

Phosphor

Von der Lichtmaterie zum chemischen Element

Von F. Krafft^[*]

Vor nunmehr genau 300 Jahren wurde in Hamburg von einem Hennig Brand, doctor medicinae, wie er sich nennt, und „Chymist“, ein seltsamer Stoff im menschlichen Urin entdeckt, dem einige Jahre später der schon für andere unter gewissen Umständen selbstleuchtende Stoffe gebräuchliche Name phosphorus („Lichtträger“) gegeben wurde und der wegen seiner Eigenschaften im ausgehenden 17. Jahrhundert großes Aufsehen erregte. Es waren jedoch andere, die in erster Linie von dieser Entdeckung Brands profitierten: Johann Daniel Krafft, Johann Kunckel, Gottfried Wilhelm Leibniz, welche die Schwächen des Entdeckers auszunutzen verstanden. Das „kalte Feuer“, wie Brand seinen Stoff nannte, galt ursprünglich als elementarer Licht- oder Feuerstoff. Seine Zugehörigkeit zu den chemischen Elementen konnte erst mit dem Entstehen der antiphlogistischen Chemie Antoine Laurent Lavoisiers erkannt werden, für deren Ausbildung der Phosphor etwas mehr als hundert Jahre nach der Entdeckung, vor jetzt fast zweihundert Jahren, eine entscheidende Rolle spielen sollte.

1. Das Jahr der Entdeckung

„*Inter inventa nostri seculi non minimum habendum est Phosphorus igneus ...*“, schreibt *Gottfried Wilhelm Leibniz* in seiner 1710 erschienenen „*Historia inventionis Phosphori*“^[1]: „*Nicht die unbedeutendste unter den Entdeckungen unserer Zeit ist der Phosphorus igneus, der sich von den anderen selbstleuchtenden Körpern dadurch unterscheidet, daß er tatsächlich nichts anderes als ein verborgenes Feuer (ignis quidam tectus) ist, das sich durch Licht und Rauch offenbart, sobald es jedoch stärker gerieben wird, in eine Flamme ausbricht. Diese Entdeckung wurde um das Jahr 1677 öffentlich bekannt (Id inventum circa annum 1677 prodiit ...) ...*“

Johann Daniel Krafft (Kraft, Crafft) (1624–1697), kurfürstlicher Handelsrat zu Dresden, hatte diesen Stoff zusammen mit drei anderen „Phosphoren“ allerdings schon am 24. April 1676 am Hofe des Großen Kurfürsten *Friedrich Wilhelm von Brandenburg* in Berlin, ohne den Entdecker oder die Herkunft aber zu nennen, vorgeführt, worüber dessen Leibarzt *Johann Sigismund Elsholz* (1623–1688) in einer vom 20. Mai 1676 datierten Schrift „*De Phosphoris quatuor observatio*“ Bericht erstattete^[46]. Im September 1677 teilt derselbe *Krafft* *Robert Boyle* (1627–1691) mit, daß eine seiner Phosphorproben, die er von unserem *Brand* erhalten habe, schon seit zwei Jahren leuchte^[2].

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Krafft

Institut für Geschichte der Naturwissenschaften
der Universität
2 Hamburg 13, Moorweidenstraße 9

[1] *G. W. Leibniz*: *Historia inventionis Phosphori. Miscellanea Berolinensis ad incrementum scientiarum I*, 91–98 (Sumptibus J. Ch. Papenii, Berlin 1710).

[2] *R. Boyle*: *A Short Memorial of some Observations made upon an Artificial Substance, that shines without any precedent Illustration* (Sept. 1677). *Lectures and Collections made by Robert Hooke, Secretary of the Royal Society, London 1678*, S. 57–66 (Nachdr. *R. T. Gunther*: *Early science in Oxford*, Bd. VIII. Oxford University Press, Oxford 1931, S. 273–282).

Um dieselbe Zeit besaß auch *Johann Kunckel* (1630 bis 1703), einer der angesehensten „Chymisten“ seiner Zeit, diesen Stoff. Der mit ihm befreundete Professor der Rhetorik in Wittenberg, *Georg Caspar Kirchmaier* (1637–1700), schreibt darüber in dem kleinen, 1676 erschienenen Traktat „*Noctiluca constans et per vices fulgorans, diutissime quae sita, nunc reperta*“, dessen Vorwort vom 11. September 1676 datiert (3. Kapitel: *De noctiluca aliqua constanti*):

„*Beinahe sechs Monate sind verflossen, seit er [d. i. Kunckel] mir erstmals eröffnete, daß er im Besitze des „ewigen Lichtes“ sei ... Wielange der kunstfertige Mann mit Sammeln und Vorbereiten des Ausgangsmaterials verbracht hat, will ich nicht darlegen; allein damit will ich mich begnügen, erwähnt zu haben, daß er damals, als er – nicht vor dem 25. Juli – das Werk wiederholte, trotz gewaltigem, sehr viele Stunden unterhaltem Feuer kaum mehr als eine halbe Unze herausholte.*“

Kunckel selbst berichtet später in seinem posthum erschienenen „*Collegium physico-chymicum experimentale*“^[3], daß er wenige Wochen nach der Entdeckung des Balduinschen Phosphors bei einem Aufenthalt in Hamburg von dem Brandschen Phosphor erfahren habe. Er weist die Entdeckung des ersten, eines gebrühten Calciumnitrats, hier fälschlich in das Jahr 1677; der sächsische Amtmann *Christoph Adolph Balduin* (1632–1682) hatte über seine Entdeckung aber schon 1674 in den „*Miscellanea curiosa medico-physica Academiae naturae curiosarum sive Ephemerides medico-physicae Germaniae*“^[4] berichtet und im folgenden Jahr eine Spezialschrift verfaßt^[5], ohne jedoch jeweils die Herstellungweise bekanntzugeben.

[3] *J. Kunckel*: *Collegium physico-chymicum experimentale oder Laboratorium Chymicum*. Hamburg-Leipzig 1716 (21722), S. 660–665.

[4] *Ch. A. Balduin* in: *Miscellanea curiosa medico-physica Academiae naturae curiosarum sive Ephemerides medico-physicae Germaniae. Annus quartus et quintus 1673/74*, S. 121.

[5] *Ch. A. Balduin*: *Aurum superius et inferius aurae superioris et inferioris hermeticum et phosphorus hermeticus sive magnes luminaris*. Frankfurt-Leipzig 1675.

Die hier genannten gedruckten Quellen des 17. Jahrhunderts führen also an den Anfang des Jahres 1676 für das Bekanntwerden des Phosphorus igneus, wie ihn *Leibniz* nannte. Hierauf hatte schon *Lorenz Crell* 1784 in einer Anmerkung zu seiner paraphrasierenden Übersetzung der Leibnizschen „Historia“ hingewiesen^[6]. Er hatte allerdings 1677 als von *Leibniz* genanntes Entdeckungsjahr aufgefaßt; denn er paraphasiert die anfangs zitierten Sätze folgendermaßen: „Der Phosphorus, diese so merkwürdige Erfindung unseres Jahrhunderts, wurde 1677 entdeckt.“ (So auch *J. S. T. Gehler*^[7], *J. C. Fischer*^[8] u. a.) Zuvor hatte bereits 1766 *J. R. Spielmann*^[9] aufgrund der genannten Quellen auf die Jahre 1674 oder 1675 für die Entdeckung durch *Brand* geschlossen, und *J. C. Wiegbleb*^[10] war ihm wenig später darin gefolgt.

So ist denn auch nicht zu verwundern, daß noch heute immer wieder diese Jahre als die mutmaßlichen der Phosphorentdeckung genannt werden – *E. Färber* (*Farber*)^[11,12], *J. R. Partington*^[13]; *A. Wolf*^[14] dagegen sagt: „the dates given vary from 1667 to 1674“, wählt dann aber einfach die Mitte: „sometimes about 1670“ (so auch *P. Walden*^[15]) –: Selbst die Autoren des historischen Abschnittes zu den Phosphorbändern der letzten Auflage von „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“^[16] meinen noch 1965 im Anschluß an *Spielmann* und *Wiegbleb*, „daß ... als Zeit für die Entdeckung des Phosphors die Jahre 1674 oder 1675 in Frage kommen.“

Aber „es liegt im Interesse der Wissenschaft, daß die Geschichte der denkwürdigen Entdeckungen (historia inventionum memorabilium) richtig überliefert wird“, wie *Leibniz* zu Beginn seiner „Historia“ fordert: *Leibniz* selbst gibt nämlich in dieser Schrift 1669 als Jahr der Entdeckung an, wenn man seine Angaben richtig interpretiert: Im Gegensatz zu *Kunkel*, welcher die Verdienste *Brands* zugunsten seiner eigenen Ansprüche

[6] *L. Crell*: Lorenz Crells Neues Chemisches Archiv, Bd. 1, S. 213 (1784).

[7] *J. S. T. Gehler*: Physikalisches Wörterbuch oder Versuch einer Erklärung der vornehmsten Begriffe und Kunstmärkte der Naturlehre ... 3. Theil. Schwickerter Verlag, Leipzig 1790, S. 481.

[8] *J. C. Fischer*: Physikalisches Wörterbuch oder Erklärung der vornehmsten zur Physik gehörigen Begriffe und Kunstmärkte ... Dritter Theil. J. Chr. Dieterich, Göttingen 1800, S. 872.

[9] *J. R. Spielmann*: Institutiones Chemiae. 2. Aufl., Straßburg 1766, S. 223.

[10] *J. Chr. Wiegbleb*: Geschichte des Wachstums und der Erfindungen in der Chemie, in der neuern Zeit. Ersten Bandes erster Theil, von 1651 bis 1700. F. Nicolai, Berlin und Stettin 1790, S. 39–42.

[11] *E. Färber*: Die geschichtliche Entwicklung der Chemie. J. Springer, Berlin 1921, S. 56.

[12] *E. Farber*: The evolution of chemistry. A history of its ideas, methods, and materials. Ronald Press Co., New York 1952, S. 83.

[13] *J. R. Partington*: A short history of chemistry. 3. Aufl. MacMillan and Co., London 1957, S. 62.

[14] *A. Wolf*: A history of science, technology and philosophy in the 16th and 17th centuries, Bd. 1. 2. Aufl. MacMillan Co., New York 1959, S. 348.

[15] *P. Walden*: Chronologische Übersichtstabelle zur Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. J. Springer, Berlin 1952, S. 17.

[16] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl. System-Nummer 16: Phosphor; Teil A. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1965, S. 8.

auf eine Entdeckung oder zumindest unabhängige Wiederentdeckung des Phosphors in wenig feiner Art schmälerete, wo er nur konnte, und auf dessen mündlichen und schriftlichen Angaben sämtliche übrigen älteren Darstellungen der Entdeckungsgeschichte direkt oder indirekt beruhen, bemüht sich *Leibniz* trotz einer späteren Entfremdung von *Brand* um eine objektive Berichterstattung. Er kennt den auch von *Krafft* und *Kunkel* als Erstentdecker anerkannten Hamburger Chymisten gut, zumindest besser, als jene ihn bei ihrem jeweils einmaligen Besuch in Hamburg haben kennenzulernen können; denn er hat längere Zeit mit ihm korrespondiert, hat ihn in Hamburg aufgesucht und ihn zweimal für längere Zeit zur Phosphorgewinnung nach Hannover ziehen können. Zudem hatte er keine eigenen Ansprüche auf die Entdeckung anzumelden.

