

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 1—8

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

4. Januar 1921

Martin Heinrich Klaproth, ein deutscher Chemiker des 18. Jahrhunderts.

Von RICHARD MEYER, Braunschweig.

Der Mann, dessen Leben und Wirken ich hier in großen Zügen schildern möchte, gehört nicht zu den Bahnbrechern unserer Wissenschaft; aber er hat durch seine gründlichen Arbeiten, durch die er seinen Zeitgenossen weit voran war, wie irgendeiner dazu beigetragen, die Chemie in den Rang einer exakten Wissenschaft zu erheben. Und im Laufe seiner zahlreichen Mineralanalysen hat er nicht weniger als acht Elemente entdeckt, oder ihre von anderen angenommene Eigenart sichergestellt. Dazu war er unter den deutschen Chemikern einer der ersten Anhänger Lavoisiers und hat in Wort und Schrift erfolgreich für die Anerkennung seiner Lehre gewirkt.

Hinsichtlich des äußeren Lebensganges Klaproths und seiner Eigenschaften als Mensch entnehme ich das Folgende der Schilderung, welche Hermann Kopp in seiner Geschichte der Chemie¹⁾ gegeben hat.

Martin Heinrich Klaproth wurde 1743 zu Wernigerode am Harz geboren. Mit 16 Jahren ging er nach Quedlinburg, wo er sieben Jahre in einer Apotheke zubrachte, zuerst als Lehrling, dann als Gehilfe. Zu wissenschaftlicher Fortbildung fand er hier wenig Gelegenheit. Etwas besser ging es ihm hierin in Hannover, wo er 1766 bis 1768 als Gehilfe tätig war. 1768 kam er in eine Apotheke in Berlin. Hier wirkten damals die ausgezeichneten Chemiker Pott und Marggraf, und hier bemühte er sich nach Kräften, sich gründlichere Kenntnisse in der Chemie zu erwerben und zugleich seine, bis dahin ziemlich vernachlässigte allgemeine Bildung zu vervollkommen. Nach einem kurzen Aufenthalt in Danzig kehrte er im Frühjahr 1771 nach Berlin zurück und wurde Gehilfe in der Apotheke von Valentin Rose, einem Chemiker von umfassendem Wissen, der sich durch mehrere tüchtige Untersuchungen rühmlichst bekannt gemacht hatte.²⁾ Zwischen ihm und Klaproth entspann sich ein freundschaftliches Verhältnis, das aber schon im gleichen Jahre durch Roses Tod gelöst wurde. Klaproth übernahm nun die Verwaltung der Apotheke und zugleich die Erziehung der beiden Söhne Val. Roses. Der eine von ihnen, Valentin Rose der Jüngere, wurde ein ausgezeichneter Chemiker, der eine ganze Anzahl wichtiger Untersuchungen gemeinsam mit seinem Lehrer Klaproth ausgeführt hat. Seine Söhne Heinrich und Gustav Rose waren später die berühmten Vertreter der Chemie und der Mineralogie an der Berliner Universität.

Mit Übernahme der Roseschen Apotheke hatte Klaproth Gelegenheit zu selbständiger wissenschaftlicher Arbeit, und er erwarb sich bald den Ruf eines ausgezeichneten Analytikers. 1782 wurde er zum Mitglied des Sanitätskollegiums ernannt, 1788 zum Mitglied der Akademie der Wissenschaften. Schon einige Jahre vorher hatte er Vorlesungen über Scheidekunst, besonders für Artillerieoffiziere, gehalten, bald darauf wurde er Professor der Chemie an der Artillerieschule, und bei der Errichtung der Berliner Universität im Jahre 1809 erhielt er die ordentliche Professur der Chemie an derselben. In jeder Weise hochgeehrt, lebte er hier bis zu seinem Tode im Jahre 1817.

Ebenso ausgezeichnet wie als Naturforscher, war Klaproth achtbar als Mensch. In der Mitteilung neuer Entdeckungen bescheiden und anspruchslos, zeigte er sich bei der Berichtigung oder Widerlegung anderer stets frei von Bitterkeit und wußte jeden Schein von Persönlichkeit aus wissenschaftlichen Diskussionen fernzuhalten. Ihn leitete stets nur das Streben nach Erkenntnis, und Ruhmsucht war ihm völlig fremd.

