

Matron Hyperoxyde bilden können, fanden sie auch (1810), daß der Baryt unter Mitwirkung von Wärme Sauerstoff absorbiren kann; sie stellten so das Baryumhyperoxyd dar. Die Hyperoxyde von Strontium und Calcium stellte später (1818) Thénard mittelst des Wasserstoffhyperoxyds dar.

Bald nach der Entdeckung des natürlichen kohlensauren Baryts glaubte man diesen auch bei Strontian in Schottland zu finden; daß das hier vorkommende Mineral eine eigenthümliche Erde enthalte, vermuthete zuerst Crawford, in einer Schrift über die medicinischen Eigenschaften des salzsauren Baryts, 1790. Die Versuche, auf welche hin er diese Vermuthung faßte, wurden, wie er angiebt, durch Cruikshank angestellt. Laproth scheint hiervon nichts gewußt zu haben, als er 1793 eine Vergleichung zwischen dem kohlensauren Baryt und jenem Mineral von Strontian veröffentlichte, worin die Eigenthümlichkeit der Strontianerde nachgewiesen wurde. In demselben Jahre las Dr. Hope eine Abhandlung über diesen Gegenstand vor der Edinburger Societät, worin er die Strontianerde gleichfalls als eine eigenthümliche erkannte, und ihre Salze genauer beschrieb. Hope hatte seine Versuche bereits 1791 begonnen, aber erst 1798 wurden sie vollständig publicirt. — Daß in dem meisten Schwerspath auch schwefelsaurer Strontian enthalten ist, entdeckte Lowig 1795.

Strontian-
erde.

Die frühe Anwendung des Mörtels zum Bauen zeigt, in wie entfernten Zeiten man den Kalk, und das Brennen der Kalksteine, gekannt haben muß. Ueber die Verwandlung des kohlensauren Kalkes in Aehkalk und über die Eigenschaften des letzteren geben Dioskorides und Plinius im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung zuerst nähere Auskunft.

Kalkerde.

Nach Dioskorides wird der Aehkalk (ἀέβερος, ungelöschter, heißt er bei ihm) aus Muschelschalen bereitet, indem man sie bis zum höchsten Weißwerden glüht, oder aus Kalksteinen, oder aus Marmor; und wenn aus dem letzteren dargestellten ziehe man vor. Er spricht von der kaustischen Eigenschaft des gebrannten Kalkes (vergl. Theil III, Seite 27 f.) und von der Behandlung desselben mit Wasser. Er giebt an, der ge-

Aehkalk.

Kegfalt.

brannte Kalk sei wirksamer, wenn er frisch sei und noch nicht durch Wasser benetzt.

Theophrast, um 300 vor Chr., sagt schon in seiner Schrift *περί λίθων* (über Steine), der Gyps (*γύψος*) sei eher von der Natur eines Steins, als einer Erde; wunderbar sei seine Zähigkeit und Wärme, wenn er befeuchtet werde. Man brauche ihn, mit Wasser benetzt, bei dem Bauen und zum Aneinanderfügen; man zerklainere ihn, und rühre ihn mit Wasser mittelst Hölzer an, denn mit den Händen könne man dies nicht wegen der Hitze. Er sei sogleich zu gebrauchen, denn er werde schnell fest. Hier gehen wohl die Angaben auf Gyps und auf Kalkstein; Theophrast selbst sagt, der Gyps scheine die Natur des Kalkes zu haben. Dioscorides hebt nicht die Eigenschaft des gebrannten Kalkes, sich mit Wasser zu erhizen, besonders hervor; doch muß er sie gekannt haben, da sich sonst die Benennung *ἀσβεστός*, ungelöschter Kalk, nicht wohl erklären läßt. Ausdrücklich sagt Plinius, der gebrannte Kalk entzünde sich gleichsam mit Wasser; *mirum aliquid, postquam (calx) arserit, accendi aquis.* — Die früheren Ansichten über den Unterschied zwischen mildem und ägendem Kalk haben wir schon im III. Theil, Seite 27 bis 42 besprochen, und dort angegeben, wie Black die wahre Ursache dieser Verschiedenheit auffand.