Wilhelm Homberg (1652–1715) hatte vor der Pariser Akademie am 30. April 1692 einen Bericht über die Entdeckung und die angebliche Wiederentdeckung des Phosphors durch *Kunkel* gegeben, der nach Ansicht *Leibniz*’ einige schwerwiegende Fehler enthielt, die er sogleich monierte, ohne daß jedoch eine Berichtigung erfolgte. „Itaque ne veritas rei gestae, non multis fortasse hodie nota, intercidat“, habe er diese seine „Historia inventionis Phosphori“ veröffentlicht. Bevor er dann die falschen Angaben berichtigt, gibt er eine lateinische Fassung des Hombergschen Berichtes^[17]:

„Prima inventio huius Phosphori casui debetur, ut multa alia pulchra inventa. Chymista quidam Germanus, cui nomen *Brand*, Hamburgi degens, homo obscurus, humilis originis, ingenio moroso et phantastico, et in omnibus, quae agebat, mysteriosus, materiam hanc luminosam aliud quaerens inventi. Vittrariae artis deditus erat a iuventute, sed hanc deseruerat, ut lapidi philosophico vacaret, cuius spes animum eius invaserat. Cum ergo sibi persuasisset, secretum Lapidis in praeparatione urinae consistere, diu et multipliciter in ea laboravit frustra: tandem anno 1669 post fortē urinae destillationem in recipiente invenit materiam lucidam, quae postea Phosphori nomen obtinuit. Hanc monstravit amicis quibusdam, et inter alios *Kunkelio* Chymistae Electoris Saxoniae, sed cavit, ne quid diceret, inde compositio cognoscari posset, obiitque secreto suo nemini communicato. Post obitum eius *Kunkelius* tam pulchrum arcanum perire non aequo animo ferens, resuscitationem inventi aggressus est, et considerans *Brandium* tota vita in urina laborasse, suspicatus est, in ea Phosphorum esse quaerendum. Huic ergo operam dedit, et post pertinacem quadriennii labore, tandem quod quaerebat, invenit. Non aequo mysteriosus fuit ac *Brandius*, arcanum ne nonnullis communicavit circa annum 1679. In Gallia et Anglia *Krafftius* Medicus Dresdensium, inventor huius Phosphori habetur, quoniam eum primus illuc attulit. Sed revera non nisi dispensator eius fuit, quem a *Kunkelio* acceperebat, ut eruditis exteris ostenderet. Immo ignorabat compositionem *Krafftius* tunc, cum itinera sua obiret“^[*].

[17] Vgl. [1], S. 92f.

[*] „Die erste Entdeckung (inventio) dieses Phosphors verdanken wir, wie so viele schöne Entdeckungen, einem Zufall. Ein in Hamburg lebender deutscher Chymist, mit Namen *Brand*, ein unbekannter Mann von niederer Herkunft, mürrischem und phantastischem Wesen, in allem, was er tat, geheimnisvoll, erfand die leuchtende Materie, als er nach etwas anderem suchte. Er war von Jugend an mit der Glasmacherkunst beschäftigt, hatte sich aber von dieser abgewandt, um Muße für den Stein der Weisen (lapis philosophicus) zu haben, auf den er seine Hoffnung gesetzt hatte. Als er die Meinung gefaßt hatte, das Geheimnis (secretum) des Steines bestehe in der Behandlung des Urins, arbeitete er lange und häufig mit ihm vergebens. Endlich,

Vergleicht man diesen Bericht mit den Angaben, die *Kunckel* in seinen eigenen Werken über die Entdeckung des Phosphors macht, und denen, die sich in Briefen von und an *Leibniz* und *Brand* darüber finden – besonders in dem erstmals von *H. Peters* 1902 herangezogenen^[18] und dann 1916 vollständig herausgegebenen^[19] Briefwechsel *Brand-Leibniz-Krafft-Kunckel* aus den Jahren 1676–1679 –, so wird deutlich, daß *Homberg* die Einzelheiten von *Kunckel* selbst erfahren haben muß. *Homberg* gibt auch an, *Kunckel*, der 1679 als „Chymista“ in den Dienst des Großen Kurfürsten getreten war, in Berlin besucht und von ihm die Vorschrift zur Herstellung des Phosphors erhalten zu haben^[20]. Wenn also von dieser Seite her *Brand* als Entdecker und das Jahr 1669 als die Zeit der Entdeckung genannt werden, so verdient die Angabe schon deshalb Glaubwürdigkeit. Zudem folgen dem Abdruck bei *Leibniz* ausführliche Berichtigungen – den Tod, den Charakter und die Fähigkeiten *Brands*, sowie dessen Mitteilungen an *Krafft* und *Kunckel* betreffend –, ohne daß die Jahreszahl in diesem Zusammenhang wieder erwähnt würde. Sie stimmte also mit der ihm von *Brand* mitgeteilten überein – auch *Kunckel* kann sie nur durch *Brand* erfahren haben –, und daß *Brand* ihm über seine Entdeckung selbst berichtet hatte, geht aus mehreren nur von *Leibniz* mitgeteilten Einzelheiten eindeutig hervor, besonders aus jener, daß der Anlaß für die Untersuchung des Urins, die ihn zufällig zur Entdeckung des später so genannten Phosphors geführt hatte, ein gedrucktes alchemistisches Werk gewesen sei: „Inciderat *Brandius* in processum quendam chymicum in libro typis edito, extantem, qui ex urina parare docebat liquorem aptum (si credimus) particulae argenti in aurum muturandae“^[21].

Da andererseits überhaupt erst seit 1676 der Phosphorus igneus außerhalb Hamburgs bekannt wurde, nachdem *Krafft* und *Kunckel* ihn bei *Brand* gesehen und Proben von ihm erhalten hatten, und kein früheres Datum im Zusammenhang mit *Krafft* – der den Entdecker nur gelegentlich verschwieg, sich aber nie selbst

im Jahre 1669, fand er nach einem starken Destillieren des Urins in der Vorlage eine leuchtende Materie, die später den Namen Phosphor erhielt. Diese zeigte er einigen Freunden und unter anderen *Kunckel*, dem Chymisten des sächsischen Kurfürsten, hütete sich aber, etwas zu sagen, woraus man die Zusammensetzung erkennen könnte, und starb, ohne sein Geheimnis irgend jemandem mitgeteilt zu haben. Nach dessen Tod ging *Kunckel*, der nicht mit Gleichmut ertrug, daß ein so schönes Geheimnis verloren gehen sollte, an die Wiedererweckung der Entdeckung; und da er in Betracht zog, daß *Brand* das ganze Leben über mit Urin gearbeitet hatte, vermutete er, daß in ihm der Phosphor zu finden sei. Diesem widmete er sich deshalb und fand nach vier Jahren angestrengter Arbeit schließlich, was er gesucht hatte. Er war nicht so geheimnisvoll wie *Brand*, teilte vielmehr um das Jahr 1679 das Geheimnis mit. In Frankreich und England hält man *Krafft*, einen Dresdner Arzt, für den Entdecker dieses Phosphors, da er ihn als erster dorthin brachte. In Wahrheit war er aber nichts als der Verbreiter des Phosphors, den er von *Kunckel* erhalten hatte, um ihn auswärtigen Gelehrten zu zeigen. *Krafft* kannte aber damals nicht einmal die Bereitung, als er seine Reisen machte.“

[18] *H. Peters*, Chemiker-Ztg. 26, 1190 (1902).

[19] *H. Peters*, Arch. Gesch. Math., Naturwiss. Techn. 7, 85 (1916).

[20] *W. Homberg*, Manière de faire le phosphore brûlant de *Kunckel*. Mémoires de l' académie royale des sciences à Paris, depuis 1666, jusqu'à 1699 10, 57 (Paris 1730).

[21] Vgl. [1], S. 93.

dazu machte – und *Kunckel* oder von ihnen genannt wird, entstand kein Anlaß für *Brand*, den Zeitpunkt seiner Entdeckung nachträglich vorzudatieren. Solange keine neuen, anderslautenden Quellen erschlossen werden können, ist eine Skepsis an der Angabe *Brands* also unangebracht, im Jahre 1669, vor nunmehr genau dreihundert Jahren, jenen Stoff gefunden zu haben, den er „mein Feuer“ oder „kaltes Feuer“ nannte.

Das Jahr 1677 (circa annum 1677) bei *Leibniz* bezieht sich ja nicht auf die Entdeckung des Phosphors, sondern auf das Bekanntwerden der Entdeckung (prodiit!) – und dieses erfolgte außerhalb Hamburgs in der Tat erst in den Jahren 1676/1677. *Leibniz* selbst lernte den Phosphor um die Mitte des Jahres 1677 bei einer Vorführung am Hofe zu Hannover durch *Krafft* kennen, worüber er sogleich im „Journal des Savants“^[22] berichtete. Es heißt dort: „... wenn diese Flüssigkeit auf irgendeinen Gegenstand außerhalb der Phiole angebracht wird, verschwindet das Licht unmerklich in kurzer Zeit ... , wenn sie dagegen in der Phiole eingeschlossen bleibt, erhält sie sich mehrere Jahre. Und wirklich hat man sie seit zwei Jahren aufbewahrt ...“, d.h. die Entdeckung selbst ist auch für *Leibniz* älter. (Das Jahr 1669 wird, allerdings jeweils ohne eine Begründung, in^[7, 8, 23–32] genannt.)

2. Der Entdecker

Der von *Leibniz* „Phosphorus igneus“, „Pyropus“ (griechisch: „feueräugig“) und „Phosphorus κατ' ἔξοχήν“^[23] genannte Stoff war im 17. und 18. Jahrhundert unter den verschiedensten Namen bekannt, die zum Teil auf die Eigenschaften hinwiesen, zum Teil aber auch den vermeintlichen Entdecker bezeichneten sollten. So gibt ihm *G. C. Kirchmaier*^[24] den Namen „Kunkelscher Phosphor“, der sich schnell

[22] *G. W. Leibniz*: La phosphore de M. Krafft ou Liqueur et terre secche de sa composition qui jettent continuellement de grands éclats de lumière. Le Journal des Scavans du Lundy 2. Aoust, 1677. Paris, S. 244.

[23] *J. S. T. Gehler*: Physikalisches Wörterbuch; neu bearbeitet von *Brandes*, *Gmelin*, *Hörner*, *Muncke*, *Pfaff*, Bd. 7, 1. Abth. E. B. Schwicker, Leipzig 1833, S. 474 (Gmelin).

[24] *H. Kopp*: Geschichte der Chemie. 4 Bde. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1843–1847. Bd. 2, S. 233; vgl. jedoch Bd. 3, S. 327ff.

[25] Vgl. [18], S. 1191.

[26] Vgl. [19], S. 88.

[27] *W. Herz*: Grundzüge der Geschichte der Chemie. Richtlinien einer Entwicklungsgeschichte der allgemeinen Ansichten in der Chemie. F. Enke, Stuttgart 1916, S. 38.

[28] *E. v. Meyer*: Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. 4. Aufl. Veit u. Co., Leipzig 1914, S. 133.

[29] *H. Valentin*: Geschichte der Pharmazie und Chemie in Form von Zeittafeln. 3. Aufl. Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1946, S. 37.

[30] *E. Pilgrim*: Entdeckung der Elemente mit Biographien ihrer Entdecker. Mundus-Verlag, Stuttgart 1950, S. 78.

[31] *A. J. Ihde*: The development of modern chemistry. Harper and Row, New York 1966 (1964), S. 747.

[32] *E. Farber*, U.S. nat. Museum, Bull. 240, 177 (1966) (mir nicht zugänglich).

[33] Vgl. [1], S. 92.

