

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Ob wir uns zu den genaueren Angaben wenden können, wie sich die chemische Erkenntniß der einzelnen Substanzen entwickelte, müssen wir zuvor noch betrachten, in welcher Weise sich die Ansichten über einige allgemeinere vorzüglich wichtige chemische Begriffe heranbildeten. Wir wollen hier zunächst untersuchen, welche Meinungen den jetzigen in Betreff der Begriffe von Säure, Basis und Salz vorausgegangen sind. Einleitung.

In wenigen Abschnitten der Chemie zeigt sich eine Aufeinanderfolge so entgegengesetzter und widersprechender Ansichten, als in denen über Säure, Alkali und Salz. Die Eintheilung dieser Körper, die Feststellung der Merkmale einer jeden Klasse, die Frage nach der Entstehung derselben, die Erforschung der Ursachen, auf welchen die auszeichnenden Eigenschaften jeder Klasse beruhen, beschäftigte die Chemiker lange und vielfach; jeder Schritt, welcher in der theoretischen Erkenntniß dieser Substanzen vorwärts gethan wurde, mußte durch harten Kampf gegen lange gehegte Vorurtheile erstritten werden, und als das Resultat aller dieser Bemühungen sehen wir jetzt, daß in Betreff der wichtigsten Fragen heute noch keine definitive Entscheidung erfolgt ist, daß stets nur Widersprüche sich erhoben und geltend zu machen wußten, so oft man auch über die bedeutendsten theoretischen Probleme zu ganz befriedigend scheinenden Ansichten gekommen zu sein glaubte.

Verhältnißmäßig spät erst knüpft sich an die Betrachtung der eben in Rede stehenden Begriffe die Wichtigkeit, welche ihr jetzt zukommt. Spät erst erkannte man die empirische Zusammensetzung der Säuren, der Basen, der Salze; der neueren Zeit gehören die Discussionen über ihre rationelle Constitution an. In den früheren Perioden der Chemie konnte von solchen Forschungen weniger nur die Rede sein; aus diesen Zeiten haben wir hauptsächlich zu berücksichtigen, welche classificatorischen Ansichten man hinsichtlich jener Begriffe hegte, welche Körper man zu den Salzen, welche man zu den Säuren und zu den Alkalien und Erden rechnete.

Einführung.

Am spätesten unter diesen Körpern lernte man die Säuren als eine eigene große Klasse analoger chemischer Substanzen kennen; am frühesten sind ziemlich bestimmte Ansichten ausgesprochen über die Salze. Als die Chemie einigen Aufschwung nahm, wurde der Begriff »Salz« der allgemeineren, als dessen Unterabtheilungen man Säuren, Alkalien und die eigentlichen, jetzt noch so bezeichneten, Salze unterschied. Wir haben also zuerst die Entwicklung des Begriffs Salz in seiner allgemeinsten Bedeutung zu betrachten, und zuzusehen, wie sich die genannten Unterabtheilungen später in selbstständiger Bearbeitung ausbildeten.

Frühere allgemeine
Bedeutung des Begriffs Salz.

Der Begriff eines Salzes, wie er sich am frühesten in Beziehung zu chemischen Kenntnissen entwickelte, geht von der Betrachtung des Kochsalzes aus. Der lateinische Name Sal soll nach einigen von einer Eigenschaft des letzteren Körpers entlehnt sein, wie Isidorus (ein fevilischer Bischof, der im Anfang des 7. Jahrhunderts lebte und XX L. *originum* schrieb) berichtet; hiernach würde jenes Wort von *exsilire* abstammen, wegen des *Decrepitirens* des Kochsalzes in dem Feuer: *Quidam dictum putant, quod in igne exsiliat*. Andere aber leiten nach Isidorus das Wort sal von *salum* oder *sol* ab, weil es aus dem Meer entstehe, oder unter dem Einfluß der Sonne sich bilde. *Alii sal a salo et sole vocatum existimant*. *Nam aquis maris sponte gignitur spuma in extremis littoribus vel scopulis derelicta et sole decocta*.