Erkenntniß der
Eigenschaften der
Kalkerde.

Die Veränderung, welche der Kalkstein durch das Feuer erleidet, daß er ägend wird und sich mit Wasser erhizt, gab nun das Merkmal ab, an welchem Alles erkannt wurde, was man als kalkicht bezeichnete. Sichere Reagentien, welche die Gegenwart von Kalkerde anzeigen können, wurden erst viel später aufgefunden. Darauf, daß die Kalkerde aus ihrer Auflösung in Säuren, z. B. in Essig, durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird, machte Boyle in seiner Abhandlung *of the mechanical causes of chemical precipitation* (1675) aufmerksam. Nach der Entdeckung der Kleesäure 1776 priesen sie mehrere Chemiker als das beste Reagens auf Kalkerde, während andere sie als ein unsicheres Reagens ansahen, weil sie bei Gegenwart starker Säuren keinen Niederschlag erhielten. Daß Kleesäure bei der Mit Anwendung des Ammoniak's den Kalk sicher nachweist, zeigte Darraçq (1801). Die rothe Färbung, welche der salzsaure Kalk der Flamme des Weingeistes mittheilt, beobachtete 1796 G. F. Röntrop.

Die Unterscheidung der Kalkerde von anderen Erdarten haben wir

schon im III. Theil, Seite 53, besprochen; ebenso wurden dort schon (S. 55 bis 60) und in diesem Theile, S. 45 f., die früheren Ansichten über ihre Constitution und nähere Angaben über ihre Reduction mitgetheilt.

Was den kohlensauren Kalk betrifft, so wurde seine Zusammensetzung Kohlensaurer Kalk. zuerst durch Black 1755 dargethan (vergl. die Ansichten über die Kaufticität des Kalkes, Seite 28 bis 42 im III. Theil). Besonders zu besprechen sind hier nur noch die Untersuchungen über die Zusammensetzung des Kalkspaths und des Arragonits.

Werner unterschied zuerst 1788 den Arragonit und den Kalkspath wegen ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften, und Hauy zeigte später, daß ihre Krystallformen unter einander vollkommen verschieden sind. Klaproth untersuchte 1788 den Arragonit, und fand in ihm Kohlensäure und Kalk in demselben Verhältniß, wie im Kalkspath; ebenso Fourcroy und Bauquelin 1803, Bucholz 1804, Thénard 1800 und mit Biot 1807, u. A. Die Ursache des Unterschiedes beider Mineralien blieb unbekannt; Kirwan's schon 1794 geäußerte Vermuthung, der Arragonit möge kohlensauren Strontian enthalten, blieb unbewiesen, namentlich da Thénard gerade diesen Bestandtheil vergeblich aufsuchte; ebenso wenig wurde die Verschiedenheit durch Holme's Ansicht erklärt, der Arragonit enthalte etwa 1 Procent Wasser, und dieses verursache sein Zerspringen in der Hitze und seine von denen des Kalkspaths abweichende Eigenschaften. Stromeyer suchte 1813 abermals nach einem Strontiangehalt im Arragonit, nachdem er vorher in den verschiedenen Strontianiten stets auch einen Gehalt an kohlensaurem Kalk erkannt hatte. In der That fand er in allen von ihm auf Strontian untersuchten Arragoniten diesen Bestandtheil, und von vielen Chemikern wurde der Gehalt an ihm als Ursache der Verschiedenheit des Arragonits vom Kalkspath anerkannt, obgleich Bucholz u. A. in einigen Arragoniten keinen Strontian auffinden konnten. Daß kein Strontiangehalt dazu nöthig ist, daß der kohlensaure Kalk die Arragonitform annimmt, sondern daß dies allein von der Temperatur abhängt, bei welcher er krystallisirt, zeigte G. Rose 1839.

Daß der kohlensaure Kalk in Wasser, welches Kohlensäure enthält, löslich ist, entdeckte Cavendish 1767.

Chlorcalcium.

