehen sei. Vielleicht kam daher auch die Bezeichnung Wolfart (Wolf-Art) auf. Wolf-Rahm wird auch als Verdeutschung des „Spuma lupi“ (Spuma = Schaum, Lupus = Wolf) von Agricola angesehen. - Der Name „Wolf“ kann der Umgangssprache damaliger deutscher Bergleute entstammen, welche damit das „zinnfressende“, „räuberische“, also „wölfische“ Mineral im Zinn-Erz kennzeichneten.

Der Wolf galt aber ferner als alchemistisches Symbol für das Antimon (und den Grauspießglanz), welches noch im 18. Jahrhundert mit dem Wolframit verwechselt wurde [52a]. Bei der Reinigung des Goldes mit Antimon bildete sich ferner ein Schaum, der mit dem „Spuma“ in Agricolas Bezeichnung korrelieren kann [6]. - Die Ableitung des „Lupi“ bei Agricola von den „Luppen“ der deutschen Metallurgen [27] ist nicht belegbar.

8 Literatur

Die im Text mit dem Autor und Erscheinungsjahr bzw. dem Stoff gekennzeichneten Publikationen sind in Form des Originals, deutscher oder anderssprachiger Übersetzungen in folgenden Werken zitiert bzw. zu finden:

- [1] J.C. Poggendorff: Biogr.-Lit. Handwörterbuch zur Gesch. d. exacten Wiss., Bd. 1 u. 2. Leipzig 1863.
- [2] G. Bugge: Das Buch der Großen Chemiker, Bd. 1. Weinheim/Bergstraße 1961.
- [3] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Gesch. u. Vorkommen zu den Elementen (O, Cl, F, B, Ca, C, S, As, N, Mn (1980), W, Mo) bzw. Verbindungen (Alaun, Borax, Flussspat usw.).
- [4] Großes und vollständiges Universal-Lexikon Halle und Leipzig, verlegt J. H. Zedler, 64 Bände (1732-1750) und Supplementbände,
- [5] Physik. u. Medic, Abhandlungen d. Königl. Acad. d. Wiss. zu Berlin, übersetzt von J.L.C. Mümler, Bd. 1-4. Gotha 1781-1786 (speziell Artikel von J. H. Pott).
- [6] J. W. Mellor: A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry, Vol. 1-12. London 1952-1954.
- [7] J.R. Partington: A History of Chemistry, Vol. II und III. London, New York 1961 und 1962.
- [8] Indices naturwiss.-medic. Periodica bis 1850, Hrsg. A. v. Geus. Bd. 2, Die chemischen Zeitschriften des Lorenz von Crell. a) Chem. Journal, b) Chem. Archiv, c) Neues chem. Archiv, d) Die neuesten Entdeckungen in der Chemie. Bearb. D. v. Engelhardt. Stuttgart 1974.

1. Schriften über Scheeles Leben und Werk

- [9] O. Zekert: Carl Wilhelm Scheele. Stuttgart 1963. a) S. 130 (F.A. Flückiger); b) S. 133. (Zekert u. Strandell) [10a].
- [10] O. Zekert: Carl Wilhelm Scheele..., Mittenwald, 1. 1931, 2. 1932, 3-7. 1933. - a) Vier Nachträge dazu [9b, 18e] Pharmaz. Monatshefte (Wien) [18e] 1935, 1936, 1937.
- [11] C.W. Scheele: Sämtliche physische und chemische Werke. Hrsg. S. F. Hermbstädt, Berlin 1793. a) 1. Bd., Biogr., „Luft und Feuer“ 1777, 1785; b) 2. Bd., Artikel.
- [12] E. Hjelt: Chemiker-Ztg. 37 (1913) 277.
- [13] C.W. Scheele: Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen. Hrsg. A. E. Nordenskiöld. Stockholm 1892,
- [14] U. Boklund: Carl Wilhelm Scheele. Bruna Boken, Stockholm 1961, engl. Ausgabe: Stockholm 1968.
- [15] I. Eidem; L. Lundevall: Chlorine Bicentennial Symposium 1974 (Publ. 1974), Princeton, N. J. Chemical Abstracts 82 (1975) 56708y.
- [16] C. W. Oseen: Carl Wilhelm Scheele, Handschriften. Uppsala 1942. a) Ausdeutung von C. W. Oseen; b) geordnet von C. W. Oseen (Faksimiles von Scheeles Original-Handschriften).
- [17] Levnadsteckningar över Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Ledamöter 7 (1939-1948). a) A. Fredga: S. 279-301; b) C. W. Oseen:...Bergman och... Scheele... , S. 29-57.
- [18] H. Cassebaum: Die Pharmazie. a) 28 (1973) 479; b) 29 (1974) 603; c) 32 (1977) 538; d)

34 (1979) 740; e) 36 (1981) 135.

[19] H. Cassebaum: NTM-Schriftenreihe Gesch. Naturwiss., Techn., Med. 12 (1975) 31 (Hs. 59 nur Notizen aus [34]).

