

Wege des Wissens: Berliner Blau, 1706-1726

Dr. Alexander Kraft, Am Graben 48, 15732 Eichwalde
<kraftalex@aol.com>

Berliner Blau, auch Preußisch Blau genannt, ist ein, nach dem Ort seiner Entdeckung benanntes, tiefblaues Pigment. Chemisch ist es Eisen-(III)-hexacyanoferrat-(II), eine anorganische Komplexverbindung. Es bildet sich in sauren, wässrigen Lösungen von Eisen-(II)-salzen bei der Zugabe von Hexacyanoferrat(III)-haltigen Lösungen oder in Eisen-(III)-haltigen Lösungen bei der Zugabe von Hexacyanoferrat(II). Berliner Blau hat in Wasser eine sehr geringe Löslichkeit und zeigt ein ausgeprägtes Redoxverhalten. So kann es zu farblosem Eisen-(II)-hexacyanoferrat-(II) reduziert oder zu braunem Eisen-(III)-hexacyanoferrat-(III) oxidiert werden. Im Kontakt mit alkalischen wässrigen Lösungen wird Berliner Blau zerstört. Berliner Blau wird bis heute als Pigment eingesetzt. Derzeit beträgt die Weltjahresproduktion etwa 10.000 Tonnen. Dieser Aufsatz beschreibt die Phase von seiner ersten zufälligen Herstellung, über die geheim gehaltene Produktion bis zum Bekanntwerden des Herstellungsverfahrens.

Berlin um 1700

Zu Beginn des 18. Jahrhunderts hatte Berlin etwa 35.000 Einwohner. Konkret bestand das, was wir heute als Berliner Innenstadt kennen, aus den eigentlich selbstständigen Städten Berlin, Cölln und Friedrichswerder innerhalb der gewaltigen Festungsmauern und den neueren Städten Dorotheenstadt und Friedrichstadt außerhalb der Mauern. Zusätzlich waren mehrere Vorstädte vorhanden. Der Kurfürst von Brandenburg, Friedrich III. von Hohenzollern (1657-1713, Kurfürst seit 1688), residierte im Schloss in Cölln. Erst 1709 wurden die einzelnen Orte organisatorisch zu einer gemeinsamen Stadt Berlin zusammengeschlossen. Aber auch schon vorher sprach man oft einfach von Berlin, auch wenn man eine der anderen Teilstädte meinte. Seitdem sich Friedrich 1701 im ostpreußischen Königsberg selbst zum ersten König in Preußen gekrönt hatte, war Berlin auch königliche Residenzstadt.

Um 1700 war Berlin durch zahlreiche Baumaßnahmen und eine starke Zuwanderung geprägt. Die größte Einwanderergruppe waren die französischen Hugenotten, die etwa 10% der Bevölkerung stellten und besondere Rechte besaßen. Aber auch aus anderen Ländern und allen Teilen des Deutschen Reiches kamen Zuwanderer in die aufstrebende Stadt. Die vier jungen Männer, die für die Entdeckung und frühe Geschichte des Berliner Blau wichtig werden sollten, waren ebenfalls in dieser Zeit nach Berlin gekommen.

Die beteiligten Personen

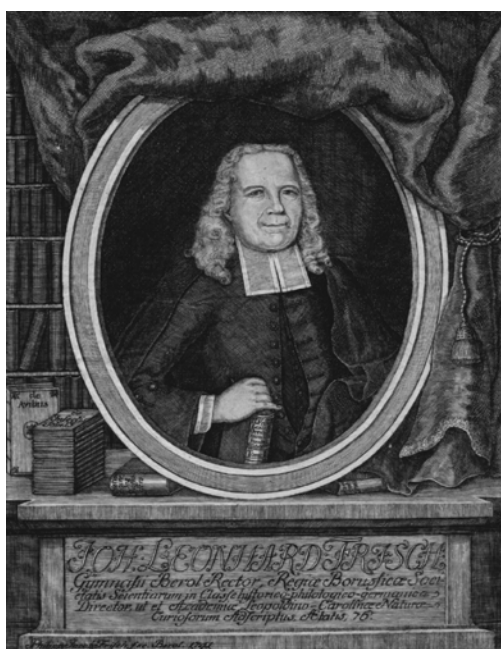


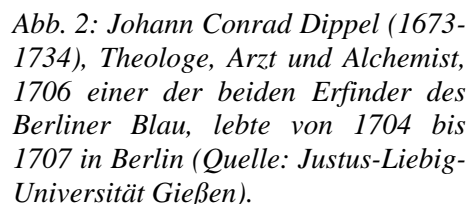
Abb. 1: Johann Leonhard Frisch (1666-1743), Lehrer und Naturforscher, verbesserte die Herstellung des Berliner Blau und produzierte es zusammen mit Diesbach in Berlin (Quelle: Leopoldina Halle).

Johann Leonhard Frisch (1666-1743) hatte schon ein abenteuerliches Leben hinter sich, als er als 32-jähriger 1698 nach Berlin kam. In der Oberpfalz geboren, wuchs er in Franken auf und hatte Theologie in Altdorf, Jena und Straßburg studiert. Von 1688 an bereiste er große Teile Europas, unterbrochen von Tätigkeiten als Verwalter eines landwirtschaftlichen Gutes und Erzieher junger Adliger in Deutschland. Seine letzte Reise führte ihn von den Niederlanden über Hamburg eher zufällig nach Berlin. Da er hier eine gute Anstellung als Lehrer am renommierten Gymnasium Zum Grauen Kloster bekam, wurde er in Berlin sesshaft. Frisch, der 1706 Mitglied der Königlich Preußischen Societät der Wissenschaften wurde, entwickelte sich in Berlin zum nebenberuflichen Sprach- und Naturforscher (Abb. 1). Er wurde später bekannt für seine Deutsch-Französischen und

Deutsch-Lateinischen Wörterbücher und seine beiden mehrbändigen illustrierten Abhandlungen über die Insekten und Vögel Deutschlands. Er war aber auch eine Zeit lang an der Chemie interessiert und nicht zuletzt unternehmerisch begabt.

