

## Entwicklung der Kenntnisse über die Säuren.

Erste Erkenntniß  
saurer Substanzen.

Die einzige Säure, von welcher die Alten Kenntniß hatten, war der Essig. Den Begriff »sauer« überhaupt bezeichneten die Griechen und die Römer entweder genau mit demselben Wort, wie den Essig, oder mit einem nahe verwandten (ὄξος Essig, ὄξυς sauer; acetum Essig, acidus sauer). In chemischer Beziehung findet sich bei Dioskorides Nichts mitgetheilt, was die Eigenschaften des Essigs als einer Säure charakterisire; bei Plinius nur, daß der Essig, auf (kalkige) Erde gegossen, ein Aufschäumen hervorbringe. Dieses Aufbrausen des Essigs war schon den Israeliten bekannt gewesen; in den Sprüchwörtern Salomo's ist schon davon ein Gleichniß entlehnt, in ähnlichem Sinne, wie noch jetzt der Ausdruck Aufbrausen Gebrauch findet (»Wer einem bösen Herzen Lieder singt, das ist wie ein zerrissen Kleid im Winter, und Essig auf der Kreide,« übersetzte Luther). Die auflösende Kraft des Essigs auf mancherlei mineralische Substanzen hatte man gleichfalls bemerkt; bekannt ist die von Plinius mitgetheilte Erzählung, daß Cleopatra, um die Wette zu gewinnen, in einer Mahlzeit eine Million Sestertien zu verzehren, Perlen von noch größerem Werth in Essig aufgelöst und die Flüssigkeit getrunken habe. Von der Wahrnehmung, daß der Essig einzelne Mineralien auflöst, scheint auch die übertriebene Vorstellung herzurühren, die man sich im Alterthum von seiner zerstörenden Kraft auf alle Felsarten machte, wie denn Livius und Plutarch berichten, daß Hannibal auf seinem Zug über die Alpen die Felsen vermittelst Essigs weggeräumt habe, und Vitruv namentlich angiebt, daß Rieselfelsen, welche weder Feuer noch Eisen angreife, erhitzt und mit Essig benezt davon aufgelöst werden.

Bemerkt war also zur Zeit des Anfangs unserer Zeitrechnung von dem Essig, der damals allein bekannten Säure, die Fähigkeit, mit gewissen Stoffen ein Aufbrausen zu bewirken, und sich mit gewissen Körpern zu Auflösungen zu verbinden. Diese Merkmale gewinnen an Wichtigkeit und wurden zu Kennzeichen einer eigenen großen Klasse von Körpern, als man andere Substanzen darstellen lernte, welchen gleiche Eigenschaften zukommen.

Der ersten Vermehrung der Kenntnisse über die Säuren begegnen wir bei den Arabern; Geber kennt die Bereitung des Scheidewassers und spricht undeutlich von der Schwefelsäure. Die Alchemisten des Abendlands fügten der Lehre von den Säuren neue vorbereitende Arbeiten hinzu; Basilius Valentinus entdeckte die Bereitung der Salzsäure und verbesserte die der Schwefelsäure. Wir wollen hier nicht alle Säuren ihrer Entdeckung nach zusammenstellen; für unsern Zweck genügt die Erinnerung, daß die Kenntniß organischer Säuren von 1600 an zunahm, wo Turquet de Mayerne um 1608 die Benzoësäure, Dswald Croll zu derselben Zeit die Bernsteinssäure kennen lehrte. Auf die Existenz animalischer Säuren lenkten Hiärne's Beobachtungen über die Ameisensäure um 1700 die Aufmerksamkeit der Chemiker. In dem 18. Jahrhundert gewann die Kenntniß der Säuren neue Ausdehnung; Stahl zeigte an dem Bitriolöl und der schwefligen Säure, daß aus einer Säure durch Veränderung ihrer Mischung eine neue Säure entstehen kann; Homberg fügte den bisher bekannten mineralischen Säuren 1702 das Sedativsalz hinzu, und die Phosphor- und die Kohlensäure wurden bald als gleichfalls dahin gehörig erkannt; Scheele zeigte endlich, daß es Säuren mit metallischer Grundlage gebe, und vergrößerte bedeutend die Zahl der bekannten organischen Säuren. Ueber die Entdeckung und das Studium jeder einzelnen Säure werde ich in dem Folgenden noch besonders handeln; hier war nur die Erkenntniß der hauptsächlichsten Substanzen dieser Art, welche die ersten Anhaltspunkte zur Erkenntniß ganzer Klassen von Körpern abgaben, zu berühren.

Erkenntniß der verschiedenen Arten von Säuren.

Die gemeinsamen Kennzeichen, an welchen man die Säuren als zusammengehörende Körper bestimmen lernte, wollen wir nun besprechen. Schon oben haben wir der Beobachtungen erwähnt, die man hinsichtlich des Auflösungsvermögens der ersten bekannten Säure, des Essigs, gemacht hatte. Daß alle Säuren kräftige Auflösungsmittel sind, ließ sie zuerst zusammenstellen. Bei Geber wird die Salpetersäure immer geradezu als aqua dissolutiva bezeichnet, und ebenso die durch Destillation des Alauns erhaltene Flüssigkeit.

Definition der Säuren.

Sehr spät erst studirte man die anderen, jetzt noch vorzüglich berücksichtigten, Kennzeichen, welche entscheiden lassen, ob ein Körper eine Säure ist. Lachenius in seiner *Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis*

Definition der  
Säuren.

