

Geschichte der analytischen Chemie.

Die Wichtigkeit eines einzelnen Theils einer Wissenschaft, die Bedeutsamkeit der Ausbildung des erstern für die Entwicklung der letztern in ihrer Gesammtheit, läßt sich nach nichts besser ermesen, als danach, inwiefern die Geschichte des einzelnen Theils die Eigenthümlichkeiten der ganzen Wissenschaft theilt und repräsentirt. Aus diesem Gesichtspunkte betrachtet, nimmt die Geschichte der analytischen Chemie unsere besondere Aufmerksamkeit in Anspruch; wie die Chemie im Allgemeinen, so gewann auch der analytische Theil derselben die erste Grundlage seines heutigen Wissens in der Verfolgung von Zwecken, die sehr verschieden sind von dem jetzt als wahr erkannten und bei der Ausübung der Wissenschaft leitenden. Die analytische Chemie entwickelt sich aus einer Menge isolirter, oft zufällig gefundener, in ihrer eigentlichen Bedeutung früher fast stets verkannter Erfahrungen; erst sehr spät nimmt sie im Ganzen eine wissenschaftliche Form an, wenn auch einzelne Theile derselben, wie z. B. die metallurgische Probirkunst, schon verhältnißmäßig früh zusammengefaßt werden. — Was für die allgemeine Geschichte der Chemie in der Einleitung zu dem ersten Theile bemerkt wurde, gilt somit auch für die Geschichte dieses einzelnen Zweigs unserer Wissenschaft; wir müssen, wollen wir anders den Faden der Darstellung nicht zu oft unterbrechen, aus den früheren Zeiten nur die Beobachtungen hier hervorheben, welche später sich als die heutige analytische Chemie wirklich vorbereitend ausweisen; in die frühesten Zeiten müssen wir zurückgehen, wo man Bestandtheile aus Verbindungen, Metalle z. B. aus Erzen, zu ziehen wußte, ohne daß man sich nur irgendwie Rechenschaft abzulegen suchte, auf welchen Gründen die angewandten Methoden beruhen, ohne daß man in den verschiedenen Methoden das Gemeinsame und die Verschiedenheiten auch nur geahnet hätte. Wir müssen die wenigen besseren Beobachtungen aus jenen Zeiten kennen lernen, wo die analytischen Bestrebungen fast durchweg den Stempel des Irrglaubens an Metallverwandlung aufgeprägt

Einleitung.

Einleitung.

haben, wo die Vervollkommnung einer Methode, edles Metall aus den Erzen zu ziehen, für eine künstliche Veredlung des Erzes, für ein Verfahren, mehr Metall aus dem Erz herauszubringen, als ursprünglich darin vorhanden ist, gehalten wird. Bis auf die neuere Zeit erstreckt sich der Einfluß des Glaubens, daß ganz verschiedenartige Stoffe in einander verwandelt werden können; das Ende des vorigen Jahrhunderts sieht noch den Streit, ob Kieselerde in Alaunerde umgewandelt werden kann. Welches Zutrauen, welche Geltung man dann analytischen Versuchen beilegte, wo solche Stoffe, deren Verwandlung in einander für möglich gehalten wurde, sich in Verbindung befinden, welche Untrüglichkeit der Resultate man damals überhaupt von der analytischen Chemie erwarten durfte, bedarf keiner weitern Besprechung. Aus diesen Zeiten dürfen wir nur das Wenige hier zur Berichterstattung beibringen, was späterer richtiger Erkenntniß zur Grundlage oder doch zur Benutzung diente; aber selbst der Zeit, wo diese richtigere Erkenntniß über die analytischen Operationen durchdrang, dürfen wir, dem Plane unserer Arbeit gemäß, hier nur eine kurze Beachtung schenken, da diese Zeit der Gegenwart zu nahe liegt, größtentheils sogar ganz in die Periode fällt, welche für die analytische Chemie als die gegenwärtige noch gelten muß.

Nach dem Vorhergehenden kann es nicht wundern, wenn die Geschichte der analytischen Chemie, wie sie hier zu geben ist, wenig mehr als eine trockne Aufzählung einzelner Beobachtungen, einzelner Methoden, die sich als für diesen Zweig der Scheidekunst besonders bildend erwiesen, darbietet. Was die Geschichte der analytischen Chemie von allgemeinerer Bedeutung enthält, mußte in der allgemeinen Geschichte unserer Wissenschaft seinen Platz finden, deren Eigenthümlichkeiten, deren Richtungen und Theorien in so vielen Beziehungen durch den Zustand der analytischen Kenntnisse stets wesentlich bedingt waren. — Um die einzelnen Erfahrungen, die hier unsere Aufmerksamkeit verdienen, übersichtlich zu ordnen, bieten uns die verschiedenen Hülfsmittel, welche die analytische Chemie zur Zerlegung der Verbindungen in ihre Bestandtheile in Anwendung brachte, den besten Anhaltspunkt.

Wollen wir die Geschichte der analytischen Chemie in ihren Hauptrichtungen kennen lernen, so dürfen wir nicht allein diese danach trennen, wie sie der Zeit nach auf einander folgen, sondern wir müssen hier auch eine Sonderung vornehmen in Beziehung auf gleichzeitig in Anwendung

gebrachte Untersuchungsweisen, sofern diese während des ganzen Zeitraums fast, den wir hier zu betrachten haben, als verschiedenen Zwecken dienend angesehen wurden. — Als ein Hauptmittel — zuerst, einzelne Bestandtheile von Verbindungen darzustellen, dann, die Bestandtheile einer Verbindung überhaupt zu erkennen — galt von früher Zeit an die Anwendung stark erhöhter Temperatur auf die Verbindung, mit oder ohne Zusatz anderer Substanzen zu der zu untersuchenden. Die analytische Chemie auf trockenem Wege hat einen sehr frühen Ursprung; sie ist lange Zeit für gewisse analytische Operationen das einzig angewandte Hülfsmittel, sie erfordert eine eigene Darstellung. — Wenn auch schon früh in vereinzelten Beobachtungen sich zeigend, kommt doch die analytische Chemie auf nassem Wege erst viel später zu einem gleichen Grade der Sicherheit. Lange Zeit werden nur wenige ihrer Ergebnisse mit den bei denselben Substanzen auf trockenem Wege erhaltenen Resultaten für vergleichbar gehalten; für viele Substanzen glaubte man, durch Anwendung der einen Untersuchungsweise würden andere Körper, die als Bestandtheile der Verbindung erscheinen, erzeugt, als durch die andere. Auch die analytischen Operationen auf nassem Wege verlangen eine abgesonderte Berichterstattung, und aus diesen beiden Gesichtspunkten wollen wir die Geschichte der analytischen Chemie durchgehen, eine Trennung ihrer einzelnen Verfahrensweisen versuchend, welche zwar behufs der Darstellung ihrer heutigen Kenntnisse wenig angezeigt wäre, bei der Darstellung der Entwicklung dieser Kenntnisse aber allein zulässig erscheint.

Den Eintheilungen der analytischen Chemie, welche sonst üblich und von Nutzen sind, ist somit hier nur untergeordneter Einfluß zuzugestehen. Die quantitative Analyse in ihrem Gegensatz zur qualitativen war hier nicht besonders hervorzuheben, da früher für die eine der analytischen Richtungen hauptsächlich die Bestimmung der Quantität, für die andere hauptsächlich die der Qualität als Ziel gesteckt war, und erst in der neuesten Zeit sich beide Richtungen zur Erreichung beider Zwecke vereinigten. Die Operationen auf trockenem Wege hatten nämlich fast in der ganzen Zeit, welche wir hier zu betrachten haben, die Bestimmung, wieviel von einem oder von mehreren Bestandtheilen in einer Verbindung enthalten sei, zur Aufgabe; und sehr spät erst werden die Reactionen auf trockenem Wege auch zum Zwecke der vollständigeren Ausmittelung der qualitativen Zusammensetzung angewandt. Die analytische Chemie auf nassem Wege beschäftigte sich hingegen lange Zeit

Einteilung. nur mit der Bestimmung der Art der Bestandtheile, und erst seit Kurzem versteht man vermittelst ihrer auch die Menge derselben zu ermitteln. In der Vereinigung beider Methoden zur Lösung beider Aufgaben lag die Bedingung, von welcher die Erreichung der Genauigkeit, welche heutzutage den analytischen Angaben zusteht, abhing.

Wir berücksichtigen ferner hier zunächst nur die Entwicklung der Zerlegungskunst für unorganische Substanzen, da die Geschichte der organischen Analyse mit der Geschichte der ganzen organischen Chemie in zu nahem Zusammenhange steht, als daß sie davon zu trennen wäre.

Die Erkenntniß der Thatsachen, welche die analytische Chemie auf trockenem Wege bilden, soll uns hier zuerst beschäftigen.

Analytische Operationen auf trockenem Wege.

Die analytischen Operationen auf trockenem Wege verdanken ihre früheste Bekanntheit dem Streben, aus Verbindungen, welche werthvolle Bestandtheile enthalten, diese, und zwar möglichst rein und möglichst vollständig, abzuscheiden. Diese Operationen haben schon in sehr früher Zeit den Zweck quantitativer Bestimmung. Die Ermittlung des Gehalts von Metalllegirungen an edlen Metallen war in dieser Beziehung die erste Aufgabe, die man sich setzte; in der Bearbeitung dieser Aufgabe fand lange Zeit hindurch die analytische Chemie auf trockenem Wege, die quantitative Analyse überhaupt, ihre einzige Ausbildung.

Die metallurgischen Scheidungsmethoden bilden somit den Anfang des hier Mitzutheilenden, und in ihnen entwickelt sich die analytische Chemie auf trockenem Wege besonders; es kommen später noch viele Beobachtungen über die Reactionen anderer Körper hinzu, wie sie ohne weitere Auflösungsmittel als die Anwendung der Wärme auf einander wirken; die Einführung des Röthrohrs in die Chemie und die Ausbildung des Verfahrens, es zu gebrauchen, giebt endlich den letzten Gegenstand ab, den wir in diesem Abschnitte zu besprechen haben.

Ueber die analytischen Methoden, welche bis zu dem 2. Jahrhundert

vor unserer Zeitrechnung in Gebrauch gewesen sein mögen, ist uns nichts aufbewahrt worden. Was von dem in jener Zeit schon bekannt gewesen allenfalls hierher gehören möchte, dürfte sich darauf beschränken, welche Zusätze man z. B. der Erzen gegeben, um aus ihnen das darin enthaltene Metall auszuschmelzen. Es ist indeß hierüber nichts bis auf uns gekommen. — Eigentliche chemische Scheidungsmethoden, selbst für die Gegenstände, welche bald die vorzüglichste Gelegenheit zur Ausbildung der Analyse boten, scheinen bis zu dem angegebenen Zeitpunkte nicht versucht worden zu sein. Mit großer Wahrscheinlichkeit läßt sich behaupten, daß in dem 3. Jahrhundert v. Chr. man Legirungen von Gold und Silber, selbst wenn man die Natur ihrer Bestandtheile kannte, nicht zu zerlegen wußte, ja daß man damals nicht einmal daran dachte, durch chemische Mittel die Bestimmung des einen Bestandtheils zu versuchen. Es beweist dies die bekannte Geschichte, nach welcher Archimedes (285—212 v. Chr.), der mit allen naturwissenschaftlichen Kenntnissen seiner Zeit ausgerüstete Gelehrte, eine Krone untersuchen sollte, die König Hiero von Syrakus hatte anfertigen lassen, und in Bezug auf welche Verdacht vorlag, der Künstler habe einen Theil des dazu bestimmten Goldes zurückbehalten und das fehlende Gewicht durch Silber ersetzt. Archimedes wußte nach längerem Sinnen kein anderes Mittel, hierüber zu entscheiden, als das specifische Gewicht des Kleinods zu bestimmen und mit den Dichtigkeiten des reinen Goldes und Silbers zu vergleichen. Die Möglichkeit der chemischen Zerlegung scheint also damals noch nicht erkannt gewesen zu sein, denn wenn auch die einzelnen Umstände dieser keineswegs hinlänglich verbürgten Geschichte vielleicht ungenau sind, so lebte doch der Erzähler derselben, Vitruvius (im 1. Jahrhundert v. Chr.), der Zeit des Archimedes zu nahe, als daß seine Mittheilung nicht über den Stand der damaligen Kenntnisse, die Menge eines Bestandtheils in einer Legirung zu ermitteln, Aufschluß geben könnte.

Aus dem 2. Jahrhundert v. Chr. wird uns über Verfahrensweisen berichtet, die bei weiterer Ausbildung die ersten Operationen der analytischen Chemie bildeten. Sie betreffen die reinere Darstellung der edlen Metalle, und namentlich des Goldes; es geschieht um diese Zeit der ersten Versuche der Cupellation Erwähnung. Agarthides von Knidos, ein Schrift-

Erste Erkenntnis
der analytischen
Operationen auf
trocknem Wege.

Entdeckung der
Cupellation.

Entdeckung der
Cupellation.

doch hat Diodor von Sicilien die betreffenden Stellen uns aufbewahrt. Agarthides spricht hier zuerst von der mechanischen Absonderung des Goldes aus dem Erz (durch Pochen und Waschen); den Goldstaub, fährt er fort, übernehmen andere Werkmeister, schütten ihn in irdene Gefäße, setzen nach einem bestimmten Gewichtsverhältniß Blei, Salz, ein wenig Zinn und Gerstenkleie zu, schließen die Tiegel mit Deckeln, die sie genau mit Lehm verstreichen, und halten sie fünf Tage und fünf Nächte im Feuer eines Schmelzofens. Nach dessen Erkalten findet man in den Gefäßen reines Gold, mit einem geringen Verluste, aber nichts von den zugesetzten Stoffen.

Diese Beschreibung läßt die stattgefundene Operation deutlich erkennen; es war im Wesentlichen die noch gebräuchliche Bleiarbeit. Die Unzweckmäßigkeiten des angegebenen Verfahrens beruhen vielleicht auf der Unkenntniß des Berichterstatters, der nicht Mann vom Fach war, wahrscheinlich aber auch auf der Unvollkommenheit des damaligen Wissens. Die Verkittung der Tiegel wird schwerlich luftdicht gehalten haben, und das Blei darin konnte sich mit den anderen dem Gold beigemischten Substanzen verkalken; die Oxydation des Bleies wurde befördert durch einen Zusatz von Zinn, verzögert durch die Zugabe einer organischen Substanz. Dafür aber auch wurde desto länger erhitzt.

Eine solche Operation, wodurch das Gold gereinigt wurde, nannten die Griechen ὀβρυσία, das so geläuterte Gold selbst χρυσόν ὀβρυσόν. Die Römer lernten das Verfahren erst von den Griechen kennen, denn es findet sich bei ihnen die griechische Bezeichnung unverändert wieder. Obrussa heißt nach der Definition des Plinius die Reinigung des Goldes durch Feuer; die Operation wurde bei den Römern häufig angewandt, denn es erinnern an sie in bildlicher Sprache auch Schriftsteller, die über andere Gegenstände als die Metallurgie schrieben; obrussa heißt bei Seneca u. a. das Prüfungsmittel der Gesinnung z. B., gerade wie wir jetzt den von demselben Gegenstande entlehnten bildlichen Ausdruck Probirstein brauchen.

Wir sehen hier eine Art der Cupellation zur Reinigung des Goldes angewandt; dasselbe Verfahren wurde bald auch zur Reinigung des Silbers benützt. Der Geograph Strabo (zur Zeit der Geburt Christi) berichtet über die Darstellung des reinen Silbers in Spanien. Das abgewaschene Erz wurde hier mit Blei geschmolzen, und nachdem dieses, wie Strabo sich ausdrückt, abgossen (weggeschafft) worden war (ἀποχυθέντος τοῦ μολύβδου), blieb reines Silber. Auch Plinius' Aussage, so kurz sie ist

und so unverständlich ihm selbst die Operation gewesen zu sein scheint, bestätigt, daß zur Reinigung des Silbers dieses mit Blei cupellirt wurde, denn er sagt: Excoqui (das silberhaltige Erz) non potest, nisi cum plumbo nigro aut cum vena plumbi, — — — et eodem opere ignium descendit pars in plumbum, argentum autem innatat, ut oleum aquis. Hier ist der Uebergang des verunreinigenden Theiles in das Blei und das Aufschwimmen des reinen Silbers auf den Schlacken unverkennbar ausgedrückt.

Entdeckung der
Cupellation.