Über Johann Jacob Diesbach (Lebensdaten unbekannt) weiß man leider bisher kaum etwas. Von ihm sind weder seine Lebensdaten noch ein Porträt überliefert. Aus dem Briefwechsel von Frisch mit Gottfried Wilhelm Leibniz, dem Präsi-

Johann Conrad Dippel (1673-1734) kam im Herbst 1704 im Alter von 31 Jahren nach Berlin. Er war 1673 als Sohn eines protestantischen Pfarrers auf Burg Frankenstein in Südhessen geboren worden (Abb. 2). Dippel hatte Theologie in Gießen und Straßburg studiert. Während seiner Studienzeit (1691-1696) schloss er sich der pietistischen Bewegung innerhalb des deutschen Protestantismus an. Sehr schnell vertrat er eine sehr radikale Spielart des Pietismus. Er veröffentlichte von 1697 an zahlreiche polemische theologische Streitschriften unter dem Pseudonym Christianus Democritus („der christliche Demokrit“). Diese verbauten ihm die eigentlich angestrebte Laufbahn in Kirchenämtern in seiner Heimat Hessen. Um 1700 begann er sich mit der Alchemie zu beschäftigen. Wie viele andere Alchemisten auch, versuchte er Gold aus Quecksilber herzustellen. Da Dippel der Ruf vorausging, ein vielversprechender Goldmacher zu sein, wurde er von Graf August zu Sayn-Wittgenstein (1663-1735, 1701-1710 Obersthofmarschall in Berlin, von 1723 an Wittgenstein-Hohenstein), damals Minister in Berlin berufen. Hier wurde ihm ein gut ausgerüstetes Labor gestellt. Dippel konnte jedoch nicht von seinen Alchemischen Diskursen lassen: Er verfasste auch in seiner Berliner Zeit zahlreiche Streitschriften.



- 5 -

seines Lehrherrn verwaltet und wurde dann in Berlin Geselle des Apothekers Schmedicke. Wenig später wechselte er zur Königlichen Hofapotheke, die in einem Seitenflügel des Schlosses untergebracht war. Bis 1711 wirkte er hier als Geselle mit besonderer Verantwortung für die Reiseapotheke des Königs.

Der Ausgangspunkt der Erfindung: Dippels Tieröl

Damit in einer wässrigen Lösung, welche gelöste Eisen-Ionen enthält, Berliner Blau ausfallen kann, muss Hexacyanoferrat hinzukommen. Entscheidend für die spätere zufällige Erfindung des Berliner Blau war daher die (ebenfalls unbeabsichtigte) Herstellung von Cyanid und Hexacyanoferrat durch Dippel.

Wahrscheinlich aufgrund der Erfolglosigkeit seiner Versuche, Gold aus unedlen Metallen herzustellen, begab sich Dippel auf die Suche nach einer „Universal Artzeney“.¹ Im so genannten Tieröl glaubte er sie gefunden zu haben. Es wurde durch trockene Destillation aus tierischen Substraten, vor allem Blut, gewonnen.² Ein so hergestelltes Tieröl enthält einen großen Anteil stickstofforganischer Verbindungen, u.a. Pyrrole und Nitrile. Es hat einen „sehr durchdringenden und ziemlich widrigen Geruch“.³ Dippels Tieröl zeichnete sich vor allen anderen zeitgenössischen Tierölen durch seine besondere Klarheit und Farblosigkeit aus, die durch eine bis zu fünfzehn Mal wiederholte Reinigung mit Pottasche erreicht wurde. Dazu wurde das Öl immer wieder mit Pottasche gemischt und wieder abdestilliert. Bei diesem Vorgang bildet sich in der Pottasche Cyanid und, in Gegenwart von Eisen, Hexacyanoferrat. Eisenquellen können eiserne Tiegel, oder bei Verwendung von Blut zur Tierölherstellung, dessen Eisengehalt sein. Offenbar verwendete Dippel die Pottasche wiederholt zur Tierölreinigung. Möglicherweise wurde sie von ihm zwischen den einzelnen Verwendungen durch Ausglühen regeneriert. Dadurch könnte die Cyanid- und Hexacyanoferratbildung verstärkt worden sein.⁴

Das Jahr der Erfindung: 1706

Bis vor wenigen Jahren wurde als Jahr der Erfindung des Berliner Blau meist 1704 genannt,⁵ manchmal auch der Zeitraum von 1704 bis 1707, also die Zeit, in der Dippel in Berlin war. Originalquellen für die Jahresangabe 1704 gibt es nicht. In einem handschriftlichen Manuskript der Berliner Staatsbibliothek findet man aber das Jahr 1706 als das Jahr der Erfindung des Berliner Blau angegeben.⁶ Diese Schrift stammt von Joachim Ernst Berger (1666-1734) einem in der Ucker-

mark geborenen Theologen und Lehrer. Er war von 1697 an Erster Prediger in der Berliner Friedrichstadt. Berger, der auch Autor mehrerer theologischer Werke war, verfasste eine handschriftliche Chronik für die Zeit von 1697 bis 1730. Sie trägt den Titel *Kerrn aller Fridrichs-Städtchen Begebenheiten*, beschreibt aber Ereignisse aus allen Berliner Teilstädten, allerdings mit besonderem Fokus auf seine Friedrichstadt. In der Chronik lautet der zweite Eintrag für das Jahr 1706:

...hat alhier ein Schweitzer [...] H. Joh. Jacob Diesbach, eine gewisse blau Farbe erfunden, und glücklich zum Vorschein gebracht, welche das bekannte Ultra-Marin noch in etwas übertreffen soll; dahero ietzo unter dem Nahmen, Preussisches Ultra-Marin oder Berliner Blau, solche günstig verkauft wird.⁷