(1668) machte vorzüglich darauf aufmerksam, daß der wesentliche Charakter einer Säure darin bestehe, daß sie sich mit Alkalien zu Salzen verbinde, und erklärte demgemäß bereits die Kieselerde für eine Säure. Genauer noch nach allen Seiten charakterisirte Boyle die Säuren, nach ihrer auflösenden Kraft, die sie auf verschiedene Körper mit verschieden großer Energie ausüben, und nach ihren Eigenschaften, Schwefel und andere Substanzen, die in Alkali gelöst sind, aus ihrer Auflösung niederzuschlagen; ferner dadurch, daß sie die blaue Farbe vieler Pflanzen in Roth und die rothe anderer Pflanzen in Hochroth verwandeln, daß sie die durch die Alkalien veränderten Pflanzenfarben wieder herstellen, und endlich, daß sie ihre hervorstechendsten Eigenschaften durch Vereinigung mit Alkalien verlieren, wobei sie Mittelsalze bilden. Diese Kennzeichen der Säuren bleiben nun stets die als gültig betrachteten, und werden zur Definition dieser Klasse von Körpern angewandt. Ich gebe aus den folgenden Zeiten beiseits halber noch die Aussprüche einiger Chemiker, welche Substanzen, über deren saure Natur man ungewiß war, betreffen. Fr. Hoffmann erklärte 1723, der spiritus mineralis der Gesundbrunnen (die Kohlensäure) sei saurer Natur, weil er in Wasser aufgelöst den Lackmus röthet. Bergman gab 1774 als überzeugende Beweise dafür, die Kohlensäure als eine Säure zu betrachten, die Umstände an, daß ihre Auflösung in Wasser sauer schmeckt und Lackmus röthet, daß sie selbst mit Alkalien sich zu krystallisirten Salzen verbindet, und daß sie zugleich die ägenden Eigenschaften der Alkalien aufhebt.

Erkenntniß der ver-  
schiedenem Stärke  
der Säuren.

Wir wollen noch Einiges über die Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren anführen. Glauber's Furni novi philosophici (1648) enthalten die ersten allgemeineren Angaben in Beziehung hierauf, daß nämlich die Schwefelsäure die Substanzen, welche in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst sind, von diesen abscheidet und mit sich vereinigt; Lachenius sprach in seiner Antiquissima medicinae Hippocratis clavis (1668) schon über die Säuren von ungleicher Stärke allgemein aus, daß die stärkere die schwächere aus ihren Verbindungen verdränge; Boyle und Stahl kannten gleichfalls die verschiedene Stärke der verschiedenen Mineralsäuren recht gut. Aus den von Homberg 1699 angestellten Versuchen über die Gewichtszunahme einer gewissen Menge Potasche, wenn sie mit einer Säure gesättigt und entwässert wird (die ich in dem II. Theile, Seite 355, mitgetheilt habe), schloß man, daß alle Säuren in Beziehung auf ihre Stärke

darin besonders verschieden seien, daß dieselben Gewichte von ihnen wirklich saures Wesen und Wasser in sehr ungleichen Verhältnissen enthalten; daß der Essig eine schwächere Säure als die Schwefelsäure ist, weil in einer bestimmten Gewichtsmenge des besten Essigs weniger wirkliche Säure und mehr Wasser enthalten ist, als in derselben Gewichtsmenge Schwefelsäure. Da nach Homberg's Versuchen eine bestimmte Menge Laugensalz bei der Sättigung durch verschiedene Säuren von ihnen nahe gleichviel wirklich saures Wesen aufnimmt, so schloß Boerhave 1732 daraus, alle Säuren seien in Bezug auf ihre sättigende Kraft gleich stark; und er fragte, ob der Essig nicht eine so starke Säure wäre, als das Vitriolöl, wenn man den erstern mit einem so geringen Wassergehalt darstellen könnte, als das letztere. Diese Art von Betrachtungen setzten sich später fort in Bergman's und Kirwan's Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Größe der Verwandtschaft der Säuren zu den Alkalien und den Gewichtsverhältnissen, in denen sie sich neutralisiren; wir haben darüber bereits im II. Theile, Seite 313 ff., berichtet.

Erkenntnis der verschiedenen Stärke der Säuren.

Die erwähnten Versuche von Homberg enthalten zugleich die erste rationelle Untersuchungsweise, den Gehalt an wirklicher Säure in einer Mischung aus Säure und Wasser zu bestimmen. Damals auch bereits bediente man sich des spezifischen Gewichts als eines Hilfsmittels, auf die größere oder geringere Stärke einer Säure zu schließen, allein nur zum Zweck einer annähernden Vergleichung; genaue Tabellen, welche für die wichtigsten Säuren das jedem Mischungsverhältniß mit Wasser zugehörige spezifische Gewicht angeben, construirte zuerst Kirwan; seine frühesten Resultate finden sich in den Philosophical Transactions für 1781 bis 1783, er erweiterte sie in einer neuen Arbeit von 1791, und gab seinen Tabellen 1801 endlich die Form, in welcher sie noch jetzt als die Kirwan'schen gebraucht werden.