Diejenigen Körper, welche mit dem Kochsalz Aehnlichkeit haben, bezeichnete man schon in früher Zeit gleichfalls mit dem Namen des erstern; mehr indeß, weil man ihre wesentliche Verschiedenheit von demselben nicht kannte, als wegen der bewußten Erkenntniß einer gewissen Analogie zwischen ihnen. Die Meteorologika des Aristoteles enthalten schon eine Stelle, wo das, was sich aus der abgedampften Lauge von Holzasche beim Erkalten absetzt, geradezu als Salz bezeichnet wird (vergl. Kali). So zählen auch Dioskorides und nach ihm Plinius unter den verschiedenen Arten des Salzes eine auf, welche mildes fixes Alkali war; was bei ihnen *ἄνθος ἄλως*, *flos salis*, genannt und bei dem gewöhnlichen Salz abgehandelt wird, war höchstwahrscheinlich unreine Soda. Etwas dem Salze Analoges findet Plinius in dem *Alumen*, das bei ihm *salsugo terrae*, das Salzartige der Erde, genannt wird. Damals bereits wurde über den Begriff des Salzes die Ansicht ausgesprochen, welche bis zu dem Ende des vorigen Jahr-

hundertts die herrschende blieb, daß nämlich jedes Salz durch Auflöslichkeit charakterisirt werde, daß jedes Salz das Product einer Auflösung durch Abscheidung des Auflösungsmittels sei. *Sal omnis aut fit, aut gignitur*, sagt Plinius, *utrumque pluribus modis, sed causa gemina, coacto humore aut siccato.*

Frühere allgemeine
Bedeutung des Be-
griffes Salz.

Welche Ausdehnung dem Begriffe Salz von den arabischen Chemikern beigelegt worden sein mag, ist nicht ohne Einsicht in die arabischen Manuscripte ihrer Schriften zu entscheiden, da es hier zu sehr auf den Gebrauch eines bestimmten Wortes ankommt, als daß sich aus den viel späteren lateinischen Uebersetzungen darüber etwas Sicheres entnehmen ließe. In diesen letztern kommt übrigens die Bezeichnung Salz oft vor; sie wird dem gewöhnlichen Kochsalz, der Pottasche, dem Salmiak und ähnlichen Körpern beigelegt, und auch von metallischen Salzen ist hier bereits die Rede. An einigen Stellen der *Summa perfectionis magisterii* von Geber wird sogar schon bestimmt behauptet, alles Salzige (oder Alaunartige) werde an seiner Auflöslichkeit erkannt: *Omne, quod solvitur, necesse est salis aut aluminis vel eorum consimilium naturam habere*, und: *Ex operibus naturae probare possumus, sola salium et aluminum et similium naturam servantia solubilia esse.* — Bei dem oben erwähnten *Isidorus* im 7. Jahrhundert wird das gewöhnliche Salz mit dem Alaun, der Soda, dem Vitriol und ähnlichen Substanzen gemeinschaftlich in Einem Kapitel, *de glebis ex aqua*, über die aus dem Wasser sich ausscheidenden erdigen Körper, abgehandelt, wonach man für sie die Auflöslichkeit gleichfalls als etwas Gemeinsames erkannt hatte. Bei den abendländischen Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts werden schon viele noch jetzt als Salze anerkannte Substanzen unter diesem Namen zusammengefaßt; bei Raymund Lull, Albertus Magnus und ihren Zeitgenossen kommen die Benennungen *sal marinum*, *sal petrae* oder *nitri*, *sal armoniacum* und ähnliche oft vor; bei dem Erstern wird auch als *sal* der Niederschlag bezeichnet, welchen der Harngeist mit Weingeist hervorbringt; zugleich findet sich bei Allen schon die Bezeichnung *sal vegetabile* für Pottasche, welche Anlaß gab, die Alkalien überhaupt als eine Unterabtheilung der Salze zu betrachten. Bei *Basilius Valentinus* finden sich solche Benennungen gleichfalls oft; die Metallsalze faßt er aber besonders unter dem gemeinsamen Namen der Vitriole zusammen.