Nur aus dieser Quelle kennen wir auch die Vornamen Diesbachs. Möglicherweise erfolgte die Erfindung des Berliner Blau also in der Berliner Friedrichstadt. Hier gab es auch eine besonders hohe Konzentration von Schweizer Einwanderern. Von den 102 Schweizern (ohne Frauen und Kinder), die 1711 in Berlin das Bürgerrecht bekamen, wohnten die mit Abstand meisten, nämlich 69, in der Friedrichstadt.⁸

Die Beschreibung der Erfindung durch Georg Ernst Stahl: 1731

Der Ablauf der zufälligen Erfindung des Berliner Blau wurde von Georg Ernst Stahl in einem 1731 erschienen Buch ziemlich genau beschrieben.⁹ Stahl (1659-1734), einer der ganz Großen in der Geschichte der Chemie, war 1715 von König Friedrich Wilhelm I. (1688-1740, König seit 1713) als Erster Königlicher Leibarzt von Halle nach Berlin berufen worden.

Stahl berichtet, dass Diesbach in Dippels Berliner Laboratorium einen Florentiner Lack herstellen wollte. Dazu wurde üblicherweise der rote Farbstoff Karminsäure aus getrockneten Cochenilleläusen in einer wässrigen Alaunlösung ausgezogen und durch Zugabe einer Pottaschelösung ausgefällt. Dabei entsteht ein rotes Pulver, bestehend aus weißem Aluminiumhydroxid mit dem daran adsorbiertem roten Farbstoff. – Diesbach hatte seine Karminsäurelösung vor der Ausfällung zusätzlich mit einer Eisensulfatlösung versetzt. Das sollte wohl den Farbton der Karminsäure von rot in Richtung violett verschieben. Für den letzten Schritt der Ausfällung verwendete Diesbach eine Charge Pottasche, die Dippel vorher schon bei seiner Tierölherstellung eingesetzt hatte. Sie war daher mit Hexacyanoferrat kontaminiert. Bei der Zugabe dieser Pottasche in die schon gelöste Eisensulfat enthaltende Lösung fiel Berliner Blau aus. Als Diesbach statt der

erwünschten rot-violetten eine tiefblaue Ausfällung erhielt, war er sehr überrascht. Nachdem er Dippel von dem Effekt berichtet hatte, erkannte dieser, dass die durch den vorherigen Gebrauch veränderte Pottasche die Blaubildung herbeigeführt haben musste. Dippel verbesserte das Verfahren, indem er die Pottasche direkt mit getrocknetem Blut kalzinierte.

Wie ging es weiter?

Dippel kam nicht mehr dazu, die Erfindung zusammen mit Diesbach in Berlin zu verwerten, da er Anfang 1707 nach einer kurzen Inhaftierung im Berliner Hausvogtei-Gefängnis und Freilassung gegen Kautionsauszahlung aus Brandenburg fliehen musste: Er hatte im Dezember 1706 in einer neuen theologischen Streitschrift unter anderem auch die schwedische protestantische Kirche und den schwedischen König Karl XII. angegriffen.¹⁰ Karl XII. (1682-1718, König seit 1697), ein gefürchteter Feldherr, hielt zu diesem Zeitpunkt mit einer starken Armee Sachsen besetzt und forderte von Preußen erneut die Verhaftung Dippels. Dieser entwich daraufhin, verkleidet als schwedischer Offizier, über Thüringen und Frankfurt am Main in die Niederlande. Offenbar suchte Diesbach nach Dippels Verschwinden einen neuen Geschäftspartner zur kommerziellen Nutzung der Erfindung. Dieser neue Partner wurde der Lehrer Johann Leonhard Frisch.

Berliner Blau im Briefwechsel zwischen Leibniz und Frisch

Viele Einzelheiten zum Berliner Blau im nun folgenden Zeitabschnitt bis 1716 kennen wir aus der Korrespondenz von Leibniz, hauptsächlich aus seinem Briefwechsel mit Frisch.¹¹ Leibniz (1646-1716) war ja Initiator und Präsident der in Berlin beheimateten Preußischen Societät der Wissenschaften, lebte aber selbst in Hannover. Daher korrespondierte er viel mit verschiedenen Berliner Mitgliedern der gelehrten Gesellschaft. Ein großer Teil der Korrespondenz ist erhalten und wird nach und nach im Rahmen der Leibniz-Edition veröffentlicht.

Mindestens vom März 1708 an wurde das Berliner Blau von Frisch und Diesbach ‚in Societät‘ hergestellt und vertrieben, wobei Diesbach die Herstellung und Frisch den Vertrieb übernahm. Vorher hatte Frisch zur Verbesserung der Rezeptur durch eine Säurebehandlung am Ende des Herstellungsprozesses beigetragen. Aus der Leibniz-Korrespondenz ergibt sich auch, dass Berliner Blau 1709 an den Maler Tobias Querfurt (1660-1734) in Wolfenbüttel geliefert wurde. Im gleichen Jahr tauchte erstmals gefälschtes Berliner Blau, wahrscheinlich auf der Basis von

Indigo, in Berlin auf. Auch der Schweizer Maler Joseph Werner (1637-1710), Direktor der Berliner Akademie der Künste, verwendete Berliner Blau. Von 1710 an wurde das neue blaue Pigment nach England geliefert. 1711 und 1712 vermittelte Leibniz den Verkauf von Berliner Blau an den Mathematiker Johann Bernoulli (1667-1748) in Basel. 1712 versuchten einige Italiener, Frisch die geheime Rezeptur für die Herstellung von Berliner Blau abzukaufen. Die von ihnen gebotene Summe war ihm aber zu gering. 1714 mussten in Paris zwei Ultramarinfabriken schließen, weil inzwischen große Mengen von Berliner Blau aus Berlin nach Paris gelangten. Ultramarin, dass aus dem im fernen Afghanistan abgebauten Lapislazuli hergestellt wurde, war ein von Malern sehr geschätztes, aber äußerst teures Blaupigment. Berliner Blau war wesentlich preiswerter. Immer wieder berichtete Frisch, dass eine große Nachfrage nach Berliner Blau bestehe, und dass er den Bedarf kaum befriedigen könne. Das Rezept zur Herstellung hielten Frisch und Diesbach weiterhin streng geheim. 1716 erfolgte die erste Lieferung von Berliner Blau nach Sankt Petersburg in Russland. Mit Leibniz' Tod enden dann leider die überlieferten Nachrichten zum Berliner Blau von Frisch und Diesbach.