[34] *G. C. Kirchmaier*: Noctiluca constans et per vices fulgorans, diutissime quaesita, nunc reperta. Wittenberg 1676, S. 12.

durchsetzt und bald allein gebräuchlich wird, weil *Kunckel* selbst in seinen Schriften bereit die Entdeckung oder doch Wiederentdeckung und erste planvolle Darstellung für sich in Anspruch nahm^[35], unterstützt von seinem Freunde *Kirchmaier*, denen sich *Homberg* (1692)^[20], *J. H. Cohausen*^[36] und *Hellot* (1737) – trotz des begründeten Widerspruches durch *Leibniz* 1710 – und die meisten älteren Darstellungen zur Entdeckungsgeschichte des Phosphors anschlossen. Dazu sagt *Leibniz*^[37]:

„Aber darüber muß man sich noch mehr wundern, daß er [d. i. *Brand*] totgesagt wird schon zu der Zeit, in der *Krafft* und *Kunckel* den Phosphor in Wort und Schrift in aller Welt bekannt machten, und daß *Kunckel* die mit dem Urheber verlorene Kunst wieder erweckt haben soll, während es doch völlig sicher ist, daß *Kunckel* auf einer Reise zu *Brand* von diesem in dieses Kunststück eingeführt wurde, und daß *Brand* noch lange lebte und sich über *Kunckel* beklagt hat ... Als aber *Kunckel* nach Hause zurückgekehrt war und in den Handgriffen (in *enchirosi*) sich nicht wenig geirrt hatte, konnte er lange den Phosphor nicht herstellen und schickte Klagebriefe an *Brand*, welche ich gesehen habe, in denen er jammerte, daß er ihm das Geheimnis nicht offen genug mitgeteilt habe. *Brand* aber, der bereute, daß er mit dem Mitteilen so leichtfertig gewesen war, weigerte sich, dem Irrrenden den Weg zu zeigen. Inzwischen korrigierte *Kunckel* beim Herumexperimentieren seinen Fehler selbst, woraus ihm die Anmaßung (praetensio praetextusque) erwuchs, sich selbst für den Erfinder überall auszugeben zu wagen, während *Brand* darüber bitter klagte.“

Glücklicherweise hat *Leibniz* die genannten Briefe *Kunckels* an *Brand* diesem nicht wieder zurückgegeben, so daß noch heute die Richtigkeit der Angaben von *Leibniz* bestätigt werden kann, ebenso wie die Unwahrheit *Kunckels*, wenn er (1713) behauptet^[3, 35], er habe *Brand* nicht das Versprechen der Geheimhaltung gegeben. Noch auf der Rückreise schrieb *Kunckel* nämlich im März 1676 aus Magdeburg an *Brand*^[38]:

„Salve! Insbesonders hochgeehrter Doctor, zuverlässiger, wehrter Freundt, ehr wird sich wohl entsinnen, was wir mit einander abgeredet, nehmlich dass ehr mihr das lumen in einem Glase wollte nachschicken, nu sehe der Herr zu, dass ehrs in ein fein Cristallglas kricht und sende es mit dem ersten, dass ichs seh, dan ich habe darauf was herrlichs ausgesonnen ...“

In Wittenberg versuchte er dann offensichtlich vergeblich, nach den Angaben *Brands* Phosphor zu gewinnen; denn er schreibt am 25. Juni 1676^[39]:

„... Wie angenehm mir des Herrn Doctors Brieflein von 3. Juni gewesen, kann ich nicht genug schreiben. Sehe daraus dessen gute Zuneigung, ehr had dakegen sich zu versichern, wass ich ihm so theur zu geschworen, dass ichs ehrlich halten wil, lebe auch der Hoffnung, der Herr Doct. wirt mir sein Feur getreuhlig geben; die Entschuldigung, dass ehrs der Feder nicht zu trauen darf, davohr trage ehr keine Sorge; der Herr Doctor schreibe so, ehr nehme die bewusste Materie, so oder so vihl, setze dieses darzu und mache es so, wehr wil das verstehn ... Ich bitte dem Herrn, ehr solle mihr als ein gutter Freunt trauen, gebe es keinen Menschen mehr und lass mihr sorgen; so verne ehr es mir communicirt, wil ich, so wahr ich

[35] Der Bericht *Kunckels* [3] (Historia von dem Phosphoro, welchen einige Lumen constans genennet) ist in Auszügen abgedruckt in [16], S. 13, in englischer Übersetzung von *T. L. Davis*, *J. chem. Educ.* 4, 1105–1110 (1927).

[36] *J. H. Cohausen*: *Lumen novum Phosphoris accensum*. Amsterdam 1717, S. 163 f.

[37] Vgl. [1], S. 93 f.

[38] Vgl. [18], S. 1196.

[39] Vgl. [18], S. 1196 f.

wil teih an Gottes Gnade haben, so mit ihm handeln, dass ehr und die Seinigen sollen mihr Dank wissen, aber ehr muss mihr ohn Massgebung folgen ... Der bewussten Matterie habe ich ein ziemlich Teyl. Habe es 2 mahl destilliert, aber kein Feuer gekracht. Bitte der Herr lasse meine Mühe nicht umbsonst sein; so baldt ein Schif geht, wil ich ihm mit Weitzen Mehl versehn; so er verlangt dass zu haben, womit ehr den Corallen die Tinctur extrahieren kann und in eine Massa als Pillen gebrauchen kan, wil ich ihm senden, was ehr von chymischen Medicamenten verlangt. Schreibe ehr mihr, weihl ich ohn dem hier eine Collectio chymicorum halte; muss ich sie doch machen und stehn mir übern Halse. Wil mihr der Herr eine kleine Probe von seinem Feuer schicken, nehme ichs zu Dank an und ich erwarte des Herrn Antwort und Communication. Befehl ihm sambt seiner Liebsten und kleinen Dochter in den Schutz des Höchsten ...

P.S. Der Herr Doctor schreibe mihr, was ich ihm von dem Provit, den ich mache, geben sol, oder wenn ich mehr mache, als so und so vihl, wie ihm deucht, dass ehr mit diesen wil vergnüget sein und wan ich et wem bei einem Grossen Herrn kohme, da ein Stück Gelt vohr die Communication kriegen könne, die dem Herrn anständig und ich möchte wegen Ablegenheit seinen Consens nicht kriegen können, was ehr haben wil, dass ichs frey meines Eydes und Gewissen ohnbeschiedigt thun mach, nehmlich wenn ichs einen communicirt. So ichs diese Post kriege und so vil davon gemacht als mir deucht, so wil ich in Persohn nach Florentz uns beiden zum Nutz damit; aber der Herr seh sich vohr, sehe nu wenigs nicht an und gebe nicht mehr hiervon; schreibe mihr der Herr cito, ich will allen den nachkommen, denn in Deutschland verlohn es der Mühe nicht.“

Brand scheint jedoch nicht geneigt gewesen zu sein, *Kunckel* trotz seiner Versprechungen weitere Einzelheiten der Phosphorbereitung mitzuteilen. Er hatte das Wesentliche aber bereits erfahren – er drückt ja seine Befürchtung stark genug aus, daß *Brand* anderen ebensoviel mitteilen könne – und änderte die Vorschrift *Brands* nur insofern ab, als er den Harnextrakt vor dem Abdestillieren mit Sand vermischt^[40]. Jetzt gelang ihm die Darstellung. Allerdings scheint dies Verfahren bei der Destillation damals gebräuchlich gewesen zu sein; denn *Robert Boyle* ging sofort so vor^[41], nachdem er von *Krafft* lediglich erfahren hatte, daß das Ausgangsprodukt für die Phosphordarstellung ein menschlicher Stoff sei („... that at least the principal matter of his phosphorus was somewhat that belonged to the body of man“^[42]) – ohne daraus jetzt den Anspruch der Entdeckung oder Wiederentdeckung (so z. B. noch *P. Walden*^[15] für *Kunckel* und *Boyle*) abzuleiten, obgleich er als erster den Phosphor wirklich näher untersucht und u. a. festgestellt hatte, daß der „trockene Phosphor“ nur bei Luftzutritt leuchtet, während seine Vorgänger stets von „ewigem“ Licht oder Feuer sprachen. Die Vorschrift *Boyles* ist übrigens die erste, die auch veröffentlicht wurde^[43].

Krafft, nach dem der Phosphor gelegentlich auch benannt wurde, hat selbst nie einen Anspruch auf die Erst- oder Wiederentdeckung erhoben. Er war nur schneller und geschickter als *Kunckel* (und natürlich als *Brand*), von dem er erstmals Anfang 1676 von dem *Brandschen* Phosphor gehört hatte: Es gelang ihm,

[40] Vgl. [16], S. 25.

[41] *R. Boyle*: *The Aerial Noctiluca, or new Phaenomena and a Process of a Factitious self-chining Substance*. London 1680. – *The Works of the Honourable Robert Boyle*. New edition. Bd. 4, London 1772, S. 379–404.

[42] Vgl. [41], S. 382.

[43] Vgl. [16], S. 27.

noch vor *Kunckel* mit *Brand* in Verhandlungen zu treten und, wie er „freimütig gestanden hat, das Kunststück *Brand* um Geld abzukaufen“^[44]. Ob ihm je eine Darstellung selbst gelang, ist zweifelhaft; er benutzte die ihm überlassenen Substanzen als Schaustücke, reiste mit ihnen durch die Lande, führte sie mit anderen „Phosphoren“ an den Höfen und vor Wissenschaftlichen Gesellschaften vor (wie es *Kunckel* auch *Brand* vorschlug) und trieb viel Reklame mit dem Phosphor in Journalen^[45]. (Die Vorführungen am Berliner Hof, deren Beschreibung durch *Elsholz* die Erstveröffentlichung über den neuen Phosphor ist, der hier auch erstmals so genannt wurde^[46], am Hofe in Hannover, wo *Leibniz* als Hofrat angestellt war, und vor der Royal Society in London sind schon erwähnt worden.) Durch *Krafft* wurde jedenfalls der Phosphor allgemein bekannt – und es ist als Glück zu bezeichnen, daß *Kunckel* und er überhaupt von seiner Entdeckung erfahren hatten (s.u.).

In Berlin scheint *Krafft* zwar den Entdecker nicht genannt zu haben, jedoch sowohl in Hannover – vgl. das Empfehlungsschreiben von *Leibniz* an den Sekretär der Royal Society^[47] – als auch in London^[48] nennt er *Brand* als den Entdecker. Und da diesem selbst *Kunckel* die Entdeckung nicht gänzlich abzusprechen wagte, gilt seit dem ausgehenden 18. Jahrhundert, als man sich aus aktuellen Gründen (s.u.) von neuem für die Entdeckungsgeschichte des Phosphors interessierte, *Hennig Brand* fast unangefochten als der Entdecker des Phosphors^[49]. – Ältere Versuche, noch vor *Brand* und dem Jahre 1669, teilweise sogar in der Antike, die Entdeckung des Phosphors anzusetzen^[50], sind von *Partington*^[51] und *Weeks*^[52] endgültig widerlegt worden (siehe jedoch Abschnitt 3).

Über die Person des Entdeckers, *Hennig (Heinrich, Hennig) Brand*, ist nur wenig bekannt^[53]; man kennt weder sein Geburtsdatum noch das Todesjahr auch nur annähernd. Nach Auskunft von *O. Sperling* versuchte er sich 1688/1689 „bei Schipbek in dem Berge

[44] G. E. Stahl: *Experimenta, Observationes, Animadversiones CCC Numero, Chymicae et Physicae*. Berlin 1731, S. 392f.

[45] Vgl. G. W. Leibniz: *Sämtliche Schriften und Briefe*. Erste Reihe: Allgemeiner politischer und historischer Briefwechsel, Bd. 2. O. Reichl, Darmstadt 1927, S. 392.

[46] J. S. Elsholz: *De phosphoris quatuor observatio*. Berlin 1676, S. 1–6.

[47] Vgl. [18], S. 1197.

[48] Vgl. [41], S. 382.