Diese Methoden führten allerdings zum Ziele, wenn es darauf ankam, nur die edlen Metalle von den unedlen zu scheiden, allein mittelst ihrer konnte man nicht Gold und Silber von einander trennen. Diese Aufgabe galt überhaupt in dem Alterthume für eine der schwersten; noch im 6. Jahrhundert nach Chr. war dies der Fall, wie aus den Institutionen des Justinianus (um 530) zu ersehen ist, wo die Scheidung von Gold und Silber an Schwierigkeit der Trennung von Wein und Honig verglichen wird. Zu jener Zeit indeß, wo die Römer ihren Höhepunkt in technischer Fertigkeit erreicht hatten, waren auch Mittel bekannt, das Gold von Silber rein zu gewinnen. Die Operationen, welche man unter dem Namen der Cementation begriff, haben in jener Zeit ihren Ursprung. — Undeutlich in Bezug hierauf ist Strabo, der über die seiner Zeit in Spanien übliche Verfahrungsweise nur mittheilt, man setze das Gemisch aus Gold und Silber auf's Neue dem Feuer aus, so bleibe das Gold rein zurück; denn er verschweigt die nothwendigen Zusätze. Daß aber solche beigegeben wurden und welcher Art sie waren, berichtet Plinius deutlich: Torretur (die Legirung) cum salis grumo, ponderis triplici misso (torretur cum salis gemino pondere, triplici myseos [Witriol] nach einer andern Lesart), et rursum cum duabus salis portionibus, et una lapidis quem schiston vocant (Alaunschiefer?); ita virus tradit rebus una crematis in fictili vase, ipsum purum et incorruptum. Die Cementation erst mit Salz und dann mit Salz und Alaunschiefer (oder erst mit Salz und Witriol und dann mit Salz und Alaunschiefer) war also damals bekannt und angewandt.

Trennung des
Silbers vom
Golde bei den
Ältern.

Soweit reichen die Nachrichten über analytische Operationen auf trockenem Wege, die wir aus dem Alterthum besitzen. Die Zeit von dem 1. bis 8. Jahrhundert unserer Zeitrechnung brachte ihnen keine Verbesserungen, keinen Zuwachs; erst die arabischen Chemiker nehmen unsere Aufmerksamkeit wieder in Anspruch durch genauere Kenntniß dahin gehöriger Verfahrungs-

weisen. Unter ihnen ist vorzüglich Geber hervorzuheben, der das Technische der Cupellation fast nach ihrem heutigen Standpunkte kannte. In der Summa perfectionis magisterii beschreibt er die Aschenprüfung (examen cineritii), wie er die Cupellation nennt, nach der lateinischen Uebersetzung folgendermaßen: Est modus illius (der Cupellation), ut tollatur cinis cribellatus, aut calx, aut pulvis ossium animalium combustorum, aut horum omnium commixtio, aut quorundam. Dehinc itaque cum aqua madefiat, et super illud prematur manus, et fiat stratum firmum et solidum, et in medio strati fiat rotunda fovea solida et polita, et super illius foveae fundum spargatur vitri triti quantitas aliqua. Deinde vero exsiccari permittatur, et cum siccatum fuerit, ponatur illud, de cujus intentione sit tolerare examen, in foveam dictam, et super illam ignis fortis carbonum succendatur, et super faciem examinabilis suffletur corporis, donec fundatur; quo fuso, Saturni partem post partem projiciamus in illud, et super illud suffletur cum flamma fortis ignitionis, et dum videris illud agitari et moveri, motu concussionis forti, non est purum; exspecta igitur, donec totum evanescat plumbum, quod si evanuerit, et non cessat illius motus, non est depuratum. Iterato igitur super illud plumbum projice, et super illius faciem iterato suffla, donec plumbum separetur, quod si non quieverit, iterato plumbi projectionem, et sufflationem, et illius faciem perquire, quousque quiescat, et tu videas illud mundum et clarum in superficie sua. Geber fügt hinzu, daß man die Operation beschleunigen könne durch Zusatz von Salpeter, seiner Meinung nach, weil dieser die Schlacken (sordes) schneller einsaugen lasse. Er weiß, daß sich durch die Cupellation Kupfer, Zinn und Blei vom Gold und Silber scheiden lassen, und daß diese beiden die einzigen Metalle sind, welche dieser Probe widerstehen.

Geber's Kenntnisse erhielten unter den Chemikern, welche ihm aus seinem Volke nachfolgten, keinen Zuwachs; bei den Abendländern, welche die chemischen Operationen der Araber weiter ausbildeten, finden wir in dem 13. Jahrhundert erst wieder beachtungswerthe Verbesserungen der analytischen Operationen auf trockenem Wege. Sie drehen sich indeß alle noch um die Aufgabe, Gold und Silber zu prüfen, wie dies natürlich in jener Zeit eine Hauptaufgabe sein mußte, wo alle chemischen Versuche auf die künstliche Darstellung dieser edlen Metalle hingingen. Um ächtes Gold und Silber von falschem zu unterscheiden, kennt Albertus Magnus noch kein besse-

res Mittel, als das Metall oft wiederholt starkem Feuer auszusetzen; in seiner Schrift de rebus metallicis et mineralibus versichert er, daß er alchemistisches Gold untersucht habe, welches zwar sechs- oder siebenmal das Feuer ausgehalten habe, noch öfter und stärker erhitzt aber doch sich verschlackt und als falsch ausgewiesen habe. Die Reinigung des Goldes und Silbers durch die Cupellation kannte er gut; das Verschwinden des Bleies bezeichnet er als ein Verdampfen desselben; purificatur argentum, sagt er in dem eben genannten Werke, in igne cum plumbo, et per ustionem exhalat plumbum et separantur sordes ab argento. Das Gold reinigte er durch Cementation und beschrieb diese gleichfalls in der Schrift de rebus metallicis zuerst genau: Attenuatur aurum in laminas breves et tenues, et ordinantur in vase, ita quod quilibet ordo laminarum subtus et supra habeat pulverem fuliginis et salis et lateris farinarum commistorum, et decoquitur in igne forti, donec purissimum est, et consumuntur in eo substantiae ignobiles.

Reinigung
des Goldes und
Silbers bei
Albertus
Magnus.

Die hier genannten Mittel zur Scheidung edler Metalle waren auch in dem 14. Jahrhundert in den Münzhäusern und wo es sich um genaue Bestimmung handelte, die einzig angewandten. Eine Verordnung Philipp's von Valois von 1343 schreibt den französischen Münzprobirern sehr genau die Anwendung der Cupellation vor, die Verfertigung der Capellen, die Anwendung silberfreien Bleies und den Gebrauch genauer Waagen.

Basilius Valentinus fügte in dem 15. Jahrhundert den analytischen Operationen auf trockenem Wege, die immer noch die Trennung edler Metalle fast ausschließlich zum Zwecke hatten, eine neue hinzu, die Scheidung des Goldes durch den Guß mit Antimon. In der Offenbarung der verborgenen Handgriffe beschreibt er sie folgendermaßen: »Nimm Gold, so viel du willst, und sechsmal so viel des besten ungarischen Antimonii (Schwefelantimon), thue es in einen Schmelztiegel und laß es wohl fließen; wenn es wohl geflossen ist, so geuß es in einen Gießpuckel. — Wenn es kalt geworden ist, so thue den Antimonium aus dem Gießpuckel, schlage den König von den Schlacken ab, wiege den König, setze demselben wiederum sechsmal so schwer neues Antimonium zu, und mache es wie zuvor. — Dann zum drittenmal — wiederum — wie zuvor. Wenn solches vollbracht ist, so setze den Regulum auf einem breiten Treibscherven in einen Dfen, unter einer Muffel, gib ihm anfänglich ein gelind Feuer, darnach stärker, bis das Antimonium davon verrauchet ist, und ein gelber

Reinigung des
Goldes durch
Spießglanz.

Goldkuchen liegen bleibt.“ Dann soll das Gold geschmolzen werden, bis es vollkommen geschmeidig ist. — Basilus Valentinus erreicht hier durch die öftere Wiederholung der Operation, was man später durch eine einzige, aber mit Zusatz von Schwefel, erreichen lernte, nämlich auch Gold, welches einen stärkeren Gehalt an anderen Metallen hat, vollkommen zu reinigen.

Agricola, in dem 16. Jahrhundert, kennt kein neues hierher gehö-
 riges Verfahren, welches besondere Besprechung verdiente; mit allen vorher-
 gehenden Operationen ist er indeß wohl vertraut. Die Prüfung der Erze
 auf trockenem Wege behandelt er zwar in dem 7. Buche de re metallica
 ausführlich, allein es wird dabei stets vorausgesetzt, daß schon bekannt sei,
 welches Metall sie enthalten, und seine Operationen zur Bestimmung des
 Werthes des Erzes sind dann im Kleinen dieselben, wie sie seiner Zeit auch
 im Großen zur Ausziehung der Metalle angewandt wurden; das Erz
 wird mit verschiedenen Zusätzen ausgeschmolzen, bei quecksilberhaltigen der
 Gehalt an Quecksilber durch Destillation des Erzes mit verschiedenen Zusät-
 zen bestimmt. In dem 10. Buche desselben Werkes beschreibt er die Schei-
 dung des Goldes vom Silber auf trockenem Wege ausführlich; die im Vor-
 hergehenden schon besprochenen Verfahrensweisen sind ihm genau bekannt;
 die Scheidung vermittelst des Gusses mit Schwefel wird von ihm zuerst
 genau beschrieben.

Agricola's Nachfolger beruhigten sich mit den Kenntnissen über die
 chemische Prüfung auf trockenem Wege, wie sie von jenem zusammengestellt
 worden waren. Dieser Theil der Scheidekunst machte im Laufe des 17.
 Jahrhunderts nur geringe Fortschritte; wir haben uns bei den unbedeuten-
 den Einzelheiten, welche neu erkannt wurden, hier nicht aufzuhalten. Was
 in jener Zeit genauer und allgemeiner bekannt wurde, und später für die
 Kenntniß der Reactionen auf trockenem Wege Wichtigkeit erlangte, waren
 die Erfahrungen über die Färbung von Glas durch die verschiedenen Me-
 talle (vergl.: Glas, im III. Theile). Glauber beschäftigte sich viel damit,
 die edlen Metalle aus ihren Verbindungen rein abzuscheiden, und machte
 vorzüglich darauf aufmerksam, wie sehr der Zusatz von Salpeter die Abschei-
 dung der unedlen Metalle befördert.

In dem 18. Jahrhundert endlich schlug die analytische Chemie auf
 trockenem Wege die Methode ein, welche noch jetzt als die wichtigste und vor-
 züglich angewandte anerkannt wird. Die Probiereunst mit dem Löthrohre
 wird in die Chemie eingeführt.

Agricola's
 Kenntnisse
 von Operation-
 en auf trock-
 nem Weg.

Vorbereitet war dies durch die Kenntniß der Operationen auf trockenem Wege, deren wir in dem Vorhergehenden gedachten; durch die Erfahrungen über die Trennung der edlen Metalle, über die Färbung der Flüsse durch die unedlen. In der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts kamen noch mehr Beobachtungen hinzu, welche die chemische Kenntniß von den Reactionen gewisser Substanzen auf trockenem Wege vermehrten. Pott's Arbeiten über das Verhalten der Erden und Steine im Feuer, welche er 1745 begann und lange fortsetzte, lehrten viele dieser Körper nach den Erscheinungen kennen, welche sie zeigen, wenn sie für sich, oder mit verschiedenen Salzen oder mit Glas, oder endlich mit anderen erdartigen Substanzen in verschiedenen Verhältnissen gemischt, stark erhitzt werden. Als Kennzeichen wurden hierbei fast ausschließlich die Schmelzungsverhältnisse berücksichtigt. So z. B. berichtete er über die Unschmelzbarkeit des Thons bei der höchsten Temperatur, die er noch erreichen konnte, und über die Schmelzbarkeit desselben bei einem Zusatz von Kalk, oder Borax oder Flußspath, oder Bleioryd, oder Gyps, und gab das verschiedene Aussehen der geschmolzenen Massen an, je nachdem mehr oder weniger von dem Zusatz angewandt ist.

Vorbereitung
des Gebrauches
des Löthrohrs.

Alle Prüfungsmethoden, welche wir bis jetzt besprochen haben, wurden im Großen vorgenommen; die Mischung geschah in Tiegeln, das Erhitzen in Defen. Seit der Mitte des 18. Jahrhunderts wurde die Methode etwas bekannter, die Proben im Kleinen anzustellen, und sich zur Erhitzung des Löthrohrs zu bedienen. Wenn wir die Geschichte dieses analytischen Verfahrens vollständiger überblicken wollen, müssen wir etwas zurückgehen, um über den ersten Gebrauch des Löthrohrs Aufschluß zu erhalten, und zu erfahren, wie es in die Chemie eingeführt wurde.

So alt auch die Kunst des Löthens ist, die bei den Alten bereits Anwendung fand, so früh auch schon bekannt war, daß man dem Glas (vergl. da) durch Blasen eine bestimmte Form geben kann, so scheint doch vor der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts das Löthrohr zum einen oder zum andern Zwecke nicht angewandt gewesen zu sein. Bei allen Operationen, welche man jetzt mit Hülfe dieser Vorrichtung ausführt, findet man, bis zu dem angegebenen Zeitpunkte, des Löthrohrs nicht erwähnt. Der sog. hermetische Verschuß, nämlich die Mündung eines Glasgefäßes zuzuschmelzen, wird nach Libavius' 1613 gegebener Vorschrift in der Art bewerkstelligt, daß man den wie eine lange Röhre geformten Hals des Gefäßes im bloßen Feuer zusammenfließen läßt, und derselbe Chemiker schreibt noch vor, den

Einführung
des Gebrauches
des Löthrohrs.

Einführung des
Gebrauchs des
Löthrohrs.

Verfluß, wenn die Röhre weit sei, in der Art zu bewirken, daß man sie im Kohlenfeuer erhitze und mit einer Zange zusammendrücke und um sich selbst drehe. Von einer Bearbeitung des Glases vor dem Löthrohre scheint also damals noch keine Rede gewesen zu sein. Auch die übrigen Schriften jener Zeit, bei welchen man eine Erwähnung des Löthrohrs zu finden hoffen könnte, die technischen und von der Glasfabrikation handelnden, enthalten nichts darüber. Gedacht wird seiner zuerst um 1660 in den Berichten über die Versuche der Academia del Cimento zu Florenz, und zwar in einer Art, die es als ein damals noch sehr wenig bekanntes Instrument ansehen läßt. Thermometer und ähnliche Apparate werden hier als die Fabrikate von Künstlern angeführt, welche sich ihrer eigenen Wangen als eines Blasbalges bedienen, indem sie ihren Athem durch ein Werkzeug von Krystallglas in die Flamme blasen und durch dieses Mittel feine Arbeiten von Glas verfertigen.

Es ist dies die erste sichere Nachricht über den Gebrauch des Löthrohrs; doch fand es damals noch keine Anwendung in der Chemie. Den Nutzen einer ähnlichen Einrichtung für die Scheidekunst nahm man indeß bald wahr. In Kunkel's *Ars vitraria experimentalis* (erschien zuerst 1679) findet man den Glasblasetisch mit dem doppelten Blasbalg beschrieben, und dabei auch angeführt, daß eine solche Vorrichtung einem Chemiker für viele Dinge nützlich sei; so z. B. dürfe man, um einen Metallkalk zu reduciren und das darin enthaltene Metall zu bestimmen, nur eine Kohle aushöhlen, den Metallkalk in die Höhlung legen und mittelst jener Vorrichtung die Flamme darauf richten.

Bald wurde das Löthrohr den Chemikern, und zwar hauptsächlich den Metallurgen, zu allgemeinerem Gebrauche angerathen. Der Erste, welcher dies öffentlich that, war ein deutscher Bergwerkskundiger, Johann Andreas Cramer ¹⁾. In seinen (1739 zuerst herausgekommenen) *Elementis*

¹⁾ J. A. Cramer war geboren zu Quedlinburg 1710, studirte anfangs die Rechte, beschäftigte sich aber von 1734 an mit der Bergwerkswissenschaft und Chemie. Er ging bald darauf nach Holland, wo er in Leyden Metallurgie vortrug und sein obengenanntes Werk vorbereitete, bereiste 1738 und 1739 England und später das sächsische Erzgebirge, und wurde 1743 braunschweigischer Kammerrath beim Berg- und Hüttenwesen. Aus diesem Dienste trieben ihn 1773 die Verfolgungen neidischer Feinde; er bereiste noch 1775 die ungarischen Bergwerke und kehrte 1777 nach Deutschland zurück, in welchem Jahre er zu Berggieshübel starb.

artis docimasticae empfiehlt er es zur Schmelzung kleiner Metallstücke oder zur schnellen Prüfung anderer Fossilien in kleinen Quantitäten. Es wird auch hier fast nur das Schmelzen auf Kohle als das zu beachtende Kennzeichen berücksichtigt; doch findet auch der Zusatz von Borax Anwendung. Das Löthrohr soll aus Kupfer gefertigt werden und unten mit einer, einen Zoll weiten, Kugel versehen sein, um die Feuchtigkeit aufzufangen.