Klaproths wissenschaftliche Erfolge beruhten, außer auf seiner vortrefflichen Beobachtungsgabe, die ihn auch scheinbar Nebensächliches nicht übersehen ließ, hauptsächlich auf der großen Genauigkeit seiner Analysen. Nicht wenige Grundsätze, die uns heute als selbstverständlich erscheinen, wurden von ihm in die analytische Chemie eingeführt. So machte er zuerst auf die Notwendigkeit aufmerksam, alle Niederschläge, bevor man sie wähgt, durch Trocknen, wenn möglich durch Glühen auf konstantes Gewicht zu bringen. Umfassende Untersuchungen führte er aus, um die Zusammensetzung derjenigen Verbindungen festzustellen, welche zur Abscheidung und Bestimmung von Elementen und Verbindungen besonders geeignet sind. Für diesen Zweck hat er zahlreiche Analysen von Salzen ausgeführt, wobei er durch seinen Schüler Valentin Rose den Jüngeren sehr wirksam unterstützt wurde. Einigen besonderen Wert erhielten aber seine Analysen noch dadurch, daß er immer die unmittelbar erhaltenen Daten mitteilte. Vor ihm wurde nicht das Ergebnis der Versuche selbst, sondern fast immer nur die Schlussfolgerungen bekannt gegeben, die man aus ihnen zog. Hierbei wurde oft sehr willkürlich verfahren, und besonders die unvermeidlichen Analysenfehler mehr oder weniger

nach Gutdünken korrigiert. So fehlte es an jedem Anhalt, um die Genauigkeit der ausgeführten Analysen zu beurteilen. Klaproth dagegen berichtete ausführlich über alle Einzelheiten seiner Untersuchungen, und so behielten diese ihren Wert auch für spätere Zeiten, wenn die Fortschritte der Wissenschaft Berichtigungen nötig machten, welche bei der früheren Gewohnheit unmöglich waren.

Als Beispiel seiner Arbeitsweise seien hier seine „Versuche über die quantitativen Verhältnisse der Schwefelsäure“ kurz beschrieben, welche im Jahre 1805 in der philomatischen Gesellschaft zu Berlin vorgelesen wurden.³⁾ Zunächst ermittelte er die Zusammensetzung des kohlensauren Baryums. Eine Mischung aus 2 Unzen mäßig starker, nicht rauchender Salzsäure und 6 Unzen Wasser⁴⁾ in eine Flasche getan und auf einer Wage ins Gleichgewicht gesetzt. Darauf nach und nach 400 Gran⁵⁾ reinsten Witherits in größlichen Stücken eingetragen und die Phiole jedesmal mit einem Stöpsel verschlossen, durch den eine Barometerröhre hindurchging. Hierdurch sollte Verspritzen und Verdunsten von Feuchtigkeit verhindert werden. Nach 24 Stunden betrug der Gewichtsverlust 88 Gran, also 22%. Der wahre Gehalt des Baryumkarbonats an Kohlensäure beträgt 22,28%. Nun ermittelte er die Zusammensetzung des Baryumsulfats, indem er 100 Gran Witherit in Salzsäure löst und mit Schwefelsäure fällt, wodurch er 116½ Gran „wohl ausgestiften und gegläuteten schwefelsauren Baryt“ erhält, zu „67 Baryt und 33 Schwefelsäure-Masse“. Die wahre Zusammensetzung ist 65,72 BaO und 34,28 SO₃. Um die Zusammensetzung der Schwefelsäure kennen zu lernen, oxydierte er 200 Gran reinen Schwefel durch Salpetersäure; es blieben 48½ Gran Schwefel übrig, und waren daher 151½ Gran in Schwefelsäure verwandelt. Diese wurden „mit aufgelöstem salzaurem Baryt solange versetzt, bis weiter keine Fällung oder Trübung erfolgte. Der gesammelte, wohl ausgestifte und völlig ausgetrocknete schwefelsaure Baryt wog 1109 Gran, nach geschehem Ausglühen im Platintiegel aber 1082 Gran“. Hieraus berechnet er für „100 Teile Schwefelsäuremasse oder konkrete, für sich nicht darstellbare Schwefelsäure [SO₃] : 42,3 Teile Schwefel und 57,7 Teile Oxygen“. — Die wahre Zusammensetzung ist 40,05 Schwefel und 59,95 Sauerstoff.

Zur Vergleichung führt er die von anderen Analytikern vor ihm gefundenen Werte an:

	Schwefel	Oxygen		Schwefel	Oxygen
Lavoisier	69	31	Trommsdorff	70	30
Berthollet	72	28	Richter	42,05	57,95
Thénard	55,56	44,44	Buchholz	42,5	57,5
Chenevix	61,5	38,5			

Er bemerkte dazu: „Von diesen Angaben verdienen die der beiden letztgenannten Chemiker wegen der Genauigkeit, wodurch sich ihre Arbeiten auszeichnen, um so mehr geachtet zu werden, da auch die nahe Übereinstimmung ihrer, obgleich auf verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate die Wahrscheinlichkeit, daß ihre Angaben die richtigeren seien, begünstigt.“ — Klaproth erhielt also dieselben Werte für die Zusammensetzung der Schwefelsäure wie Richter und Buchholz. Warum er bei der Analyse des Baryumsulfats einen zu hohen Wert für Baryumoxyd erhalten hat, ist schwer einzusehen.