[49] Eine Ausnahme in der neueren Literatur macht nur *H. E. Fierz-David*: *Die Entwicklungsgeschichte der Chemie*. 2. Aufl. Birkhäuser, Basel 1952, S. 147 (1945, S. 146): „Seine [d.i. *Kunckels!]* wichtigste Leistung war, daß er aus eingedampftem Harn erstmals [?] den elementaren [?] Phosphor durch Glühen mit Kohle [?] darstellte. Er [?] nannte die Substanz Phosphorus ...“

[50] Vgl. [16], S. 2–6; *G. Landgrebe*: *Über das Licht*. Marburg 1834.

[51] J. R. Partington: *A history of Greek Fire and gunpowder*. Heffer and Sons, Cambridge 1960.

[52] M. E. Weeks: *Discovery of the elements*. 7. Aufl. J. chem. Educat., Easton, Pa. 1967.

[53] Die wichtigsten Stellen sind [3] (s. [35]), [1], wo im wesentlichen [20] richtiggestellt wird, sowie der Briefwechsel *Brand-Leibniz-Krafft-Kunckel* [18, 19]; die beste Zusammenfassung gibt [16], S. 9–12 (für die Einzelnachweise sei im allgemeinen hierauf verwiesen).

mit etzlichen Soldaten der Stadt, so er bedungen, zu graben nach einem allda verborgenen grossen Schatze, wovon er Bericht hatte bekommen, und hatte dazu von dem Herzog von Holstein *Christian Albrecht*, der sich zu Hamburg aufhielt, öfters und inständig darum angehalten, Zulassung erhalten ... Fing deswegen an zu graben mit Wünschelrute und anderem Zubehör und Zusehern aus der Stadt bei Tausenden ... Derselbe Chymikus schreibt ihm [d.i. sich] zu, dass er der erster gewesen, der ex spiritu urinae den Phosphor, wie es die Chymiker nennen, wann der Spiritus geschüttelt, feurig scheint, zuwege gebracht ...“ (Sept. 1688^[54]). „Es hatte ein Schmied einige Nachricht davon erhalten, dass vor Jahren ein Fuhrmann, der Sand führte, wie er am selben Ort gegraben, einen Beutel mit Dukaten gefunden, welches ihnen anzeigen machte, dass noch mehr vorhanden sein müsste, und gruben darauf fort, weil der bemeldete Chymikus und der Schmied in Gesellschaft mit einander getreten, da der dann der Chymikus *Brand*, der sich Doctor nennen liess, bisweilen mit seinem sammeten Rock die Zeche an den Wirth bürgen werden müssen, und auch von den Soldaten, die gegraben hatten, und ihre Bezahlung von ihm nicht erhalten können, Schläge mit Scheltworten hat bekommen“. (Frühjahr 1689^[55]). – *Leibniz* schreibt 1710^[56]: „In der Tat, wie ich erfahren habe, hat er noch im Jahre 1692 gelebt, als diese [d.i. Hombergs] Geschichten verbreitet wurden, und ich weiß auch jetzt noch nicht einmal, ob er gestorben ist.“ – Eine Suche nach weiteren Hinweisen in Hamburger Archiven blieb bisher erfolglos.

Bekannt ist nicht einmal, ob *Brand* in Hamburg geboren wurde, nur, daß er mindestens seit 1669 und mindestens bis 1692 in Hamburg wirkte. Daß er im familiären Verkehr sich des Plattdeutschen bediente, wie *Kunckel* abfällig berichtet, spricht jedenfalls für niederdeutsche Herkunft^[57]. Als junger Mann ist *Brand* Offizier gewesen, der sich aus einfachen Verhältnissen hochgedient hatte. Während des genannten Zeitraumes war er mit einer ursprünglich vermögenden Witwe verheiratet, die einen Sohn mit in die Ehe brachte, während *Brand* selbst von ihr eine kleine Tochter hatte. Er praktizierte als Arzt und trieb Handel mit chemischen Medikamenten, größtenteils wohl aus eigener Herstellung (vgl. auch den vorher zitierten Brief *Kunckels*). Er nennt sich zwar doctor medicinae, wird auch von *Leibniz* und in den freundlich gehaltenen Briefen von *Kunckel* so angeredet, doch bleibt ungewiß, ob er wirklich ein abgeschlossenes Medizinstudium hat absolviieren können. Im Inschriftenbuch der Mitglieder des Collegium medicum in Hamburg ist sein Name jedenfalls nicht verzeichnet^[57]. Fraglich bleibt auch, wo *Brand* sich seine umfangreichen „chemischen“ und metallurgischen Kenntnisse und Praktiken erworben

[54] O. Sperling: *Hamburgische Chronik* (handschr. Kgl. Bibl. Kopenhagen), Bd. VI, S. 329. Zitiert nach R. Benzian: *Henning Brand. Mitt. Verein für Hamburgische Geschichte* 8, 253 (1902/1904), S. 267f.

[55] Vgl. [54] Bd. VI, S. 382.

[56] Vgl. [1], S. 93.

[57] Vgl. H. Schimank: *Zur Geschichte der exakten Naturwissenschaften in Hamburg*. Naturwiss. Verein in Hamburg, Hamburg 1928, S. 63.

hat, die ihm *Leibniz* in hohem Maße bescheinigt und die auch – sieht man einmal von seinen eigenen Angaben ab – *Kunkel* und *Krafft* anerkennen mußten.

Aus den Berichten von *Leibniz* an den Herzog von Braunschweig-Lüneburg und aus dem Briefwechsel zwischen ihm, *Brand* und *Krafft*, lernt man *Brand* „als einen rasch aufbrausenden, aber auch leicht zu bésäntigenden Charakter kennen, als einen Menschen voller oft abenteuerlicher Pläne und Ideen, deren Tragweite und Wert er häufig selbst nicht erkannte“^[57]. *Leibniz* meint, er sei der Mann, den Prozeß des „*Secretum*“ zwanzigmal in einer Woche in den Erzhütten des Harzes durchzuführen, und charakterisiert ihn in einem Bericht an den Herzog folgendermaßen:

„Dr. *Brand* hat nicht die Fähigkeit zu beurteilen, was er leisten kann, noch auch sich geltend zu machen. Nicht etwa, daß er nicht oft eingebildete und eitle Dinge redete, aber wie jeder Mann, hat auch er seinen eigenen Charakter. Nämlich er läßt sich leicht gängeln, hat eine geringe Urteilskraft und führt einen unregelmäßigen Lebenswandel, aber er ist rasch im Handeln und sehr geschickt beim Arbeiten ... Ich bemerkte oft, daß er sehr viel Lärm um Kleinigkeiten schlägt, aber nicht viel Aufhebens von Dingen macht, die es verdienten. Er sucht große Geheimnisse und Hirngespinste, aber rechnet gar nicht auf seine kleinen Erfahrungen, die sein Leben besser gestalten könnten.“

Diese Worte scheinen *Brand* recht gut zu charakterisieren; jedenfalls passen in dieses Bild auch Berichte und eigene Äußerungen, die *Leibniz* damals noch nicht bekannt sein konnten – so z. B. die vergebliche Schatzsuche mit großem Aufwand, aber ohne Geld, so daß nach dem Scheitern die gedungenen Soldaten sich mit Schlägen und Beschimpfungen schadlos halten mußten. Überhaupt scheint *Brand* stets in Geldnot gewesen zu sein – das Vermögen seiner Frau war schnell durch alchemistische Versuche aufgebraucht; *Leibniz* versprach, seine Schulden bei der Stadt zu begleichen – und dies trotz der hohen Einnahmen als Medikus, die selbst noch verbleiben, wenn man von den Angaben in den Briefen an *Leibniz* einiges abstreicht, weil sie gemacht worden sein können, um mehr Geld für die Haushaltsführung und den Verdienstausfall für die Zeit des Aufenthaltes in Hannover beim Herzog herauszuschlagen.

Leibniz hatte *Brand* nämlich bei der Gelegenheit eines dienstlichen Besuches in Hamburg aufgesucht und mit nachträglicher Zustimmung des Herzogs unter Vertrag genommen, ihm unter Geheimhaltung anderen gegenüber die Phosphorbereitung mitzuteilen und über seine chymischen Versuche laufend mit ihm zu korrespondieren. Auf seiner Rückreise nach Hannover nahm *Leibniz* *Brand* sogleich mit, da die Gefahr bestand, daß *Johann Joachim Becher* (1635–1682) sich seiner Kenntnisse gegen ein besseres Angebot vergewisserte. *Becher* ging es hauptsächlich um das vermeintliche „*Secretum*“ *Brands* zur Bereitung von Gold aus Silber, das *Leibniz*, sollte es sich als wirksam erweisen, ebenfalls für seinen Herzog reserviert wissen wollte. Durch Intrigen war es ihm gelungen, *Brand* das Angebot *Bechers* zu verheimlichen. Es ist deshalb nur verständlich, daß *Brand* sich später nach Bekanntwerden dieses Angebotes übervorteilt fühlte – zum zweiten Male, nachdem auch die Entdeckung des

„kalten Feuers“, deren Wert er nicht erkannt hatte, von anderen in Geld umgemünzt worden war – und das Verhältnis zu *Leibniz* nach und nach abkühlte, zumal der hannoversche Hof, besonders nach dem Tode Herzog *Johann Friedrichs*, seine Verpflichtungen aus dem Vertrag und anderen Versprechungen nicht erfüllte.

Vorerst machte *Brand* sich jedoch in Hannover an die Vorbereitungen zur Herstellung großer Phosphormengen aus menschlichem Urin, den die hannoversche Garnison zu liefern hatte (es ist die Rede von 100 Tonnen, entsprechend etwa 13140 Litern), und teilte *Leibniz* bei dieser Gelegenheit vertragsgemäß das Herstellungsverfahren mit. Von dem erstellten Phosphor schickte *Leibniz* sogleich eine Probe an den Physiker *Christian Huygens* nach Paris und schreibt dem Herzog von Chevreuse im Dezember 1778: „Endlich habe ich die Vorschrift erlangt; ich bin nun der Vierte, der sie besitzt.“

Fünf Wochen bleibt *Brand* in Hannover und beschwert sich nach der Rückkehr über die säumige und unvollständige Bezahlung. Es kommt dennoch zu einem weiteren Besuch in der zweiten Hälfte des Jahres 1679. Die geplante Bereitung großer Mengen Phosphors, wozu *Brand* seinen Stiefsohn als Gehilfen mitgebracht hatte, scheint jedoch nicht durchgeführt worden zu sein: *Brand* erkrankte bald und laborierte dann zwei Monate in Hannover. Der Tod des Herzogs am 28. Dezember 1679 scheint ihn vollends um die Belohnung seiner Arbeit gebracht zu haben; denn in einem letzten erhaltenen Brief vom 23. April 1682 fordert *Brand* die noch ausstehenden Gelder, vermutlich wieder vergeblich, ein. – Auch am Hofe bestanden Finanzschwierigkeiten, und *Brand* war um eine Enttäuschung reicher.

3. Das Entdeckte

Leibniz berichtet in seiner „*Historia*“^[58] über den Anlaß zur Entdeckung des „*Phosphorus igneus*“: „Bei seinen Studien war *Brand* auf eine in einem Druckwerk veröffentlichte Operation gestoßen, die aus Urin einen Liquor zu bereiten lehrte, der geeignet ist, Silberstückchen zu Gold zu reifen. Beim Ausarbeiten derselben fand er dann seinen Phosphor.“ In einem Brief vom 11. April 1682 hatte er die Vermutung aufgestellt, daß es sich dabei um eines der Werke von *Franz Thomas Kessler* gehandelt habe^[59]. *Peters*^[60] dagegen vermutet, daß es sich bei dem genannten Werk um die „*Alchimia Nova*“ *H. Binelli* gehandelt haben müsse, von der 1603 eine deutsche Übersetzung erschienen war. Wenn sich diese Frage auch nie ganz wird klären lassen, so machen doch gerade die Ausführungen bei *Binelli*^[61] recht deutlich, worum es *Brand* bei seinen

[58] Vgl. [1], S. 93.