Einführung des
Gebrauchs des
Löthrohrs.

Das Blasen mit dem Munde scheint indeß den Metallurgen damals noch zu beschwerlich gewesen zu sein, denn statt weiterer Ausbildung der Löthrohrproben findet man aus jener Zeit fast nur Vorschläge, statt des von Cramer zuerst angerathenen Löthrohrs eine Vorrichtung mit doppelwirkendem Blasbalg zu gebrauchen. Dies rieth schon 1739 ein sächsischer Bergbeamter, Carl Friedrich Zimmermann, der aber gleichfalls nur das Schmelzen an den Fossilien beachtete, und Cramer selbst gab in einem spätern Werke (den Anfangsgründen der Metallurgie, 1774) außer der Beschreibung des Löthrohrs auch noch die eines solchen künstlichen Blasapparates an.

Zu eigentlich chemischen Versuchen wurde das Löthrohr am frühesten in Schweden gebraucht. Bereits 1746 wandte es Swen Rinmann zu der Untersuchung eines eisenhaltigen Zinnerzes an, welches er vor jenem Apparate einer Art Saigerung unterwarf, und prüfte auch in der Folge noch mehrere andere Fossilien in dieser Beziehung. Gleichzeitig mit ihm beschäftigte sich der schwedische Berggrath Anton von Swab mit Löthrohrproben, und zwar soll er dies bereits um 1738 gethan haben, wie Bergman in seiner Commentatio de tubo ferruminatorio berichtet; wonach Swab gewöhnlich als der Erste bezeichnet wird, der sich des Löthrohrs zu chemischen Untersuchungen bedient habe. Die erste Abhandlung Swab's indeß, in welcher von einer Anwendung des Löthrohrs die Rede ist, datirt von 1748 (sie behandelt die Untersuchung eines natürlich vorkommenden Spießglanzkönigs), und es steht dahin, ob Bergman's Angabe nicht auf einem Schreib- oder Druckfehler beruhe. Später wandte Swab das Löthrohr noch zur Untersuchung anderer Mineralien an. Engeström, dessen hierhergehörige Leistungen wir sogleich zu betrachten haben, versichert, daß nicht Swab, sondern Cronstedt ¹⁾ den ersten Gedanken, mit dem Löth-

Ausbildung
des Gebrauchs
des Löthrohrs.

¹⁾ Alexander Friedrich Cronstedt war 1722 geboren. Er widmete sich der Bergbauwissenschaft und in Verbindung damit der Chemie. Als eins der thätigsten Mitglieder der Stockholmer Akademie starb er 1765.

Ausbildung des
Gebrauchs des
Löthrohrs.

rohr Mineralien zu untersuchen, gehabt habe, und daß ersterer selbst dem letzteren diese Ehre zugestanden habe.

Er onstedt erwähnte des Löthrohrs zuerst 1751, bei Gelegenheit seiner Versuche mit dem Nickel; besonders empfiehlt er es den Mineralogen in seinem „Förskök til Mineralogie“ (Versuch der Mineralogie). Dies Buch erschien zuerst 1758 ohne Nennung des Autors, so daß Linné glaubte, vielleicht eben wegen der darin hervorgehobenen Prüfungsmethode, Swab sei der Verfasser. Cronstedt schätzte die Löthrohrversuche hoch, weil er mittelst ihrer die Bestandtheile der Mineralien leichter zu erforschen gedachte, und auf die chemische Zusammensetzung der Fossilien die Classification derselben gründen wollte. Er bereits wandte als vorzüglichste Reagentien die Soda, den Borax und das leichtschmelzbare Harnsalz an.

Cronstedt war auch der Erste, der alles zu Löthrohrproben Nöthige zu bestimmen und in eine compendiöse Form zu bringen suchte, der den ersten tragbaren Löthrohrapparat construirte, wie Engeström berichtet, welcher später vorzüglich zur Ausbreitung der Kenntnisse über das Löthrohr beitrug.

Die Nothwendigkeit dieses Instruments für die Chemiker wurde indeß jetzt eingesehen. Wallerius führte 1759 es zuerst in einem chemischen Handbuche unter den nothwendigen Apparaten eines Scheidekünstlers an, ohne indeß auf den Gebrauch desselben weiter einzugehen. Die erste Anleitung dazu gab Gustav von Engeström, schwedischer Münzwardein, als Anhang zu seiner (1770 publicirten) englischen Uebersetzung des Cronstedt'schen Versuchs einer Mineralogie. Die Abhandlung wurde bald abgefondert in Uebersetzungen weiter verbreitet; sie enthält die Art und Weise, wie Cronstedt das Löthrohr anwandte, und die Beschreibung des tragbaren Apparates, dessen dieser sich bediente.

Zu derselben Zeit, wo Engeström's Anleitung herauskam, begann auch Bergman sich mit Löthrohrversuchen zu beschäftigen. Anfangs publicirte er in einzelnen Abhandlungen nur nebenbei die Resultate, welche ihm die Löthrohrprüfung für den gerade behandelten Gegenstand ergeben hatte; so beschrieb er z. B. 1773 in einer Abhandlung von den Erdarten auch das Verhalten der Kalk-, Magnesia-, Alaun- und Kieselerde vor dem Löthrohre; 1777 in seiner *disquisitio de terra gemmarum* das der Edelsteine, und in mehreren anderen das Verhalten anderer einzelner Mineralien; 1777 indeß bereits hatte er die Zusammenstellung seiner Erfahrungen über die Löthrohrprüfung der Mineralien vollendet, welche 1779 als *Commentatio*

de tubo ferruminatorio herauskam. Man findet hier die genaue Beschreibung des Löthrohrs, welchem Bergman eine etwas veränderte Einrichtung gab, die erste genauere Unterscheidung der innern und der äußern Flamme, die Anweisung für den Gebrauch der Reagentien, als deren vorzüglichste auch Bergman die Soda, den Borax und das Phosphorsalz erkannte. In einem zweiten Abschnitte endlich beschrieb er das Verhalten der Erden, der Salze, der entzündlichen Stoffe, der Metallkalke, Metalle und Erze vor dem Löthrohre 1).

Ausbildung des
Gebrauchs des
Löthrohrs.

Bergman setzte die Löthrohrprüfungen auch noch nach der Herausgabe dieser Schrift eifrig fort; noch mehr aber zeigte sich dafür einer seiner Schüler, Gahn 2), thätig. Schon in der Commentatio de tubo etc. wird Gahn von Bergman als derjenige genannt, welcher die Anwendung des Löthrohrs zur Prüfung von Mineralien besonders vervollkommenet habe, und wahrscheinlich war es Gahn, welcher die meisten Versuche in Bergman's Werke angestellt hat, da dem erstern sein Gesundheitszustand nicht erlaubte, sich dauernd solchen Untersuchungen hinzugeben. Das Löthrohr blieb auch später der von Gahn mit Vorliebe angewandte analy-

1) Bergman bediente sich nicht nur der Kohle zur Unterlage, sondern auch metallener Köpfelchen, von Silber oder Gold; Scheele, der von 1774 an gleichfalls einzelne Löthrohrreactionen, z. B. über den Braunstein, das Molybdän u. a., in seinen Abhandlungen mittheilte, wählte ein Silberblech zur Unterlage. Die Anwendung des Platinblechs geschah erst viel später.

2) Johann Gottlieb Gahn war 1745 auf den Worna-Eisenwerken (Provinz Helsingland) in Schweden geboren, wo sein Vater als Zahlmeister lebte. Seine erste Ausbildung erhielt er auf der Schule zu Westerås; 1760 bezog er die Universität Upsala, wo er sich besonders mit Chemie und Mineralogie beschäftigte, und Bergman's vertrautester Gehülfe bei allen Arbeiten des letztern wurde. 1770 nahm Gahn seinen Aufenthalt zu Fahlun, wo er, von der Regierung beauftragt, den Kupferschmelzproceß mit großem Erfolge zu verbessern suchte; bald darauf wurde er Verwalter des Bergbaues zu Stora-Kopperberg. Er beschäftigte sich in dieser Stellung viel mit der Nutzung aller Arten von mineralischen Producten, und gründete mehrere für Schweden neue Fabrikationszweige. 1782 wurde er zum Bergmeister ernannt, 1784 zum Professor des Bergcollegiums zu Stockholm. Hier lebte er bis 1818, wo er zu Ende dieses Jahres starb. — Gahn publicirte von seinen zahlreichen Arbeiten nur sehr wenig; das meiste theilte er seinen Freunden zur Benutzung mit, hauptsächlich Bergman, die nicht immer gewissenhaft ihm seinen Antheil an den neuen Entdeckungen wahrten, so daß über viele Beobachtungen Unsicherheit herrscht, ob sie von den ersten Berichterstattern derselben oder von Gahn zuerst gemacht wurden.

Ausbildung des
Gebrauchs des
Löthrohrs.

tische Apparat, mit welchem dieser alle ihm zugänglichen unorganischen Stoffe untersuchte, und er erlangte in der Handhabung desselben die größte Fertigkeit, in der Auswahl der Reagentien, in den Schlussfolgerungen aus den Reactionen die größte Sicherheit. Gahn hat hinsichtlich des Praktischen im Gebrauche des Löthrohrs die Grundlage der jetzigen Anwendung dieses Instrumentes festgestellt; von ihm geht die Anwendung des Platindrathes zu Löthrohrproben, die Entdeckung der Kobaltsolution als eines Löthrohrreagens, die Einrichtung des gewöhnlichen Tisches zu Löthrohrversuchen aus. Er selbst publicirte indeß nie etwas weder über seine Methode, noch über die Resultate seiner Forschungen; daß diese uns erhalten sind, verdanken wir Berzelius, der in den letzten Jahren von Gahn's Leben dessen vertrautesten Umgang genoß, seine Verfahrensweisen kennen lernte, weiter ausbildete und bekannt machte. Eine Mittheilung von Gahn über die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie lag dem zu Grunde, was Berzelius 1812 bei der Herausgabe seines Lehrbuchs in diesem über jenen Gegenstand vortrug. Berzelius selbst verfolgte diesen Gegenstand weiter, und bestimmte für sämtliche Glieder des Mineralreichs ihr Verhalten vor dem Löthrohre mit einer Genauigkeit und Ausdauer, so daß von dieser Seite die Kennzeichenlehre der Mineralogie mit Einem Male ein neues und in großer Vollendung ausgearbeitetes Kapitel erhielt. Die Frucht dieser Bemühungen von Berzelius war seine Schrift über die Anwendung des Löthrohrs (im Schwedischen zuerst 1820 erschienen), welche den Gebrauch dieses Instrumentes unter den Chemikern und Mineralogen aller Nationen erst allgemein gemacht hat.

Weit weniger Beachtung als in Schweden fand das Löthrohr um die Zeit des Anfangs unsers Jahrhunderts in den anderen Ländern Europa's. In der Schweiz hatte nur H. B. von Saussure ¹⁾ sich mehrfach damit

¹⁾ Horace Benedicte de Saussure war geboren 1740 zu Genf, wo er schon in seinem 22. Jahre Professor der Naturwissenschaften wurde. Saussure zeichnete sich aus in der Geologie und Mineralogie, wofür er Reisen in Frankreich, England und Italien anstellte und viele Excursionen in die Alpen unternahm, welche er in seinen Voyages dans les Alpes (1779 — 1796) beschrieb; in der Meteorologie, die ihm viele Beobachtungen und richtige Erklärungen verdankt; in der Physik, welche er mit seinen Essais sur l'hygrométrie bereicherte. Er starb zu Genf 1799. H. B. von Saussure war der Sohn Nicolas' von Saussure, eines durch seine Werke über Ackerbau berühmten Schriftstellers, und der Vater von Theodor von Saussure,

beschäftigt, der es auf seinen Reisen in den Alpen zur schnellen Erkennung und Unterscheidung der Mineralien gebrauchte, und dessen Erfahrungen über die Anwendung und die Anzeigen dieses Instruments 1794 den Chemikern bekannter wurden; seine Methoden stehen indeß hinter denen Gahn's weit zurück. In Deutschland machte Hausmann ¹⁾ 1810 eine Abhandlung über die Untersuchung der Fossilien mit dem Löthrohre bekannt. In England beschäftigte sich Wollaston viel mit Löthrohruntersuchungen, die er durch die Anwendung des Platinblechs erleichterte; er hat indeß nichts über den Gebrauch dieses Apparates veröffentlicht. — Nach dem Bekanntwerden von Berzelius' Anleitung zu Löthrohrversuchen beschäftigten sich in Deutschland, England und Frankreich viele Mineralogen und Chemiker damit, und vermehrten die Kenntnisse über die Reactionen der einzelnen Substanzen. Was durch die vereinten Bemühungen dieser und die fortgesetzten Arbeiten von Berzelius erkannt worden ist, bildet unser heutiges Wissen über die Anwendung des Löthrohrs überhaupt zu qualitativen Untersuchungen; die Geschichte der Chemie hat über dieses nicht zu berichten, ebenso wenig über neue Anwendungen des Löthrohrs, welche ganz der Gegenwart angehören, wie z. B. zu quantitativen Bestimmungen. Wir beendigen somit die Berichterstattung über die Entwicklung der analytischen Operationen auf trockenem Wege, und gehen zu dem zweiten Abschnitte der Geschichte der analytischen Chemie über, zu der Darstellung, wie sich die Kunst, auf nassem Wege zu analysiren, heranbildete.

Ausbildung des
Gebrauchs des
Löthrohrs.

der gleichfalls für die Agricultur durch seine chemischen Untersuchungen so Ausgezeichnetes gewirkt hat.

¹⁾ Johann Friedrich Hausmann ist geboren zu Hannover 1782; er studirte zu Göttingen, und wurde 1803 als Auditor bei dem Bergamte in Clausthal, 1805 als Secretär beim Berg- und Hüttenwesen in Braunschweig angestellt. 1806 unternahm er seine berühmte Reise nach Schweden und Norwegen. Von der westphälischen Regierung wurde er 1809 zum Generalinspector der Berg-, Hütten- und Salzwerke ernannt, welche Stelle er aber bald wieder aufgab; seit 1811 wirkt er zu Göttingen als Professor der Technologie und Bergwerkswissenschaft. Von seinen zahlreichen Schriften nennen wir hier nur die auf Mineralogie im engeren Sinne gehenden, weil wir die Geschichte dieser Wissenschaft in Bezug auf ihr Verhältniß zur Chemie weiter unten zu besprechen haben. Es erschienen von ihm »Krytallographische Beiträge« (1803), »Entwurf zu einer Einleitung in die Drykognosie« (1805), »Entwurf eines Systems der unorganisirten Naturkörper« (1809), »Handbuch der Mineralogie« (zuerst 1813, 2. Aufl. 1828).

Analytische Operationen auf nassem Wege.

Die analytischen Operationen auf trockenem Wege wurden zunächst dadurch veranlaßt, daß man die ganze Menge eines bekannten Bestandtheils aus einer Verbindung ausscheiden wollte; im Gegensatz hierzu bot das Bestreben, sich über die bloße Anwesenheit eines bestimmten Stoffs in einem Körper zu belehren, den Anlaß zu den analytischen Operationen auf nassem Wege. Bei der Ausübung gewisser Künste, bei der Arzneibereitung, mußte sich schon früh Aufforderung bieten zur Untersuchung, ob gewisse Substanzen, die man anwenden wollte, wirklich die gehörige Beschaffenheit hätten, insofern, daß ihnen nicht ein anderer Stoff zugemengt sei, der den gewünschten Erfolg stören könne; und es genügte hier, nur zu entscheiden, ob ein solcher Stoff vorhanden sei oder nicht; es bedurfte nicht der Entscheidung, in welcher Menge allenfalls dieser Stoff zugegen sei. Die Verfälschungen der in der Technik und in der Pharmacie angewandten Körper ließen auf Mittel denken, sich vor ihnen sicher zu stellen, und zwar auf möglichst leicht ausführbare Weise, und diese fand man in der Reaction auf nassem Wege. Später wandte man diese Verfahrungsweise auch an, um überhaupt auf den Gehalt einer Verbindung an Bestandtheilen (nicht bloß an künstlich zugefügten, sondern auch an natürlichen) zu schließen, und namentlich die Untersuchung der Mineralwasser war es, an welche sich bald die analytische Chemie auf nassem Wege vorzugsweise anlehnte. Ueber ihren Gehalt an wirksamen Bestandtheilen zu entscheiden, fand man sich schon früh veranlaßt; man suchte nach Mitteln, sie zu bestimmen, und in diesen Versuchen hauptsächlich bildete sich die analytische Chemie auf nassem Wege aus.