[20] J. Nordström: *Lychnos* 1942, 177; vgl. W. Brachman: *Chem. Zbl.* 1957, 7834 [18b, e].

[21] H. Cassebaum; J. A. Schufle: *J. chem. Educat.*, 52 (1975) 442.

[22] H. Cassebaum; G. B. Kauffman: *Ann. Sci.* 33 (1976) 447.

[23] G. Carlid; J. Nordström: *Torbern Bergman's Foreign Correspondence*. Stockholm 1965.

2. Allgemeine wissenschaftshistorische Literatur

[24] G. Fester: *Die Entwicklung der chemischen Technik*. Berlin 1923.

[25] G.F. C. Fuchs [1]: a) *Geschichte des Braunsteins*. Jena 1791; b) *Versuch einer Geschichte des Boraxes*. Jena 1784.

[26] W. Greiling: *Chemie erobert die Welt*. Berlin 1943.

[27] S. Engels; A. Nowak: *Auf der Spur der Elemente*. Leipzig 1971; 2. Aufl. 1977.

[28] H. Kopp: *Geschichte der Chemie*, Bd. 1-4. Braunschweig 1843-1847,

3. Schriften, mit denen Scheele (im Original) vertraut war

[29] C. (K.) Neumann: *Praelectiones Chemicæ . . . Oder gründlicher Unterricht der Chemie...* Hrsg. J. Ch. Zimmermann, Berlin 1740. a) S. 377, b) S. 1066; - C. Neumann: *Lectiones... vom Succino...* Berlin 1730 [1].

[30] J. Kunckel von Löwenstern: *Collegium Physico-Chymicum oder Laboratorium Chymicum*, posthum von J.C. Engellender hrsg. Hamburg und Leipzig 1716, 3. Aufl. 1738.

[31] A. Baumé: *Erläuterte Experimentalchemie*, übersetzt von J.C. Gehler, 1. - 3. Tl. Leipzig 1775, französ. Original 1773 [1].

[32] J. F. Meyer: *Chymische Versuche zur näheren Erkenntnis des ungelöschten Kalchs ...* Halle und Leipzig 1764 [1].

[33] J. Black: *Versuche mit der Magnesia alba, dem ungelöschten Kalch und einigen anderen alkalischen Substanzen; Neue Versuche und Bemerkungen aus der Arzneykunst...zu Edinburgh...* hrsg., 2. Bd., 172-254. Altenburg 1757, engl. Original 1755 [1].

[34] A. S. Marggraf: *Chymische Schriften*. Berlin, Tl. 1 1761; Tl. 2 1767 [1].

[35] T. Bergman: *Kleine Physische und Chymische Werke*. Frankfurt a. M., Bd. 1-4 1782-1788, latein. Original Bd. 1-3 1779-1783 [18b].

[36] A. Cronstedt: *Versuch einer Mineralogie*, übersetzt und kommentiert von Brännich. Copenhagen und Leipzig 1770, schwed. Original 1758 [1,7].

[37] T. Bergman: *Dissertation on Elective Attractions*, übersetzt u. kommentiert von J. A. Schufle. New York und London 1968, latein. Original 1774/76 [18 b].

[38] T. Bergman: *Herrn H.T. Scheffer ... Chemische Vorlesungen*, kommentiert von T. Bergman, übersetzt von Ch. E. Weigel. Greifswald 1779, schwed. Original 1774/75 [18 b].

[39] C. F. G. Westfeld: *Mineralogische Abhandlungen*. Göttingen und Gotha 1767. a)

S. 1-23 „Von dem Braunsteine“; b) S. 51-57 „Von dem Wasserbleye“.

[40] A.L. Lavoisier: Physikalisch-chemische Schriften, übersetzt von Ch. E. Weigel u. H. F. Link [1,7]. Greifswald. a) Bd. 1 1783 („Opuscles“ von 1774) [1,7]; b) Bd. 2 1783; c) Bd. 3 1785; d) Bd. 4 1792 (u. a. Rezension von Scheeles „Abhandlung über Luft und Feuer“) [18b].

[41] J. Priestley: Versuche und Beobachtungen über verschiedene Gattungen der Luft. Dtsch. Übersetzungen der engl. Originale von 1774, Nov. 1775, 1777 [1,7]. Wien und Leipzig. a) 1. Tl. 1778; b) 2. Tl. 1779; c) 3. Tl. 1780.

[42] J. C. F. Meyer: Schriften d. Berlinischen Ges, naturforsch. Freunde. Berlin. a) Bd. 1 1780; b) Bd. 2 1781.

[43] J. F. Henckel [1]: Pyritologia..., 1725; a) KL min. u. chym. Schriften, 1744; b) Min. redivivus, 1747 u. 1759.

4. Zeitgenössische einschlägige Bücher und Aufsätze

[44] C. A. Gerhard: Beiträge zur Chymie und Geschichte des Mineralreichs, 1. Tl. Berlin 1773.

[45] I. S. Lawson: Dissertatio academica sistens nihil, quam eruditorum examini ... Lugduni Batavorum 1737, 155. - a) W. Lewis: Historie der Farben, Erste Abt., von den schwarzen Farben, aus d. Engl. von J.H. Ziegler. Zürich 1766.