Von *Basilius Valentinus* an gewinnt der Begriff eines Salzes

Frühere allgemeine
Bedeutung des Begriffs Salz.

eine noch mehr erweiterte Bedeutung. Bisher hatte man unter diesem Wort eine Klasse von Körpern verstanden, die offenbar analoge Eigenschaften besitzen und für welche auch später wirklich analoge Zusammensetzung gefunden wurde; jetzt wurde dieses Wort einem allgemeinen chemischen Princip als Bezeichnung beigelegt; man benannte damit das fixe Unverbrennliche der Körper überhaupt. Wir haben diese Ausdehnung des Begriffs Salz schon im I. Theil (Seite 88 und 97) und bei der Geschichte der Ansichten über die Elemente (II. Theil, Seite 272) besprochen. Paracelsus vorzüglich brachte sie in Aufnahme, allein wie er einerseits dadurch den Begriff Salz unbestimmter und undeutlicher machte, so erkannte er doch andererseits wieder richtig einige von seinen nächsten Vorgängern den eigentlichen Salzen nicht zugezählte Körper als dahin gehörig. So sprach er namentlich zuerst bestimmt aus, daß der Vitriol und der Alaun Salze seien. Der Begriff des Salzes erweiterte sich bald noch mehr, indem man Säuren darstellen lernte, welche krystallisirt und löslich sind, z. B. die Benzoesäure. Man legte diesen den Namen eines Salzes bei, und gab dadurch Anlaß, daß man später alle ihnen analogen Körper, auch die Mineralsäuren, zu den Salzen rechnete.

Anderer Chemiker des 16. Jahrhunderts, welche sich gewagten Speculationen weniger hingaben, beachteten nicht die abstracte Bedeutung, welche von Paracelsus mit dem Begriff Salz verbunden worden war, sondern bezeichneten einfach als Salze alle chemischen Verbindungen, die dem gewöhnlichen Salz ähnlich sind, und namentlich Löslichkeit im Wasser und Geschmack besitzen. So stellte Patisy in seiner Abhandlung »des sels divers« den Salpeter, die verschiedenen Vitriole, den Alaun, den Borax, den Zucker, den Sublimat, den Weinstein und den Salmiak mit dem Kochsalz als Salze zusammen. Bei Agricola werden die Salze, deren Darstellung im Großen er lehrt (Kochsalz, Alaun, Salpeter und Vitriol), gemeinschaftlich *succi concreti*, eingedickte Flüssigkeiten, genannt, was an Plinius' und Isidorus' Auffassungsweise erinnert.

In dem 17. Jahrhundert war einige Confusion in die chemische Bedeutung des Wortes Salz gekommen, insofern man darunter bald das hypothetische Element, bald darstellbare Körper begriff. Die verschiedenen Chemiker jener Zeit gebrauchten es daher in sehr verschiedenem Sinne. Lemeroy versteht in seinem *Cours de chymie* (1675) unter *Sel principe* das, was einem Körper die Consistenz und Schwere giebt. Während er so der Ansicht

des Paracelsus über das Salz als einen für sich nicht darstellbaren Grundstoff sich nähert, weicht er wieder davon ab, indem er als Unterabtheilungen darstellbare chemische Körper, fixes Salz, flüchtiges Salz und wesentliches Salz (das der Pflanzen, welches aus dem ausgepressten Saft krystallisire) angiebt. Ganz den Paracelsischen Grundstoff hat aber Becher im Auge, und versteht unter Salz nur das fixe Unverbrennliche, mit anderen Worten das Mineralische, wenn er im I. Supplement zu seiner *Physica subterranea* (1671) sagt: *Per salem intelligo omnem terram, lutum, limum, saxum, lapidem, silicem, calcem, arenam, glaream*. Undeutlich ist Kunkel, der in seinen »Chymischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von denen Principiis chymicis (1677)« das Laugensalz als das Prototyp der Salze zu betrachten scheint, und diesem zwar Kochsalz und Salpeter zurechnet, da sich in ihnen Gehalt an Laugensalz nachweisen lasse, bei Vitriol und Alaun aber Anstand nimmt, weil in ihnen nichts Laugensalzähnliches aufzufinden sei.