In diesem Abschnitte haben wir also besonders zu betrachten die erste Benützung von Reagentien überhaupt, die Entdeckung der wichtigsten Reagentien, die Entdeckung von Scheidungsmethoden auf nassem Wege, die Auffindung einer Methode der Analyse auf nassem Wege, wie sie sich hauptsächlich an der Untersuchung von Mineralwassern heranbildete, die

Erkenntnis
der analytischen
Operationen auf
nassem Wege.

allgemeine Anwendung dieser Art von Analyse auf alle Körper endlich, namentlich auch ihre Bervollkommnung zu quantitativer Forschung.

Erkenntniß der
analytischen Ope-
rationen auf nas-
sem Wege.

Der erste Versuch von analytischen Operationen auf nassem Wege scheint durch Verfälschung oft gebrauchter Substanzen hervorgerufen worden zu sein, und der Reactionen in diesem Sinne bediente man sich, soviel uns bekannt ist, erst zur Zeit des Anfangs unserer Zeitrechnung. Der einfachste und am frühesten erkannte Fall mochte wohl der sein, wenn eine lösliche oder in Wasser aufweichende Substanz mit einer unlöslichen und harten verfälscht war, wo die bloße Behandlung mit Wasser hinreichend ist, die letztere wahrnehmen zu lassen. Eine solche Prüfung schreibt Dioscorides vor, wo er der Verfälschung des Grünspans durch beigemengten Bimsstein oder Marmor erwähnt; man soll eine kleine Menge der Substanz mit dem nassem Finger reiben, wo sich die verfälschende Substanz durch das Gefühl offenbare.

Dieses Verfahren ist kaum ein chemisches zu nennen, wohl aber ein anderes, gleichfalls von Dioscorides vorgeschlagenes, welches zwar eigentlich in den vorigen Abschnitt gehört, hier indeß besser seine Stelle findet. Die Verfälschung des Grünspans mit Chalcanthum (Vitriol) soll nämlich erkannt werden, indem man ihn auf einer heißen Klinge erhitzt, wo er (bei Gehalt an Eisenvitriol) roth wird. Dieselbe Prüfung schreibt Plinius vor, giebt aber auch zugleich Kenntniß von noch einem andern Verfahren, der ersten chemischen Reaction auf nassem Wege. Die Verfälschung des Grünspans mit Eisenvitriol wird nämlich nach ihm auch dadurch erkannt, daß man ihn auf ein mit Galläpfeln gebeiztes Papier legt, welches durch den Vitriol schwarz wird (Deprehenditur et papyro, galla prius macerato; nigrescit enim statim aerugine illita).

Entdeckung
der Reagen-
tien.

Die Galläpfel böten also das erste Reagens dar, und mittelst ihrer bereitete man auch das erste Reagenspapier. Ihr Saft und der der Granatäpfel wurde auch damals schon in flüssiger Form angewandt, um auf die chemische Natur einer Substanz schließen zu lassen. Die Substanz, welche Plinius alumen nennt, kommt nach ihm in zwei Formen vor, von welchen sich die flüssige durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften auf ihre Aechtheit prüfen läßt. Hujus (substantiae, sc. aluminis) quoque duae species, liquidum spissumque; liquidi probatio ut sit limpidum lacteumque; — an sit adulteratum deprehenditur succo Punici mali; sincerum enim mixtura ea nigrescit.

Entdeckung der
Reagentien.

Diese Stelle soll uns hier nur über den Gebrauch des ersten Reagens Aufschluß geben, nicht aber haben wir hier über das, was durch die Reaction eigentlich angezeigt wurde, und inwiefern auf die Substanz alumen die Reaction paßt, uns auszusprechen (vergl. Alumen im III. Theile).

So lauten die ersten Nachrichten von analytischem Verfahren auf nassem Wege, und außer dem hier Angeführten ist uns von den Alten nichts überliefert worden, was die Geschichte der analytischen Chemie in dieser Beziehung anzuführen hätte. Einige Angaben müssen wir indeß doch noch beibringen in Betreff eines Gegenstandes, der für die Scheidekunst auf nassem Wege bald den nächsten Anlaß zu weiterer Vervollkommnung bot, in Betreff der Bestandtheile der Mineralquellen nämlich.

Untersuchung
der Mineral-
wasser bei den
Alten.

Die Kenntnisse der Alten über die Mineralwasser in chemischer Beziehung lassen sich in Folgendem zusammenfassen: Sie wußten, daß feste Bestandtheile, in reinem Wasser aufgelöst, die meisten mineralischen Quellen constituiren; auf die Natur jener festen Bestandtheile schlossen sie mehr aus physikalischen Kennzeichen, aus dem Geschmacke namentlich, als aus chemischen; die Schwefel enthaltenden Quellen erkannte man aus dem Absage des ersteren.

So wirken nach Plinius die Mineralwasser in Folge ihrer verschiedenen Beimischungen, *aliae sulphuris, aliae aluminis, aliae salis, aliae nitri, aliae bituminis, nonnullae etiam acida salsave mistura.* — Von Archigenes aus Apamea, einem berühmten Arzte, der in Rom zu Trajan's Zeit (um 100 n. Chr.) seine Kunst ausübte, stammt die Eintheilung in *aquas nitrosas, aluminosas, salinas* und *sulphuratas*. Diese Eintheilung ist die jetzt noch oft angeführte; um sie richtig zu verstehen, muß man nicht vergessen, was die Alten unter *nitrum* und *alumen* verstanden (es kann dies indeß erst im III. Theile ausführlicher besprochen werden), daß nämlich *aluminosum* und *nitrosum* nicht alaunartig und salpeterartig nach heutigen Begriffen sind, sondern eisenhaltig und laugensalzig; und des Archigenes' Eintheilung ist somit: alkalische Wasser (Seifenwasser), Stahlwasser, Salzquellen, Schwefelquellen.

Da die Alten den Gehalt des Wassers an anderen Bestandtheilen nicht durch Reagentien untersuchten, so mußten sie sich, um über die Reinheit desselben urtheilen zu können, andere Kennzeichen auffuchen. Nach Hippocrates' Bemerkung schon ist dasjenige Wasser das gesundeste (und reinste), welches am schnellsten heiß und wieder kalt wird. Desselben schwankenden

Kriteriums bediente man sich noch zu Plinius' Zeiten. Reines Wasser kocht zwar eher als salzhaltiges, aber der Unterschied ist doch nicht bedeutend genug, um ein sicheres Kennzeichen abgeben zu können. Vitruvius giebt als eine Methode, die verschiedene Reinheit des Wassers zu untersuchen, an, daß man es abdampfen solle, ob es größern oder geringern Rückstand hinterlasse. Auch daß in reinem Wasser sich Hülsenfrüchte eher weich kochen, als in solchem, welches Beimischungen enthält, war den Alten bekannt.

Untersuchung der Mineralwasser bei den Alten.

Keine Spur, daß die analytische Chemie auf nassem Wege einen Fortschritt gemacht habe, findet sich bei den Völkern, welche nach den Römern als chemische Kenntnisse besitzend zu beachten sind. Die Alexandriner scheinen von der Kunst der chemischen Analyse nichts gewußt zu haben; bei den Arabern treffen wir nur Bervollkommnung der Operationen auf trockenem Wege. Erst bei den Abendländern, seit dem 13. Jahrhundert, werden wieder Operationen erwähnt, denen wir hier Aufmerksamkeit schenken müssen. Auch sie, wie alle analytischen Arbeiten jener Zeit, stehen in Beziehung zu der Erkennung und Bestimmung edler Metalle. Im Anfange werden sie nur ganz gelegentlich angemerkt, und man sieht deutlich, daß man damals auf diese Art, die Bestandtheile zu bestimmen, nur geringen Werth legte. Albertus Magnus erwähnt in seiner Schrift *Compositum de compositis* bei den Eigenschaften der Salpetersäure, daß sie auch das Gold vom Silber scheidet. *Aurum ab argento separat* (die Säure), das ist die ganze Beschreibung, die er von der ersten Trennung zweier Metalle auf nassem Wege giebt.

Kenntnisse über die Reagentien bei den Alchemisten.

Mehr hierhergehörige Verfahrensweisen kennt Basilus Valentinus; es geht dies indeß mehr aus den Resultaten hervor, die er anführt (vergl. I. Theil, Seite 79), als daß er seine Methoden genauer mittheilte. Einen Körper, der als Bestandtheil in eine Verbindung eingegangen ist, wieder isoliren, heißt bei ihm gewöhnlich: ihm die verlorene Farbe wiedergeben, und hierfür giebt er an vielen Stellen dem Verfahren auf nassem Wege den Vorzug. In dem I. Buche seines letzten Testaments spricht er z. B. von der Schwierigkeit, aus einer Legirung von viel Kupfer mit wenig Silber das letztere wieder abzuschneiden: »Das Silber nun aus dem Kupfer zu bringen und ihm seine eigene Farbe wiederzugeben, ist eine große Kunst, welche die Schmelzer nicht wissen, sondern sie gehört in die chymische Kunst und in das Laboratorium.« Aber über die Einzelheiten der Kunst theilt er nichts mit, nur im Allgemeinen spricht er, z. B. in derselben

Schrift, wo er von dem reinen und unreinen Metalle handelt, und von den Mitteln, das letztere rein zu machen: »Man legt große Unkosten,« drückt er sich aus, »auf die scharfen Wasser (Säuren), damit man die höheren Metalle auseinander bringt; man thut es auch, wie man es nennt, im Guß, — — — besser ist's gethan mit einer Lauge.« *Vasilius Valentinus* setzt übrigens zuerst die Analyse auf nassem Wege der auf trockenem Wege entgegen; in seinen Schlußreden sagt er: »Zuletzt merke, daß die Philosophi zween Wege gehabt, den nassen Weg, welchen ich gebraucht habe, sodann den trocknen Weg.« Allein er geht auf keine nähere Erläuterung ein.

Agricola, über dessen analytische Kenntnisse wir nun zu berichten haben, theilt dieselben offener mit. Größtentheils wandte er dabei, wie wir oben gesehen haben, den trocknen Weg an; von seinen Operationen auf nassem Wege sind folgende hervorzuheben. Die Scheidung des Goldes vom Silber beschreibt er zuerst genau im 10. Buche *de re metallica*. Das goldhaltige Silber wird fein vertheilt und mit Salpetersäure behandelt; residet in fundo aurum colore nigricans, argentum cum aqua permistum supernatat. Auch vieleemente schreibt er zu dieser Trennung vor, welche meist Eisenvitriol enthalten; doch kann ich keine deutliche Nachricht bei ihm finden, daß er die Säure dieses Salzes zur Abscheidung des Silbers vom Gold bereits gebraucht habe.

Agricola's Zeitgenosse, *Paracelsus*, kannte gleichfalls die Trennung des Goldes vom Silber durch Scheidewasser, und beschreibt sie ausführlich. Wichtiger aber wird noch *Paracelsus*, weil er die Reihe derer eröffnet, welche der chemischen Untersuchung der Mineralwasser größere Aufmerksamkeit schenken. Seine Methoden hat er zwar nicht genau mitgetheilt, und die Analysen, die er mitunter angiebt, sind wohl schwerlich die Resultate wirklich angestellter Versuche. Eine wichtige Reaction indeß ist durch ihn bekannt geworden, die Bestimmung der eisenhaltigen Wasser durch Galläpfelinctur.

Nach *Paracelsus* kam eine ganze Schaar von Pfüchern, welche die Zusammensetzung der Mineralwasser zum Gegenstande ihrer Forschung machten; ihr Oberhaupt ist *Thurneysser*, besonders in seiner Schrift »Pison oder von kalten, warmen, minerischen und metallischen Wassern« (1572). Um die wirksamen Bestandtheile der Mineralquellen zu finden, war die damals eingeschlagene Methode im Allgemeinen folgende: Ein

Kenntnisse über
die Reagentien bei
den Alchemisten.

Agricola's
Kenntnisse
über Reagen-
tien.

Untersuchung
der Mineral-
wässer im 16.
Sahrhundert.

Gefäß (die Mensur) ist im Innern mit einem in 24 Theile getheilten Maßstabe versehen, an dem ein Bleiloth befestigt ist, zur verticalen Stellung des Gefäßes. Dieses hält, bis an den obersten Theilstrich gefüllt, ein halb Pfund Regenwasser (das Gewicht soll immer bürgerliches Nürnbergisches sein, das Pfund zu 32 Loth). Es wird die Mensur mit dem zu untersuchenden Wasser bis zum obersten Theilstrich gefüllt und gewogen; der Uberschuß an Gewicht, den das Mineralwasser in Vergleich mit reinem Wasser zeigt, läßt schon auf den Gehalt an fremden Bestandtheilen schließen. Die in der Mensur abgemessene Menge Wasser wird abdestillirt (in verschiedenen Graden, deren nähere Besprechung aber hier nicht nöthig ist); der Rückstand wird gewogen, gepulvert, wieder aufgelöst und zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle werden geglüht; was verbrennt, ist Nitrum, was in Wasser leicht löslich ist und im Glühen roth wird, ist Vitriol, was in Wasser nicht leicht löslich ist, wird als Blei bestimmt. Was nicht krystallisirt ist, wird Salz genannt; nur in schwefelhaltigen Wassern ist diese Portion als Schwefel anzusehen. — Auch das Destillat soll besonders untersucht und deshalb nochmals abgedampft werden; wird der Rückstand daraus beim Glühen blau, so enthält das Mineralwasser Silber oder Gold; verflüchtigt er sich, Quecksilber; wird er braun, Kupfer; bleibt er weiß, Zinn.

Untersuchung der Mineralwasser im 16. Jahrhundert.

Aus solchem Unsinn, aus solchen Widersprüchen entwickelt sich die heutige Mineralwasseranalyse. — Besser als die meisten Analytiker des 16. Jahrhunderts verstand Libavius die Kunst, die Mineralwasser zu zerlegen. Auch Libavius befolgt im Allgemeinen die Methode der Zerlegung auf trockenem Wege, und in seiner Anleitung zur Probirkunst giebt er nichts Anderes, als was schon Agricola mitgetheilt hatte; in seinem Buche de judicio aquarum mineralium operirt er jedoch auf nassem Wege, und vermeidet hier wenigstens die groben Irrthümer, welche die Verfahrensweisen seiner Vorgänger entstellen. Die Untersuchung des Mineralwassers soll in der Nähe der Quelle vorgenommen werden, damit nicht die gasförmigen Bestandtheile (spiritus) bei längerem Transporte entweichen. Zuerst wird die segregatio spirituum vorgenommen; eine bestimmte Menge des Wassers wird in eine Retorte gethan, an welche die Vorlage dicht angekittet ist; diese letztere wird überdies sehr kalt gehalten. Bei sehr gelinder Wärme wird nun destillirt, in der Vorlage sammeln sich die spiritus (mit Gas sehr stark geschwängertes Wasser). — Darauf folgt die Trennung des Wassers

Libavius' Methode, Mineralwasser zu untersuchen.

Libanius' Methode,
Mineralwasser zu
untersuchen.

von den festen Bestandtheilen, *segregatio aquositate et contentorum*. Eine bestimmte Menge Wasser wird im Aschenbad bis zur Honigconsistenz abgedampft; in diese concentrirte Lösung steckt man Halme oder Bindfaden, und wartet die Krystallisation ab. Durch diese soll man den Maun von dem Vitriol, das (Koch-) Salz von dem Salpeter u. s. w. unterscheiden. Auch die Sublimation des Rückstandes lasse zwar in einigen Fällen den einen Bestandtheil von dem andern trennen, allein krystallisiren lassen, die Mutterlauge weiter abdampfen und wieder zur Krystallisation bringen und so fort, bleibt doch das hauptsächlichste Mittel zur Erkennung der in dem Wasser enthaltenen Salze. Um ganz allgemein zu entscheiden, ob ein Wasser mineralisch ist, kann man sich auch nach Libanius des einfachen Mittels bedienen, ein leinenes Tuch mit dem fraglichen Wasser zu tränken und trocknen zu lassen; die Zunahme an Gewicht lasse auf die Größe des Gehalts an mineralischen Substanzen schließen. — Reagentien wandte Libanius sehr wenig an, er kannte jedoch die Eigenschaft der eisenhaltigen Quellen, mit dem Saft mehrerer Pflanzen, der Eichen, Erlen, Galläpfel z. B., sich zu schwärzen, allein er bemerkt, daß dunkle Färbung durch Anwendung dieser Mittel auch bei solchen Wassern eintrete, in welchen Kupfervitriol aufgelöst ist, und hält hiernach das in dem Schwalbacher Weinbrunnen enthaltene Metall für Kupfer. *Evenit aliquando, sagt er, ut aqua vinei fontis Langensbaltensis deferretur in vasculis e quercu recentibus. Ea inter portandum nigra evasit tanquam atramentum sutorium. Indicio est, illas aquas multo corporali chalcantio (Kupfersalz) constare, id quod arguitur quoque flore puniceo. Sed et ferri minera indicatur. Nam hujus quoque, ut et aeris vitriolo, nigrantur aquae.* — So unsicher war die Kenntniß des Chemikers, der um 1600 der ausgezeichnetste seines Faches war. Farbe, Geruch und Geschmack der Mineralwasser bilden ihm noch außerdem die vorzüglichsten Anhaltspunkte zur Bestimmung ihrer Bestandtheile.