Isaac Hollandus im 14. Jahrhundert kannte bereits den Körper, der bei der Destillation des Salmiaks mit Kalk zurückbleibt, und nannte es *sal ammoniacum fixum*. Basilius Valentinus spricht gleichfalls vom Schmelzen des Salmiaks mit Kalk, ohne indeß anzugeben, was sich dabei bildet. Für die durch Zerfließen des salzsauren Kalkes entstehende Flüssigkeit war im 17. Jahrhundert die Bezeichnung *oleum calcis* gebräuchlich. — Daß concentrirte Auflösungen von salzsaurem Kalk und fixem Alkali beim Zusammengießen coaguliren, beobachtete zuerst der Italiener Franz Lana 1686; der Versuch wurde lange als »das chemische Wunderwerk« bezeichnet. — Daß der geschmolzene salzsaure Kalk phosphorescirend ist, entdeckte Homberg 1693; das Präparat wurde hiernach als Homberg'scher Phosphor bezeichnet.

Salpetersaurer
Kalk.

Der salpetersaure Kalk wurde zuerst durch Christoph Adolph Baldewein (bekannter unter dem latinisirten Namen Balduinus oder Balduin, Amtmann zu Großenhain in Sachsen) bekannt. Dieser wollte zu alchemistischen Zwecken das unbekannte Etwas auffangen, welches die Hermetiker den *spiritus mundi* (vergl. II. Theil, Seite 230) nannten, und von dem sie glaubten, es sei in der Luft enthalten und könne zur Bereitung des Steines der Weisen dienen. Unter verschiedenen Stoffen, welche Balduin zum Auffangen dieses Weltgeistes anwandte, gebrauchte er auch eine Auflösung von Kreide in Salpetersäure, die er für sehr wirksam hielt, weil sie die Feuchtigkeit der Luft rasch anzieht. Als eine Retorte, worin das Salz zur Trockne calcinirt worden war, zufällig zerbrach, bemerkte Balduin, daß die den Trümmern anhängende Materie im Dunkeln leuchtete, wenn sie vorher den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen war. Diese Eigenschaft des nach ihm lange als Balduin'scher Phosphor bezeichneten Präparates machte er 1674 in den Schriften der Gesellschaft deutscher Naturforscher und in einer eigenen Abhandlung *Phosphorus hermeticus sive magnes luminaris* bekannt. Die Bereitung wollte Balduin anfangs geheim halten, Kunkel gelang es indeß bald, diesen Phosphor nachzumachen, wie er in seinem (1716 publicirten) *Laboratorium chymicum* erzählt; auch Boyle war mit der Darstellung dieses Salzes bekannt. Bis zu der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur wurde es meist als Kalksalpeter, Mauersalpeter oder erdiger Salpeter unterschieden.

Schon die Alten betrachteten den Gyps als eine dem Kalk nahe stehende Substanz (vergl. Theophrast's Meinung, Seite 48); *cognata calci res gypsum est*, sagt Plinius. Diese Ansicht ging indeß nicht aus der Kenntniß hervor, daß in dem Gyps Kalk enthalten ist, sondern aus der Wahrnehmung, daß der Gyps wie der rohe Kalkstein durch das Brennen mürbe wird. Daß gebrannter Gyps mit Wasser schnell erhärtet, wußten Theophrast (vergl. am eben angeführten Orte) und Plinius; *madido statim utendum est, quoniam celerrime coit ac siccatur*, sagt der letztere. — Agricola betrachtete den Gyps als aus dem Kalk entstanden, weil der erstere in dem letzteren vorkomme. *Saxum calcis parens est gypsi; quod in montibus Misenaë, qui sunt ad Salam, licet conspiciere, ubi venae gypsi per saxa calcis vagantur*, drückt er sich in seiner Schrift *de natura fossilium* aus.