Frühere allgemeine
Bedeutung des Be-
griffes Salz.

Boyle bestritt die Ausdehnung des Begriffs Salz zur Bezeichnung eines hypothetischen Elementes aller Körper; zur Erkenntniß der Natur der eigentlichen Salze trug er, wie wir gleich nachher sehen werden, Vieles bei, allein die schärfere Begriffsbestimmung, was überhaupt Salz zu nennen sei, wurde durch ihn weniger gefördert. — Stahl brachte noch größere Unbestimmtheit in die Ansichten hierüber; seine Meinung, daß Säuren, Salze, Erden und Alkalien analoge Stoffe seien und in einander übergeführt werden können, ließ das Wort Salz zu einer ganz willkürlichen Bezeichnung für jede chemische Verbindung werden. (Ungeachtet dessen, daß er auch die Säuren, also flüchtige Körper, zu den Salzen rechnet, äußert er doch auch manchmal Ansichten, welche an den früheren alchemistischen Begriff des Wortes Salz, als Bezeichnung für das fixe Unverbrennliche, erinnern. In seinen »Zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten sulphure« (1718) z. B. scheint er die flüchtigen Salze als gar nicht existirend zu betrachten, denn er meint: »der Geburtsbrief der flüchtigen Salze müßte wohl an eben demjenigen Orte gesucht werden, wo man sich um das Geschlechtsregister der kleinen arabischen Könige zu befragen hätte, die in der *Turba Philosophorum**) angegeben zu befinden.«) Wie vag die Bedeutung des Wortes

*) Die *Turba Philosophorum* ist eine alchemistische Schrift, wahrscheinlich aus

Frühere allgemeine
Bedeutung des Be-
griffs Salz.

Salz damals war, kann man daraus entnehmen, daß bei Newton sogar das Wasser zu den Salzen gezählt wird (*Aqua, quae est sal admodum fluidus et saporis expers*, sagt er [1701] in seiner *Optice*).

Den Begriff des Salzes bestimmte Boerhave 1732 in der Weise, wie er bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. In seinen *Elementis Chemiae* betrachtet er die Auflöslichkeit, die Schmelzbarkeit oder Flüchtigkeit, und den Geschmack als die wesentlichsten Kennzeichen eines Salzes. *Sal vocatur corpus, quod aqua potest dilui, igne autem fundi, si non avolat prius in auras, quodque gustum humanum afficere valet eo sensu quem saporem appellant*. Die Salze theilt nun Boerhave ein in *salia alcalina, salia acida, salia sic dicta jam neutra und salia composita*; unter den letzteren verstand er die aus Säuren und Alkalien entstehenden Producte, jedoch mit Einschränkungen, von denen unten bei der Geschichte der Neutralsalze die Rede sein wird. Die krystallisirten Verbindungen eines Metalls mit Säuren erkannte er nicht unbedingt als Salze an; die Vitriole namentlich rechnete er zu den Halbmetallen.

Diese Betrachtungsweise blieb nun längere Zeit die herrschende, nur wurden bald auch die Verbindungen der Metalle mit Säuren den eigentlichen Salzen gezählt, da ihnen die hauptsächlichsten Kennzeichen derselben, Geschmack und Löslichkeit, gleichfalls zukommen. Die letztere bestimmte jetzt vorzugsweise, welcher Körper ein Salz, welcher es nicht zu nennen sei. Bergman entschied sich dahin, daß jede Substanz, die den Geschmack afficire, ein Salz zu nennen sei, wenn sie sich in weniger als dem Fünfhundertfachen ihres Gewichts von reinem siedendem Wasser löse; Kirwan zog die Grenze enger, indem er Löslichkeit in weniger als dem Zweihundertfachen von siedendem Wasser als das Kennzeichen eines Salzes betrachtete. Des Erstern Ausspruch vertheidigte noch 1795 Hildebrandt, obgleich man damals schon ziemlich allgemein die Inconsequenz einsah, welche aus einer solchen Bestimmung hervorging, daß hiernach z. B. zwar das salpe-

dem 13. Jahrhundert, in welcher die hauptsächlichsten Ansichten der Alchemisten dargestellt sind, welche in großer Menge persönlich redend, unter meist fingirten Namen, wie Aesubosen, Erictes, Socrates, Bacoscus u. a., aufgeführt werden. Die arabisch klingenden Namen hielten spätere Alchemisten für die arabischer Weisen oder gar Herrscher.

tersaure Blei ein Salz ist, aber nicht das schwefelsaure, daß ebenso der Schwerspath nicht zu den Salzen zu rechnen wäre, u. s. w.