Nicht nur im Briefwechsel mit Frisch, sondern auch an anderen Stellen der Leibniz-Korrespondenz taucht das Berliner Blau auf. Von großer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang ein Schreiben von Heinrich Hasperg (gestorben 1732) an Leibniz vom 17. August 1714.¹² Hasperg war Kirchenrat und Sekretär des Herzogs Anton Ulrich von Braunschweig-Wolfenbüttel (1633-1714, Herzog seit 1685) und in dessen Auftrag 1714 nacheinander in den Niederlanden, England und Frankreich. Er berichtet, dass der Pariser Chemiker Guillaume (auch Wilhelm) Homberg (1652-1715) wissen möchte, ob Leibniz nicht das Verfahren kenne, mit dem man die blaue Farbe für die Miniatur herstelle, die man in Berlin macht. Weder Hasperg noch Homberg wüssten, wer der Erfinder sei. Ein Deutscher in Holland, der „Dipelius“ heiße, stelle sie ebenfalls her. Hasperg habe ein Muster davon mitgebracht, welches aber nicht so schön sei wie das Berliner. Aus dem Inhalt dieses Briefes wird klar, dass auch Dippel bei seinem Aufenthalt in den Niederlanden Berliner Blau hergestellt und verkauft hat.

1709: Ein frühes Gemälde mit Berliner Blau

In einem Forschungsprojekt der Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg wurden vor einigen Jahren zahlreiche im Besitz der Stiftung befindliche Gemälde des frühen 18. Jahrhunderts auf die Verwendung von Berli-



Abb. 3: „Die Grablegung Christi“ des Malers Pieter van der Werff (1665-1722) in der Bildergalerie Sanssouci in Potsdam: Das bisher früheste Gemälde, auf dem Berliner Blau nachgewiesen werden konnte (Foto des Autors 2010).

ner Blau hin untersucht.¹³ Es ergaben sich vielfache Funde, unter denen das bisher älteste Gemälde, für welches Berliner Blau verwendet wurde, nachgewiesen werden konnte: „Die Grablegung Christi“ von Pieter van der Werff (1665-1722). Dieses Gemälde (Abb. 3) entstand 1709, wahrscheinlich in den Niederlanden. Heute ist das kleinformatige Gemälde in der Bildergalerie Sanssouci in Potsdam zu sehen. Berliner Blau wurde in diesem Gemälde im Mantel der Maria und im Himmel gefunden. Möglicherweise hatte Pieter van der Werff 1709 sein Berliner Blau von Dippel bezogen. Dieser lebte ja seit seiner Flucht aus Berlin im niederländischen Maarssen bei Utrecht, wo er, wie wir gesehen haben, ebenfalls Berliner Blau produzierte.

In den folgenden Jahren, zwischen 1710 und 1715, findet sich Berliner Blau auf einer Vielzahl von Gemälden der preußischen Hofmaler, bei Werken von Pesne, Gerike, Manyoki und Weidemann,¹⁴ aber auch bei Pariser Malern, wie Antoine Watteau.

SERIVS EXHIBITA.

Notitia Cœrulei Berolinensis

hæper inventi.

Pictores, qui coloribus suis oleum admiscent, paucos illorum habent, quibus cœrulea exprimant: eosque tales, ut jure commodiores desiderent. Ex vulgaribus enim alius mixturam cum oleo non respuit quidem, sed non diu in opere durat; subviridis, subpallidus, ferrugineus, aut planè sordidus fit: Alius constans quidem & satis pulcher, sed arenosus est, & hoc vitium, quò ad subtiliorem artificis laborem est incommodus, si vel anni spatium in eo terendo consumeretur, non tolli potest. Optimus omnium, quem vulgo Ultramarinum sive Azurinum vocant, qui ex lapide Lazuli conficitur, non modo pretio suo multos deterret; sed & aliorum colorum mixturam non libenter admittit; & hinc tantum in eminentiis pulchritudinem suam monstrare potest: ad umbras in utilis est. Hoc justum artificum desiderium cœruleus color, qui ante aliquot annos hic Berolini inventus est, & nunc, post varia variorum accuratissima examina, audacter in scenam prodit; si non explere, certè lenire potest. Nihil enim harum incommoditatum habet: In oleo splendorem suum potissimum ostendit. Ubique vero, in aqua, in oleo, & aliis liquoribus, quibus pingi potest, tam durabilis reperitur, quam qui maxime. Aqua illa fortis, ut à Chymicis appellatur, quæ omnia arrodit aut dissolvit, eum adeò non mutat, multo minus exstinguit, ut potius lucidiorem reddat. Et ut quædam cœrulei coloris genera in encaustica pictura (Schmelzwerk / email,) adhiberi possunt, & igne, ut ita dicam, sicco non desentur: sic novus hic color igni humido (quod nomen aquæ illi forti & omnia destruenti, meritò dari potest) fortius resistit, quem vix alius ex omnibus colorum generibus perferre potest. Hinc multo minus leviores & communiores pictorum explorationes timet, ut: succum ex malis citreis expressum &c. Non mutatur in loci, aut aeris sive tempestatis mutatione. Vivit in calce viva, ejusque album,

B b b

ut

Abb. 4: Erste Seite der ersten Veröffentlichung zum Berliner Blau in den Miscellanea Berolinensia von 1710.