[59] Vgl. [45], Bd. 3. Koehler u. Amelang, Leipzig 1938, S. 529 (Brief an *Ch. Philippi*). Die Werke *Kesslers* verzeichnet *F. Ferchli*: Chemisch-Pharmazeutisches Bio- und Bibliographikon. Hrsg. im Auftrag der Ges. für Geschichte d. Pharmazie. Nemayer, Mittenwald 1937, S. 271.

[60] Vgl. [19], S. 88, Anm. 6.

[61] *H. Binelli*: Alchimia Nova, das ist die güldne Kunst; verdeutscht von *P. Uffenbach*. Frankfurt a. M. 1603, S. 3–7.

Untersuchungen ging und was er gefunden zu haben meinte:

„... daß die Alchimy jhren Vrsprung auß keinem Stein oder Metall haben könne. Sintemahl solche Sachen nicht gebähren oder jhres gleichen zielen ... es könne die Alchimy weder aus einem vnuernüftigen Thier, noch auch auß irgend einem Gewächse oder Kraut ... herkommen vnd entspringen, so wende dich zu der Empfängnuß vnd Geschöpff des Menschen selbst, ... so wirst du befinden, daß der Mensch ein gebährender Anfang oder Vrsprung auch der Alchimistischen Materien vnd Steine sey: Denn er ist ein vegetalisch, rationalisch vnd mineralisch Thier vnnd aller Elementen theilhaftig, vnnd hat Mineras vnd viel Poros oder Schweißlöchlein in sich. Geschicht dir aber mit dieser Antwort nicht genug, so hör vnnd merke für das ander, was die alte Philosophi sagen, daß nemlich der Mensch die kleine Welt sey: Ist er nun die kleine Welt, so muß er auch alles dasjenige in jhme haben, was die andere grosse Welt in jhr hat, wiewol ein jedes in geringer Mänge. ... frag in diesem dein eygen Gesicht, das wird dich berichten, daß sich mineralische Sachen in deß Menschen Leibe finden, vnnd daß der Mensch zweyerley Potestates oder Vermögen in jhm habe als erstlich einen Samen ... Die ander Krafft aber ist etwas geringer ... als da sind Harn, Schweiß, Koht vnd dergleichen ... Ist demnach der Mensch ein solcher Anfang vnd Geschöpff, aus welchem die Steine vnd Materien der Alchimy jhren Vrsprung her haben ... Wenn man den Harn ansihet, so bekompt derselbige nicht allein für sich selbst vnd von Natur die Härte vnd Natur eines Steins, sondern kan auch durch die Kunst dazu gebracht werden: Kan demnach dasjenige, aus welchem die Alchimy herkompt vnd entspringt, sehr wol seyn. Vnd damit zu dessen, daß dem nemlich so sey, noch mehr versichert werdest, so erjnnere dich dessen, so die Philosophi fürgeben, daß nemlich jhr Stein in der kleinen Welt entspringe ... Sprichstu aber, ... ich ... kan mich aber nicht genugsam verwundern, woher doch dem Harn solche große Kraft ... komme: darauff gib jch dir zur Antwort. Das eben der Harn diese Natur vnd Proprietet oder Eigenschaft hat, daß er zu einem Stein wird. Vnd zwar so sagen die Skribtenten, es müsse ein solcher Harn, welchem man hierzu gebrauchen wil, einer reinen Natur vnd ohn allen Schweiß seyn, vnd derowegen von einem jungen gesunden Knaben, so mit den besten Speisen vnd gutem köstlichem Wein vnterhalten vnd ernehret worden vnd sich der Vnkeuschheit weder in der That noch auch mit den Gedanken jemals beflossen, genommen werden.“ (Die Zeugungskraft muß voll und ganz erhalten sein!)

Die Vorstellungen vom Mikrokosmos Menschen als kleiner Verkörperung des Makrokosmos sind sehr alt. Sie spielten bereits seit der Spätantike, d.h. seit den Anfängen eine große Rolle im alchemistischen Denken. Daß sie jedoch gerade im 16. und 17. Jahrhundert wieder besonders breiten Raum im Denken der Alchemisten einnahmen, zeigen uns schon Boyles Reaktion auf die Andeutungen *Kraffts*, daß das Ausgangsprodukt des „kalten Feuers“ etwas Menschliches sei (s. Abschnitt 2): Er ging sogleich vom Urin aus.

Wirft nicht aber gerade diese allgemeine geistige Situation der Alchemie einiges Licht auf die Stellung *Brands* in ihr und auf seine chemischen Fähigkeiten? Gelang es doch nur ihm, dem krassen Außenseiter, diesen allgemein bekannten und empfohlenen (meist aber wohl nicht wirklich ausgeführten) Prozeß des Extrahierens aus dem Urin solange durchzuführen, bis er tatsächlich auf einen Stoff mit wunderbaren Eigenschaften stieß. Oder war es dann zusätzlich seine Unvoreingenommenheit gegenüber den Eigenschaften des erhaltenen „secretum“? Die Alchemisten erwarteten nämlich einen „schwarzen“ Stoff, die unfermentierte „prima materia“; und für die „spagyrische“ Kunst war

„Feuer“ nur eine äußerliche conditio sine qua non für die chemischen Prozesse, das mit den Ausgangsmaterialien und Zwischenprodukten, die unter „hermetischen“ Verschluß blieben, nicht direkt in Berührung kommen durfte. Oder war es nur die verzweifelte Situation, bedingt durch die ständige finanzielle Notlage, die *Brand* soviel bei ihm sonst ungewohnte Geduld an die Herstellung des erhofften „secretum“ zur Bereitung von Gold aus Silber aufwenden und überhaupt buchstäblich an den Bericht glauben ließ? Wahrscheinlich kam alles drei in einer glücklichen Mischung zusammen.

Verständlich wird hierdurch jedenfalls auch, warum *Brand* seine Entdeckung solange geheim hielt. Der „Phosphor“ – weder der feste noch der flüssige – war zudem noch nicht das „secretum“ selbst, nur ein offensichtlich wichtiger Bestandteil oder das Ausgangsprodukt, das er nur gelegentlich engen Freunden zeigte. Noch 1677 war *Brand* überzeugt, das „secretum“ bald in Händen zu haben, und selbst zwei so bedeutende Männer wie *Leibniz* und *Becher*, auf dessen Vorarbeiten ja *G. E. Stahls* Phlogistontheorie basierte, traten daraufhin in Verhandlungen mit ihm, dieses Mittel für ihre Dienstherren zu gewinnen.

Es ist deshalb auch durchaus möglich, daß schon frühere Alchemisten das „kalte Feuer“ bereits in Händen hatten – eine Vorschrift bei *Paracelsus* (1493–1541) scheint z.B. darauf hinzuweisen^[62]. Auch *Brands* Entdeckung wurde ja nur durch glückliche Umstände bekannt.

Brand selbst hat keinerlei Veröffentlichung über seinen Phosphor gemacht, und auch die erhaltenen Briefe von seiner Hand geben keine Auskunft über die Darstellungsmethode. Jedoch hatte er sie vertragsgemäß *Leibniz* mitgeteilt, und dieser hatte das Rezept mit eigenen Gehilfen erfolgreich ausprobiert: ... *Brand* „teilte ehrlich sein Verfahren mit; denn alles, was er selbst verrichtet, habe ich mit meinen Leuten in einem anderen Laboratorium nachgebildet“^[63]. Es war schon erwähnt, daß er sich im Dezember 1678 auch dem Herzog von Chevreuse gegenüber rühmte, nun der Vierte (neben *Brand*, *Krafft* und *Kunckel*) zu sein, der die Vorschrift zur Darstellung des Phosphors besitzt. Es ist deshalb mit einiger Sicherheit anzunehmen, daß die Vorschrift, die er in einem undatierten Brief aus dem Jahre 1682 *Ehrenfried Walter Freiherrn von Tschirnhaus* (1651–1708) mitteilte, der sich zu dieser Zeit in Paris aufhielt und um Aufnahme in die Akademie nachsuchte, jene war, die ihm *Brand* eröffnet hatte. In dem Schreiben heißt es nach einigen persönlichen und mathematischen Mitteilungen^[64]:

„Phosphori Process kommt hierbey. Solchen werde, so lange M. Hr. mir nicht den ausgang seiner sach melde, nicht communiciren, zumahlen sie mir noch nicht geschrieben, was sie mir vor curiosa experimenta dafür communiciren wollen.“

[62] *Paracelsus*: Sämtliche Werke. Nach der zehnbändigen Husserischen Gesamtausgabe zum erstenmal in neuzeitliches Deutsch übersetzt ... von B. Aschner, Bd. 3. G. Fischer, Jena 1930, S. 18; vgl. O. C. de C. Ellis: A history of fire and flame. London 1932, S. 24.

[63] Vgl. [1], S. 96.

[64] G. W. Leibniz: Mathematische Schriften, Bd. 4. G. Olms, Hildesheim 1962 (Halle 1859), S. 496f. u. 498.

M. Hr. wird solche doch auch leicht erfahren, und werde ich sie also durch ihn bekommen, hat also M. Hr. vom phosphoro nach seinem belieben zu disponiren. Nur dieses muss bekennen, dass das phosphorum zu machen, eine ziemlich beschwehrliche arbeit, und muss man sonderlich bey der letzten arbeit zusehen, dass die retorte nicht springe. Des Mons. Boyle ist etwas kürzer, aber wie ich aus seiner Beschreibung sehe, so fehlet er ihr bisweilen, gibt auch keinen so starken phosphorum, und überdies so ist er nicht instructif, denn er weiset nicht analysisin subjecti et ex qua ejus parte potissimum veniat phosphorus. Zweifelsohne ist M. Boyle darauff gefallen, weil ihm der phosphorus imperfecte communicaret worden. Schicke hiermit beyde processus, sowohl wie ich es gemacht, als wie M. Boyle.

Compositio des Feuers oder pyropi. Habe genommen urin so eine zeitlang gestanden, etwa eine tonne (wiewohl ich zweifle, ob solche fermentation oder putrefaction nöthig sey, weil mein Diener in Coppenhagen den phosphorum noch selbige woche, als er hinkommen, gemacht), kochet es ab bis es beginnet dick zu werden, wie ein dicker sirup, alsdann thut man diesen dicken urin in eine retorte, lässt das phlegma und volatile vollends wegrauchen, und wenn rothe tropfen zu kommen beginnen, leget man einen recipienten vor, und empfängt darinn das oleum urinae. Alsdann schlegt man die retorte in stücken, darinn findet man ein caput mortuum, dessen unter theil ist ein hartes salz, so hieher nicht dient, das obere theil ist eine schwarze lückere materi, die hebt man auff. Das oleum urinae thut man wieder in eine retorte und ziehet alle feuchtigkeit stark davon ab, so findet man in der retorte eine schwarze lückere materi der ietzgedachten, so in voriger retorte gewesen ganz gleich. Thut sie zusammen und treibt das feuer daraus folgendorfassen. Nim eine gute steinerne retorte, so kein stübgen nicht hält, darin thue etwa 24 Loth von der schwarzen materi oder capite mortuo oleoso, lege einen ziemlichen gläsern recipienten vor, so wohl verlatirt, und treibs also in freyen feuer, doch erstlich gelinde bis die retorte wohl glüet, treibs wohl 16 stunden lang, die letzten 8 stunden aber gar stark. Es kommen bald weisse Nebel oder wolcken und setzt sich wie ein schlammig oel zu boden. Gehet auch wohl etwas von einer materi mit über, die sich ganz hart an das glas anleget, ist wie ein Börnstein, darinn bestehet die beste krafft. Im ... distilliren ist der recipient ganz hell, und leuchtet im finstern. Was übergangen, ist alles leuchtend, doch das siccum mehr als das humidum. Hieraus ersiehet man, dass das feuer stecke in dem capite mortuo oleoso ...