Die Aufschließung der Silikate bewirkte er durch Eindampfen mit Ätzkalilauge und Schmelzen im Silbertiegel. Für diesen Zweck hatte vor ihm Bergman Pottasche verwendet; die Vorzüge einer Mischung von kohlensaurem Kalium und Natrium erkannte erst Mitscherlich 1828. — Die Trennung von Eisen und Mangan bewirkte Klaproth, nach Gehlens Vorschlag, durch Fällung des ersten mit bernsteinsaurem Natrium; bald darauf zeigten Berzelius und Hisinger, daß dazu auch benzozaures Natrium benutzt werden kann. Gegenwärtig verwendet man dazu bekanntlich die Fällung des Eisens als basisches Azetat. — Von anderen, für die analytische Chemie wichtigen Beobachtungen Klaproths erwähne ich noch die Löslichkeit der „feuchten Alaunerde“ (Aluminiumhydroxyd) in ätzendem Alkali.

Im Jahre 1786 machte Klaproth in der Berliner Akademie eine Mitteilung über die Pechblende. Dieses Mineral wurde vor ihm für ein Zink- oder Eisenerz, oder auch für eine Wolframverbindung gehalten. Klaproth bewies das Irrige dieser Annahmen und zeigte, daß die Pechblende vielmehr „aus einer eigentümlichen, selbständigen Substanz besteht“, die er nach dem 1781 von W. Herschel entdeckten Planeten Uranus mit dem Namen Uranium belegte.⁶⁾ Den Körper, den er durch Reduktion des Oxyds erhielt, sah er für metallisches Uran an, worin ihm mehrere ausgezeichnete Chemiker, unter ihnen auch Berzelius, folgten; erst 1841 zeigte Peligot, daß das vermeintliche Metall in Wahrheit Uranoxydul ist, und stellte das elementare Uran dar durch Reduktion des Chlorürs mit Natrium. — Klaproth leitet die Beschreibung seiner Versuche mit folgenden Worten ein:

¹⁾ 1, 343.

²⁾ Die leichtflüssige Legierung aus Wismut, Blei und Zinn führt noch

heute nach ihm den Namen Rosesches Metall.

Angew. Chem. 1921. Aufsatzeil zu Nr. 1.

³⁾ Klaproth, Beitr. z. chem. Kenntn. d. Mineralkörper 6, 165.

⁴⁾ 1 Unze == 29,23 g.

⁵⁾ 1 Gran == 0,061 g; 400 Gran == 24,4 g.

⁶⁾ Beitr. 2, 197.

„Die alten Philosophen, welche unsern Erdball für den Mittelpunkt des Weltalls hielten, die Sonne hingegen nur als einen, gleich den übrigen zum Kreislauf um die Erde bestimmten Planeten ansahen, vermeinten, in der übereinstimmenden Zahl der von ihnen als Planeten angenommenen sieben Himmelskörper mit den damals bekannten sieben Metallen, ein wichtiges Naturgeheimnis ergründet zu haben. Ihren darauf gebaueten Hypothesen gemäß, eigneten sie jedem Metalle einen bestimmten Planeten zu, durch dessen astralischen Einfluß die Erzeugung und Zeitigung von jenem befördert werde; so wie sie auch von den letztern Symbole und Namen für die ihnen untergeordneten Metalle entlehnten. Da nun aber die Anzahl jener sieben ältern Metalle schon längst von der Zahl der später entdeckten übertroffen wird, ohne daß die Entdeckung neuer Wandelsterne mit der Auffindung neuer Metalle gleichen Schritt gehalten hat, so haben letztere freilich nicht der Ehre teilhaftig werden können, gleich den älteren, nach Planeten benannt zu werden, sondern sie müssen sich mit zufällig erhaltenen, meistens vom gemeinen Bergmannen ihnen bei-gelegten Namen begnügen. — Der bis dahin als selbständige anerkannten metallischen Substanzen sind siebzehn. Es geht aber der Zweck gegenwärtiger Abhandlung dahin, diese Anzahl mit einer neuen zu vermehren.“

1789 entdeckte Klaproth die Zirkonerde. Kurz vorher hatte Wiegleb den Zirkon von Ceylon untersucht und als Bestandteile Kieselerde, Bittererde, Kalkerde und Eisen angegeben. Klaproth zeigte, daß das Mineral, außer Kieselerde und sehr wenig Eisenoxyd, als Hauptbestandteil eine neue Erde enthält, welche er Zirkonerde nannte, und deren Eigenschaften er genau beschrieb.⁷⁾