Um sich diesen fortwährend so unvollkommenen Zustand der analytischen Chemie zu erklären, muß man sich der Unsicherheit erinnern, welche damals noch über den Begriff von Bestandtheilen, von Verbindungen u. s. w. herrschte. Die Ansicht, daß eine Verwandlung der Metalle durch chemische Hülfsmittel möglich sei, daß die verschiedenartigsten Stoffe in einander übergeführt werden können, bildete das größte Hinderniß für die Ausbildung der analytischen Chemie. Van Helmont mußte noch beweisen

sen, daß ein Metall durch die Auflösung nicht zerstört wird, sondern daß es noch ganz in der Auflösung enthalten ist. Scheele mußte viel später noch zeigen, daß sich die Kieselerde nicht in Alaunerde verwandeln läßt. Die ausgezeichnetsten Chemiker des 17. Jahrhunderts waren noch der Meinung, daß die Laugensalze durch Einwirkung des Feuers auf Holz, Weinstein u. s. w. geschaffen werden, nicht, daß sie darin schon fertig gebildet enthalten sind; man glaubte damals noch, ein Alkali lasse sich durch zweckmäßige chemische Behandlung in eine Säure verwandeln, und auch den umgekehrten Erfolg könne ein geschickter Chemiker erreichen. Wie konnte aber in jener Zeit, wo von Vielen noch die Ausziehung eines Bestandtheils für eine Schaffung desselben gehalten wurde, von Erfolg in der analytischen Chemie die Rede sein, wie von Zuverlässigkeit über die Angabe des Vorkommens mehrerer Erden bei einander in derselben Verbindung, wenn man durch chemische Mittel die eine derselben in die andere überzuführen können glaubte?

Ich werde noch in diesem Theile die Entwicklung der Kenntnisse über Bestandtheile, chemische Verbindung u. s. w. weitläufiger besprechen; hier kann ich nur anführen, daß von der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts an richtigere Ansichten über diese Gegenstände, über die Unveränderlichkeit der Bestandtheile, wenn sie auch in chemische Verbindungen eingehen, bei einzelnen besseren Chemikern sich langsam Bahn brachen. Man lernte die Zusammensetzung mehrerer Verbindungen, vieler Salze namentlich, kennen; van Helmont, Glauber und Andere erwarben sich darum wesentliche Verdienste, Tachenius außerdem noch besonders dadurch, daß er die genauere Kenntniß mehrerer Reagentien erweiterte. Sein Hippocrates chemicus (1666) schließt schätzbare hierher bezügliche Erfahrungen ein. Tachenius prüfte die Wirkung der Galläpfeltinctur auf Kupfer, Blei, Eisen, Quecksilber u. a., und unterschied die Farben der entstehenden Niederschläge; er erkannte die reducirenden Wirkungen dieses Reagens auf Goldsolution. Er nahm wahr, daß die Auflösung des Aetzsublimats in Wasser durch feste und flüchtige Laugensalze verschieden gefällt wird. Seine analytischen Kenntnisse befähigten ihn zu mehreren Urtheilen, welche seine unwissenderen Vorgänger nicht abgeben konnten. So z. B. behauptete er, daß das Eisen innerlich angewandt nicht durch den Harn secernirt werde, auf den Grund hin, weil sich in diesem durch Galläpfeltinctur kein Eisen nachweisen lasse. Dem Rosenwasser schrieb man seiner Zeit eine wurmabtreibende Kraft zu; er zeigte, daß diese auf einem Gehalt an Kupfer beruht, welchen das Wasser

Fortsschritte
in der Kennt-
niß der Reas-
gentien.

Tachenius.

Fortschritte in der
Kenntniß der
Reagentien.

aus den kupfernen Destillirgeräthschaften an sich zieht, und bewies die Richtigkeit seiner Behauptung, indem er das Kupfer aus dem Rosenwasser durch Kali ausfällte. Er zeigte den Unterschied des gemeinen Wassers vom destillirten, und daß ersteres stets Salz enthalte, denn es gebe mit Silberlösung einen Niederschlag wie eigens zubereitetes Salzwasser. — Solche Kenntnisse in der analytischen Chemie besaßen damals nur sehr Wenige.

Boyle.

Doch wird Lachenius in dieser Beziehung noch übertroffen durch Boyle. Kein Chemiker jener Zeit erkannte so wie Boyle die Unvollkommenheit der damaligen Analysemethoden, namentlich schienen ihm alle die Zerlegungen, welche die Elementarconstitution eines Körpers darthun sollten, in keiner Weise diesem Zwecke zu genügen. Die Ansicht, daß das Feuer das kräftigste Agens sei, um eine Substanz in ihre letzten Bestandtheile zu zerlegen, bestritt er mit Erfolg durch die Bemerkung, daß ja das Feuer nicht einmal unter allen Umständen gleichmäßig auf dieselbe Substanz einwirke, anders nämlich bei der Erhitzung an der Luft, anders in verschlossenen Gefäßen. Seine richtigeren Ansichten über den Begriff einer chemischen Verbindung, eines Bestandtheils und ähnliche Gegenstände (vergl. den Abschnitt: Chemische Verbindung, in diesem Theile) setzten ihn in den Stand, mit mehr Erfolg als alle Früheren für die analytische Chemie thätig zu sein. Weniger beschäftigte ihn dabei die Auffuchung der Elemente in den verschiedenen chemischen Verbindungen, als vielmehr die Ermittlung der nachweisbaren näheren Bestandtheile in ihnen. Sein *Chemista scepticus* enthält ausgezeichnete Betrachtungen über die Richtung, welche die analytische Chemie damals allein mit Nutzen verfolgen konnte; ich verschiebe die genauere Mittheilung dieser Betrachtungen bis zu dem Abschnitte, welcher die Geschichte der Ansichten über die chemischen Elemente vollständiger enthält. Hier wollen wir nur noch bemerken, daß auch die Bezeichnung *Analyse* im chemischen Sinne sich zuerst bei Boyle gebraucht findet, wenigstens wird dies Wort bei ihm immer noch als ein neues und nicht Allen sogleich verständliches im Druck hervorgehoben. So namentlich in dem *Chemista scepticus*, wo er davon spricht, daß das Feuer nicht unbedingt als das zerlegende Agens angesehen werden könne; z. B.: *Hoc observabo, quod uti consideratu dignum est in mixtorum corporum Analysisi, ignis ne in ea agat, quando aperto aëri sunt exposita, an quando obturatis vasis inclusa, ita non parvi sit momenti gradus ignis, quo Analysisin molimur.* Oder: *Nos velint* (die Anhänger der alten Meinung) *judicare, divisionem*

igne factam veram esse in sua principia *Analysin*, ejusdemque producta appellationem corporum elementarium mereri. Oder: Hinc inferre nobis licet, ignem universalem omnium corporum mixtorum *Analystam* haud esse, cum ex metallis et mineralibus, in quibus *Chymici* operam suam maxime collocarunt, vix ulla appareant, quorum *Analysin* igne instituere queant. Und so finden sich noch viele Stellen bei ihm.

Fortschritte in der Kenntniß der Reagentien. Boyle.

Nachdem wir so die Einführung des jetzigen Namens für den Zweig unserer Wissenschaft, dessen Geschichte uns eben beschäftigt, kennen gelernt haben, wollen wir die analytischen Kenntnisse *Boyle's* etwas genauer betrachten. Es sind diese in so vielen einzelnen Schriften zerstreut, daß die speciellere Angabe für jede einzelne Wahrnehmung hier zu weitläufig würde. Seine Kenntniß der Reagentien ist es, welche uns hier am meisten interessirt, und diese wollen wir in Einer Zusammenstellung geben.

Säuren im Allgemeinen erkannte *Boyle* durch die rothe Färbung des Saftes von Lackmus, Veilchen und Kornblumen; Alkalien durch die rothe Färbung gelber Pflanzenfarben und durch die grüne des Veilchen- und Kornblumensaftes; auch dadurch, daß jede Klasse dieser Körper die Farbe wieder herstellt, welche die andere verändert hatte. Die Pflanzensäfte wandte *Boyle* als Tincturen oder auch auf Papier ausgedrückt an; er hatte die Einwirkung der Säuren wie der Alkalien auf eine große Menge der verschiedenartigsten Pflanzen untersucht. — Von den Säuren erkannte er die Schwefelsäure durch ihre Fällung mit Kalksalzen, die Salzsäure mittelst Silberlösung. — Von den Alkalien unterschied er das Ammoniak durch den weißen Nebel, den es mit Dämpfen von Salzsäure oder Salpetersäure macht. Auch war ihm bekannt, daß das flüchtige Laugensalz die Sublimat-lösung anders fällt als das fixe. Reagens auf Kalk war ihm die Schwefelsäure. — Das Kochsalz erkannte er durch die Silberlösung und schlug diese bereits vor, den Salzgehalt des Meeres quantitativ festzustellen; hier findet sich auch die erste Angabe über die Empfindlichkeit eines Reagens, daß nämlich 1 Theil Salz, in 3000 Theilen destillirten Wassers gelöst, noch durch Silberlösung angezeigt wird. — Ueber die Reactionen der Metalle wußte *Boyle*, daß eine kupferhaltige Flüssigkeit durch Ammoniak blau gefärbt, eine silberhaltige durch Salzsäure niedergeschlagen wird; daß Gold, wie auch Silber, sich aus seiner Lösung durch einen Zusatz von Quecksilber ausscheidet; daß eisenhaltige Flüssigkeiten der Eichenlaub-, Blau-

Fortschritte in der
Kenntniß der
Reagentien.
Boyle.

holz- und Galläpfelinctur eine schwarze Farbe mittheilen, und wies vermittelst dieser Reaction Eisen im Blutstein nach; endlich, daß eisenhaltige Fosfilien sich auch durch ihre Wirkung auf den Magnet erkennen lassen, wie er denn auf diese Art den Eisengehalt der Granaten nachwies. Boyle klagt, daß es sehr schwer zu erkennen sei, ob eine Flüssigkeit weißen Arsenik aufgelöst enthalte; als Reagens dafür giebt er Sublimatlösung an, welche einen weißen Niederschlag hervorbringe. Von Trennungen auf nassem Wege, die er kannte, erwähne ich der Scheidung des Kupfers von Gold durch Salpetersäure, und des Silbers vom Kupfer durch Auflösen und Fällern mit Kupfer.

Untersuchung
der Mineral-
wasser im 17.
Sahrhundert.

In den anderen Ländern war man damals weit entfernt, ebenso unterrichtet in der chemischen Analyse zu sein, oder nur Boyle's Belehrung gehörig zu nützen. Die qualitative Zerlegung auf nassem Wege wurde wenig betrieben; quantitative Resultate mittelst dieser Methode zu erreichen, galt fast für unmöglich. Charakteristisch für die analytischen Kenntnisse der Chemiker jener Zeit ist eine Abhandlung des würtembergischen Leibarztes Rosinus Lentilius (aus Kurland gebürtig), welche in die Ephemeriden der deutschen Naturforscher für 1686 aufgenommen ist, und über die Prüfung der Mineralwasser handelt. Die Reagentien sind die gewöhnlichsten Säuren und Salzlösungen, aber eine bestimmtere Angabe über die Art ihrer Wirkung, ihren Gebrauch und ihre Anzeigen sucht man vergebens. Für sehr verwegen aber hält es Lentilius, daß Einige die in einer bestimmten Menge Mineralwassers enthaltenen Bestandtheile selbst dem Gewichte nach angeben wollen und dieses sogar bis auf Unzen und Drachmen berechnen. Zahlreich waren indeß die Chemiker damals noch nicht, auf welche ein solcher Vorwurf bezogen werden konnte. In Frankreich war man in der Kunst, Mineralwasser zu analysiren, um nichts weiter; noch 1667 suchte da ein Dr. Peter Sivry zu beweisen, daß alle Mineralquellen nichts als Alaun und Eisen enthalten.

Welcher Art die analytischen Kenntnisse damals waren, geht genügend aus einzelnen Meinungen der bedeutendsten Chemiker hervor, welche nur bei vollkommener Unkenntniß der chemischen Zerlegungskunst sich aufstellen ließen; so z. B. aus Becher's Ansicht über die künstliche Erzeugung des Eisens, daß man es durch Glühen von Lehm mit Del machen könne. Ebenso behauptete Kunkel, obgleich er den Schwefelgehalt im Zinnober und rohen Antimon nicht leugnete, doch, Bleiglanz, Rothguldigerz und

Gläserz enthielten keinen Schwefel. Auf einem nicht unrichtigen Princip, allein in der Wahl der Mittel verfehlt, beruhte sein für die quantitative Analyse wichtiger Vorschlag, die Menge von wirklicher Säure in dem an Stärke so verschiedenen Scheidewasser in der Art zu bestimmen, daß man Silber darin auflöse, und dann abrauche, bis rothe Dämpfe zum Vorschein kommen.

Bessere Einsicht in die Zerlegung der Mineralwasser als die Vorhingenannten hatten um das Ende des 17. Jahrhunderts *Duclos* in Frankreich und *Hjärne* in Schweden. *Duclos* ¹⁾ untersuchte 1670 viele französische Mineralquellen, und wies in ihnen Kochsalz und eine gypsähnliche Substanz (es war wirklich Gyps) als Bestandtheile nach. Auch er urtheilte noch über die Natur der Salze aus ihren äußeren Eigenschaften, zu deren Bestimmung er das Mikroskop zu Hülfe nahm; doch bediente er sich auch einiger Reagentien, nämlich Galläpfeltinctur, Lackmustinctur, Schwertlilien- saft und Eisenvitriollösung. Nach ihm wurden in Frankreich viele solcher Untersuchungen ausgeführt, allein meist mit sehr schlechten Resultaten. So suchte *E. J. Geoffroy* 1724 das Mineralwasser zu Passy zu zerlegen und nachzumachen, und glaubte das letztere vollkommen zu erreichen, wenn er 10 Gran Eisenvitriol zu 8 Unzen Wasser setze. Er ließ somit den Wunsch und die Hoffnung noch nicht in Erfüllung gehen, welche schon *Baco von Verulam* in seiner Schrift *de augmentatione scientiarum* ausgesprochen hatte, daß es den Fortschritten der Chemie bald gelingen möge, alle Mineralwasser künstlich genau nachzumachen. — *Hjärne* beschrieb von 1679 bis 1702 viele schwedische Mineralquellen in chemischer Beziehung, und bediente sich dabei der damals bekannten Reagentien, zu deren weiterer Untersuchung er aufforderte; 1707 erschien von ihm *Brevis manufactio ad fontes medicales et aquas minerales solerter investigandas, rite probandas, ex arte applicandas*. In derselben Art arbeitete auch *Henkel* 1720, der bei der Untersuchung der Schlackenbäder zu Freiberg Galläpfeltinctur, Weichensaft, Säuren und Alkalien als Reagentien anwandte. — Aber weit übertroffen wurden alle diese durch *Fr. Hoffmann*, der seit 1703, wo er seine *Methodus examinandi aquas salubres* veröffentlichte, bis 1731 eine große Anzahl Mineralquellen chemisch untersuchte. Er wider-

¹⁾ *Dominique Duclos*, geboren 1623, starb 1684 als Arzt und Mitglied der Akademie zu Paris.