Immer deutlicher trat die Zweckmäßigkeit des Vorschlages hervor, die Benennung Salz auf die Substanzen einzuschließen, welche man schon früher als Mittelsalze oder zusammengesetzte Salze von den sauren und den alkalischen Salzen unterschieden hatte, auf die Substanzen, welche aus einer Säure und einer Basis zusammengesetzt sind. Dieser Vorschlag ging hauptsächlich aus den Entdeckungen hervor, welche Lavoisier über die Zusammensetzung der Säuren machte; indem er diese als eine eigenthümliche Klasse analoger Verbindungen hinstellte, trennte er sie zugleich, auch in der Benennung, von den Salzen, und damit war zu einer abgesonderten Betrachtung der Säuren, Salze und Alkalien Veranlassung gegeben. Nur langsam drang indeß diese Beschränkung des Begriffs Salz durch; so rechnete Fourcroy in seinen *Elements d'histoire naturelle et de chimie* noch 1793 die Säuren, Alkalien und alkalischen Erden zu den Salzen, und unterschied jene als *sels primitifs* von den *sels composés*, den eigentlichen Salzen. In Deutschland war es unter den bedeutenderen Chemikern zuerst Trommsdorff, welcher den Alkalien und Säuren den Charakter eines Salzes absprach, und als ein solches nur eine Zusammensetzung von Säuren und Basen anerkannte. Die Chemiker, welche ihre Ausbildung unabhängig von Lavoisier's Einfluß erhalten hatten, hingen meist an der alten Classification noch fest; so z. B. blieb Gren ein Anhänger derselben. Erst in dem Anfange des jetzigen Jahrhunderts wurde die Bezeichnung Salz den Substanzen ausschließlich beigelegt, welche man als aus Säure und Basis gebildet betrachtete.

Wir haben in dem Vorhergehenden angegeben, wie früher der Begriff Salz unbestimmt war, wie man lange die Säuren und Alkalien mit den eigentlichen Salzen zusammenwarf, und erst spät diese Begriffe schärfer sonderte. Eine genauere Einsicht in Betreff des letztern Punktes ergibt sich indeß erst bei der Betrachtung, wie für jede einzelne Klasse dieser Körper sich die Kenntnisse genauer feststellten, und hierzu wollen wir jetzt übergehen.

Entwicklung der Kenntnisse über die Säuren.

Erste Erkenntniß
saurer Substanzen.

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

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

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

Erkenntniß der verschiedenen Arten von Säuren.

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

Definition der Säuren.

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

Definition der
Säuren.

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

Erkenntniß der ver-
schiedenem Stärke
der Säuren.

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

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

Erkenntnis der verschiedenen Stärke der Säuren.

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

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

Benennung der Säuren.

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

Eintheilung der Säuren.

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

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

Die Eintheilung in Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren datirt von 1812,

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

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

Ansichten über die
Constitution der
Säuren.

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

Becher.

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

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

Sylvius.

Lemery.

Ansichten über die
Constitution der
Säuren.
Lemery.

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

Mayow.

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

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

Ansichten über die
Constitution der
Säuren.
Rayem.

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

Stahl.

Ansichten über die
Constitution der
Säuren.
Stahl.

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

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

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

Macquer.

J. F. Meyer.

Sage.

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

Ansichten über die
Constitution der
Säuren.
Scheele.

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

Lavoisier.

Ansichten über die
Constitution der
Säuren.

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

Befreiung der La-
voisier'schen Säure-
theorie.

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

H. Davy.

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

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

Ansichten über die
Constitution der
Säuren.
D. Davy.