In der Nähe des schottischen Bergdorfes Strontian hatte man ein Mineral gefunden, welches wegen dieses Vorkommens den Namen Strontianit erhielt, und das man für eine Abart des Witherits ansah. 1790 sprach Crawford die Ansicht aus, der Strontianit enthalte eine von Kalk und Baryt verschiedene Erde, was von Hope 1793 bestätigt wurde. In demselben Jahre veröffentlichte Klaproth eine eingehende Untersuchung des Strontianits in Vergleichung mit dem Witherit, durch die er zu demselben Ergebnis gelangte und zugleich die Besonderheiten der neuen Erde genau beschrieb.⁸⁾ Die Beobachtung, daß ein mit der salpetersauren Auflösung des Strontianits getränktes und wieder getrocknetes Papier mit roter Flamme brannte, brachte ihn auf die Vermutung, „daß dieses Fossil vielleicht auch in noch anderweitigen Eigenschaften von der kohlensauren Schwererde verschieden sein möchte“. In dieser Vermutung wurde er durch die Bestimmung des „eigentümlichen Gewichtes“ bestärkt, welches er inerlich kleiner fand als das des Witheriths; ferner durch seine, von Blumenbach durch Versuche an Tieren festgestellte Ungiftigkeit. Die Verschiedenheit wurde durch eine gründliche vergleichende Untersuchung der Salze in qualitativer und quantitativer Hinsicht bestimmt erwiesen. — Später untersuchte er auch den Zölestin und charakterisierte ihn als „schwefelsaure Strontianerde“, verschieden von Schwerspat und Gips.

Im Jahre 1795 untersuchte Klaproth den Rutil, welcher vor ihm als „roter Schörl“ für eine Art Turmalin oder auch für Granat gehalten wurde. Er zeigte, daß der Rutil weder das eine noch das andere ist, sondern das Oxyd eines neuen Metalls, das er mit dem Namen Titanium belegte.⁹⁾ Hierüber äußert er sich mit folgenden Worten: „Wenn sich für ein neues Fossil kein auf eigentümliche Eigenschaften desselben hinweisender Name auffinden lassen will; als in welchem Falle ich mich bei dem gegenwärtigen zu befinden gestehe; so halte ich es für besser, eine solche Benennung auszuwählen, die an sich gar nichts sagt, und folglich auch zu keinen unrichtigen Begriffen Anlaß geben kann. Diesem zufolge will ich den Namen für die gegenwärtige metallische Substanz, gleichergestalt wie bei dem Uranium geschehen, aus der Mythologie, und zwar von den Ursöhnen der Erde, den Titanen entlehnen, und benenne also dieses neue Metallgeschlecht Titanium.“ — Auch in verschiedenen anderen Mineralien wies er dann den „Titankalk“, nicht als einzigen, aber doch als wesentlichen Bestandteil nach.

Den sibirischen „roten Bleispät“ — Rotbleierz — untersuchten 1797 gleichzeitig Klaproth und Vauquelin. Beide fanden darin das Blei an eine eigentümliche Säure gebunden, die sich als das Oxyd eines neuen Metalls erwies: die Chromsäure. Den Namen Chrom erhielt das Metall bekanntlich wegen der intensiven Farbe seiner Verbindungen.

Unter den mannigfachen Mineralschätzten Siebenbürgens finden sich mehrere Erze, von denen man wußte, daß sie Gold und Silber in wechselnden Mengen enthalten, über deren sonstige chemische Zusammensetzung aber nichts bekannt war. Eines dieser Erze, von den älteren Mineralogen als Aureum paradoxum oder Metallum problematicum bezeichnet, wurde 1782 von Müller v. Reichenstein, „damaliger Thesauriatsrat in Hermannstadt“, untersucht und eine eingehende Beschreibung davon in den „physikalischen Arbeiten der einträchtigen Freunde in Wien“ niedergelegt. Er vermutete darin schon die Anwesenheit eines neuen Metalls und übergab das Mineral zur näheren Prüfung dem berühmten schwedischen Chemiker Torbern Bergman. Dieser stellte aber nur fest, daß das fragliche Metall

kein Antimon sei. Klaproth nahm die Untersuchung auf und machte 1798 der Berliner Akademie darüber Mitteilung.¹⁰⁾ Das Ergebnis bestand in der „Auffindung und Bestätigung eines neuen eigentümlichen Metalles“, welchem er den „von der alten Mutter Erde entlehnten Namen Tellurium“ belegte. Nach seiner Analyse enthielt das Erz in 1000 Teilen 925,50 Teile Tellur, 72 Teile Eisen und 2,50 Teile Gold. — Weiter untersuchte er das Schrifterz, in dem er 60% Tellur, 30% Gold und 10% Silber fand, sowie Blättererz und Gelberz. Er studierte die Eigenschaften des Tellurs und stellte die tellurige Säure dar, während die Tellursäure erst 1832 von Berzelius entdeckt wurde.

