

Einführung. 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 ὀβρῦσα, das so geläuterte Gold selbst χρυσόν ὀβρῦσον. 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 Treibschelden in einen Ofen, 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 „Försköl 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 Köpfchen, 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).