Hinsichtlich der Benennung der Säuren habe ich schon im Anfange dieses Abschnitts (Seite 8 und 9) einiges hierher Gehörige angeführt. Bei den Abendländern werden bis zum 18. Jahrhundert die Säuren, wie alle flüchtigen Körper, auch oft als spiritus bezeichnet, welches Wort alsdann geradezu Säure bedeutet. Ist von Salpetersäure die Rede, so bedeutet spiritus fumans die rauchende Salpetersäure; und ebenso bei andern Säuren. Ich hebe dies hervor, weil in einem neuern historischen Versuch der Ausdruck

Benennung der Säuren.

spiritus fumans in einem solchen Zusammenhang irrig als Zinnchlorid (welches als spiritus fumans Libavii benannt wurde) gedeutet wird, und solche Irthümer zu den unrichtigsten Resultaten in dem Verständniß älterer Schriftsteller führen müssen.

Eintheilung der Säuren.

Was die Eintheilung der Säuren betrifft, so ist die Unterscheidung der mineralischen von den vegetabilischen und animalischen schon ziemlich lange üblich. Schon Boerhave theilt 1732 die Säuren ein in acida vegetantia und acida fossilia, indem er zu den ersteren die in Pflanzen fertig gebildet vorkommenden oder durch Gährung (auch an die Kohlensäure erinnert er hier) oder durch Erhitzung aus Pflanzentheilen entstehenden Säuren rechnet, zu den letzteren aber die im Mineralreiche vorkommenden Säuren zählt, die er zugleich noch dadurch von den vorhergehenden unterscheidet, daß sie zur Auflösung der Metalle geschickter seien, und besonders durch die thierische Lebenskraft nicht verändert werden, was bei den vegetabilischen Säuren der Fall sei. Thierische Säuren kennt Boerhave nicht. — Der Ausdruck »fossile Säuren« ging bald in den »Mineralsäuren« über; Hellot unterscheidet schon 1736 die Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure als les trois dissolvants qu'on nomme acides minéraux. Diese Eintheilung blieb herrschend; bei den Anhängern von Stahl's Schule, z. B. in dem Lehrbuche von Juncker (1730) finden sich bald als eine eigene Klasse von Säuren noch die animalischen, als welche man damals besonders die Säure in den Ameisen anführte. Die genauere Unterscheidung dieser und der vegetabilischen Säuren von den mineralischen wird in der Geschichte der organischen Chemie noch ausführlicher erörtert werden.

Mit dem Sturz der phlogistischen Chemie kommt zu dieser, bisher allein üblichen, Eintheilungsweise der Säuren noch eine andere. Die Zusammensetzung der Säuren wird jetzt genauer untersucht, und die Antiphlogistiker unterscheiden Säuren mit bekanntem und mit unbekanntem Radical; die vegetabilischen und animalischen Säuren werden mit den unorganischen in Beziehung auf das Radical verglichen, und erstere als Säuren mit zusammengesetztem, letztere als Säuren mit einfachem Radical unterschieden. Diese Eintheilungen werden bei den Antiphlogistikern um 1790 etwa herrschend.

Die Eintheilung in Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren datirt von 1812,

um welche Zeit die Existenz der letzteren von den meisten Chemikern zugegeben wurde.

Wenden wir uns jetzt zu dem Gegenstande, der unter dem, was über die Säuren gearbeitet wurde, für die theoretische Chemie am wichtigsten ist, zu den Ansichten über ihre Constitution, über die Ursache ihrer gemeinsamen und charakteristischen Eigenschaften.

Ansichten über die  
Constitution der  
Säuren.

Am frühesten finde ich eine hierher gehörige theoretische Ansicht bei *Becher* ausgesprochen. Nach der durch ihn hauptsächlich in die Chemie eingeführten Methode zu generalisiren, daß man nämlich die analogen Eigenschaften verschiedener Körper als auf einem Gehalt an einem gemeinsamen Bestandtheil beruhend ansah, sprach er auch in seiner *Physica subterranea* 1669 für die Säuren aus, daß sie ihre saure Eigenschaften einer Ursäure verdanken, als deren verschiedenartige Verunreinigungen die verschiedene Säuren gewissermaßen zu betrachten seien. Alle Salze betrachtete *Becher* als Mischungen einer elementaren Erde mit Wasser; daraus entstehe besonders das *Acidum primigenium* oder universale, welches sich mit elementarer Erde noch weiter verbindend die verschiedenen Säuren hervorbringe. Diese Ursäure scheint er am reinsten in der Salzsäure, die aber noch mit kalkiger Erde verunreinigt sei, gefunden zu haben; *Acidum universale est spiritus salis, calcis terra alteratus*, ist der kürzeste Ausdruck, den er über diesen Gegenstand in dem oben angeführten Werke thut. (Die Salzsäure scheint übrigens schon *Glauber* für das ursprünglich allein saure Wesen, und die anderen Säuren als Verunreinigungen davon betrachtet zu haben; er ist indeß in Bezug hierauf zu undeutlich, als daß sich etwas Genaueres angeben ließe.)

*Becher.*

Die mit *Becher* gleichzeitigen Chemiker berücksichtigten die Frage weniger, durch welche Ursache die gemeinsamen Eigenschaften der Säuren hervorgebracht werden.