Untersuchung der
Mineralwasser im
18. Jahrhundert.

legte die Meinung der früheren Scheidekünstler, daß sich in den Mineralquellen Gold, Silber, Arsenik u. s. w. als Bestandtheile vorfinden, und bestritt auch zuerst, daß Alaun in den Mineralwassern vorkomme, es müsse denn in der Nähe einer Alaunformation sein. Er lehrte zuerst die gewöhnlich vorkommenden Bestandtheile unterscheiden. Einen luftförmigen Körper (die Kohlensäure) wies er als Bestandtheil in allen Sauerbrunnen nach, und bewies seine saure Eigenschaft. Das Eisen erkannte er als den häufigsten Bestandtheil der Gesundbrunnen, und lehrte es auffinden durch den Geschmack des Wassers, durch den sich von selbst absetzenden Eisenoxyd, durch gepulverte Galläpfel. Das Kupfer, das sich nach ihm nicht in Gesundbrunnen, sondern nur in Wassern aus Bergwerken findet, entdeckt er durch Präcipitation mittelst metallischen Eisens. Das Kochsalz macht sich erkennbar nach dem Abdampfen durch die Form seiner Krystalle, und dadurch, daß es mit Salpetersäure gemischt Königswasser giebt. Die alkalischen Wasser brausen mit Säure auf. Auf den Gehalt an Magnesia, einen bis dahin noch nicht als eigenthümlich betrachteten Körper, macht er zuerst aufmerksam; er unterscheidet das Bittersalz indes nicht nach seinen chemischen Eigenschaften, sondern hält es auf seine besondere Krystallform und seinen Geschmack hin für ein eigenthümliches Salz. Die Schwefelwasser erkennt man nach ihm an dem Geruch und an der Schwärzung des Silbers, welche sie hervorbringen. Nach ihren hauptsächlichsten Bestandtheilen unterscheidet er allgemein die Mineralwasser als alkalische, eisenhaltige, Bitterwasser und Kalkwasser.

Bei allen Fortschritten, welche die Analyse auf nassem Wege durch Fr. Hoffmann's Bemühungen machte, schenkte man doch den chemischen Reactionen nur geringe Aufmerksamkeit; während jetzt die Eigenthümlichkeit eines neuen Stoffs nur durch die Angabe dieser bewiesen werden kann, begnügte man sich damals mit Berufung auf Geschmack und Krystallgestalt, und selbst diese Angaben vermißt man oft, wenn von der Erkennung einer einfacheren Substanz als einer neuen die Rede ist, wie z. B. bei Hoffmann's kurzer Angabe, daß im Thon eine Erde eigener Art enthalten sei, und bei Stahl's Bemerkung, daß das Kochsalz ein eigenthümliches Alkali in sich enthalte.

Auch andere Chemiker, welche ihre Behauptungen gut zu rechtfertigen wußten, bedienten sich dazu der Reactionen auf nassem Wege nur wenig. Als einer wichtigen Reaction, die man im Anfange des 18. Jahrhunderts entdeckte, mag hier noch der Auffindung des Bleies bei der Weinverfälschung

durch Kalkschwefelleber Erwähnung geschehen ¹⁾. Auf die Zusammensetzung der Körper wurde mehr aus der Synthese geschlossen als aus der Analyse, auf die Eigenthümlichkeit eines Körpers noch um die Mitte des 18. Jahrhunderts vorzugsweise aus seinen physikalischen Eigenschaften. So erforschte Brand 1735 die Zusammensetzung des weißen Vitriols, indem er zeigte, daß dieser Vitriol, mit Kupfer und Kohlenpulver zusammengeschmolzen, Messing giebt, und daß Zink, in Schwefelsäure aufgelöst, zu einem mit dem weißen Vitriol vollkommen übereinstimmenden Salz krystallisirt. So unterschied Duhamel 1736 die Soda von der Potasche nach der Löslichkeit und Krystallform der Salze, welche beide mit derselben Säure bilden, und nach der Luftbeständigkeit.

Fort-
schritte
der Analyse
während des
18. Jahrhun-
derts.

Marggraf zuerst widmete den Reactionen auf nassem Wege wieder mehr Aufmerksamkeit. Er zeigte die Zusammensetzung des Gypses, auf welche er aus der bekannten des schwefelsauren Kali's schloß; weil nämlich der Gyps, wie das schwefelsaure Kali, durch Glühen mit Kohle eine Schwefelleber giebt, weil der Gyps, mit kauftischem Kali behandelt, schwefelsaures Kali und Kalk giebt, besteht er aus Schwefelsäure und Kalk; er wies auch die Schwefelsäure im Schwerspath nach. Den Unterschied der Alaunerde von der Kalkerde bewies er durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze. Als Reagens auf Eisen wandte er das Blutlaugensalz an. Den Unterschied der Soda von der Potasche bewies er durch die verschiedene Löslichkeit der schwefelsauren, durch die verschiedene Krystallform der salpetersauren Salze, und durch die verschiedene Farbe, welche die letzteren der Flamme beim Verpuffen mit Kohlenpulver mittheilen; er bemerkte außerdem, daß beide Arten von Alkalien in ihren Reactionen sonst ganz übereinstimmen. Bei seiner Unter-

¹⁾ Die Entdeckung und Anwendung dieser Reaction bildet den ersten Anhaltspunkt für die gerichtliche Chemie, bezüglich deren Geschichte wir indeß hier nicht weiter eingehen können, sondern auf die specielle Besprechung der einzelnen Substanzen, auf welche die gerichtliche Chemie zu untersuchen hat, verweisen müssen. Vor der Mitte des 18. Jahrhunderts existirte noch gar keine Anleitung, in Vergiftungsfällen z. B. chemische Untersuchungen anzustellen; höchst unvollkommen waren noch die Vorschriften, welche Heinrich Friedrich DeLius (geboren 1725, Professor zu Erlangen und Präsident der kaiserlichen Akademie der Naturforscher, gestorben 1788) in seiner *Dissertatio sistens primas lineas chemiae forensis* (1771) gab. Erst Remer stellte in seinem Lehrbuche der polizeilich-gerichtlichen Chemie (erschien zuerst 1803) das Dahin-gehörige vollständiger und übersichtlicher zusammen.

Fortschritte der
Analyse während
des 18. Jahrhun-
derts.

suchung verschiedener Brunnenwasser fand er Bestandtheile richtig auf, die nachher fast wieder in Vergessenheit geriethen; so z. B. Salpeter und salpetersauren Kalk. Bei mehreren anderen analytischen Arbeiten waren seine Resultate weniger richtig (vergl. I. Theil, Seite 210), namentlich in seiner Bestimmung des Arsenikgehalts in dem käuflichen Zinn (vergl. Arsenik im III. Theile).

Auf Marggraf folgt eine Reihe anderer Analytiker, die sich der Operationen auf nassem Wege vorzugsweise bedienten; es sind hauptsächlich hier zu nennen Bergman und Scheele.

Bergman behandelte zuerst die analytische Chemie auf nassem Wege ganz in der Art, wie sie noch heute betrieben wird; die Resultate sind ursprünglich enthalten in seinen akademischen Schriften *de analysi aquarum* 1778, welcher er die Untersuchung mehrerer einzelnen Mineralwasser folgen ließ, *de mineralium docimasia humida* 1780, *de terra gemmarum* 1780, und in dem Abschnitte seiner gesammelten Werke, welcher *de praecipitatis metallicis* handelt. Zur Mineralwasseranalyse schrieb Bergman folgende Reagentien vor: Lackmustinctur für freie Säure; Brasilienholzabsud für Alkalien; Galläpfeltinctur für Eisen; Blutlaugensalz, welches Eisen blau, Kupfer braun, Mangan weiß färbt; Schwefelsäure zur Entdeckung von Baryt und zur Entwicklung der Kohlensäure; Salpetersäure, um den Schwefelwasserstoff durch den Niederschlag von Schwefel nachzuweisen (auf Schwefelwasserstoff reagirte er auch sonst noch mit weißem Arsenik), Dralsäure für Kalk; luftvolles fixes Alkali zur Niederschlagung der Metalle und Erden, auch kaustisches Kali zu demselben Zwecke; luftvolles flüchtiges Alkali ebendafür und zur Reaction auf Kupfer; Kalkwasser für Kohlensäure; salzsauren Baryt für Schwefelsäure und ihre Verbindungen; salpetersaures Silber für Salzsäure und ihre Verbindungen, auch Schwefelwasserstoff lasse sich dadurch nachweisen. Der Weingeist ist zum Trennen der verschiedenen Salze anwendbar. Für weniger sichere Reagentien erklärt Bergman die Lösungen von salpetersaurem Quecksilber, Sublimat, Eisenvitriol, essigsaurem Blei, Schwefelleber und die alkoholische Seifensolution, die man damals viel anwandte, um reines Wasser, was sich damit nicht trübe, zu erkennen. — Die Bestandtheile des Mineralwassers sucht man in unlösliche Verbindungen zu bringen; für die am häufigsten vorkommenden Salze giebt Bergman an, wieviel Säure und wieviel Basis in ihnen enthalten ist (vergl. sonst noch Theil I. Seite 248). In der *Dissertatio*

metallurgica de minerarum docimasia humida giebt Bergman die erste vollständigere Anleitung zur Prüfung der Mineralien auf nassem Wege. Er hebt hervor, wie man bisher sich dieser Methode nur insofern bedient habe, daß man das Metallische aus den Erzen durch Auflösungsmittel herauszog und es dann durch Hülfe des Feuers reducirte; Bergman aber zieht es vor, die metallischen Bestandtheile auch anders als durch Zurückführung in den regulinischen Zustand zu bestimmen. Er beschreibt die Reactionen der Metalle, macht zuerst darauf aufmerksam, daß die Metallkalke aus ihrer Solution durch ätzende Alkalien als Hydrate, durch kohlensaure Alkalien als kohlensaure Salze gefällt werden; er macht auf den Unterschied der Farbe aufmerksam, je nachdem man mit reinem oder mit kohlensaurem Alkali fällt, und auf die Aenderung der Farbe, welche durch Erhitzen des Niederschlages eintreten kann; er liefert überhaupt zuerst genauere Angaben über die Farbe der Niederschläge. Genaue Anweisung giebt er zur Analyse der Gold-, Platin-, Silber-, Quecksilber-, Blei-, Kupfer-, Zinn-, Bismuth-, Nickel-, Arsenik-, Kobalt-, Zink-, Antimon- und Manganerze. — Bergman fand, daß sich die meisten Mineralien in Salzsäure lösen, wenn sie nur sehr fein gepulvert sind; für die Fälle, wo sich die Lösung auf diese Art nicht erreichen läßt, wandte er zuerst das Aufschließen mit kohlensaurem Kali an, welche Operation in der Folge noch viele Verbesserungen erfuhr (vergl. darüber: Aufschließen, bei der Geschichte der Kieselerde im III. Theile). — Ueber Bergman's quantitative Resultate werde ich gleich in dem folgenden Abschnitte Näheres mittheilen.

Neben Bergman zeichnete sich als genauer Analytiker auf nassem Wege Scheele aus, der indeß nur die qualitative Bestimmung der Bestandtheile im Auge hatte. Scheele hat seine Verfahrensweisen zur Zerlegung von Verbindungen nicht zusammengestellt, allein jede seiner Arbeiten, wo er neue eigenthümliche Substanzen, die in die unorganische Chemie gehören, auffand, waren damals Muster der chemischen Analyse (vergl. I. Theil, Seite 258 — 261), und wenige Scheidekünstler kannten damals die Reactionen aller bekannten Stoffe so genau wie Scheele.

Die heutige Methode zur qualitativen Analyse auf nassem Wege wurde durch diese Arbeiten festgestellt, und kurz nur brauchen wir der Chemiker zu erwähnen, welche bis zu der neueren Zeit auf der einmal eröffneten Bahn die ausgezeichnetsten Fortschritte machten. In Deutschland stellte Göttling in seinem vollständigen chemischen Probirkabinet (1790) und in

Fortschritte der
Analyse während
des 18. Jahrhunderts.

Fortschritte der
Analyse während
des 19. Jahrhunderts.

seiner praktischen Anleitung zur prüfenden und zerlegenden Chemie (1802), und Lampadius in seinem Handbuch zur chemischen Analyse der Mineralkörper (1801) die besten damals bekannten Methoden zusammen. Westrumb besonders verbesserte die Methoden, Mineralwasser zu zerlegen, Klaproth's und nach ihm Stromeyer's Arbeiten gaben für die chemische Zerlegung der Mineralien ausgezeichnete Anhaltspunkte ab. Alle früheren Versuche, in einem Compendium die besten analytischen Verfahrenswesen zusammenzufassen, übertraf weit Pfaß's ¹⁾ Handbuch der analytischen Chemie (erschien zuerst 1821); genaue Kenntniß der Reagentien, des Grades ihrer Empfindlichkeit, Bekanntschaft mit den besten analytischen Methoden wurden durch dieses Werk vorzüglich verbreitet, dessen Ansehen erst durch H. Rose's ²⁾ gleichnamige Arbeit verdunkelt wurde. In Schwe-

¹⁾ Christian Heinrich Pfaß ist geboren zu Stuttgart 1773, wo er auch seine erste Bildung erhielt. 1793 promovirte er als Doktor der Medicin, und nahm zunächst seinen Aufenthalt in Göttingen; 1794—95 beschäftigte er sich in Kopenhagen mit der praktischen Medicin. Nach einer Reise durch Italien 1795—97 wurde er bald, 1800, als Professor in Kiel angestellt, wo er für Chemie und Physik noch thätig ist. Pfaß hat Ausgezeichnetes geleistet für die Chemie, für die Medicin (durch sein großes Werk »System der Materia medica« 1818—1824) und für die Physik, besonders für die Erkenntniß des Galvanismus, zu dessen ersten Bearbeitern er zählt.

²⁾ Drei Generationen hindurch gehört, mit immer steigenden Verdiensten, der Name Rose zu denjenigen, welche die Chemie als die ihrer vorzüglichsten Vertreter nennt. — Valentin Rose, der ältere, war 1735 zu Neu-Nuppin geboren. Er widmete sich der Pharmacie; Chemie studirte er zu Berlin unter Marggraf, dessen Verwandter er war. Er ließ sich als Apotheker in Berlin nieder, wo er 1770 Assessor des Medicinalcollegiums wurde. In Folge zu angestrenzter Thätigkeit starb er schon 1771. — Sein Sohn, Valentin Rose der jüngere, war 1762 zu Berlin geboren; seine Erziehung leitete Klaproth (vergl. I. Theil, Seite 343 ff.), auf dessen Rath er sich der Pharmacie widmete, welche er, von 1778 an, in Frankfurt a. M. erlernte. Von 1782 an studirte er zu Berlin; weitere Ausbildung suchte er noch unter Hagen in Königsberg. 1792 übernahm er die väterliche Apotheke in Berlin. Neben vielen rein wissenschaftlichen Arbeiten war er zugleich thätig für die Verbreitung der Chemie und in seinem amtlichen Wirkungskreise; von 1800 an hielt er regelmäßig Vorlesungen über Experimentalchemie für die Mitglieder der pharmaceutischen Gesellschaft zu Berlin, deren Mitdirector er seit 1802 war; als Assessor am Obermedicinalcollegium erwarb er sich besondere Verdienste um die Bearbeitung der preussischen Pharmacopöe. Er starb 1807. — Söhne von ihm sind Heinrich und Gustav Rose. Heinrich Rose ist geboren zu Berlin 1795. Die Pharmacie erlernte er zu Danzig, später studirte er zu Berlin, und gegen Ende des Jahres 1819 ging er nach Stockholm,

den wandte Berzelius der Analyse unorganischer Körper seine erfolgreiche Thätigkeit zu, und erhob die Mineralwasseranalyse zu ihrer jetzigen Vollkommenheit. — In Frankreich dienten im Anfange dieses Jahrhunderts vorzüglich Wauquelin's einzelne Untersuchungen als Vorbilder in der unorganischen Analyse, und Thénard gab später eine allgemeine Anleitung dafür. In England suchte, bald nach Bergman, Kirwan die analytischen Methoden des Ersteren zu verbessern, wobei er namentlich in die quantitativen Bestimmungen größere Genauigkeit brachte; auch zur Prüfung der Mineralwasser gab er am Ende des vorigen Jahrhunderts verbesserte Vorschriften. Die große Zahl von Chemikern, welche sich nach den eben genannten vorzugsweise dem Studium der Analyse zuwandten, glaube ich hier nicht weiter besprechen zu dürfen, da das Vorstehende hinreicht, über die Heranbildung des heutigen Zustandes der analytischen Chemie auf nassem Wege Aufschluß zu geben, und weiter zu gehen, nicht im Plane dieser

Fortschritte der
Analyse während
des 19. Jahrhun-
derts.

wo er anderthalb Jahre in Berzelius' Laboratorium arbeitete. Auf den Rath dieses seines Lehrers widmete er sich dem akademischen Lehramte; von Stockholm zurückgekehrt, verweilte er längere Zeit zu Kiel, wo er seine Dissertation: *de Titanio ejusque connubio cum oxygenio et sulphure*, schrieb, und zum Doctor der Philosophie promovirt wurde. Im Sommer 1822 habilitirte er sich als Privatdocent an der Berliner Universität, wo er seine Vorlesungen über praktisch-analytische Chemie im Herbst dieses Jahres begann. Im Jahre 1823 wurde er außerordentlicher, 1835 ordentlicher Professor der Chemie. Seine literarischen Leistungen finden sich in den letzten Bänden von Gilbert's Annalen, und seit der Fortsetzung derselben durch Poggenborsff sämmtlich in des Letzteren Zeitschrift. Sein Handbuch der analytischen Chemie erschien zuerst 1829 in Einem Bande; die zweite Auflage, in zwei Bänden, 1831, die vierte 1838. Es wurde wiederholt in die französische, auch in die englische Sprache übersetzt. — Gustav Rose ist 1798 zu Berlin geboren; er bestimmte sich für die praktische Laufbahn als Bergmann, die er 1816 in Schlessien begann. Bald kehrte er wieder nach Berlin zurück, wo er sich mit dem theoretischen Theile seiner Wissenschaft beschäftigte. Seine Gesundheitsverhältnisse veranlaßten ihn, von der Bergbauwissenschaft abzugehen; er widmete sich jetzt vorzugsweise der Mineralogie, und promovirte zu Berlin 1820. Im Jahre 1821 arbeitete er längere Zeit in Berzelius' Laboratorium; in demselben Jahre wurde er zum Custos der Universitäts-Mineraliensammlung zu Berlin ernannt. Hier habilitirte er sich 1823 für Mineralogie, und wurde 1826 außerordentlicher, 1839 ordentlicher Professor. Mit A. von Humboldt und Ehrenberg machte er 1829 die Reise nach dem Ural, Altai und dem kaspischen Meere, deren Resultate er (in zwei Bänden, 1837 und 1841) beschrieb. Mit Uebergang vieler anderen Abhandlungen nennen wir hier noch seine Elemente der Krystallographie (1ste Auflage 1833, 2te 1838).