Im Jahre 1800 machte Klaproth der Berliner Akademie eine ausführliche Mitteilung über den Gadolinit.¹¹⁾ Dieses Mineral, welches 1788 bei Ytterby in Schweden aufgefunden und danach Ytterbit genannt worden war, wurde 1794 von Gadolin untersucht, der darin eine neue, bis dahin unbekannte Erde auffand. Dieses Ergebnis wurde einige Jahre darauf durch Ekeberg bestätigt, welcher der neuen Erde den Namen Yttererde erteilte. Klaproth hat dann die Zusammensetzung des Gadoliniten genauer festgestellt und die Yttererde so weit charakterisiert, wie es damals möglich war. Heute wissen wir, daß die Yttererde eines von einander äußerordentlich ähnlichen Metalloxyden ist, welche immer gemeinsam vorkommen und sehr schwer voneinander zu trennen sind.

Das Cer wurde 1803 ziemlich gleichzeitig von Berzelius und Hisinger und von Klaproth entdeckt;¹²⁾ den Namen Cer erteilte ihm Berzelius nach dem 1801 entdeckten kleinen Planeten Ceres. Später zeigte dann Berzelius' Schüler Mosander, daß die nach den Entdeckern dargestellten Verbindungen des Cers nicht einheitlich sind: er schied daraus 1839 das Lanthan- und 1842 das Didymoxyd ab.¹³⁾

Die Mineralanalysen Klaproths sind so zahlreich, daß es nicht möglich ist, sie hier alle aufzuführen; nur einige wenige kann ich kurz erwähnen. Über die Zusammensetzung des Spateisensteins waren mehrfache einander z. T. widersprechende Angaben gemacht worden. Bergman hatte ihn für eine Verbindung von Eisenoxyd, kohlensaurem Mangan und kohlensaurem Kalk erklärt. Dagegen zeigte Klaproth, daß Eisen und Kohlensäure die Hauptbestandteile sind, Mangan und Kalk aber nur in untergeordneter Menge auftreten.¹⁴⁾ Er betont besonders, daß Eisen und Mangan sich darin „im oxydierten Zustande befinden, indem sie nur als solche der Verbindung mit Kohlensäure fähig sind“.

Ferner untersuchte er mehrere Meteorsteine und meteorische Eisenmassen.¹⁵⁾ In letzteren stellte er regelmäßig einen Gehalt an Nickel fest, während er in gediegenem Eisen nichtmeteorischen Ursprungs kein Nickel fand. Er kommt daher zu dem Schlusse, daß die An- oder Abwesenheit von Nickel über die Frage entscheiden lasse, ob ein natürlich vorkommendes gediegenes Eisen meteorischen oder terrestriellen Ursprungs ist.¹⁶⁾

Als Bestandteile des Kryoliths waren schon vor Klaproth „Alaunerde und Flußsäure“ nachgewiesen worden. Klaproth erkannte als dritten wesentlichen Bestandteil das Natrium.¹⁷⁾ — Die Analyse eines sibirischen Rotkupfererzes¹⁸⁾ führte ihn zu dem Schlusse, daß darin „das Kupfer als oxydiert, oder nur mit dem Minimum von Sauerstoff verbunden ist“. — Das Gelbbleierz hielt man damals für eine Wolframverbindung, bis Klaproth 1797 zeigte, daß es molybdänares Blei ist.¹⁹⁾

Eine größere Abhandlung betrifft die Untersuchung von acht verschiedenen Silbererzen, unter denen die Analyse des Rotgültigerzes ein besonderes Interesse beansprucht.²⁰⁾ Dieses Mineral war schon Basilius Valentinus bekannt, und man wußte, daß bei gleichbleibender Kristallform die chemische Zusammensetzung wechselt kann. Angeblich sollte es Silber, Schwefel, Arsenik und Eisen enthalten. Dagegen fand Bergman als wesentliche Bestandteile nur Silber, Arsenik und Schwefel. Weitere Untersuchungen ließen es ungeklärt, ob darin außer Silber und Schwefel Arsen oder Antimon enthalten sei. Dem Arsen schrieb man damals eine besondere Bedeutung für die Entstehung der Metallerze zu. Im Jahre 1773 stellte die königliche Akademie der Wissenschaften in Berlin die Preisfrage: „Wožu die Natur den in den Erzen vorhandenen Arsenik anwende? ob durch sichere Erfahrungen auszumitteln sei, daß er wirklich die

⁷⁾ Beitr. 3, 1.

⁸⁾ Beitr. 3, 52; 5, 173.