Ich weiss keinen process, der auff die vulgata Chymicorum principia, sal, sulphur und mercurium, besser quadire, als die compositio dieses feuers oder pyropi, denn dieses feuer kommt eigentlich nicht aus dem sale fixo, noch aus dem volatili oder Mercuriali, sondern aus dem medio oder oleo vel sulphure. Und deucht mich, dass dieser process kein geringes licht gebe ...“

Robert Hooke (1635–1703) gibt später eine sehr viel kompliziertere Vorschrift „Phosphorus Elementaris, by Dr. Brandt of Hamburgh“^[65], die aber in dieser Form kaum von Brandt selbst stammen kann. Auch ist ungewiss, wie Hooke sie von Brandt hätte erfahren können. Es ist nur eine der vielen Vorschriften des ausgehenden 17. Jahrhunderts, die Hooke dem Entdecker des Phosphors nachträglich zuschreibt.

Es wurde bereits erwähnt, daß Brand den von ihm entdeckten Stoff im Urin „kaltes Feuer“ oder schlicht „mein Feuer“ nannte. Er ist offensichtlich der Auffassung gewesen, mit ihm das elementare „Feuer“, eines der vier aristotelischen „Elemente“ (Erde, Wasser, Luft, Feuer) in Händen zu haben. Dies zeigt auch die Verwendung des alchemistischen Zeichens für „Feuer“

[65] Robert Hooke: Philosophical Experiments and Observations of the late eminent Robert Hooke, publ. by W. Derham. London 1726, S. 178–180.

(△) in seinen Briefen. Auf eine ähnliche Deutung weist der Ausdruck „Phosphorus Elementaris“ (wohl: „Träger des elementaren Lichtes“) bei Hooke hin, worunter keineswegs „elementarer Phosphor“ im Sinne der späteren „chemischen“ Elemente des 19. Jahrhunderts zu verstehen ist.

Andere frühe Bezeichnungen sind: Phosphorus fulgurans (Elsholz, Kunckel), Ph. igneus (Leibniz, Boerhaave), Ph. mirabilis oder Wunder-Licht (Kunckel); Lumen constans (Kunckel, Elsholz), L. perpetuum (Kirchmaier); Lux condensata (Sturm), Ignis perpetuus (Krafft), feu corporel (Leibniz im Begleitschreiben zur Übersendung der ersten Probe an Huygens^[66]), Noctiluca constans (Kirchmaier, Cohausen), Noctiluca aerea (Boyle), Pyropus (Leibniz) u.a.

All diese Namen deuten darauf hin, daß man in dem von Brandt entdeckten Stoff eine Art Licht- oder Feuermaterie, oder zumindest einen „Licht-“ oder „Feuer-Träger“ gefunden zu haben meinte. Noch nach der Aufstellung der Phlogistontheorie durch Stahl (1703) schreibt Nicolas Lémeré (1645–1715), seit 1699 „pensionnaire chimiste“ der Pariser Akademie, in seinen „Muthmassungen und Betrachtungen über die Feuer- oder Lichtmaterie“^[67]:

„Die Feuermaterie ist das vorzüglichste und mächtigste Auflösungsmittel irdischer Körper. – Man muß zugeben, daß sie der wahrhafte Stoff der Wärme, des Lichts und selbst der Flüssigkeit oder die Ursach der Schmelzung der mehren irdischen Körper sey, die ohne diese Materie immer vest bleiben würden. Sie ist aber nicht immer so häufig da, oder sie trifft nicht immer Körper an, die ihr so wenig Widerstand leisten, daß sie dieselbe zum Fließen brächte, ja, man bemerk oft, daß sie, anstatt diese zu schmelzen oder sie in der Flüssigkeit zu erhalten, die sie ihnen anfänglich mitgeteilt hatte, sich an dieselben hängt, und darinn so eingewickelt wird, daß sie eingekerkert zurückbleibt, und nicht eher heraustritt, als bis eine äußere Ursache ihr zu Hülfe kommt, und die Zellen, worinn sie zurückgehalten wurde, öffnet.“

Hierbei ist ein doppelter Umstand zu bemerken, daß sie nämlich 1) manchmal das Gewicht der Körper, worin sie enthalten ist, merklich vermehrt[!]; und daß sie 2) während der ganzen Zeit ihrer Einkerkierung doch die eigenthümlichen Eigenschaften der Feuermaterie behält, die sie deutlich äussert, so bald sie frey wird ... Spießglaskönig, Bley, Zinn und selbst Quecksilber wiegen nach der Verwandlung in Kalk mehr, als im metallischen Zustande, ob gleich viel von ihnen bey der Operation verflüchtigt wird. Da nun die Feuermaterie sie in den verkalkten Zustand gebracht hat, soll man ihr nicht auch das vermehrte Gewicht zuschreiben? ... Unter allen Körpern, worin die Feuermaterie am losesten eingeschlossen ist, sind die Phosphoren. Man braucht sie nur ans Licht zu stellen, da sie sogleich neue annehmen, die die erstere in Bewegung setzt. Es sind Lichtschwämme, die es eben so leicht von sich geben, als sie es annehmen ...“

Diese Überzeugung sollte in mehr oder weniger modifizierter Form noch lange bestehen bleiben; der gelbe Phosphor galt noch im ausgehenden 18. Jahrhundert für ein nur besonders auffälliges Beispiel unter einer ganzen Reihe von „Phosphoren“, von „Licht-(Feuer-)Trägern“ oder „Lichttrinkern“, der sich von den anderen dadurch unterschied, daß er nicht vorher dem

[66] Oeuvres complètes de Christiaan Huygens ... Tome VIII. M. Nijhoff, La Haye 1899, S. 214–218; Brief Nr. 2192 vom 8. Sept. 1679.

[67] Nach der Übersetzung in [6], S. 34–39. (Hist. de l'acad. royal des sciences, anné 1709. Amsterdam 1711.)

Licht oder Feuer ausgesetzt zu werden brauchte, um zu leuchten, wie es bei *Leibniz* hieß.

Noch 1790 findet sich im „Physikalischen Wörterbuch“ von *Gehler* folgende Beschreibung unter dem Stichwort „Phosphorus“^[68]:

„Der Name Phosphorus (Lichtträger) kommt seiner etymologischen Bedeutung nach jedem im Dunkeln leuchtenden Körper zu. Man nimmt jedoch die Sonne, die Fixsterne, und die brennenden oder glühenden Körper aus, deren Leuchten ein alltägliches Phänomen ist, und belegt mit dem Namen der Phosphoren nur die übrigen für sich leuchtenden Substanzen, deren Licht im Dunkeln ehedem zu den seltneren und unerwarteten Erscheinungen gezählt wurde. Dieses sind nun entweder natürliche oder künstliche Phosphoren. Von einigen natürlichen ist bey dem Worte Leuchtende Körper geredet worden; daher werden nun die künstlichen Phosphoren den Hauptgegenstand dieses Artikels ausmachen.“

Die Aufzählung geht dann zuerst chronologisch vor und beginnt mit dem Bologneser Leuchtstein (BaS), dessen Entdeckung er fälschlich auf das Jahr 1630 festlegt – die erste Erwähnung erfolgt durch *Julius Caesar la Galla* („De Phaenomenis in Orbe Lunae“; Venedig 1612), ausführlich beschrieben wird er von *Fortuno Liceti* („Litheophosphorus, sive de lapide Bononiensi“; Udine 1640) und *Athanasius Kircher* („Magnes, sive de arte magnetica ...“; Köln 1643 sowie „Ars Magna Lucis et Umbrae ...“; Rom 1656); die Entdeckung fällt in die Zeit um 1602 bis 1604 und wird dem Bologneser Schuster *Vincenzo Cascioroli* zugeschrieben^[69]:

„Er ward sowohl vom Sonnenlichte, als von Kerzen, leuchtend, nicht aber vom Licht des Mondes, oder eines anderen Phosphors ... Natürlich mußte diese Entdeckung auf die Meinung von der Körperlichkeit des Lichtes führen, welche bald nachdem die Grundlage von *Newton*s Theorie des Lichtes ward. Man sah hier gleichsam Körper, die das Licht anzogen, und wieder von sich gaben, Lichtsauger oder Lichtmagneten (corpora lumen bibentia), welche Benennungen auch angenommen sind“^[70].

Als zweiten „Phosphor“ behandelt *Gehler* den Balduinschen Phosphor, von dem sein Entdecker erstmals 1674 berichtet hatte (s. Abschnitt 1), dann den Hombergischen Phosphor (CaCl₂) und eine Reihe weiterer „künstlicher“ Phosphoren, also phosphoreszierender Substanzen, bevor er auf den „Kunckelschen oder Harnphosphor“ zu sprechen kommt.

Der Bologneser Leuchtstein und der Balduinsche Phosphor, ein geglühtes Calciumnitrat, hatten in der wissenschaftlichen Welt in der Tat großes Aufsehen erregt und die Suche nach weiteren „Phosphoren“ angeregt. *Homberg* etwa hatte sich in Italien mit dem ersten beschäftigt und, als er von der Balduinschen Entdeckung gehört hatte, sogleich den sächsischen Amtmann in Großenhain aufgesucht. Auf der Weiterreise kam er nach Berlin, wo er mit *Kunckel* zusammentraf und von ihm über einen weiteren neuen Phosphoren, das „kalte Feuer“ *Brands*, erfuhr und eine Probe davon erwarb. *Kunckel* selbst hatte nach seinen Angaben einige Wochen nachdem er die Balduinsche Entdeckung kennengelernt und ein Stückchen erworben hatte, bei einem Besuch in Hamburg dieses vorge-

führt und dabei erfahren, daß ein Herr *Brand* in Hamburg ebenfalls einen leuchtenden Stoff erfunden habe^[71]. Sein Informant war *Peter Hessel*, der von 1670 bis zum 26. 12. 1677 Prediger am Hamburger Pesthof gewesen war und offensichtlich einer der wenigen Freunde, denen *Brand* sein „Feuer“ gezeigt hatte – glücklicherweise, wie wir nachträglich feststellen müssen; denn nur dadurch, daß *Kunckel* von dem Balduinschen Phosphor durch die Veröffentlichungen seines Entdeckers erfahren und ein Stückchen hatte erwerben können, daß er dieses in Hamburg vorführte, daß dabei zufällig der vielseitig interessierte und auch literarisch sehr rege Pestprediger zugegen war und daß dieser damals den Brandschen Phosphor bereits gesehen hatte, ergab sich die Möglichkeit, daß *Kunckel* auf die Entdeckung *Brands* aufmerksam werden konnte. Er schrieb seinem Freunde *Krafft* nach Dresden von dem, was er gehört hatte, und brachte damit gleichsam eine Lawine ins Rollen, deren anfänglicher Weg schon geschildert wurde. *Brand* selbst hatte die Bedeutung seiner Entdeckung oder auch nur die Möglichkeit einer finanziellen Ausbeutung nicht einmal ahnen können, und so verdanken wir ihre Bekanntschaft tatsächlich einem unwahrscheinlichen Zusammenkommen mehrerer zufälliger Umstände – wenn die Entdeckung des Stoffes auch später einmal erfolgt wäre, und zwar weniger zufällig und unbewußt.