1710: Die erste Veröffentlichung zum Berliner Blau

1710 wurde die erste Publikation zum Berliner Blau in der neuen Zeitschrift der Königlich Preußischen Societät der Wissenschaften, den *Miscellanea Berolinensia*, veröffentlicht.¹⁵ Autor des anonym publizierten Beitrages war Frisch.¹⁶ In diesem zweiseitigen lateinischen Text mit dem Titel „*Notitia Coerulei Berolinensis nuper inventi*“ (Notiz über das neu entwickelte Berliner Blau) wird die Herstellungsmethode des neuen blauen Pigmentes allerdings nicht beschrieben (Abb. 4). Es wird nur mitgeteilt, dass es „vor kurzem“ in Berlin erfunden worden sei, und es werden die hervorragenden Eigenschaften dieses Pigmentes gepriesen. Außerdem sei es ungiftig und koste weniger als den zehnten Teil des Ultramarin. Schließlich wird der Hinweis gegeben, dass man es beim Buchhändler der Societät der Wissenschaften kaufen könne. Der Text entspricht mehr einer Werbeschrift, was für einen wissenschaftlichen Beitrag auch in der damaligen Zeit sehr ungewöhnlich ist.

Dippels weiterer Weg

Johann Conrad Dippel, der in den Niederlanden 1711 einen medizinischen Dokortitel erworben hatte, verließ das Land 1714 und wandte sich nach Altona. Diese Nachbarstadt Hamburgs gehörte damals zum Herrschaftsbereich des dänischen Königs. Ob Dippel die Niederlande wegen hoher Schulden oder aufgrund einer neuen theologischen Streitschrift verlassen musste, ist bisher nicht geklärt. Auch ob er in Altona ebenfalls Berliner Blau herstellte, weiß man nicht. Es ist aber nicht unwahrscheinlich.

Wie schon öfter in seinem Leben gelang es Dippel auch in Altona, sich nach einigen Jahren äußerst unbeliebt zu machen. Diesmal führten seine neuerlichen aggressiven Streitschriften und die Denunziation des Vertreters der dänischen Krone in der Stadt aber zu seiner Verhaftung. Er wurde 1719 zu lebenslanger Haft verurteilt und auf die Insel Bornholm gebracht. Damit war er als Konkurrent der Berliner-Blau-Produzenten Diesbach und Frisch in Berlin ausgeschaltet. Sie hatten jetzt ein Monopol auf die Herstellung dieses Pigmentes.

Als Dippel 1726 begnadigt wurde, war die Herstellungsvorschrift für Berliner Blau schon veröffentlicht und allgemein bekannt geworden. Im Anschluss an seine Begnadigung musste Dippel Dänemark verlassen. Nach einem Zwischenspiel in Schweden (er wurde auch hier des Landes verwiesen) ging Dippel 1729 schließlich in die Grafschaft Wittgenstein, wo er, im Alter etwas ruhiger gewor-

den, im Städtchen Berleburg den Rest seines Lebens verbrachte. Er starb 1734 auf Schloss Wittgenstein, wo er im Auftrag des Grafen August zu Sayn-Wittgenstein, seines einstigen Berliner Förderers, alchemistische Experimente durchführte.

Das Klefeker-Rezept

Dem Versuch der Berliner Blau-Produzenten, ihr Herstellungsrezept geheim zu halten, konnte auf Dauer kein Erfolg beschieden sein. So findet sich ein Brief des Hamburger Kaufmanns und Hobby-Alchemisten Detlev Klefeker (1675-1750) an den Freiburger Bergrat und Chemiker Johann Friedrich Henckel (1678-1744) mit einer detaillierten Anleitung zur Herstellung des Berliner Blau in der Henckelschen Briefsammlung.¹⁷ Das Rezept wurde von Detlev Klefeker im Juni 1722 in einem Brief an Henckel in Freiberg geschickt. Es ist nicht ganz klar, ob es einige Jahre zuvor von Klefeker selbst bzw. von dessen Freund Wichert für 2.000 Taler in Berlin, von einem Mitarbeiter Diesbachs und Frischs, oder in Hamburg, vielleicht von Dippel, erworben wurde. Dippel lebte ja von 1714 bis 1719 in Altona, der Nachbarstadt von Hamburg. Klefeker und Wichert waren Hamburger. Wichert war Arzt. Klefeker, der insbesondere mit exotischen Gewächsen handelte, hatte des Öfteren als Kaufmann in Berlin zu tun und trug außerdem den Titel eines preußischen Garten Commissairs. Die Absenderangabe des Briefes mit dem Rezept ist Michael Gottheil (Pseudonym von Klefeker), Berlin. 1736 veröffentlichte Klefeker unter dem Pseudonym Pyrophilus auch ein alchemistisches Buch mit dem Titel *Das Fundament der Lehre vom Stein der Weisen*.

Nach Klefeker wurde getrocknetes Ochsenblut mit Pottasche vermischt und „alsdann so lange gebrannt, bis keine Flamme mehr verspürt wird“. Die erhaltene „Materie“ wurde mit Wasser ausgelaugt. Dann nahm er gestoßene Cochenille und Alaun und machte daraus mit Wasser eine rote Tinktur. Eine dritte Lösung wurde aus Alaun und Eisensulfat hergestellt. Diese drei Lösungen goss man zusammen und erhielt eine blaue Ausfällung, die man mit Wasser wusch und dann trocknete. In diesem Herstellungsrezept wird erstaunlicherweise noch die eigentlich völlig unnötige Cochenille verwendet, wie schon bei der ersten zufälligen, von Stahl beschriebenen Synthese.