*Sylvius de le Boë* spricht sich um 1660 bis 1670 in mehreren Schriften dahin aus, daß alles *Aegende* und *Scharfe* diese Eigenschaften nur von einem Gehalt an Feuermaterie habe, und daß somit die Säuren wie die Alkalien Feuer in ihrer Mischung enthalten. — *N. Lemery*, den Ansichten getreu, die wir ihn über die Ursache der *Affinitätserscheinungen* entwickeln sahen (II. Theil, Seite 308 f.), sucht dies Gemeinsame der Säuren darin, daß ihre Moleküle spitzig sind, und die verschiedenen Wir-

*Sylvius.*

*Lemery.*

Ansichten über die  
Constitution der  
Säuren.  
Lemery.

lungen der verschiedenen Säuren in der verschiedenen Gestalt jener Spitzen. In seinem Cours de chymie (1675) drückt er sich darüber folgendermaßen aus: Comme on ne peut pas mieux expliquer la nature d'une chose aussi cachée qu'est celle d'un sel (acide), qu'en admettant aux parties qui le composent des figures qui répondent à tous les effets qu'il produit, je dirai que l'acidité d'une liqueur consiste dans les particules de sels pointues, lesquelles sont en agitation, et je ne crois pas qu'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les experiences le montrent; il ne faut que le gouter pour tomber dans ce sentiment, car il fait des picottements sur la langue, semblables ou fort approchans de ceux qu'on recevrait de quelque matière taillée en pointes très-fines; mais une preuve demonstrative et convaincante que l'acide est composé de parties pointues, c'est que non seulement tous les sels acides se crystalisent en pointes, mais toutes les dissolutions de matières différentes faites par les liqueurs acides, prennent cette figure dans leur crystalisation; ces cristaux sont composés de pointes différentes en longueur et en grosseur les unes des autres, et il faut attribuer cette diversité aux pointes plus ou moins aigues des différentes sortes d'acide; c'est aussi cette différence en subtilité de pointes qui fait qu'un acide pénètre et dissout bien un mixte, qu'un autre ne peut pas rarefier. Ueber den letzteren Punkt, die verschiedene Stärke und Wirkung der Säuren, äußert er an einer andern Stelle noch: Quoyque nous nous apercevions que les acides font tous un mesme effet, qui est de picotter et de penetrer, ils different néanmoins tous en figures de pointes; car selon qu'ils ont receu plus ou moins de fermentation, ils ont aussi, par conséquent, des pointes plus ou moins subtiles, aigues et legeres. Die Frage nach etwas Gemeinsamem in der Zusammensetzung berührt er gar nicht.

Mayow.

Eine ähnliche Ansicht, daß das Sauersein mit einer besonders scharfen und schneidenden Form der kleinsten Theilchen der Säuren zusammenhänge, hatte auch Mayow (vergl. bei der Geschichte der Schwefelsäure); doch behauptete dieser auch, in allen Säuren sei Ein gemeinsamer Bestandtheil. Mayow nahm (in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo, 1669) als Bestandtheil der Luft einen spiritus nitro-aëreus an, welcher zur Unterhaltung der Verbrennung und des Athmens diene (vgl. die Ansichten

über die Atmosphäre in diesem Theil); derselbe Körper, glaubte er, bringe die verschiedenen Säuren hervor, indem er sich mit verschiedenen salinischen Substanzen verbinde. Er faßt seine Ansichten zusammen: Ita demum ostendere conatus sum, quod salia quaecunque acida a particulis salinis, spiritus nitro-aërei ope, ad fluorem sive fusionem evectis (flüssig gemachten) producantur; et insuper qua ratione id fiat. Quoad differentiam liquorum acidorum, eam a diversitate salium, e quibus iidem constituuntur, procedere putandum est; uti etiam ex eo, quod salia fixa nunc magis, nunc vero minus a spiritu nitro-aëreo atterantur exacuunturque. Et tamen inter salia acida quaecunque affinitas magna est et similitudo; inque iis omnibus particulae nitro-aëreae igneaeque veluti in subjecto idoneo hospitantur.

Ansichten über die  
Constitution der  
Säuren.  
Rayem.

Was Becher über eine Primitivsäure geäußert hatte, welche in allen Säuren enthalten sei, nahm Stahl wieder auf; seine Meinung darüber hat er vorzüglich in seinem Werke »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieselben aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen« (1723) ausgesprochen und noch in mehreren anderen seiner Schriften angedeutet; bündiger zusammengefaßt wurde sie von seinen Schülern, die alle darin übereinstimmen, als seine Ansicht anzugeben, daß die Schwefelsäure die einzig für sich selbst wesentlich salzartige Substanz, der einzige salzartige Grundstoff sei, welcher durch seine mit verschiedenen anderen nicht salzartigen Substanzen einzugehenden Verbindungen die unzählbare Menge von weniger einfachen salzartigen Gemischen erzeugen könne. Unter salzartig wird aber in der Stahl'schen Schule vorzugsweise sauer verstanden; obgleich Stahl die Säuren, Alkalien und die Verbindungen aus beiden alle als Salze bezeichnet, findet er doch in der stärksten Säure das eigentliche Musterbild eines Salzes. Weiter aber soll nach Stahl jene Universal säure, die Schwefelsäure, einzig und allein ein Grundstoff zweiter Ordnung sein, welcher aus der Vereinigung des elementaren Wassers und der elementaren Erde hervorgehe, alle anderen salzartigen Substanzen aber complicirtere Verbindungen. So galt die Salpetersäure bei den Anhängern Stahl's für Primitivsäure, die durch Putrefaction verändert und mit etwas Phlogiston vereinigt sei, die Salzsäure für Primitivsäure, die durch ein mercurialisches Princip verdünnt sei, von welchem letzteren übrigens Stahl selbst sagt, er wünsche, daß das Dasein dieses besonders von Becher vertheidigten Grundstoffes ebenso gut bestätigt

Stahl.