So wurden Kalk und Gyps lange Zeit hindurch für ähnliche Substanzen gehalten, ohne daß man den wahren Unterschied zwischen ihnen einsah. Beide wurden von einander als verschiedene Erdarten getrennt durch Pott, in seiner *Lithogognosia* (1746). Er erwähnte hier, daß mehrere Chemiker die Verbindung der Schwefelsäure mit der Kalkerde als wahren Gyps betrachten, und *gypsum arte factum* nennen; doch glaubte er, zwischen diesem und dem natürlichen Gyps Unterschiede zu finden. Der Niederschlag aus Schwefelsäure mit Kalkerde wurde im 18. Jahrhundert gewöhnlich als Selenit (von Selene, Mond) bezeichnet, an ein weiß glänzendes Mineral erinnernd, dessen unter dieser Benennung schon Dioscorides und Plinius erwähnen, und welches wahrscheinlich eine Art Gyps war; jener Niederschlag wurde so genannt, noch ehe man wußte, daß er wirklich mit dem Gyps gleich zusammengesetzt ist. Von einem bei der Untersuchung von Mineralwasser erhaltenen Selenit gab übrigens der Engländer Benjamin Allen in seiner *Natural history of mineral Waters of Great Britain* schon 1711 an, er enthalte Schwefelsäure und Kalkerde.

Der künstlich dargestellte schwefelsaure Kalk wurde also von dem natürlich vorkommenden von den meisten Chemikern als verschieden betrachtet; während die Zusammensetzung des ersteren bekannt war, blieb die des zweiten im Dunkel. Daß in dem natürlichen Gyps Vitriolsäure enthalten sei, behauptete Macquer 1747; seiner Meinung nach besteht der Gyps aus zwei Substanzen, deren eine durch das Feuer verändert wird

Schwefelsaurer
Kalk.

wie der Kalk, während die andere unverändert bleibt, ebenso wie der Mörtel aus Kalk und Sand bestehe. Die Vitriolsäure befindet sich nach Macquer in dem Bestandtheil, den das Feuer nicht verändert. Den kalkartigen Bestandtheil des Gypses hielt jedoch Macquer für verschieden von der gewöhnlichen Kalkerde. Endlich bewies Marggraf 1750, daß der Gyps aus Schwefelsäure und Kalkerde bestehe, durch Zerlegung des Gypses mit Weinsteinalz, und durch Vergleichung der Eigenschaften des künstlichen Selenits mit denen des Gypses. Ganz dasselbe bewies Lavoisier 1768, der noch außerdem zeigte, daß das Erhärten des gebrannten Gypses mit Wasser auf der Verwandlung des letzteren in Krystallwasser beruht.

Schwefelcalcium.

Unreines Schwefelcalcium scheint Fr. Hoffmann dargestellt zu haben, dessen *Demonstrationes physicae curiosae* (1700) die Wahrnehmung enthalten, auch ein in Deutschland vorkommendes Mineral (Gyps?) könne ähnlich wie der Bologneserstein zu einem Phosphor gemacht werden; bestimmt sagt Marggraf 1750, daß der Gyps durch Calciniren mit brennbaren Substanzen zu einem Leuchtstein wird. Einen solchen durch Glühen von Kalk (calcinirten Austerschalen) mit Schwefel zu bereiten, lehrte der Engländer Canton 1768; das so dargestellte Präparat erhielt den Namen des Canton'schen Phosphors.

Bittererde.

Zur Entdeckung der Bittererde gab die Einführung einiger sie haltender Arzneien Anlaß, der *magnesia alba* und des Bittersalzes.

Bekanntwerden
des Bittersalzes.

Das Bittersalz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt. Nehemias Grew stellte es aus dem Wasser der Epsomer Mineralquelle dar, und beschrieb es in seiner Schrift *de salis cathartici in aquis Ebshamensibus et aliis contenti natura et usu* (1695). Aus jener Zeit stammen die Namen *sal anglicum*, englisches Salz, Epsomsalz, *sal catharticum* für das Bittersalz. Der Gebrauch desselben nahm zu, als man es bald auch in anderen englischen Quellen entdeckte; Georg und Franz Moulton stellten es von 1700 an in großer Menge aus dem Wasser von Shootershill in Kent dar. Der Preis des Salzes wurde dadurch herabgedrückt, daß im Jahre 1710 ein gewisser Engländer Hoy entdeckte, dasselbe sei in der Mutterlauge des Seesalzes