Das Dresdner Rezept

Ein weiteres frühes Berliner Blau-Rezept wurde vor kurzem in einem Konvolut von Schriften, die wahrscheinlich aus dem Nachlass Johann Friedrich Böttgers (1682-1719) stammen, entdeckt. Dieses Rezept mit dem Titel „Berliner Blau zu machen“ beschreibt ebenfalls detailliert mit genauen Mengenangaben die einzelnen Schritte zur Herstellung des Berliner Blau.¹⁸ Auch zu diesem Rezept gehört die Herstellung eines Cochenilleauszuges.

Da man in Sachsen also offenbar bereits vor 1719 im Besitz eines funktionierenden Berliner Blau-Rezeptes war, konnte man hier also schon vor dem allgemeinen Bekanntwerden der Herstellungsvorschrift im Jahr 1724 selbst Berliner Blau herstellen. Die Verwendung der eigentlich unnötigen Cochenille ist dabei ein deutlicher Hinweis auf die Echtheit des Rezeptes. Man hat Berliner Blau in Dresden auch tatsächlich als Kaltmalfarbe auf schwarz lackiertem Böttgersteinzeug eingesetzt.¹⁹ Das war ein Produkt der Porzellanmanufaktur Meissen etwa zwischen 1710 und 1719. Ob das auf diesen Waren verwendete Berliner Blau in Sachsen oder Berlin hergestellt wurde, lässt sich nicht mehr ermitteln. Auch die Frage, wie Böttger an die eigentlich streng gehütete Rezeptur für das neue Blaupigment gekommen ist, dürfte kaum noch zu klären sein.

1723: Caspar Neumanns Briefe an John Woodward

Zur Zeit der Erfindung des Berliner Blau war Caspar Neumann Geselle an der Königlichen Hofapotheke in Berlin. Das blieb er bis 1711. Daher wird er die Markteinführung und den Erfolg des neuen Blaupigmentes interessiert beobachtet haben. Möglicherweise wird er sich auch gefragt haben, ob es nicht möglich sei, diese Substanz selbst herzustellen. Als Reiseapotheker und gut Klavier spielender Laienkünstler war Neumann zu einem Günstling König Friedrich I. geworden. Dieser schickte Caspar Neumann daher zur Verbesserung seiner Ausbildung als Apotheker und Chemiker 1711 auf eine Lehrreise durch Europa – auf Kosten des Staates. Als Neumann nach mehreren Zwischenstationen in Deutschland und den Niederlanden 1713 in England angekommen war, erhielt er die Nachricht vom Tod des preußischen Königs. Dessen Nachfolger, der sparsame Soldatenkönig Friedrich Wilhelm I., kappte sofort energisch die viel zu hohen Staatsausgaben. Auch Neumann wurde ohne Vorwarnung gekündigt, seine Reisekosten gestrichen (Abb. 5). Trotzdem blieb Neumann bis 1718 in England. Sein Brot verdiente er als Laborant eines erfolgreichen Chirurgen, der zum Hob-

by ein eigenes chemisches Laboratorium betrieb. Neumann musste täglich im Auftrag seines Arbeitgebers experimentieren, die Versuche dokumentieren und mit ihm besprechen. Neumann lernte schnell Englisch, kam in Bekanntschaft mit vielen Chemikern, Ärzten, Apothekern und anderen Gelehrten und wurde auch zu Zusammenkünften der Apothekergilde und der Royal Society, der damals bedeutendsten gelehrten Gesellschaft Europas, eingeladen. Da er jetzt ein geregeltes, gutes Einkommen hatte, in Gelehrtenkreisen sehr geachtet war und sich auch ansonsten in London sehr wohl fühlte, beschloss Neumann, in England zu bleiben. Allerdings wollte er noch einmal nach Berlin reisen, um dort seine persönlichen Angelegenheiten zu regeln. Dabei traf er mit dem einflussreichen Georg Ernst Stahl zusammen. Stahl erkannte bei Fachgesprächen schnell, was für ein talentierter und inzwischen auch erfahrener Chemiker und Apotheker Neumann war und versuchte ihn für Berlin zurückzugewinnen. Das gelang auch, indem er ihm für die Zukunft den Chefposten in der Hofapotheke anbot und für die nächste Zeit die Fortsetzung seiner Bildungsreise bei erneuter Übernahme der Kosten durch den König. Neumann konnte dieses Angebot nicht ausschlagen und ging noch 1716 als erstes wieder nach England. Von Anfang 1719 war Caspar Neumann dann bis zu seinem Tod 1737 Leiter der Berliner Hofapotheke.



Abb. 5: Caspar Neumann (1683-1737), Berliner Apotheker und Chemiker, übermittelte 1723 das Rezept zur Herstellung des Berliner Blau an John Woodward in London (Quelle: Leopoldina Halle).

Im Archiv der Royal Society in London befinden sich zwei Exzerpte von Briefen Neumanns an John Woodward vom Juni und November 1723.²⁰ In diesen beiden Briefen teilt Neumann Woodward eine Vorschrift zur bisher geheimen Herstellung des Berliner Blau mit. Er schreibt im ersten dieser beiden Briefe, dass er sich tief in der Schuld der Royal Society fühlen würde und nach etwas suche, diese Schuld abzutragen. Dazu bietet er die Übersendung einer Vorschrift zur Herstellung des Berliner Blau an, wie es von seinem Freund Frisch hergestellt würde. Er hätte die Rezeptur aber nicht von Frisch erhalten und auch nie mit Frisch über das Berliner Blau gesprochen. Vielmehr hätte er die Herstellungsvor-

schrift selbst mit viel Aufwand entwickelt, nachdem er etwas über die verwendeten Ausgangsstoffe erfahren habe. Er fragte, ob die Royal Society Interesse daran habe. Bei einer Veröffentlichung der Vorschrift forderte er allerdings, dass sie nicht unter seinem Namen erfolgen solle. Die Royal Society war offenbar an der Herstellungsmethode für Berliner Blau interessiert, denn in seinem zweiten Brief von 1723 sandte Neumann eine detaillierte auf lateinisch verfasste Herstellungsvorschrift.