⁹⁾ Bei Erwähnung dieses Umstands nennt Berzelius Klaproth den größten analytischen Chemiker Europas (Jakob Berzelius, Selbstbiographische Aufzeichnungen, G. W. A. Kahlbaums Monographien aus der Geschichte der Chemie, 7. Heft S. 37).

¹⁰⁾ Das Didym wurde 1885 durch Auer v. Welsbach weiter in Praseodym und Neodym gespalten.

¹¹⁾ Beitr. 4, 107; 6, 315.

¹²⁾ Beitr. 4, 98; 5, 245; 6, 290.

¹³⁾ Dieser Schluß hat sich bekanntlich später nicht bestätigt: es gibt nickelhaltiges Eisen von zweifellos tellurischem Ursprung; am bekanntesten ist wohl das von Ovifik auf der Insel Disko (Grönland).

¹⁴⁾ Beitr. 3, 207.

¹⁵⁾ Beitr. 4, 27.

¹⁶⁾ Beitr. 2, 265.

¹⁷⁾ Beitr. 1, 141: 5, 197.

⁷⁾ Beitr. 1, 203, 227; 3, 266; 5, 126.

⁸⁾ Beitr. 1, 260; 2, 84, 92.

⁹⁾ Beitr. 1, 233; 2, 222, 226; 4, 153.

Metalle zur Reife bringe? und wenn diesem also sei, auf welche Art und inwiefern dieses geschehe?“ Die Aufgabe wurde von einem Herrn Monnet gelöst und seine Schrift mit dem Preise gekrönt. Er bewies darin, „daß der Arsenik zur Erzeugung der Metalle wesentlich nichts beitrage“; aber die Frage, ob Arsen oder Antimon im Rotgültigerz enthalten ist, hat er nicht beantwortet. — Klaproth analysierte ein liches Rotgültigerz von Andreasberg im Harz und eins von Freiberg im sächsischen Erzgebirge und fand darin, neben Silber und Schwefel, nur Antimon und einen allerdings geringen Gehalt an Sauerstoff. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auch Vauquelin. Später zeigte aber Breithaupt, daß der Arsengehalt dem lichten, der Antimongehalt dem dunklen Rotgültigerz zukommt. Daß Klaproth Arsen mit Antimon verwechselt haben sollte, ist kaum anzunehmen; liest man die Beschreibung seines Analysenganges, so kann man nicht zweifeln, daß er wirklich Antimon in Händen hatte und nicht Arsen. Es ist daher wohl am wahrscheinlichsten anzunehmen, daß seine lichten Rotgültigerz in Wahrheit dem dunklen Typus angehörten. Später hat er noch ein dunkles Rotgültigerz von Andreasberg untersucht und dabei ungefähr dieselben Ergebnisse erhalten wie bei den beiden anderen.

Über das Vorkommen der Alkalien in der Natur herrschte damals eine Ansicht, welche in der Bezeichnung „mineralogisches Laugensalz“ für Natron und „vegetabilisches Laugensalz“ für Kali ihren Ausdruck fand. Klaproth untersuchte eine ganze Reihe von Leuziten verschiedenen Ursprungs und stellte fest, daß sie aus „Kieselerde, Alaunerde und Pflanzenalkali“ bestehen.²¹⁾ Das letztere charakterisierte er bestimmt durch Fällung mit Weinsteinsäure. Hierdurch war zum erstenmal Kali als wesentlicher Bestandteil eines Minerals nachgewiesen. Er schlägt daher vor, „statt der damals üblichen Benennungen Pflanzenalkali, vegetabilisches Laugensalz, Pottasche etc. den Namen Kali festzusetzen; und statt der, dem alkalisch-salzigen Grundteile des Kochsalzes beigelegten Benennungen Mineralalkali, Soda etc. zu dem älteren Namen Natron zurückzukehren“. Wie es denn auch geschehen ist.

Unter den von Klaproth untersuchten Mineralien nenne ich noch den Honigstein, der in Thüringen, Böhmen und Mähren vorkommt und seinen Namen der honiggelben Farbe seiner oktaedrischen Kristalle verdankt. Über seine Zusammensetzung waren von zwei Seiten ganz widersprechende Angaben gemacht worden, so daß Klaproth sich zu einer erneuten Analyse entschloß.²²⁾ Diese führte ihn zu dem Ergebnis, daß der Honigstein das kristallwasserhaltige Aluminiumsalz einer eigentümlichen, damals noch unbekannten Pflanzensäure ist, welche er Honigsteinsäure nannte, und deren Eigenschaften er ausführlich beschrieben hat. Es ist die heutige, von Baeyer als Benzohexakarbonsäure charakterisierte Mellitsäure.