Ansichten über die  
Constitution der  
Säuren.  
Stahl.

sein möge, als das des Phlogistons. So versicherte auch Stahl, er habe die Schwefelsäure in Salpeter- und Salzsäure verwandelt, und aus dieser letzteren die Primitivsäure wieder hergestellt, ohne indeß über seine Versuche Genaueres anzugeben.

Diese Theorie über die Ursache der gemeinsamen Eigenschaften der Säuren blieb bis zu dem Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie die allgemein angenommene. Keiner unter Stahl's Nachfolgern suchte die Ursache der gleichen Eigenschaften der Säuren in dem gemeinsamen Gehalt an einem an und für sich nicht sauren Stoff, sondern alle hielten die Erklärung für besser, daß alle Säuren nur Verbindungen einer und derselben Ursäure seien, deren letzteren saure Eigenschaften durch die Vereinigung mit anderen Substanzen modificirt würden. Darüber, welches diese Ursäure sei (die bei den verschiedenen Schriftstellern als *Acidum primigenium*, *primitivum*, *primordiale*, *universale*, *catholicum* u. a. bezeichnet wird), theilten sich später die Meinungen, doch blieb Stahl's oben besprochene Ansicht die am meisten herrschende; auch Macquer war Anhänger derselben, und in seinem *Dictionnaire de chimie* (1778) findet man sie als die wahrscheinlichste Theorie der Säuren vorgetragen. Von 1764 an vertheidigte J. F. Meyer, daß ein besonderes ägendes Princip, welches namentlich beim Brennen des Kalkes aus dem Feuer in diesen übergehe und das er *Acidum pingue* nannte, auch die Ursache der ägenden Eigenschaften aller Säuren sei; Sage bemühte sich 1777, die Phosphorsäure zur Ursäure zu erheben, aber schon 1786 hatte er seine Ansicht geändert und nahm eine besondere Feuerensäure, *acide igné*, an, die der Ursprung aller anderen Säuren sei; diese Feuerensäure gebe, mit Phlogiston und Wasser vereinigt, die Lebensluft (den Sauerstoff), mit Phlogiston im Ueberfluß vereinigt die brennbare Luft (den Wasserstoff); je nach den Beimischungen erscheine sie als Phosphorsäure, wie in den thierischen Körpern, oder als Schwefelsäure, oder, durch Putrefaction verändert, als Salpetersäure und Salzsäure.

Die Zeiten waren indeß vorbei, wo solche allgemeine und durch keine Versuche unterstützte Behauptungen bei den Chemikern Glück machen konnten; Lavoisier hatte eine andere Art zu forschen in die Chemie eingeführt. In Bezug auf die Säuren bemühte er sich, auf experimentalem Wege das Gemeinsame in ihrer Zusammensetzung aufzufinden; er fand es in der Substanz, die schon Mayow unter seinem *Spiritus nitro-aëreus* verstanden zu haben scheint, und welche Lavoisier genauer als Sauerstoff kennen lehrte.

Macquer.

J. F. Meyer.

Sage.

Etwas früher als Lavoisier hatte zwar schon Scheele (in seiner Abhandlung von Luft und Feuer 1777) in der Feuerluft (dem Sauerstoff) den Ursprung aller Säuren zu finden geglaubt; »ich bin geneigt zu glauben,« sagt er hier, »daß die Feuerluft aus einem zarten Feuerwesen, mit Phlogiston verbunden, bestehe, und es ist wahrscheinlich, daß alle Säuren ihren Ursprung von der Feuerluft erhalten.« Später entwickelte er seine Meinung deutlicher, aber in einer Weise, welche von Lavoisier's Ansichten weit entfernt ist. Nach Scheele besteht die Lebensluft aus salinischer Materie, Wasser und wenig Phlogiston; wird ihr ein Theil des Phlogistons entzogen, so entsteht Luftsäure (Kohlensäure), wird ihr alles Phlogiston entzogen, Salpetersäure. Scheele's Vorstellung entsprach somit der in den ersten Jahrzehnten unseres Zeitalters für wahr gehaltenen Theorie über die Zusammensetzung der Säuren nicht.

Ansichten über die  
Constitution der  
Säuren.  
Scheele.