[46] Der Königl. Schwed. Akad. d. Wiss. Abhandl. aus der Naturlehre ..., aus d. Schwed. von A. G. Kästner, Leipzig. a) S. Rinmann 1765/67; b) B. Quist 1754/56; c) T. Bergman 1774/81; d) A. J. Retzius 1770/74, schwed. Originale 1765, 1754, 1774, 1770 [1,7]; e) S. Rinmann; Gesch. d. Eisens,... dtsch. kommentierte Übers. K. J. B. Karsten, Liegnitz 1823, schwed. Orig. 1782 [1].

[47] N. Le Febure (Lefevre): Chymischer Handleiter... Nürnberg 1676 [7], französ. Orig. 1660 [1,7].

[48] F. Hoffmann: Gründlicher Unterricht von...zu Sedlitz... Neuentdeckten Bittern purgierenden Brunnens. Halle 1725.

[49] H. Cavendish: Philosophical Transactions 75 (1785) 372.

[50] A. L. Lavoisier: System der antiphlogistischen Chemie, Berlin und Stettin 1792, ff. französ. Orig. 1789 [1,7].

[51] Pharmacopoea Borussica, Die Preußische Pharmacopoe, 4. Aufl., 2. Tl., übersetzt u. kommentiert von F. Ph. Dulk. Leipzig 1829.

[52] J. G. Lehmann: Abhandlung von den Metall-Müttern ... Berlin 1753, S. 4, 21, 52-58; a) Probierkunst. Berlin 1761 [18d].

[53] P. J. Macquer: a) Allgemeine Begriffe der Chymie nach alphabetischer Ordnung, aus d. Französ, mit Anmerk. von C. W. Pörner, 1.-3. Theil. Leipzig 1768-1769, französ. Orig. 1766 [1]; b) 2. Auflage: Chymisches Wörterbuch oder Allgemeine Begriffe der Chymie nach alphabetischer Ordnung, aus d. Französ. mit Anmerk. u. Zusätzen von J.G. Leonhardi, 1.-6. Theil. Leipzig 1781-1783, französ. Orig. Tom. 1-5 1778.

5. Moderne einschlägige spezielle Literatur

- [54] H. Cassebaum: a) *Leben u. Werk J.H. Pott*. Wiss. Z. TH. Magdeburg 22 (1978) 621; b) *Sudhoffs Archiv* 63 (1979) 136; c) *Melliand Textilberichte* 1968, 330
- [55] I. Koppel: *Chemiker-Ztg.* 50 (1926) 969; J. J. u. F. de Luyard (D'Elhuyar): *Chem. Zergliederung des Wolframs...*, *Nebst Beitr. z. Gesch. d. Wolframs*, Halle 1786 (vgl. [18 d]).
- [56] H. Cassebaum: *Johann Heinrich Schulze, ein Pionier zur Entwicklung der Photographie*. *Volksstimme*, Magdeburg, 26. April 1975.
- [57] W. Baier: *Quellensammlung zur Geschichte der Fotografie*, Leipzig 1965.
- [58] E. Hjelt: *Geschichte der Organischen Chemie*. Braunschweig 1916.
- [59] *Ullmanns Encyklopädie d. techn. Chemie*, 2. u. 3. Aufl., Stichworte: Graphit, Molybdän, Schmiermittel, Schreib- u. Zeichenmaterialien.
- [60] F. Brunello: *L'Arte della Tintura nella storia umana*. Vicenza 1968; S. M. Edelstein: *Amer. Dyestuff Reporter* 47 (1958) 253.
- [61] J. A. Schufle: *J. chem. Educat.*, 52 (1975) 325,
- [62] I. Strube: *Der Beitrag G. E. Stahls zur Entwicklung der Chemie*, Diss. Nat. Fak. Univ, Leipzig 1960/61.
- [63] C. Gräbe: *Geschichte der Organischen Chemie*. Berlin 1920.
- [64] F. Szabadváry: *Geschichte der Analytischen Chemie*, Budapest 1966.
- [65] R. Rappaport; *Chymia (Philadelphia)* 7 (1961) 73.
- [66] R. E. Kohler: *Ambix* 22 (1975) H. 1, 52.
- [67] J. Storost: *Zum gesellschaftlichen Engagement Lavoisiers*. *Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg* 21 (1979) 130.
- [68] St. Ekström: *Carl Wilhelm Scheele - apotekare och kemist*. In: *Svensk kemi under två sekler*, Stockholm/Helsingborg 1977, S. 15-17.
- [69] E. O. v. Lippmann: *Entstehung und Ausbreitung der Alchemie.*, Berlin 1919 1. Bd., a) 3. Bd., hrsg. von R.v. Lippmann, Weinheim/Bergstraße 1954.
- [70] J. Ferguson: *Bibliotheca Chemica*, Vol. I u. II, London 1954 (1. Ausgabe 1906).
- [71] W. R. Pötsch: *Textiltechnik* 30 (1980) 377.