Es wurde bereits erwähnt daß in der ersten Zeit der „Phosphor“ in zwei Formen, einmal als fester (solidus), gräulicher oder gelber Stoff, dann als „Phosphorus liquidus“ hergestellt wurde – *Krafft* etwa besaß Proben von beiden, wie *Elsholz*^[46] berichtet. Neuere Untersuchungen der Berichte und älteren Vorschriften haben gezeigt, daß es sich bei der flüssigen Form um Suspensionen von feinverteiltem Phosphor in Wasser (*Brand*, *Krafft*) oder um Verunreinigungen gehandelt haben muß. Letztere, besonders mit Schwefel, führten zu einem Schmelzpunkt unterhalb der gewöhnlichen Temperatur^[72]. Gerade diese häufigen Verunreinigungen mit Schwefel scheinen neben der leichten Brennbarkeit (zugesprochen dem älteren Prinzip „sulphur“) dazu geführt zu haben, bald im Phosphor „einen Schwefel oder schwefeligen Stoff“ zu sehen, nachdem *Boyle* festgestellt hatte, daß Luftzutritt für das Leuchten des festen Stoffes erforderlich sei, so daß die ursprüngliche Deutung als elementarer Licht- oder Feuerstoff allmählich aufgegeben oder in der zitierten Art von *Lémery* modifiziert werden mußte.

Homberg (1692) etwa sieht wie *Leibniz* in ihm das schwefelige Prinzip der vorphlogistischen Chemie, wenn er meint, der Phosphor sei der fetteste, d.h. brennbarste Teil des Urins, der an eine sehr entzündbare Erde konzentriert sei.

Jedoch hatte bereits *Boyle*^[73] erkannt, daß der Rückstand von verbranntem Phosphor saure Eigenschaften habe, so daß es für *Stahl*, den Begründer der Phlogistontheorie, nur natürlich war, den Phosphor

[68] Vgl. [7], S. 475.

[69] J. R. Partington: A history of chemistry, Bd. 2. MacMillan and Co., London 1961, S. 334ff.

[70] Vgl. [7], S. 476.

[71] Vgl. [3], S. 660; auch [35].

[72] Vgl. [16], S. 29.

[73] R. Boyle: New Experiments and Observations, Made upon the Icy Noctiluca. London 1681/82: [41], S. 469–495.

als eine Verbindung von Phlogiston und einer konzentrierten Säure anzusehen. Er denkt aber eigenartigerweise nicht etwa an eine eigentümliche Säure, sondern an Salzsäure. Bestimmte Versuchsergebnisse *Boyles*, auf die hier nicht eingegangen werden kann, hatten ihn zu dieser Überzeugung geführt, die er einer Nachprüfung nicht für würdig hielt und die auch von seinen Nachfolgern ungeprüft übernommen wurde. Es komme bei der Bereitung des Phosphors nur auf die passende Art an, das Phlogiston mit der Salzsäure zu verbinden. So heißt es z. B. in dem seinerzeit weit verbreiteten ‚Conspectus Chemiae‘ *Johann Junckers* aus dem Jahre 1730: „Der Phosphor besteht vorzüglich aus Salzsäure und Phlogiston, die durch Feuer auf das innigste verbunden sind, ist also eine Art Schwefel“^[74]. Als Symbol bürgert sich ein aus dem alten, von *Brand* für den Phosphor selbst verwendeten Zeichen für das ‚Element‘ Feuer (Δ) abgeleitetes Symbol ein: \triangle (Schwefel: \triangle).

Es ist einleuchtend, daß diese Theorie keine Erleichterung für die Phosphorbereitung bringen konnte. Weiterhin war man auf die alten, zeitraubenden und umständlichen Verfahren von *Brand*, *Kunckel*, *Krafft* und *Boyle* angewiesen, die nur leicht modifiziert wurden. Bequemer, aber auch kostspieliger war es, den Phosphor einfach aus England zu importieren. Hier hatte *Ambrose Godfrey Hanckwitz* (1660–1741), der aus Cöthen in Anhalt als Pharmazeut nach England ausgewandert und hier Assistent von *Boyle* geworden war, die Phosphorgewinnung in großem Stil durchgeführt. Durch die Geheimhaltung seiner Darstellungsmethode, die erst in den dreißiger Jahren des 18. Jahrhunderts andeutungsweise bekannt wurde, war es ihm gelungen, fast ein Monopol für die Phosphorherstellung zu erringen. 1685 lassen sich erstmals Lieferungen aus London nach Deutschland nachweisen, und im selben Jahr war in London auch ein Inserat *Hanckwitz* erschienen, in dem es heißt: „He sells Solid Phosphorus, wholesale, 50 s. an ounce, and retail, £ 3 sterling, the ounce.“ Die Preise blieben in dieser Höhe – *Stahl* nennt 1731 40 Shilling für die Unze (etwa 30 g) in London und 32 Belgische Gulden in Amsterdam –, und noch seine Söhne konnten nach dem Tode *Hanckwitz* die Produktion mit demselben Gewinn fortführen^[75]. Verständlich ist deshalb, daß die Pariser Akademie 1736 das von einem nicht genannten Ausländer angebotene Verfahren zur billigeren Phosphorbereitung durch *Hellot*, *Du Fay*, *Geoffroy* und *Du Hamel* hat prüfen lassen und aufkauft. Nach dem Bericht *Jean Hellots* (1685–1766) am 13. November 1737 vor der Akademie hatte man aus $3\frac{1}{2}$ Pfund kalzinerter Ausgangsmaterie 9 gros und einige grains „mindestens ebenso schönen Phosphor erhalten wie der aus England kommende“^[76]. Neu an dem Verfahren war –

[74] G. J. Mielke in A. S. Marggraf: Einige neue Methoden, den Phosphor im festen Zustande sowohl leichter als bisher aus dem Urin darzustellen als auch denselben bequem und rein aus brennbarer Materie (Phlogiston) und einem eigentümlichen, aus dem Urin abzuscheidenden Salze zu gewinnen. Aus dem Lateinischen und Französischen übers. u. hrsg. von G. Mielke. W. Engelmann, Leipzig 1913, S. 45.

[75] M. Speter, Chemiker-Ztg. 53, 1005 (1929).

[76] Vgl. [16], S. 32.

und dies war der einzige direkte Einfluß der Phlogistontheorie auf die Phosphorbereitung –, daß dem Ausgangsmaterial, putrifiziertem Harn, außer Sand oder zerstoßenen Tonscherben (zur gleichmäßigen Verteilung der Hitze) Kohlepulver zugesetzt wurde, das ja als hochgradig konzentriertes Phlogiston angesehen wurde.

Einige Jahre später erschien dann in den ‚Miscellanea Berolinensia‘ von 1743 eine Abhandlung von *Andreas Sigismund Marggraf* (1709–1782), die mit einem Schlag nicht nur den Phosphor von dem Geheimnisvollen entkleidete, das ihn seit der Entdeckung umhüllt hatte, sondern auch seine Darstellungsweise in hohem Maße vereinfachte^[77]. Über die Anregung zu seinen Versuchen schreibt der Verfasser^[78]:

„Ungefähr im Jahre 1734 wurde mir das große Glück zuteil, daß ich mich des Unterrichtes des berühmten und geschickten *Henckel* [Johann Friedrich Henckel, 1679–1744] zu Freiburg erfreuen konnte ... Wir unterhielten uns häufig über den Phosphor und seinen hohen Preis und tauschten unsere Ansichten darüber aus, bei welcher Gelegenheit er selbst mir versicherte, daß er einst so ganz zufällig den Phosphor leicht und bei geringer Hitze zustande gebracht habe.“ – die hohe, über längere Zeit zu unterhaltende Hitze hatte stets die größten Schwierigkeiten bereitet – „als er mit einer Arbeit über die Mercurificatio [Versuche zur Gewinnung des ‚Mercurius‘ aus Metallen] beschäftigt war; diese Methode habe er auch schon in seiner ‚Pyritologia‘ [Pyritologia Oder Kiess-Histologie; Leipzig 1725] bekannt gemacht. Ich suchte also die Stelle und fand daselbst S. 1004 § 14 folgende Worte: ‚Bleykalk mit Salmiak, Weinstein und altem Urin digerirt, endlich destillirt, giebt einen arsenikalischen Geruch, je endlich einen schönen Phosphor‘ ...“

Henckel gab ihm noch nähere Einzelheiten des Verfahrens an, das dann von *Marggraf* systematisch untersucht wurde mit dem Ergebnis, daß sich der Phosphor leichter, bei geringerer Hitze und mit größerer Ausbeute bereiten lasse, wenn man außer der seit 1737 üblicherweise verwendeten Kohle Hornblei ($PbCl_2$), Hornsilber ($AgCl$) oder Cadmia fornacum (ZnO) dem eingedickten Harn zusetze. Er untersuchte, welcher Anteil des Urins den Phosphor liefere oder ob es gar die Zusätze, besonders die chlorhaltigen, seien, so daß *Stahls* Konsequenz aus seiner Theorie richtig wäre und man Phosphor ohne Urin bereiten könne. Dabei stößt er auf das „höchst merkwürdige Urinsalz“, das als *Sal microcosmicum* (s. o.) bereits längere Zeit bekannt war ($NaNH_4HPO_4$), aus dem sich mit Kohle allein, mit Kohle und Sand und mit Kohle und Hornsilber ein „sehr schöner und reiner Phosphor“ darstellen lasse. Dieses Salz allein komme für die Phosphorbereitung in Frage, sowie eine daraus durch Glühen zu erhaltende „Säure“ ($NaPO_3$), die durch Kohle zu Phosphor reduziert. Einfacher lasse sich Phosphor jedoch durch Reaktion der dem Urinsalz zugrundeliegenden Säure mit Kohle gewinnen.

Phosphor ist demnach die Verbindung einer eigentümlichen Säure, der Phosphorsäure, mit Phlogiston. *Stahls* These, den Phosphor betreffend, war damit

[77] A. S. Marggraf: Nonnullae novae methodi Phosphorum solidum Tam ex urina facilius conficiendi, quam etiam eundem promtissime et purissime ex phlogisto et singulari quodam ex urina separato Sale componendi. Miscellanea Berolinensia 7, 324 (1743). Deutsch in [74].

[78] Vgl. [77], § 4; [74], S. 4.

widerlegt. Phosphor, oder vielmehr Phosphorsäure, war erstmals als ein eigentümlicher Stoff erkannt.

Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) und sein Gehilfe J. G. Gahn (1745–1818) hatten dann, ohne daß dies allerdings vor 1774 bekannt geworden wäre, im Frühjahr 1770 die Zusammensetzung der „animalischen Erde“, also der Knochenasche, erkannt und damit ein neues Ausgangsprodukt für die Phosphorbereitung gefunden, bevor Antoine Laurent Lavoisier (1743 bis 1794) mit seinen Untersuchungen über die Verbrennung von Phosphor und Schwefel im Jahre 1772, „the Crucial Year“, begann, wie Henry Guerlac in einer neueren Darstellung seiner Versuche dieses Jahres es nennt.

Am 1. November 1772 hatte Lavoisier bei der Akademie eine kurze verschlossene Notiz hinterlegt, die im Mai des folgenden Jahres geöffnet und bekannt gemacht wurde. Darin heißt es^[79]:

„il y a environ huit jours que j'ay decouvert que le Souphre en brulant loin de perdre de Son poids (en brulant) en acquierroit au contraire; Cest a dire que d'une livre de Souphre on pouvoit retirer beacoup plus d'une livre dacide vitriolique, abstraction faite de l'humidité de l'air. il en est de même du phosphore. Cette augmentation de Poids vient d'une quantite prodigieuse d'air qui se fixe pendant la combustion et qui se Commine avec les vapeurs.

Cette decouverte que j'ay Constaté par des experiences que je regarde Comme decisives m'a fait penser (ce) que Ce qui Sobserveoit dans la Combustion du Souphre et du phosphore pouvoit bien avoir lieu a l'égard de tous les Corps qui acquierrent du poids par la Combustion et la Calcination et je me suis persuadé que laugmentation de poids (de l') des chaux metalliques tenoit a la même Cause. lexperience a Complettement Confirmé mes Conjectures ... Cette decouverte me paroît une des plus interessantes qui ait été faite depuis Sthal [Stahl] et Comme il est difficile de ne pas laisser entrevoir a Ses amis dans la Conservation quelque chose qui puisse les mettre Sur la voie de la vérité j'ay Cru devoir faire le présent depost entre les mains de M. le Secrétaire de l'Academie (pour) en attendant que je rende mes experiences publiques“^[*].