Arbeit liegt. Ueber die Entdeckung der wichtigsten Reagentien, über die Auffindung der wichtigsten Scheidungsmethoden das nachzutragen, was in dieser allgemeinen Darstellung keinen Platz finden konnte, wird die Geschichte der betreffenden Substanzen in den folgenden Theilen Gelegenheit bieten.

Quantitative Analyse.

Wir wollen dem Vorhergehenden noch Einiges über die Fortschritte der Kunst, die Bestandtheile einer Verbindung quantitativ zu bestimmen, hinzufügen, abge sondert, weil dieser Zweig der analytischen Chemie erst dann seine hauptsächlichsten Fortschritte macht, nachdem die qualitative Analyse schon ihren jetzigen Charakter angenommen hat.

Die vorstehenden Abschnitte enthalten bereits mehreres auf die quantitative Analyse Bezügliche; so diente die Cupellation schon in den früheren Zeiten zu quantitativen Bestimmungen. Wir wollen hier indeß vorzugsweise der Erkenntniß der Zusammensetzung eigentlicher chemischer Verbindungen nach Gewicht Aufmerksamkeit schenken.

Die erste Kenntniß der Zusammensetzung in dieser Beziehung geschah nicht auf analytischem Wege, sondern auf synthetischem. Die Waage wurde überhaupt in der Chemie lange nur zum Behuf der Zusammensetzung angewandt, spät erst, um die Zerlegungsproducte genauer zu ermitteln. Die erstere Anwendung fand sie schon bei den Alten; für die Zubereitung von Arzneimitteln, für die Zusammensetzung von Legirungen schrieb man damals schon bestimmte Gewichtsverhältnisse vor.

In der analytischen Chemie fand die Waage bis zu dem 17. Jahrhundert keine Anwendung, außer in der Probirkunst. Die Betrachtungsweise der Chemiker schloß damals, und lange nachher noch, viel zu wenig die Beachtung der quantitativen Verhältnisse ein, als daß man mittelst der Waage Behauptungen zu rechtfertigen oder zu widerlegen versucht hätte. In dem 17. Jahrhundert wandten einzelne Gelehrte zwar die Waage in dieser Beziehung an, ohne indeß bald Nachfolger zu finden. Rey gründete auf

Erste Beachtung der Gewichtsverhältnisse bei der Analyse.

die Beobachtung der Gewichtsverhältnisse eine Theorie über die Verkalkung der Metalle (vergl. da), van Helmont bediente sich ihrer, um seine Meinung über die Verwandlung des Wassers in vegetabilische Substanz zu rechtfertigen (vergl. I. Theil, Seite 120). Analytische Bestimmungen liegen indeß aus jener Zeit nur sehr wenige vor. Die Angaben über die Gewichtszunahme bei Verkalkung von Metallen gehören weniger hierher, weil man sie nicht als zur Kenntniß einer chemischen Verbindung gehörend ansah. Glauber machte eine der ersten Bestimmungen über die Zusammensetzung eines Salzes, indem er angab, sein sal mirabile (Glauberfals) verliere durch Erhitzen $\frac{3}{4}$ (0,75, richtig: 0,56) Wasser. — Boyle theilt einige Angaben mit, welche deutlich zeigen, wie unbeachtet seiner Zeit noch die Gewichtsverhältnisse waren; er hebt hervor, daß der Niederschlag von Silberlösung mit Kochsalz schwerer wiege als das aufgelöste Silber; ganz unbestimmt ist auch seine Angabe, daß, um den mit Kohle verpufften Salpeter wieder herzustellen, man ihm soviel Säure wieder zufügen müsse, als er durch die Verbrennung verloren habe. Sehr deutlich zeigen die Fertigkeit, welche man um das Ende des 17. Jahrhunderts in quantitativen Bestimmungen hatte, die Resultate, welche Homberg und der ältere Geoffroy über die Zusammensetzung einiger Salze berichten. Homberg untersuchte 1699, wieviel von verschiedenen Säuren zur Neutralisation einer constanten Menge Weinsteinosalzes nöthig ist, und wieviel die wohlgetrocknete Verbindung sodann wiegt, und kam zu dem Resultate, daß alle Säuren durch diese Operation das Gewicht des Weinsteinosalzes um gleichviel vermehren (vergl. das Genauere in der Geschichte der Stöchiometrie in diesem Theile). Homberg war übrigens der Erste, welcher das Concentriren einer wässerigen Säure an einer Basis anempfahl, um die Menge der in jener enthaltenen wirklichen Säure zu ermitteln; die entweichende Kohlensäure brachte er freilich nicht mit in Rechnung. St. F. Geoffroy untersuchte 1717 den Salpeter und gab seine quantitative Zusammensetzung an: die Hälfte ist Wasser, ein Viertel absorbirende Erde und das letzte Viertel Säure.

Erste Beachtung
der Gewichtsverhältnisse bei der
Analyse.

Stahl's Schule legte, wie wir im I. Theile ausführlich besprochen haben, kein Gewicht auf quantitative Bestimmungen, und, mit Ausnahme ihrer letzten Anhänger, hat sie in dieser Beziehung nichts geleistet; nur hin und wieder kommt eine solche Angabe vor. So berichtet Marggraf 1749, daß zwei Unzen Silber, in Salpetersäure gelöst und mit Kochsalz gefällt,

Erste Beachtung
der Gewichtsver-
hältnisse bei der
Analyse.

einen Niederschlag geben, der getrocknet zwei Unzen, fünf Drachmen und vier Gran wiegt (richtig: zwei Unzen, fünf Drachmen und funfzehn Gran). Der Schwede Heinrich Theodor Scheffer suchte gleichfalls um 1750 ¹⁾ die quantitative Zusammensetzung einiger chemischen Verbindungen zu bestimmen, und zwar in folgender indirecten Weise. Er sagt: Wenn man 16 Loth abgeknistertes Kochsalz mit 13 Loth starker Vitriolsäure destillirt und den Rückstand glüht, so findet man ihn $19\frac{1}{2}$ Loth schwer. — Wenn man 16 Loth Kochsalz mit nur 8 Loth Vitriolsäure destillirt, so wird man finden, daß das Zurückbleibsel 18 Loth wiegt. Es sind hierbei offenbar 6 Loth Salzsäure fortgegangen ($16 + 8 - 18$), wenn aber 8 Loth Schwefelsäure 6 Loth Salzsäure austreiben, so müssen 13 Loth der ersteren $9\frac{1}{2}$ der letzteren verdrängen. Es sind also in 16 Loth Kochsalz $9\frac{1}{2}$ Loth Säure und folglich $6\frac{1}{2}$ Loth mineralisches Laugensalz (richtig: $7\frac{1}{2}$ der ersteren und $8\frac{1}{2}$ des letzteren) enthalten, dagegen in $19\frac{1}{2}$ Loth (wasserfreiem) Glaubersalz ebenso viel ($6\frac{1}{2}$) Laugensalz, aber 13 Loth Vitriolsäure (richtig: $8\frac{1}{2}$ des ersteren und 11 der letzteren) stecken. —

Analysen von
Cavendish's.

Etwas genauer als diese ersten Versuche, die Zusammensetzung einiger Salze festzustellen, sind die Beobachtungen von Cavendish (1766) über den Kohlen säuregehalt einiger Salze; doch lassen nur wenige seiner Angaben eine Vergleichung mit unseren jetzigen Kenntnissen zu, weil sie meist auf unreine Stoffe gehen, auf Varietäten desselben Salzes nach seinem verschiedenen Vorkommen, auf Salze von wechselnder Zusammensetzung, wie kohlen saures Ammoniak u. s. w. Ich gebe hier nur zwei derselben wieder; Cavendish erhielt:

aus 1000 Grains Marmor 408 fixe Luft (richtig 436)

„ „ „ Potasche 423 „ „ („ 318).

Analysen von
Bergman.

Eine genauere Kenntniß, wieviel von den Bestandtheilen in den verschiedenen chemischen Verbindungen, und namentlich in den Salzen, enthalten ist, wurde erst durch Bergman's, Wenzel's, Kirwan's und einiger gleichzeitigen Chemiker Bemühungen eingeleitet. — Bergman besonders lenkte dieser Art von Bestimmungen die allgemeynere Aufmerksam-

¹⁾ Die Zeit, wann Scheffer diese Bestimmungen gemacht hat, ist nicht genau bekannt. Er erwähnt ihrer in seinen Vorlesungen über Chemie, welche nach dem Hest von Alströmer 1775 nach Scheffer's Tode durch Bergman veröffentlicht wurden. Alströmer besuchte Scheffer's Vorträge 1750.

keit zu. Einen unsterblichen Namen hat er sich dadurch in der Geschichte der analytischen Chemie erworben, daß er zuerst es einführte, einen Bestandtheil nicht immer im isolirten Zustande bestimmen zu wollen, sondern in derjenigen, ihrer Zusammensetzung nach genau bekannten, Verbindung, welche sich am leichtesten isoliren läßt. Ueber seine Methode einen Begriff zu geben, diene die Angabe, wie er die Zusammensetzung der Kali- und Natronsalze bestimmt. Zu diesen Bestimmungen nimmt er Potasche und Soda. Diese soll man erstlich gelind glühen, um sie wasserfrei zu machen. Zweitens ein bestimmtes Gewicht davon abwägen, in ein geräumiges Glas *A* bringen und in etwas Wasser lösen. Drittens thue man in ein kleineres Glas *B* etwas von der Säure, für deren Salz man die Zusammensetzung kennen lernen will. Viertens verstopfe man *A* und *B*, und bestimme ihr Gewicht. Fünftens gieße man allmählig die Säure aus *B* in *A* und bedecke nach jedesmaligem Zugießen *A* lose mit seinem Stopfen, damit bei dem Aufbrausen keine Feuchtigkeit entweiche. Wenn die Zersetzung vollständig ist, so wiege man sechstens *A* und *B* wieder; sie werden zusammen weniger wiegen als vorher, um so viel, als in der angewandten Menge Salz Kohlensäure enthalten war. Siebentes wird diese Gewichts-differenz von der angewandten Menge kohlen-sauren Salzes abgezogen, und man erhält die Menge reinen Alkali's, die darin vorhanden war. Ahtens wird die Flüssigkeit in *A* abgedunstet und gelinde geglüht; die Menge Salz, welche man erhält, besteht aus der Menge Alkali, die durch das siebente Verfahren gefunden wurde, und aus soviel Säure, als das Salz über diese Menge Alkali wiegt.

Die unmittelbaren Resultate dieses Verfahrens werde ich unten bei der Geschichte der Verwandtschaftslehre mittheilen; ich gebe hier noch eine Zusammenstellung Bergman'scher Analysen aus den Jahren 1775 bis 1784, welche die Genauigkeit seiner Bestimmungen beurtheilen lassen; die heutigen Annahmen über die Zusammensetzung füge ich in Klammern bei.

Nach Bergman enthalten 100 Theile:

	Kry stall. Soda.	Doppeltkohlens. Kali.	Eisenvitriol.	Kupfervitriol.
Basis . .	20 (21,8)	48 (47,0)	23 (25,4)	20 (31,8)
Säure . .	16 (15,4)	20 (44,0)	39 (29,0)	40 (32,1)
Wasser . .	64 (62,8)	32 (9,0)	38 (45,6)	40 (36,1).
	Schwefels. Kali.	Salzf. Kali.	Schwefels. Natron.	Kochsalz.
Basis . .	52 (54,1)	61 (63,3)	15 (19,4)	42 (53,3)
Säure . .	40 (45,9)	31 (36,7)	27 (24,8)	52 (46,7)
Wasser . .	8	8	58 (55,8)	6

Analysen von Bergman.	Kalkspath.	Gyps.	Kohlens. Baryt.	Bittersalz.
Basis . .	55 (56,3)	32 (32,9)	65 (77,6)	19 (16,7)
Säure . .	34 (43,7)	46 (46,3)	7 (22,4)	33 (32,4)
Wasser . .	11	22 (20,8)	28	48 (50,9).

Ich führe hier immer die Berechnung nach der Hypothese an, daß die Chlormetalle salzsaure Salze seien, wie es die Urheber der mitzutheilenden Analysen annahmen.

Analysen von Wenzel.

Zu der Zeit, wo Bergman sich mit quantitativen Bestimmungen zu beschäftigen anfing, 1777, publicirte Wenzel Analysen von Salzen, welche mit Bergman's Angaben in keiner Weise übereinstimmten. Wenzel schlug ähnliche Verfahrensweisen ein wie Bergman; wie nahe er damit der Wahrheit kam, zeigt folgende Zusammenstellung:

	Salpeters. Natron.	Salpeters. Kali.	Salpeters. Kalk.	Salpeters. Bittererde.
Basis . .	37,5 (36,6)	48,1 (46,6)	33,8 (34,5)	28 (27,6)
Säure . .	62,5 (63,4)	51,9 (53,4)	66,2 (65,5)	72 (72,4)
	Schwefels. Kali.	Salzf. Kali.	Schwefels. Natron.	Kochsalz.
Basis . .	54,8 (54,1)	64,7 (63,3)	19,5 (19,4)	54,3 (53,3)
Säure . .	45,2 (45,9)	35,3 (36,7)	24,3 (24,8)	45,7 (46,7)
Wasser . .	—	—	55,2 (55,8)	—
	Schwefels. Zink.	Schwefels. Kalk.	Eßigs. Natron.	Bittersalz.
Basis . .	46,2 (50,1)	40,2 (41,5)	39,7 (38,0)	16,9 (16,7)
Säure . .	53,8 (49,9)	59,8 (58,5)	60,3 (62,0)	30,6 (32,4)
Wasser . .	—	—	—	52,5 (50,9).

Nach ihm geben weiter:

100 metallisches Blei	143,3 (146,4)	Bleivitriol
»	»	137,5 (134,2) salzf. Blei
»	»	Silber 132,5 (132,8) salzf. Silber.