Lavoisier begründete diese, auf zahlreiche eigene Untersuchungen gestützt und durch gleichzeitige Entdeckungen anderer Chemiker in seinen Forschungen über diesen Gegenstand begünstigt. Die Entwicklung seiner Ansichten über diesen Gegenstand haben wir schon im I. Theil (Seite 308 f.) besprochen, und brauchen hier nur an die wichtigsten Momente zu erinnern, welche Lavoisier's Lehre von den Säuren vorangingen. Die Erkenntniß (1774), daß Verbrennung und Verkalkung auf der Verbindung eines verbrennlichen Körpers oder eines Metalls mit Sauerstoff beruhen, war der Grundstein, auf welchen er seine Theorie aufbaute. An sie schloß sich zunächst die Entdeckung (1775), daß die fixe Luft, das Product der Verbrennung der Kohle, eine Verbindung aus Kohle und Sauerstoff sei; daß die Salpetersäure Sauerstoff enthält, zeigte er 1776, daß die Phosphorsäure aus Phosphor und Sauerstoff bestehe, bewies er 1777; ebenso folgte aus seiner Erkenntniß des Verbrennungsprocesses, daß die schweflige Säure aus der Vereinigung des Schwefels mit dem Sauerstoff entstehe. Die Zusammensetzung der Schwefelsäure zeigte er, noch 1777, durch ihre Zerlegung in Sauerstoff und schweflige Säure. Auf diese Thatsachen gestützt, hielt Lavoisier seit 1778 den Gehalt an Sauerstoff für etwas allen Säuren Gemeinsames und für die Ursache ihrer sauren Eigenschaften, und gab ihm demgemäß den Namen: säureerzeugender Stoff (Oxygène). In Lavoisier's System wurden von jener Zeit an alle Säuren als Sauerstoffverbindungen betrachtet, in welchen der andere Bestandtheil theils ein darstellbarer unzerlegbarer (wie in der Schwefel-, Kohlen-, Phosphorsäure etc.), theils ein nicht darstellbarer, wahrscheinlich unzerlegbarer (wie in der Salz- und

Lavoisier.

Ansichten über die  
Constitution der  
Säuren.

Flusssäure), theils ein nicht darstellbarer, zusammengesetzter Körper (wie in den organischen Säuren) sei. Der Sauerstoff wurde jetzt als das säurebildende Princip betrachtet.

Befreiung der La-  
voisier'schen Säure-  
theorie.

Hinsichtlich der Einwürfe, welche von Seiten der Phlogistiker gegen Lavoisier's Ansichten gemacht wurden, verweise ich hier auf den folgenden Abschnitt, wo über die Versuche zur Vertheidigung des phlogistischen Systems ausführlicher berichtet werden wird. Lavoisier's Entdeckung, daß die meisten Säuren Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten, wurde bald anerkannt, aber die von ihm daraus gezogene Folgerung, daß der Sauerstoff das acidificirende Princip sei, bald bestritten. Schon Berthollet erklärte sich 1789 dagegen, daß alle Säuren als sauerstoffhaltig, daß der Gehalt an Sauerstoff als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, auf seine Untersuchung des Schwefelwasserstoffs und der Blausäure gestützt, die sauerstofffrei doch saure Eigenschaften zeigen. Sein Widerspruch wurde indeß wenig beachtet, und Lavoisier's Ansicht blieb die allgemein angenommene; das Vertrauen auf die Richtigkeit derselben ging weit genug, um ihre Autorität als Unterstützung der Annahme gelten zu lassen, daß Schwefel und Stickstoff Sauerstoff enthalten, weil sie ohne weiteren Zutritt von Sauerstoff Säuren bilden können. Erst die Arbeit von Gay-Lussac und Thénard 1809 über die Salzsäure und H. Davy's Untersuchungen über die Constitution dieses Körpers (vergl. die Geschichte des Chlors) führten dahin, daß man an Säuren glaubte, die keinen Gehalt an Sauerstoff haben. Davy zuerst stellte als die einzig richtige Ansicht über die Constitution des salzsauren Gases auf, daß es nur aus Chlor und Wasserstoff bestehe; bald mehrten sich die Beweise für die Existenz von sauerstofffreien Säuren; Gay-Lussac's Entdeckung der Jodwasserstoffsäure (1814), seine Bestätigung, daß die Blausäure keinen Sauerstoff enthalte (1815), wurden die nächsten Stützen der neuen Ansicht über die Säuren, die nicht ohne hartnäckigen Widerstand von Seiten der Anhänger der Lavoisier'schen Theorie in die Wissenschaft eingeführt wurde. Erst von 1820 an, wo Berzelius sich der Davy'schen Ansicht über die Salzsäure anschloß, wurde diese allgemein angenommen.

H. Davy.

Mit der Annahme von Davy's Ansicht war die Existenz zweier verschiedenen Klassen von Säuren zugegeben, von sauerstoffhaltigen, und von sauerstofffreien. In Bezug auf die ersteren erkannte man indeß, daß der Sauerstoffgehalt in ihnen nicht als die alleinige Ursache ihrer sauren Eigen-