Von allgemeinerem Interesse war noch die 1788 von Klaproth ausgeführte Analyse des Arragonits, in dem er Kohlensäure und Kalk in demselben Verhältnisse fand wie im Kalkspat. Bis dahin glaubte man, daß Körper gleicher Zusammensetzung immer auch gleiche Kristallform und überhaupt gleiche physikalische Eigenschaften haben. Klaproth hat damit einen der ersten Beiträge zur Lehre vom Di- oder besser Heteromorphismus gegeben, welche aber erst 1821 durch Mitscherlich fest begründet wurde.

Auch eine nicht unbeträchtliche Anzahl von technischen und künstlerischen Produkten hat Klaproth untersucht. So analysierte er einige Bronzen von in der Stiftskirche zu Goslar aufbewahrten Altertümern.²³⁾ Unter diesen ist wohl am bekanntesten der sogenannte Krodoaltar, der angeblich einem Gotte der heidnischen Sachsen geweiht sein sollte, in Wahrheit aber wohl viel späteren Ursprungs ist. Er fand darin 69% Kupfer, 18% Zink und 13% Blei. In der Metallmasse des Kaiserstuhls von der Harzburg dagegen 92,50% Kupfer, 5% Zinn und 2,50% Blei. — Ferner untersuchte er mehrere farbige Glaspasten, welche zur Herstellung von Mosaiken in dem Landhause des Kaisers Tiberius auf Capri gedient hatten.²⁴⁾ In der roten Paste fand er als färbenden Bestandteil Kupfer, das offenbar als Oxydul darin enthalten war; in der grünen Kupferoxyd, in einer blauen Eisen. Letzteres ist um so auffallender, als schon damals von anderen Chemikern in antiken blauen Gläsern Kobalt nachgewiesen war, was Klaproth aber in seinem Falle nicht bestätigen konnte.

Wie schon bemerkt, war Klaproth einer der ersten und erfolgreichsten Verfechter der Lehre Lavoisiers in Deutschland. Aber nicht nur mit Worten hat er für ihre Verbreitung gewirkt, gelegentlich hat er sie auch experimentell gestützt. Manche Anhänger des phlogistischen Systems fanden es am bequemsten, die ihrer Theorie entgegenstehenden Tatsachen einfach zu leugnen. So behaupteten im Jahre 1785 zwei Florentiner Ärzte, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf glühendes Eisen entstehe gar kein brennbares Gas, sondern eine Mischung aus gewöhnlicher und dephlogistisierter Luft (Sauerstoff). Im folgenden Jahre ist diese Behauptung von Klaproth widerlegt worden.

Auch mit der Bekämpfung der Alchemie hat er sich einmal praktisch befaßt. Im Jahre 1787 wurde der Berliner Akademie ein Präparat eingesandt, in dem sich, wenn es angefeuchtet und warn-

gehalten werde, Gold erzeugen und wachsen sollte. Klaproth, dem dieses Präparat zur Prüfung übergeben wurde, fand Glaubersalz und Bittersalz in ein Harmagma eingehüllt, nebst beigefügtem Blattgold. Bei einer späteren Sendung fand er, „daß sich die Pflanze verschlechtert habe, sie trug jetzt nur unechtes Gold, Tombak“.

Klaproth hat den größeren Teil seiner in verschiedenen Werken und Zeitschriften zerstreuten mineralogisch-chemischen Arbeiten, in Verbindung mit noch nicht veröffentlichten, in sechs Bänden herausgegeben. Sie erschienen in der Zeit von 1795—1815 unter dem Titel: „Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper“.²⁵⁾ Die Zahl der darin enthaltenen Abhandlungen beträgt nicht weniger als 267. Die Überschriften der einzelnen Aufsätze lassen die große Bedeutung ihres Inhalts kaum ahnen. So verrät der Titel „Untersuchung der siebenbürgischen Golderze“ mit keinem Worte, daß in dieser Abhandlung die Entdeckung des Tellurs bekannt gemacht ist; und so in allen andern Fällen solcher Art. — Vielfach fordert er freimüting zur Wiederholung seiner Versuche und Prüfung der von ihm gemachten Angaben auf. Es war ihm eben nie um persönlichen Ruhm zu tun, sondern nur um den Fortschritt der Wissenschaft. [A. 226.]

Der Nachweis gasförmiger Blausäure in Luft.

Von A. SIEVERTS u. A. HERMSDORF.