Wenzel's Analysen blieben ebenso unbeachtet, wie seine auf sie gestützten theoretischen Folgerungen (vergl. Geschichte der Stöchiometrie in diesem Theile). Seinen so genauen Angaben fehlte der Glanz eines berühmten Namens, welcher die unrichtigen Resultate Bergman's überall angenommen werden ließ. Die Chemiker, welche die quantitative Zusammensetzung der Salze untersuchten, strebten nicht danach, sich zu Wenzel's Genauigkeit zu erheben, sondern verglichen ihre Resultate nur mit denen Bergman's. Unter ihnen müssen wir hier zuerst Wiegleb's erwähnen, der schon 1781 nach Bergman's oben angegebenen Verfahren controlirende Versuche anstellte. Er fand die Zusammensetzung für folgende wasserfreie Salze:

	Kohlenf. Kali.	Schwefels. Kali.	Salpeters. Kali.	Salzf. Kali.	Analysen von Wiegleb.
Basis . .	52 (68,1)	49,5 (54,1)	53,5 (46,6)	80 (63,3)	
Säure . .	48 (31,9)	50,5 (45,9)	46,5 (53,4)	20 (36,7)	

	Kohlenf. Natron.	Schwefels. Natron.	Salpeters. Natron.	Salzf. Natron.
Basis . .	64—56 (58,6)	43,6 (43,8)	41,8 (36,6)	53,2 (53,3)
Säure . .	36—44 (41,4)	56,4 (56,2)	58,2 (63,4)	46,8 (46,7).

Ehe wir weiter mit der Zusammenstellung fortfahren, welche uns die Fortschritte in der Kenntniß über die Zusammensetzung der Salze zeigt, müssen wir hier den Einfluß von Lavoisier auf die quantitative Analyse besprechen, der um jene Zeit, um 1790, Geltung gewann. Bereits in der Einleitung zum V. Zeitalter in dem I. Theile wurde hervorgehoben, welche Wichtigkeit seine Arbeiten für die Beachtung der Gewichtsverhältnisse überhaupt hatten; daß durch ihn eigentlich zuerst zur allgemeinen Anerkennung gebracht wurde, die Summe der Gewichte der Bestandtheile müsse dem Gewichte der Verbindung gleich sein, von dem Gewichte der Materie gehe durch chemische Operationen nichts verloren und werde nichts erzeugt. Wir heben dies hier nochmals hervor, weil um 1790 diese Wahrheit noch keineswegs allgemein erkannt war, wie denn z. B. Hermstädt noch 1786 eine Beobachtung publicirte, nach welcher ein Pfund Braunstein 1430 Cubikzoll Luft, Sauerstoff, beim Erhitzen abgab, ohne an Gewicht zu verlieren. — Lavoisier's quantitative Analysen gingen indeß nicht auf die Salze, deren Untersuchung die anderen gleichzeitigen Chemiker vorzugsweise beschäftigte, sondern zur Begründung der antiphlogistischen Theorie untersuchte er hauptsächlich die Zusammensetzung der Säuren, des Wassers und, größtentheils nach fremden Versuchen, die der Dryde (vergl. die Geschichte dieser im III. Theile). Einige seiner Resultate sind folgende:

Analysen von Lavoisier.

Kohlensäure.	Salpetersäure.	Phosphorsäure.
Kohlenstoff 28 (27,3)	Stickstoff 20,5 (26,2)	Phosphor 39,4 (44,0)
Sauerstoff 72 (72,7)	Sauerstoff 79,5 (73,8)	Sauerstoff 60,6 (56,0).

Auf dieselbe Klasse von Körpern richteten Berthollet, Fourcroy und Andere vorzugsweise damals ihre analytischen Bestrebungen.

Kehren wir jedoch zurück zu der Angabe der Verbesserungen, welche hinsichtlich der Kenntniß über die quantitative Zusammensetzung der Salze versucht wurden. In dem letzten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts waren in dieser Beziehung besonders Kirwan und Richter thätig. Des Ersteren Untersuchungen über die Zusammensetzung der Salze schließen sich an die

Bergman's an, und wie dieser glaubte er einen Zusammenhang zwischen den Quantitäten von Säuren und Basen, die sich neutralisiren, und der Affinität zwischen ihnen zu finden (vergl. Geschichte der Verwandtschaftslehre); des Letzteren Arbeiten setzen die Bemühungen von Wenzel fort, allgemeine Gesetze über die Proportionen der Bestandtheile in den Neutralsalzen aufzufinden (vergl. Geschichte der Stöchiometrie).

Analysen von
Kirwan.

Kirwan untersuchte, namentlich 1790—1800, eine große Menge von Salzen; seine Arbeiten darüber stehen noch in Verbindung mit seinen Bemühungen, den Gehalt an wahrer Säure in den wässerigen Mineralsäuren aus dem spezifischen Gewichte bestimmen zu können.

	Soda.	Doppelkohlensf. Kali.	Schwefelsf. Natron.	Schwefelsf. Bittererde.
Basis .	60 (58,6)	41 (47,0)	43,9 (43,8)	36,7 (34,0)
Säure .	40 (41,4)	43 (44,0)	56,1 (56,2)	63,3 (66,0)
Wasser .	—	16 (9,0)	—	—

	Schwefelsf. Kali.	Salzf. Kali.	Glauberfalz.	Kochsalz.
Basis . .	54,8 (54,1)	64 (63,3)	18,5 (19,4)	53 (53,3)
Säure . .	45,2 (45,9)	36 (36,7)	23,5 (24,8)	47 (46,7)
Wasser . .	—	—	58,0 (55,8)	—

	Kohlensf. Kalkf.	Gyps.	Schwefelsf. Baryt.	Bittersalz.
Basis . .	55 (56,3)	35,2 (32,9)	67 (65,6)	17,0 (16,7)
Säure . .	45 (43,7)	50,4 (46,3)	33 (34,4)	29,3 (32,4)
Wasser . .	—	14,4 (20,8)	—	55,7 (50,9)

	Eisenvitriol.	Bleivitriol.	Kupfervitriol.	Zinkvitriol.
Basis . .	28 (25,4)	75,0 (73,6)	41,2 (31,8)	40,6 (28,1)
Säure . .	26 (29,0)	23,4 (26,4)	30,3 (32,1)	20,4 (28,0)
Wasser . .	46 (45,6)	1,6	28,5 (36,1)	39,0 (43,9).

Kirwan erlangte in seinen Endresultaten mehr Richtigkeit, weil er eine größere Zahl von früheren Analysen zur Vergleichung benutzen konnte, was für Bergman nicht möglich gewesen war. Die Uebereinstimmung verschiedener Chemiker hinsichtlich der Zusammensetzung eines Salzes sah Kirwan für den einzigen Anhaltspunkt an, ob die letztere für richtig erkannt zu erachten sei; er benutzte nicht zur Controle seiner Analysen die Entdeckungen in der Stöchiometrie, welche Wenzel schon klar erkannt hatte. — Unter den damaligen Analytikern Englands ist noch Black hervorzuheben, der namentlich 1794 bei Gelegenheit seiner Analyse des Geyserwassers von Island mehrere quantitative Angaben publicirte; ihre Genauigkeit zeigen folgende Proben; nach seinen Versuchen

Analysen von
Black.

bestehen 100 krystall. Soda aus 21,2 (21,8) Natron, 14,8 (15,4) Kohlenf.,
64,0 (62,8) Wasser.
enthalten 100 schwefels. Natron so viel Säure als 170 (163,5) schwefels. Baryt.
» 100 Kochsalz » » » » 235 (244,6) salzf. Silber.

In Deutschland beschäftigte sich 1790 — 1800 vorzüglich Richter mit der Analyse von Salzen, um dadurch die Gültigkeit der von Wenzel und von ihm aufgefundenen stöchiometrischen Gesetze zu bestätigen. An Genauigkeit blieb er hinter Wenzel weit zurück; indem er die Möglichkeit, aus der empirischen Ermittlung der Zusammensetzung einiger Salze die anderer vorauszubestimmen, einsah, corrigirte er hiernach jede seiner fehlerhaften Analysen nach anderen fehlerhaften, und entfernte sich so in vielen Fällen weit von der Wahrheit. Es zeigt sich dies am besten in der Äquivalententafel, die aus seinen Angaben abgeleitet ist und welche in der Geschichte der Stöchiometrie nachgesehen werden kann; ich gebe deshalb hier nur wenige seiner Analysen:

Analysen von
Richter.

	Salpeters. Natron.	Salpeters. Kali.	Schwefels. Baryt.	Salpeters. Strontian.
Wassr . .	37,9 (36,6)	53,3 (46,6)	69 (65,6)	48,6 (58,6)
Säure . .	62,1 (63,4)	46,7 (53,4)	31 (34,4)	51,4 (41,4).

	Salpeters. Kalk.	Schwefels. Kalk.	Eisig. Natron.	Salpeters. Bittererde.
Wassr . .	36,1 (34,5)	44,2 (41,5)	44,6 (38,0)	30,4 (27,6)
Säure . .	63,9 (65,5)	55,8 (58,5)	55,4 (62,0)	69,6 (72,4).

Weit genauer waren die Resultate Laproth's, der behufs seiner Untersuchungen über die Constitution der Mineralien sich zuerst über die Zusammensetzung derjenigen chemischen Verbindungen unterrichten mußte, in welchen man die gewöhnlich vorkommenden Bestandtheile am passendsten abscheidet. Seiner Verdienste um die quantitative Analyse wurde schon früher (I. Theil, Seite 345 ff.) erwähnt; hier bemerke ich noch, daß es auch Laproth war, der zuerst auf die Nothwendigkeit aufmerksam machte, allen Niederschlägen einen constanten Grad der Trockenheit zu geben, am besten sie zu glühen, bevor man sie dem Gewichte nach bestimme. Auf diese Art erhielt er viel richtigere Resultate als seine Vorgänger; die ersten Bände seiner »Beiträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper« (von 1795 an) enthalten viele Bestimmungen über die Zusammensetzung der wichtigsten Salze; z. B.:

Analysen von
Laproth.

Analysen von
Klaproth.

	Krystall. Soda.	Salzf. Kali.	Schwefels. Baryt.	Schwefels. Strontian.
Basis . .	22 (21,8)	63,8 (63,3)	66,7 (65,6)	58 (56,4)
Säure . .	16 (15,4)	36,2 (36,7)	33,3 (34,4)	42 (43,6)
Wasser . .	62 (62,8)	—	—	—

	Schwefels. Kalk.	Gyps.	Kohlens. Baryt.	Kohlens. Blei.
Basis . .	42,4 (41,5)	33,0 (32,9)	78—79 (77,6)	83,67 (83,5)
Säure . .	57,6 (58,5)	45,5 (46,3)	22—21 (22,4)	16,33 (16,5)
Wasser . .	—	21,5 (20,8)	—	—

Es geben nach ihm 100 Blei 115 (107,7) Bleiorhd.
 „ „ „ „ „ „ 133 (134,2) salzf. Blei.
 „ „ „ „ „ „ 141 (146,4) schwefels. Blei.

und ebenso genau bestimmte er die Zusammensetzung anderer natürlich vorkommender Substanzen, z. B.:

	Zinnstein.	Eisenorhd.	Schwefelsilber.	Auripigment.
Metall . .	79,5 (78,6)	67 (69,3)	Metall . 85 (87,1)	62 (60,9)
Sauerstoff	20,5 (21,4)	33 (30,7)	Schwefel . 15 (12,9)	38 (39,1).

Analysen von
B. Rose.

Klaproth's Bemühungen, die Zusammensetzung der wichtigsten Salze genau kennen zu lernen, wurden unterstützt durch die Arbeiten seines Schülers, des jüngern Valentin Rose. Dieser ermittelte 1803—1805 das Verhältniß der Bestandtheile in vielen Salzen; er fand z. B.:

	Krystall. Soda.	Doppeltkohlens. Natron.	Doppeltkohlens. Kali.	Salzf. Strontian.
Basis . .	24 (21,8)	37 (37,0)	53 (47,0)	67,85 (65,5)
Säure . .	15 (15,4)	49 (52,3)	43 (44,0)	32,15 (34,5)
Wasser . .	61 (62,8)	14 (10,7)	4 (9,0)	—

	Salzf. Kali.	Salzf. Natron.	Sublimat.	Salzf. Baryt.
Basis . .	66,03 (63,3)	56,8 (53,3)	81,5 (79,9)	75,7 (73,6)
Salzsäure .	33,97 (36,7)	43,2 (46,7)	18,5 (20,1)	24,3 (26,4).

100 Silber geben nach ihm 133 (134,2) salzf. Silber.

Analysen von
Bucholz.

Auch Bucholz, der zu derselben Zeit wie Rose sich mit der quantitativen Analyse der wichtigsten Salze beschäftigte, verdient hier genannt zu werden; seine Resultate entsprechen der Wahrheit sehr nahe; er fand z. B.:

	Schwefels. Kali.	Schwefels. Baryt.	Schwefels. Natron.	Schwefels. Kalk.
Basis . .	55,7 (54,1)	67,5 (65,6)	46,5 (43,8)	43,4 (41,5)
Säure . .	43,3 (45,9)	32,5 (34,4)	53,5 (56,2)	56,6 (58,5)
Wasser . .	1,0	—	—	—

	Schwefels. Blei.	Kohlens. Baryt.	Glauberfalz.	Gyps.
Basis . .	74 (73,6)	79,7 (77,6)	20 (19,4)	33 (32,9)
Säure . .	26 (26,4)	20,0 (22,4)	23 (24,8)	43 (46,3)
Wasser . .	—	0,3	57 (55,8)	24 (20,8).

100 Silber geben nach ihm $133\frac{1}{3}$ (134,2) falzf. Silber.

In Frankreich zeichneten sich zu jener Zeit in der quantitativen Analyse hauptsächlich *Bauquelin* und *Proust* aus; auch ihre Analysen trugen wesentlich dazu bei, die Gesetzmäßigkeiten in der quantitativen Zusammensetzung bald erkennen zu lassen. Nach *Bauquelin*'s damaligen Untersuchungen bestehen z. B.:

Analysen von
Bauquelin.

	Kohlens. Kali.	Doppeltkohlens. Kali.	Schwefels. Strontian.	Salzf. Strontian.
Basis . .	67 (68,1)	46 (47,0)	54 (56,4)	60,7 (65,5)
Säure . .	33 (31,9)	47 (44,0)	46 (43,6)	39,3 (34,5)
Wasser . .	—	7 (9,0)	—	—

	Halbschwefelkupfer.	Schwefel Silber.	Schwefelblei.	Auripigment.
Metall . .	78,7 (79,7)	87,3 (87,1)	86,23 (86,5)	57 (60,9)
Schwefel . .	21,3 (20,3)	12,7 (12,9)	13,77 (13,5)	43 (39,1).

Proust's Geschicklichkeit im Analysiren war es endlich, die für alle chemischen Verbindungen constante Zusammensetzung als ihren wesentlichsten Charakter darthat, und welche zeigte, daß sich dieselben Bestandtheile nur in sprungweise ändernden, nicht nach allmählig in einander übergehenden Verhältnissen verbinden. Seine Analysen umfaßten viele künstlich chemische Verbindungen, namentlich Dryde und Schweflungsstufen, und gaben ihre Zusammensetzung sehr richtig an; er fand z. B.:

Analysen von
Proust.

	Halbschwefelkupfer.	Schwefelantimon.	Schwefelblei.	Anderthalb Schwefeleisen.	
Metall . .	78 (79,7)	75,1 (72,8)	86 (86,5)	52,64 (52,9)	
Schwefel . .	22 (20,3)	24,9 (27,2)	14 (13,5)	47,36 (47,1).	
	Zinnorydul.	Zinnoryd.	Bleioryd.	Kupferorydul.	Kupferoryd.
Metall . .	87 (83,1)	78,1—78,4 (78,6)	91 (92,8)	85,5—86,2 (88,8)	80 (79,8)
Sauerstoff	13 (16,9)	21,9—21,6 (21,4)	9 (7,2)	14,5—13,8 (11,2)	20 (20,2).
	Calomel.	Sublimat.	Einfachessigf. Kupfer.		
Dryd . .	86,94 (88,5)	80,43 (79,9)	Dryd . .	39 (39,8)	
Salzsäure .	13,06 (11,5)	19,57 (20,1)	Säure u. Wasser }	61 (60,2).	

Auf *Proust*'s Bemühungen folgte *Dalton*'s Aufstellung der atomistischen Theorie; mit ihrer Anerkennung, mit der Geltendmachung der

stöchiometrischen Gesetze durch Berzelius nimmt die quantitative Analyse eine andere Gestalt an, ihre gegenwärtige. Während zuerst sich viele Chemiker sträubten, diese Gesetze als eine Controle für die Analysen anzusehen, glaubte man später, jede Analyse nach derselben berechnen zu können. So wurde 1821 die Ansicht aufgestellt, daß jedes Mineralwasser als Ganzes nach stöchiometrischen Formeln zusammengesetzt sei. Die analytische Chemie nach der Zeit, wo die chemische Proportionslehre bearbeitet wurde, ist hier in ihren quantitativen Resultaten nicht weiter zu verfolgen; die Atomgewichtstafeln, welche in der Geschichte der Stöchiometrie enthalten sind, gestatten über ihre Fortschritte im Allgemeinen so viel Uebersicht, als der Plan dieses Buches geben kann.