schaften gelten kann, und Berzelius namentlich machte (z. B. 1819 in seiner Theorie der chemischen Proportionen) darauf aufmerksam, daß der Sauerstoff nicht unbedingt als das principium aciditatis zu betrachten sei, sondern daß das Säurungsprincip jeder Säure in ihrem mit dem Sauerstoff verbundenen Radicale liege, daß der Sauerstoff in dieser Beziehung sich vollkommen indifferent verhalte, indem ja seine Verbindungen ebenso wohl die stärksten Salzbasen als die stärksten Säuren seien, je nach der Natur des Stoffes, mit dem er sich vereinige. So entfernte man sich jetzt von der Ansicht, daß die Ursache der gemeinsamen Eigenschaften der Säuren in dem gemeinsamen Gehalte an Einem Elementarbestandtheil zu suchen sei; ebenso wenig, wie Berzelius in den Sauerstoffsäuren den Sauerstoff als diese Ursache anerkannte, hielten andere Chemiker in den wasserstoffhaltigen Säuren den Wasserstoff dafür. Gay-Lussac hielt es 1815 für wahrscheinlich, daß in der Chlorwasserstoffsäure das Chlor, in der Jodwasserstoffsäure das Jod u. s. w. das Acidificirende sei, meinte aber doch, in der Nomenclatur sei das Gemeinsame zu berücksichtigen, und der Name Wasserstoffsäuren für solche Verbindungen beizubehalten. Auch Davy hielt früher den elektro-negativeren Bestandtheil einer Säure für den säurenden Theil derselben, und sah in dem Wasserstoff der Wasserstoffsäuren die säuerungsfähige Grundlage, in dem damit verbundenen Chlor, Jod u. s. w. das säurende Princip; in seinen Elements of chemical philosophy (1812) namentlich stellte er das Chlor neben den Sauerstoff, und auf seine Autorität hin betrachteten viele Chemiker diese beiden Substanzen als Säurebilder; wie der Sauerstoff mit dem Schwefel, so vereinige sich das Chlor mit dem Wasserstoff zu einer Säure. Später entwickelte Davy seine Ansichten in anderer Weise, und was er da vorbrachte, ist der Ausgangspunkt der Discussionen über die Constitution der Säuren, welche noch jetzt nicht erledigt sind. In zwei Abhandlungen von 1815, über die Verbindungen des Jods mit Sauerstoff und über die Zersetzung der chlorsauren Salze durch Säuren, äußerte er sich dahin, daß in dem Jodsäurehydrat die sauren Eigenschaften mit dem Gehalt an Wasserstoff in Verbindung stehen, daß der Wasserstoff in diesem Körper ersetzbar sei durch Metalle, und daß man sich in dieser Weise die Constitution der jodsauren Salze denken könne; daß dem Wasserstoff ein wesentlicher Antheil an der Säurebildung zuzuschreiben sei, da er mit dem Jod allein, wie in der Verbindung mit 1 Aequivalent Jod und 6 Aequivalenten Sauerstoff Säuren bilde. Ebenso betrachtete er es hier als wahr-

Ansichten über die  
Constitution der  
Säuren.  
D. Davy.

Ansichten über die  
Constitution der  
Säuren.  
H. Davy.

scheinlich, daß das Chlorsäurehydrat seinen sauren Charakter dem Gehalt an Wasserstoff verdanke, und daß es den chloresäuren Salzen analog sei, deren Metallgehalt in ihm durch Wasserstoff vertreten sei. Davy trennte hier gewissermaßen die chloresäuren und die jodsauren Salze von den anderen sauerstoffsauren Salzen, und zwar, weil den ersteren aller Sauerstoff entzogen werden kann, und ihnen doch der salzartige und neutrale Charakter bleibt; zunächst für die Chlor- und die Jodsäure stellte er die Behauptung auf, daß ihre sog. Hydrate die eigentlichen Säuren seien, daß in der Zusammensetzung dieser Hydrate das Wasser nicht als solches enthalten sei, daß der Gehalt an Wasserstoff in ihnen als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, und daß man ihre Salze als aus Metall einerseits, aus Chlor oder Jod mit sämmtlichem Sauerstoff verbunden andererseits, zusammengesetzt ansehen müsse. Gay-Lussac wandte dagegen 1816 ein, daß die schwefelsäuren und salpetersäuren Salze ohne Zweifel aus Säure und oxydirtem Metall bestehen, ihre Hydrate aus wasserfreier Säure und Wasser, was als solches in ihrer Zusammensetzung enthalten sei. Gleichfalls 1816 sprach Davy in einer Abhandlung über die Constitution der Säuren sich dahin aus, daß es unrichtig sei, einen bestimmten Körper als acidificirendes oder alkalisirendes Princip hinzustellen, indem dies nichts Anderes sei, als die *qualitates occultas* in die Wissenschaft wieder einführen; die chemischen Eigenschaften der Körper seien wesentlich durch die gegenseitige Lage der constituirenden Körpermoleküle (*corpuscular arrangement*) bedingt. Daß die schwefelsäuren und die salpetersäuren Salze wasserfreie Schwefelsäure und Salpetersäure als solche enthalten, sei gänzlich unbewiesen; die Existenz einer wasserfreien Salpetersäure sei eine bloße Hypothese; aus keinem schwefelsäuren oder salpetersäuren Salz lasse sich eine Säure ohne Dazwischenkunft eines wasserstoffhaltigen Körpers erhalten. Nur sehr wenige Neutralsalze, meinte Davy, enthalten Säure und Base als solche.

Davy's Ansichten scheinen in Folgendem zusammengefaßt werden zu können: Chlorkalium ist ein neutrales Salz, und ein neutrales Salz bleibt es auch noch, wenn so viel Sauerstoff zutritt, daß aus ihm chloresäures Kali wird. In diesem Falle ist nicht anzunehmen, daß der Sauerstoff an das Kalium und an das Chlor getheilt sei. Das chloresäure Kali enthält nicht Kali und sog. Chlor- als nähere Bestandtheile, sondern Kalium, Chlor und Sauerstoff. Diese Bestandtheile ordnet Davy in der Art, daß er Kalium einerseits und Chlor und Sauerstoff andererseits setzt,

weil er die Analogie des Salzes mit dem Chlorsäurehydrat im Auge hat, worin er Wasserstoff einerseits und Chlor und Sauerstoff andererseits annimmt, und wiederum macht er diese Anordnung deshalb, weil er an einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Wasserstoff und dem sauren Charakter der Verbindung glaubt. Davy betrachtet das chlorsaure Kali als eine Tripelverbindung, und nicht als eine binäre; er ist nicht der Ansicht, daß das Chlorsäurehydrat die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Körpers sei, der sich hier wie ein einfacher, wie das Chlor verhalte.