Ansichten über die
Constitution der
Säuren.
H. Davy.

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

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

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

Ansichten über die
Constitution der
Säuren.
D. Davy.

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

Dulong.

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

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

Ansichten über die
Constitution der
Säuren.
Dulong.

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

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

Entwicklung der Kenntnisse über die Alkalien und Erden.

Die besonderen Eigenschaften der Asche und der Flüssigkeit, welche durch Behandlung der ersteren mit Wasser entsteht, mußten schon früh bemerkt werden. Die ersten Mittheilungen über alkalische Substanzen sind uns von den Israeliten zugekommen, und sie betreffen vorzüglich ihre auslösenden und deshalb reinigenden Eigenschaften; Asche wurde von diesem Volk bereits bei dem Waschen gebraucht, und als zu demselben Zweck angewandt wird von seinen Schriftstellern eines Stoffs unter dem Wortlaut *neter* erwähnt, welcher das *nitrum* der Römer, die heutige Soda, gewesen zu sein scheint. Unter den Griechen kannte *Aristoteles* die Bereitung eines salzartigen Körpers durch Auslaugen von Holzasche und Abdampfen, ohne aber der besonderen Eigenschaften weiter zu erwähnen. *Dioskorides* verweist vorzugsweise bei den medicinischen Eigenschaften der Soda, die er unter verschiedenen Namen anführt; auch deutet er auf ihr Vermögen hin, *Del* aufzulösen. Ebenso *Plinius*, der noch ihrer Fähigkeit, sich mit Schwefel zu vereinigen, gedenkt, und auch weiß, daß sie die Farbe grüner Pflanzen erhöht und zur Glasbereitung anwendbar ist, und daß schon damals statt ihrer ein aus Holzasche gewonnener Körper in den Handel gebracht wurde.

Erste Kenntniss
alkalischer Sub-
stanzen.

Dies waren ungefähr die Kenntnisse, welche die Alten über Alkalien hatten; ausführlicher werde ich bei der speciellen Geschichte des *Kali's* und *Natrons* darüber handeln. Bei den Arabern findet sich die Kenntniss, *Alkali* durch Verkohlung des *Weinsteins* zu gewinnen, und der Name *Alkali* stammt von ihnen her, welcher nach Einigen allgemein ein Product der Verbrennung bedeuten soll, nach Anderen die Bezeichnung einer Pflanze ist, die zur *Potaschebereitung* vorzüglich angewandt wurde.

So viel ist den folgenden Erörterungen in Bezug auf die erste Kenntniss eines fixen *Alkali's* vor auszuschicken. Flüchtigtes Laugensalz war den *Alchemisten* seit dem 13. Jahrhundert bekannt, aber erst viel später

Erkenntniss der ver-
schiedenen Alkalien.

Erkenntniß der ver-
schiedenen Alkalien.

wurde es als mit dem fixen in Eine Kategorie gehörend angesehen; erst in dem 17. Jahrhundert werden beide Arten von Alkalien zusammengestellt. Um über die allmälige Erkenntniß der verschiedenen Alkalien eine vollständigere Uebersicht zu geben, erinnere ich hier, daß das fixe Alkali seit 1736 in mineralisches (Natron) und vegetabilisches (Kali) unterschieden wurde. Die Zahl der fixen Alkalien schien hierauf beschränkt bleiben zu sollen; Hahnemann machte zwar 1801 in öffentlichen Blättern bekannt, er habe ein neues feuerbeständiges Alkali dargestellt, welches für die ganze Chemie von größter Wichtigkeit sei, und von dem er die Unze für einen vollwichtigen Friedrichsd'or zum Verkauf anbot; aber als die Berliner Chemiker Klapproth, Karsten und Herbstädt das neue Alkali, welches von seinem Entdecker, weil es sich im Feuer stark aufblase, Alkali Pnëum oder Pneumlaugensalz genannt wurde, genauer untersuchten, so erkannten sie es als gewöhnlichen Borax. Erst 1817 kam zu dem Kali und dem Natron noch ein drittes feuerbeständiges Alkali, das Lithion, durch Arfvedson's Entdeckung hinzu.