1724: John Woodward veröffentlicht das Herstellungsrezept

Der Adressat von Caspar Neumanns Briefen war John Woodward (1665-1728), ein Londoner Arzt und Professor für Naturlehre am Gresham College in London sowie prominentes Mitglied der Royal Society. Woodward war allerdings kein Chemiker, sondern als Naturforscher eher auf dem Feld der Geologie tätig. Er präsentierte die ihm von Neumann zugesandte Herstellungsvorschrift für Berliner Blau am 9. Januar 1724 bei einem Treffen der Royal Society. Da Woodward aber nicht beurteilen konnte, ob das Neumannsche Rezept auch wirklich Berliner Blau ergebe, bat er einen Chemiker der Royal Society namens John Brown, die Rezeptur zu überprüfen.

John Brown (manchmal auch als Bowne geschrieben) war ein englischer Apotheker und Chemiker. Sein Vater hieß ebenfalls John Brown. John Brown jr. beendete 1697 seine Apothekerlehre und wurde 1721 Mitglied der Royal Society. Er starb 1735. Er überprüfte und bestätigte Neumanns Berliner Blau-Rezept. Außerdem führte er weitergehende Experimente durch und konnte zeigen, dass zur Berliner Blau-Herstellung nicht nur Tierblut sondern auch Fleisch („beef“) als Ausgangsstoff verwendet werden kann. John Brown präsentierte seine experimentellen Ergebnisse auf zwei Treffen der Royal Society, am 2. und am 16. April 1724. In dem Heft der *Philosophical Transactions of the Royal Society* für Januar und Februar 1724 wurden Woodward und Browns Beiträge abgedruckt.²¹ Woodward's Text war die anonyme Veröffentlichung der auf lateinisch verfassten Vorschrift Caspar Neumanns. Die deutsche Übersetzung des Titels lautet in etwa: „Herstellung von Preußisch Blau, aus Deutschland gesandt an John Woodward“. Das Heft erschien wahrscheinlich Mitte 1724 in Druckform. Von diesem Zeitpunkt an war die Herstellungsvorschrift für Berliner Blau allgemein zugänglich. Die Berliner Produzenten hatten ihr Herstellungsmonopol endgültig verloren. Bemerkenswert ist bei Neumanns Vorschrift insbesondere, dass nach dieser Herstellungsmethode keine Cochenille mehr verwendet wird, zum Ende aber zusätzlich Salzsäure zugegeben wird, während sie ansonsten im Wesentlichen der später von Stahl

später von Stahl und vorher von Klefeker und im Dresdner Rezept beschriebenen Präparationsmethode entspricht. Der Verzicht auf die Verwendung der Cochenille wird die Qualität des Berliner Blau verbessert und seine Herstellungskosten gesenkt haben.

Schlussbemerkungen

Schon ein Jahr später, 1725, berichtete der französische Chemiker Étienne-François Geoffroy (1672-1731, auch Geoffroy der Ältere), dass Berliner Blau in London in großer Menge hergestellt werde und dass dieses Berliner Blau lebhafter und glänzender als das der Herren in Berlin sei, entweder, weil diese, ihres Vertriebes gewiss, dieses nicht so sorgfältig oder weil sie es anders machten.²²

Summary: Ways of Knowing: Prussian Blue 1706-1726

Prussian Blue is a pigment with a deep blue colour named after the Kingdom of Prussia, the country in which its invention took place in 1706. Chemically, Prussian Blue is ferric ferrocyanide, an inorganic complex compound. It is formed in acidic solutions of iron-(II) salts by addition of hexacyanoferrate (III), or iron-(III) containing solutions upon addition of hexacyanoferrate-(II). Prussian Blue has a very low solubility in water and a pronounced redox behaviour. It can be reduced to colourless ferrous ferrocyanide or oxidized to brown ferric ferricyanide. In contact with alkaline media, Prussian Blue is destroyed. Prussian Blue is still in use as a blue pigment today. Its annual world production is about 10,000 tons per year.

This article describes the first phase of the history of Prussian Blue. This phase started with the accidental invention in 1706. This was followed by some years with the secret production of this material. This ended in 1724 when the preparation process was published in a scientific journal. By 1726 the production of Prussian Blue was common in Europe.

Dieser Beitrag beruht auf einem Vortrag, gehalten auf der Vortragstagung der Fachgruppe Geschichte der Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 12. September 2011 in Rostock.