Ansichten über die  
Constitution der  
Säuren.  
D. Davy.

Erst mit der Aussprechung der letzteren Ansicht ist aber der Schritt gethan, der die Frage über die Constitution der Säuren in der Form erscheinen läßt, wie die Gegenwart sie discutirt. Dulong \*) betrachtete zuerst (1816) ein sog. Säurehydrat in der Art, daß er den Wasserstoff als den einen, eine Verbindung als den andern näheren Bestandtheil in ihr annahm; er zuerst betrachtete ein Säurehydrat als eine binäre Verbindung, bestehend aus einem Element und einem zusammengesetzten Körper, und die Salze analog als bestehend aus Metall und diesem zusammengesetzten Körper. An der Dralsäure entwickelte er seine Ansicht ausführlicher; in dem sog. Hydrat erklärte er den Wasserstoff und die Kohlensäure für die näheren Bestandtheile; er betrachtete das Hydrat als die Wasserstoffsäure der Kohlensäure. In ähnlicher Weise betrachtete er das Schwefelsäure- und das Salpetersäurehydrat als Wasserstoffsäuren zusammengesetzter Salzbilder.

Dulong.

Dulong's Ansicht fand bei ihrer Aufstellung den entschiedensten Widerspruch; ausgezeichnete Chemiker betrachteten sie als zu Absurditäten führend. Von den Beweisen, die man gegen sie geltend machte, will ich hier nur

\*) Dulong war 1785 zu Rouen geboren; in seinem sechszehnten Jahre trat er in die polytechnische Schule ein, und widmete sich dann dem Studium der Medicin, welche er auch einige Zeit hindurch zu Paris ausübte, bald aber wieder aufgab, um sich ganz physikalischen und chemischen Untersuchungen hinzugeben. Bei der Untersuchung des Chlorstickstoffs verlor er 1811 ein Auge und drei Finger, was ihn jedoch nicht abhielt, gleich nach seiner Heilung die Versuche darüber fortzusetzen. Er wurde später Professor zu Alfort, und 1823 Mitglied der Akademie der Wissenschaften; diese ernannte ihn auch 1832 an Cuvier's Stelle zu ihrem beständigen Secretär für die Naturwissenschaften, welche Stelle er jedoch seiner Gesundheitsverhältnisse wegen nicht lange bekleiden konnte. Früher schon Professor der Physik an der polytechnischen Schule, wurde er 1830 zum Studiendirector an derselben ernannt. Er starb 1838.

Ansichten über die  
Constitution der  
Säuren.  
Dulong.

einen von Gay-Lussac noch 1816 gegebenen anführen, der, wie es scheint, darauf beruht, daß man damals noch nicht wußte, daß die Salze des Ammoniak's mit Sauerstoffsäuren noch die Elemente des Wassers als wesentliche Bestandtheile enthalten; daß man glaubte, diese Salze bestehen aus sog. wasserfreier Säure und Ammoniak, mit Krystallisationswasser, welches eigentlich nicht zu ihrer Constitution gehöre. In Beziehung auf das Schwefelsäure- und das Salpetersäurehydrat sagte Gay-Lussac: Mr. Dulong a présenté dernièrement une note, dans laquelle il considère ces corps comme des espèces d'hydracides; mais je ne puis être de son avis. — Si je combine avec l'ammoniaque le gas hydrochlorique ou sa dissolution dans l'eau, j'obtiens le même produit, et l'eau se sépare. Si je fais une combinaison semblable avec les acides chlorique, sulfurique et nitrique, aussi concentrés que possible, l'eau, ou si l'on veut les éléments de l'eau avec laquelle chaque acide est combiné, se sépareront également, et j'aurai des chlorates, des sulfates et des nitrates ne renfermant plus la portion d'hydrogène qui, dans l'opinion de Mr. Dulong, serait la cause de leurs propriétés acides. Par conséquent, les combinaisons de l'oxygène avec le chlore, le soufre et l'azote dans les chlorate, sulfate et nitrate d'ammoniaque, qui correspondent à celle de l'hydrogène avec le chlore dans l'hydrochlorate d'ammoniaque, devraient être des espèces d'hydracides; mais cette opinion ne peut être évidemment soutenue.

Solche Beweise waren damals schlagend. Die unrichtigen Grundlagen, auf denen sie beruhten, wurden bald erkannt; man lernte, daß die Elemente des Wassers mit denen der Sauerstoffsäure und des Ammoniak's nothwendig vereinigt sein müssen, damit sich ein sog. sauerstoffsaures Ammoniak-salz bilden könne. Aber die Ansicht, welche aus jenen Beweisen gegen die Gültigkeit der Dulong'schen Theorie hervorgegangen war, erhielt sich länger; länger dauerte es, bis die Wasserstoffsäuretheorie wieder aufgenommen, und als Leitfaden zur Lösung der schwierigsten Probleme in unserer Wissenschaft versucht wurde. Hierauf ausführlicher einzugehen, würde über die Grenzen einer Geschichte der Chemie weit hinausführen. Die Geschichte der Ansichten über die Säuren ist in dem Vorhergehenden soweit abgehandelt worden, daß ein Begriff darüber, wie die jetzigen Ansichten vorbereitet wurden, wohl genügend gegeben ist.