Kürzlich sind zwei weitere Notizen aus früherer Zeit entdeckt worden^[80], die speziell über Untersuchungen am Phosphor berichten, die eine vom 10. Oktober, die

[79] H. Guerlac: Lavoisier — The crucial year. The background and origin of his first experiments on combustion in 1772. Cornell University Press, Ithaca, New York 1961; S. 227 f. Deutsch in [81], S. 13 f.

[*] „Vor acht Tagen ungefähr habe ich entdeckt, daß der Schwefel beim Verbrennen nicht etwa Gewicht verliert, sondern vielmehr an Gewicht zunimmt; d. h., daß man aus 1 Pfund Schwefel viel mehr als 1 Pfund Schwefelsäure erhält, die Feuchtigkeit der Luft abgerechnet. Ebenso ist es beim Phosphor. Diese Gewichtzunahme führt von einer recht beträchtlichen Menge Luft her, die sich während der Verbrennung fixiert und mit den Dämpfen verbindet.“

Ich schloß aus diesen Tatsachen, die ich durch mir entscheidend erscheinende Experimente festgestellt habe, daß das, was man bei der Verbrennung des Schwefels und Phosphors beobachtet, wohl bei all den Körpern statthaben könnte, die bei Verbrennung oder Calcination an Gewicht zunehmen, und ich habe mich davon überzeugt, daß die Vermehrung des Gewichtes bei der Verkalkung der Metalle auf dergleichen Ursache beruht. Das Experiment hat meine Vermutungen vollkommen bestätigt ... Diese Entdeckung scheint mir eine der interessantesten seit Sthal (d. i. Stahl); ich glaube deshalb, mir die Priorität derselben sichern zu wollen, indem ich dieses in die Hände des Sekretärs der Akademie niederlege, wo es geheim bleiben soll, bis ich meine Experimente veröffentlichten werde.“

[80] Vgl. [79], S. 223–227.

zweite vom 20. Oktober 1772 („Memoire Sur l'acide du Phosphore et Sur Ses Combinaisons avec différentes Substances Salines terreuses et métalliques“). Auf dem Wege zum weiteren Ausbau der Verbrennungstheorie Lavoisiers bedeutet auch die am 16. April 1777 verlesene Abhandlung „Über die Verbrennung des Kunckelschen Phosphors und die Beschaffenheit der Säure, welche durch diese Verbrennung entsteht“ einen bedeutsamen Schritt, ebenso wie die „Abhandlung von einem besonderen Verfahren, den Phosphor ohne Verbrennen in Phosphorsäure zu verwandeln“ aus dem Jahre 1780.

In all diesen Berichten spricht Lavoisier sich noch nicht gegen die Phlogistontheorie aus. Sie setze allerdings unbewiesene Tatsachen voraus, und er hoffe, demnächst den experimentellen Nachweis liefern zu können, daß man ohne diese Annahme eines besonderen Grundstoffes wie des Phlogistons Verbrennung und Verkalkung erklären und beweisen könne^[81].

Lavoisiers Theorie, daß ein Teil der Luft jede Verbrennung und Verkalkung bewirke, hatte noch zu viele, auch von ihm erkannte Schwächen, als daß jemand anders als er selbst ihr folgen zu können meinte. Für Lavoisier scheinen jedoch gerade die Verbrennungsversuche mit Phosphor und Schwefel die entscheidenden gewesen zu sein. Die Theorie erhielt allerdings erst durch die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers durch Henry Cavendish (1731–1810), von der Lavoisier im Juni 1783 erfahren hatte, eine willkommene Bestätigung und erfuhr dann im 1789 erschienenen „Traité élémentaire de Chimie“ ihre geniale Ausarbeitung. In Frankreich schnell anerkannt, eroberte sie sich auch im übrigen Europa daraufhin sehr bald die Anerkennung durch die Chemiker.

Auch der Phosphor wurde aufgrund dieser „antiphlogistischen“ Theorie ein einfacher, unzerlegbarer Stoff, ein chemisches Element. So sah sich denn bereits 1795 Gehler, noch 1790 entschiedener Anhänger der Phlogistontheorie, der die Arbeiten Lavoisiers zum Phosphor als neuere Theorie lediglich erwähnt^[82], in dem Supplementband gezwungen, seine Ergänzungen zum Phosphorartikel mit den Worten beginnen zu lassen^[83]:

„Der Name Phosphor ist dem Kunckelschen oder Harnphosphor fast ausschließlich eigen geworden, zumal seitdem die antiphlogistische Chemie diesen Körper als einen einfachen Stoff betrachtet, und in ihre Nomenclatur eine große Anzahl Ableitungen von seinem Namen aufgenommen hat“ ... Er „ist für die neuere Chemie ein ungemein wichtiger Gegenstand geworden. Die Phänomene seiner Verbrennung in atmosphärischer oder dephlogistisierter Luft geben dem antiphlogistischen System eine seiner vornehmsten Stützen, und beweisen mit unwiderleglicher Gewißheit, daß bey den Verbrennungen der Grundtheil der Lebensluft mit dem brennenden Körper vereinigt werde ...“

Es hatte also mehr als hundert Jahre gedauert, bis aus der Entdeckung des Hamburger Chymisten Hennig

[81] M. Speier: Lavoisier und seine Vorläufer. Eine historisch-kritische Studie. F. Enke, Stuttgart 1910, S. 12 ff. (Sonderausgabe aus: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. 15, Heft 4–6.)

[82] Vgl. [7], S. 483 f.

[83] Vgl. [7], Bd. 5, S. 708 f.

Brand das chemische Element Phosphor geworden war. Das Verdienst, diesen Stoff entdeckt zu haben, bleibt ihm jedoch ungenommen; denn eine Wissenschaft entwickelt sich zwar dadurch, daß sie ihrem Objekt stets neue Deutungen abringt, doch ist die Möglichkeit dazu erst durch das in der Geschichte ge-

wachsene Fundament gegeben. Zu diesem hat *Brand* einen nicht unbedeutenden Stein geliefert. Daß er nicht hat ahnen können, daß sein Beitrag sich als ein wesentlicher Teil dieses Fundamentes einmal erweisen sollte, können wir ihm nicht zum Vorwurf machen.

Eingegangen am 4. Juli 1969 [A 716]

Zur Struktur und Funktion von Transfer-Ribonucleinsäuren^[1]

Von H. G. Zachau^[*]

Transfer-Ribonucleinsäuren (tRNAs)^[2] kommen in allen lebenden Organismen vor. In der biologischen Proteinsynthese akzeptieren sie aktivierte Aminosäuren, die sie auf die wachsenden Peptidketten übertragen. Mit Molekulargewichten von 25000 bis 30000 liegen die tRNAs in einem Bereich, der der Bearbeitung mit heutigen physikalischen, chemischen und biochemischen Methoden gut zugänglich ist. Die Primärstruktur mehrerer tRNAs und einige Zusammenhänge zwischen Struktur und Funktion wurden aufgeklärt. Raumstruktur, Spezifität und Wirkungsweise sind zur Zeit Gegenstand der Forschung.

1. Einleitung

Die Erforschung der Transfer-Ribonucleinsäuren begann mit theoretischen Überlegungen. Aus der „Ein Gen – ein Enzym“-Hypothese hatte sich in den 50iger Jahren die Sequenz-Hypothese entwickelt: Die Reihenfolge der Nucleotide in der Desoxyribonucleinsäure bestimmt die Reihenfolge der Aminosäuren im Protein; die Nucleotidschrift wird „colinear“ in die Aminosäureschrift übersetzt. Über den Ablauf der biologischen Proteinsynthese wußte man damals praktisch noch nichts, aber man mußte annehmen, daß die Aminosäuren in spezifischer Weise mit Nucleotidsequenzen in Wechselwirkung treten, an ihnen aufgereiht und schließlich zum Protein verknüpft werden.

Erhält die Bindung der Aminosäuren an die Nucleinsäure-Matrize durch bestimmte Ladungsmuster oder durch hydrophobe Regionen der Nu-

cleotide ihre Spezifität? Betrachtet man die Struktur und die chemischen Eigenschaften der Moleküle, so sind beide Möglichkeiten nicht recht vorstellbar. Nucleinsäuren besitzen aber spezifische Muster von Wasserstoffbrücken. Crick postulierte daher 1955 20 kleine „Adaptor“-Moleküle, mit denen die 20 Aminosäuren durch 20 verschiedene Enzyme kovalent und energiereich verknüpft werden; die aminosäuretragenen Adaptor-moleküle sollten dann über Wasserstoffbrücken an bestimmte Nucleotidsequenzen der Matrize gebunden werden^[3]. Nach einigen indirekten Hinweisen^[4, 5] wurden in den folgenden Jahren RNA-Fraktionen gefunden^[6, 7], die Aminosäuren kovalent binden und auch alle anderen Eigenschaften der von Crick postulierten Adaptor-moleküle haben. Die Fraktionen wurden zunächst sRNA (soluble RNA) genannt, bis sich später der Name tRNA = Transfer-RNA durchsetzte. Nach der Aufklärung des genetischen Codes und der Struktur einiger tRNAs hat Crick die Adaptor-Hypothese weiter präzisiert (Abb. 1). Sie ist heute zumindest im Prinzip gesichert und bewiesen.

tRNA wurde aus tierischen und pflanzlichen Geweben sowie aus zahlreichen Mikroorganismen isoliert. Es handelt sich immer um Nucleinsäuren im Molekulargewichtsbereich 25000–30000; das entspricht einer Kettenlänge von 75–85 Nucleotiden. Aus dem Ge-

[*] Prof. Dr. H. G. Zachau
Institut für Physiologische Chemie und
Physikalische Biochemie der Universität
8 München 15, Goethestraße 33

[1] Teile dieses Aufsatzes liegen der Richard-Kuhn-Gedächtnisvorlesung zugrunde, die auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker im September 1969 in Hamburg gehalten wird.

[2] Abkürzungen nach den Vorschlägen der IUPAC-IUB: tRNA = Transfer-Ribonucleinsäure; tRNA_{Hefe} = Gemisch der tRNAs aus Hefe; tRNA_{Phe} = phenylalanin-spezifische tRNA; Phe-tRNA = mit Phe veresterte („beladene“) tRNA; mRNA = Matrizen-RNA; DNA = Desoxyribonucleinsäure; U = Uridin; A = Adenosin; C = Cytidin; G = Guanosin; pA = 5'-Adenylsäure; Ap oder A- = 3'-Adenylsäure; m²G = 2'-O-Methylguanosin; m⁷G = 7-Methylguanosin; m²G = N(2)-Dimethylguanosin; andere methylierte Nucleoside werden analog abgekürzt; Abkürzungen weiterer seltener Nucleoside siehe in Abb. 2; p oder - bezeichnen Phosphat; RNase = Ribonuclease; DEAE = Diäthylaminoäthyl, fMet = N-Formyl-methionin.

[3] F. H. C. Crick: A note for the RNA tie club. 1955; abgedruckt bei M. B. Hoagland in E. Chargaff u. J. N. Davidson: The Nucleic Acids. Academic Press, New York 1960, Bd. III, S. 400.

[4] T. Hultin u. G. Beskow, Exp. Cell Res. 11, 664 (1956).

[5] R. W. Holley, J. Amer. chem. Soc. 79, 658 (1957).

[6] M. B. Hoagland, P. C. Zamecnik u. M. L. Stephenson, Biochim. biophysica Acta 24, 215 (1957).

[7] K. Ogata u. H. Nohara, Biochim. biophysica Acta 25, 659 (1957).