Zusammenfassung
der verschiedenen
alkalischen Sub-
stanzen.

Ungeachtet schon frühe alkalische Substanzen bekannt waren, dauerte es doch ziemlich lange, bis der Begriff der Alkalinität bestimmter erfaßt wurde. Dieser Begriff war den Alchemisten nicht bekannt; über das Gemeinsame, was das fixe und das flüchtige Laugensalz verbinde, sprechen sie sich nicht aus. Der Name Alkali selbst kommt bei ihnen nur wenig vor; sal vegetabile oder sal tartari für das fixe, spiritus urinae für das flüchtige Laugensalz waren die gebräuchlicheren Benennungen. Als Prototyp der Alkalien betrachtete man das durch Auslaugen aus Asche gewonnene, schon früh mit dem Product der Verbrennung des Weinstein's als identisch erkannte Salz; in die lateinische Nomenclatur führt sich hieraus seit 1600 etwa die Bezeichnung sal lixiviosum, in die deutsche später die Bezeichnung Laugensalz für Alkali im Allgemeinen ein. Ein häufigerer Gebrauch des letzteren Namens und zugleich die Verbindung eines bestimmteren allgemeineren Begriffs mit demselben findet sich am frühesten bei den Zatrochemikern. Der Gegensatz zwischen den zwei Principien, welche sie als die Gesundheitsverhältnisse des menschlichen Leibes bedingend ansahen (zwischen der Säure und dem Laugensalz), ließ den Begriff der Alkalinität schärfer fassen; in dem Gegensatz zu dem der Acidität bildete er sich schnell aus. Van Helmont braucht zuerst das Wort Alkali öfter und allgemeiner, er spricht von Alkali

fixum, volatile, occultum u. s. w.; ebenso Sylvius de le Boë, und alle Folgenden.

Welche Körper man von jener Zeit an zu den Alkalien rechnete, ergibt sich aus den Angaben über die Kennzeichen dieser Körperklasse, zu deren Betrachtung wir jetzt übergehen wollen.

Unter die Kennzeichen, welche man zuerst dafür angab, gehört das Aufbrausen. Was den Alten darüber bekannt war, habe ich Seite 8 dieses Theiles schon angeführt. Van Helmont, um 1640, erwähnt des Aufbrausens der Alkalien mit Säuren, da, wo er von der Entstehung des spiritus sylvestris spricht. Sylvius de le Boë, sagt ausdrücklich in seiner Disputatio de chyli secretione (1659) Aufbrausen zeige immer das Zusammentreffen einer Säure mit einem Alkali an (in effervescencia semper observatur concurrere spiritus acidus et sal lixiviosum, corpusve lixivioso sale praeditum). N. L e m e r y in seinem Cours de chymie definit 1675 geradezu: Pour ce qui est des Alkali, on les reconnoist quand on verse de l'acide dessus, car aussi-tost, ou peu de temps après, il se fait une effervescence violente, qui dure jusqu' à ce que l'acide ne trouve plus de corps à rarefier (aufzulösen), und an einer andern Stelle giebt er den Begriff eines Alkali's folgendermaßen, nachdem er zuvor von dem Salze gesprochen hat, welches man durch Auslaugen der Asche erhält: à cause qu'on tire beaucoup de cette espèce de sel d'une plante qu'on appelle Kali, et en François Soude, on a donné par similitude le nom d'Alkali au sel fixe de toutes les plantes, et parce qu'en meslant une liqueur acide avec ce sel, il se fait une effervescence, on a appelé Alkali tous les sels volatiles ou fixes et toutes les matières terrestres qui fermentent avec les acides. So auch hebt B o y l e in seinen Memoirs for the natural history of human blood, especially the spirit of that liquor (das flüchtige Laugensalz) (1684) besonders hervor, daß die Laugensalze die Eigenschaft haben, mit Säuren aufzubrausen; und darüber, daß man manchmal auch Körper erhalte, welche sich zwar sonst wie Alkalien verhalten, allein das Aufbrausen nicht zeigen, wundert er sich in seiner Abhandlung of the reconcileableness of specific medicines to the corpuscular philosophy: I know several urinous spirits, that I could mix with acid menstruum, without making any manifest conflict or precipitation, und in seinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum: I have found, by

Definition der Alkalien.