- ¹ Johann Conrad Dippel, *Vitae animalis morbus et medicina*, (Leiden: Luchtmann, 1711). Das ist die Promotionsschrift von Dippel an der Universität Leiden. Darin erwähnt er sein Tieröl zum ersten Mal in Druckform als hervorragendes Medikament. In einer kritisch kommentierten deutschsprachigen Ausgabe von 1736 (*Die Krankheit und Artzney des animalischen Lebens* (Regensburg: Montag, 1736)) finden sich die Ausführungen zum Tieröl auf S. 194-206, hier S. 196.
- ² Holger Andreas, „Zur Chemie von Johann Conrad Dippel“, *Mitteilungen der Fachgruppe Geschichte der Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker* 9 (1993), S. 11-18.
- ³ Dippel, *Krankheit und Artzney*. Der anonyme Kommentator schreibt zum Tieröl u.a. (S. 206): „Wem sein Leben lieb, der lasse das Zeug aus und vom Leibe“.
- ⁴ Holger Andreas: persönliche Mitteilung 2011.
- ⁵ Beispiele für die sehr häufige Nennung des Jahres 1704: Carl Günther Ludovici, *Allgemeine Schatzkammer der Kaufmannschaft Oder Vollständiges Lexicon Aller Handlungen und Gewerbe So wohl in Deutschland als auswärtigen Königreichen und Ländern*, Erster Theil (Leipzig: Heinsius, 1741), S. 474; *Allgemeine deutsche Real-Encyclopädie für die gebildeten Stände: (Conversations-Lexikon)*, Erster Band, (Reutlingen: Fleischhauer und Spohn, 1830), S. 817; Edmund Oskar von Lippmann, *Zeittafeln zur Geschichte der Organischen Chemie. Ein Versuch* (Berlin: J. Springer, 1921), S. 3; sowie Dirk Flottmann/Detlev Forst/Helmut Roßwag, *Chemie für Ingenieure: Grundlagen und Praxisbeispiele* (Heidelberg – Berlin: Springer, 2004), S. 139.
- ⁶ Jens Bartoll/Bärbel Jackisch/Mechthild Most/Eva Wenders de Calisse/Christoph Martin Vogtherr, „Early Prussian Blue: Blue and green pigments in the paintings by Watteau, Lancret and Pater in the collection of Frederick II of Prussia“, *Technè* 25 (2007), S. 39-46; Alexander Kraft, „On the discovery and history of Prussian Blue“, *Bulletin for the History of Chemistry* 33 (2008), S. 61-67.
- ⁷ Joachim Ernst Berger, *Kern aller Fridrichs-Städtischen Begebenheiten*, Berliner Staatsbibliothek Preußischer Kulturbesitz, Handschriftenabteilung, Ms. Bor. Quart. 124, Berlin ca. 1730, S. 26.
- ⁸ Alexander Kraft, „Alchemie in Berlin: Erfindung und Verbreitung des Berliner Blau“, *Mitteilungen des Vereins für die Geschichte Berlins* 105 (2009), S. 234-245.
- ⁹ Georg Ernst Stahl, *Experimenta, observationes, animadversiones, CCC numero, chymicae et physicae* (Berlin: Haude, 1731), S. 280-284.
- ¹⁰ Johann Conrad Dippel, *Unpartheiische Gedancken über eines so genannten Schwedischen Theologi kurtzen Bericht von den Pietisten* (Laodice 1706).
- ¹¹ Der Briefwechsel zwischen Frisch und Leibniz wurde erstmals 1896 veröffentlicht: Leopold Hermann Fischer (Hg.), *Joh. Leonh. Frisch's Briefwechsel mit G.W. Leibniz* (Berlin: Verlag P. Stankewicz, 1896). Allerdings sind die Briefe nur zum Teil vollständig abgedruckt, einige fehlen auch. Vollständig veröffentlicht werden die Briefe im Rahmen der Leibniz Edition: *Sämtliche Schriften und Briefe* mehrerer deutscher Wissenschaftsakademien. Diese Edition ist ein Jahrhundertwerk und befindet sich sicher noch einige Zeit in Arbeit. Von Zeit zu Zeit erscheinen neue Bände, Zwischenergebnisse sind im Internet zugänglich unter: <<http://www.leibniz-edition.de/>> (21.9.2012).

- ¹² Gottfried Wilhelm Leibniz, *Sämtliche Schriften und Briefe, Reihe I, Allgemeiner, politischer und historischer Briefwechsel*, Transkriptionen Januar bis Dezember 1714, n° 302, S. 412-415. (Internet-Version vom 2.2.2010: <<http://www.gwlb.de/Leibniz/Leibnizarchiv/Veroeffentlichungen/1714ReiheIA.pdf>>).
- ¹³ Bartoll u.a., „Prussian Blue“.
- ¹⁴ Jens Bartoll, „Frühe Spuren des Berliner Blaus auf Gemälden in den preußischen Königsschlössern“, In: *Die Kunst zu bewahren: Restaurierung in den preußischen Schlössern und Gärten*. Jahrbuch der Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg, Bd 8, 2006 (Berlin: 2010), S. 219-227.
- ¹⁵ [Johann Leonhard Frisch], „Notitia Coerulei Berolinensis nuper inventi“, *Miscellanea Berolinensia ad incrementum Scientiarum* 1 (1710), S. 377-378.
- ¹⁶ Alexander Kraft, „Notitia Coerulei Berolinensis Nuper Inventi: On the 300th Anniversary of the first publication on Prussian Blue“, *Bulletin for the History of Chemistry* 36 (2011), S. 3-9.
- ¹⁷ Detlev Klefeker, „Aufrichtige Beschreibung der Berliner blauen Farbe, dem rechten Ultramarin ähnlich“, *Mineralogische, Chemische und Alchymistische Briefe von reisenden und andern Gelehrten an den ehemaligen chursächsischen Bergrath J.F. Henkel, Teil 2* (Dresden 1794), S. 191-195.
- ¹⁸ [Anon.], „Berliner Blau zu machen“, *Verschiedene Rezepte und Konzepte*, Staatliche Kunstsammlung Dresden (SKD) Archiv PS, S. 42-44.
- ¹⁹ Costanza Miliani/Brenda Doherty/Alessia Daveri/Anette Loesch/Heike Ulbricht/Brunetto G. Brunetti/Antonio Sgamellotti, „In situ non-invasive investigation on the painting techniques of early Meissen Stoneware“, *Spectrochimica Acta Part A* 73 (2009), S. 587-592.
- ²⁰ Alexander Kraft, „On two letters from Caspar Neumann to John Woodward revealing the secret method for preparation of Prussian Blue“, *Bulletin for the History of Chemistry* 34 (2009), S. 134-140.
- ²¹ [Caspar Neumann], „Praeparatio Caerulei Prussiaci ex Germania missa ad Johannem Woodward“, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 33 (1724), S. 15-17; John Brown, „Observations and experiments upon the foregoing preparation“, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 33 (1724), S. 17-24.
- ²² Étienne-François Geoffroy, „Observations sur la Preparation du Bleu de Prusse ou de Berlin“, *Histoire de l'Academie royale des Sciences avec les Memoires* (1725), S. 153-172.