Die in Amerika schon seit längerer Zeit ausgetübte Vernichtung von Ungeziefer mit gasförmiger Blausäure ist während des Krieges in Deutschland rasch in Aufnahme gekommen und hat sich ausgezeichnet bewährt. Das Verfahren ist deshalb auch im Frieden beibehalten, doch ist es nicht allgemein freigegeben worden.¹⁾ „Der Gebrauch von Blausäure zur Schädlingsbekämpfung ist in jeder Anwendungsform verboten. Dieses Verbot erstreckt sich nicht auf die Tätigkeit der Reichsschatzverwaltung, auf die wissenschaftliche Forschung in staatlichen und ihnen gleichgestellten Anstalten und die Tätigkeit der Deutschen Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H. Der Reichsminister für Ernährung und Landwirtschaft kann in besonderen Fällen weitere Ausnahmen von dem Verbot zulassen.“²⁾ Die Gründe für solche Einschränkungen liegen auf der Hand: die außergewöhnliche Giftigkeit der Blausäure bedingt zwar ihre hervorragende Wirksamkeit, bildet aber zugleich eine sehr ernste Gefahr für alle, die mit den Reagenzien hantieren und sich während oder nach der Desinfektion in den vergasten Räumen aufhalten müssen. Nur geschulte Arbeitskräfte unter sachverständiger Leitung dürfen deshalb die Vergasung vornehmen, und der vergaste Raum darf ohne Sauerstoffsicherung nicht eher betreten werden, als bis die Blausäure durch Lüftung praktisch vollständig entfernt ist. Diesen Zeitpunkt festzustellen, gibt es verschiedene Möglichkeiten; zunächst die Prüfung durch die eigenen Sinne. Sie wird z. B. von Bail³⁾ und von Skramlik⁴⁾ für ausreichend gehalten. Als Erkennungsmittel werden angegeben: der Geruch (nach Skramlik nur bei minimaler HCN Konzentration in der Luft wahrnehmbar), metallischer Geschmack, Gereiztheit der Schleimhäute (Kratzen in Hals und Nase), Reizung der Augenbindehäute, die dann auch „objektiv“ wahrnehmbar ist. Die subjektive Empfindlichkeit für die Wahrnehmung von Blausäure ist, wie die Erfahrungen in jedem Unterrichtslaboratorium lehren, und wie auch Bail ausdrücklich erwähnt, bei verschiedenen Personen sehr abweichend. Nicht anders ist es mit der Widerstandsfähigkeit gegen die Giftwirkung der Blausäure: neben ausgesprochenen Idiosynkrasien werden Beispiele erwähnt, wo verhältnismäßig große Blausäremengen ohne Schädigung vertragen wurden.⁵⁾ Auf keinen Fall aber können subjektive Prüfungen, bei denen Reizungen der Schleim- und Bindehäute durch HCN eine ausschlaggebende Rolle spielen, als ungefährlich oder gar als empfehlenswert bezeichnet werden.

In neuester Zeit haben deshalb Flury und Hase⁶⁾ versucht, mit der Blausäure gleichzeitig starke, aber ungiftige Reizstoffe zu vergasen, die durch ihren Reiz auf die menschlichen Sinnesorgane die Blausäuregefahr anzeigen sollten. „Hierbei ergab sich aber die Schwierigkeit, daß der Blausäure beigemengte andere Gase durch die Verschiedenheit der Absorption oder der Autoxydierbarkeit früher oder später als die Blausäure zum Verschwinden kommen, daß also die Dauer der Reizwirkung auf die Sinnesorgane nicht mit der Gegenwart der Blausäure im Raum zusammenfällt.“

Der zweite Weg, um einen vergasten Raum auf Anwesenheit von Blausäure zu prüfen, ist der Nachweis durch ein objektives Er-

²⁵⁾ Der 6. Band erschien auch unter dem Titel: „Chemische Abhandlungen gemischten Inhalts“.

¹⁾ Vgl. Koelsch Zentralbl. f. Gewerbehygiene 8, 93 u. 101 [1920].

²⁾ Vgl. Reichsgesetzblatt 1919, Nr. 31 und 1920, Nr. 151.

³⁾ Gesundheitsingenieur 42, 33 [1919].

⁴⁾ Öffentl. Gesundheitspflege 4, 387 [1920].

⁵⁾ Bail, I. c. S. 41, erwähnt, daß ein Artilleriefeuerwerker sich in zwei Versuchen je eine halbe Minute in einer Atmosphäre mit 1% (!) HCN aufgehalten habe, ohne Schaden zu nehmen. Ein Erfolg, der hoffentlich nicht zu Nachahmungen verführt! Über Unfälle vgl. z. B. Heller, diese Z. 33, 157 (1920) und Z. f. Medizinalbeamte 33, 197 [1920].

⁶⁾ Münch. mediz. Wochenschr. 1920, S. 779. Erfolgreich aber waren Versuche mit „Zyklon“, einer technischen Mischung von Cyankohlensäuremethylester und aethylester mit etwa 10% stark reizenden Chlorkohlensäureesters.

²¹⁾ Beitr. 2, 39.

²²⁾ Beitr. 3, 114.

²³⁾ Beitr. 6, 127.

²⁴⁾ Beitr. 6, 136.