Definition der Alkalien.

trials purposely made, that alcalizate spirit of urine drawn from some kinds of quick lime being mixed with oil of vitriol moderately strong would produce an intense heat whilst it produced either no manifest bubbles at all, or scarce any, though the urinous spirit was strong and in other trials operated like an alcali. Desgleichen sagt Boerhave in seinen *Elementis chemiae* (1732): *Horum salium (alcalinorum) proprietas haec est, quod cum omni acido, cui immiscentur, ilico ebulliant ferveantque.* Demachy in seinen nach Juncker's *Conspectus chemiae* bearbeiteten *Elements de Chymie* (1757), welche die Ansichten der Stahl'schen Schule sehr genau ausdrücken, sagt gleichfalls: *Les sels alcalis ont pour propriété, de faire effervescence avec les acides.* Und so blieb bis zu 1760 ungefähr die allgemeine Ansicht, daß das Aufbrausen mit Säure eine wesentliche Eigenschaft der Alkalien, daß ihre Umsehung in einen Zustand, wo sie mit Säuren nicht mehr aufbrausen, ein Herausführen aus ihrem ursprünglichen Zustande sei. Wie man von dieser Vorstellung abkam, und richtigere Begriffe über die Effervescenz erlangte, werde ich gleich nachher bei Betrachtung der Ansichten über die Kausticität berichten.

Als ein weiteres Kennzeichen der Alkalien erkannte man bald, daß durch die Verbindung mit Säuren die charakteristischen Eigenschaften der ersteren vernichtet werden, und daß die der Säuren zugleich mit verschwinden. So charakterisirt schon van Helmont die Laugensalze: *Alcali quodvis omnem aciditatem, quam adtingit, perimit,* und das ganze iatrochemische System war auf diese gegenseitige Einwirkung der Säuren und Alkalien basirt. Hiernach ist es nicht nöthig, länger dabei zu verweilen, wie alle folgenden Chemiker dieses Merkmal der laugensalzigen Natur einstimmig anerkennen und hervorheben. Wenn aber auch alle folgenden Scheidekünstler überzeugt waren, daß, was alkalisch ist, auch die Säuren neutralisire, so stritt man doch bald, ob, was die Säuren neutralisire, deßhalb allein schon ein Laugensalz zu nennen sei. So ereifert sich Kunkel in seiner *Philosophia chymica* (davon das deutsche Original 1677 erschienen ist): *Admiror non paucos, qui corpora terram solubilem habentes, et sale destituta, veluti sunt creta, calx viva, coralla, oculi cancrorum, conchyliia, testae ovorum, et quae hujusmodi sunt alia, alcalibus annumerant, nulla alia ducti ratione, quam quod acida his affusa corrodendo corrosivitatem suam amittunt et intereunt, ut in salibus alcalibus*

apparet. Kunkel spricht sich gegen eine solche Erweiterung des Begriffs Definition der Alkalien. Alkali aus, auf den Grund hin, daß er es für möglich hält, ein wahres Laugensalz in eine Säure zu verwandeln, was bei den obengenannten erdartigen Körpern nicht gelinge. Stahl hingegen definiert in seinem Specimen Becherianum (1702) als Alkali Alles, was zu den Säuren Verwandtschaft hat und sich mit ihnen vereinigt: *Alcalia, recepto usu, intelliguntur, tam salina, quae spontaneis solutionibus, activis et passivis, sub aqua aut fluida propria forma, salibus acidis et concretis sulphureo-pinguibus, prompte coalescunt, quam terrea, quae praecipue prius, nempe concretionem promptissimam cum acidis, subeunt.* — Auf die Ansichten, welche man hinsichtlich des Unterschiedes zwischen Alkalien und Erden hegte, werde ich unten bei der Betrachtung der Eintheilung der alkalischen Körper zurückkommen.

Ein drittes Kennzeichen endlich, welches man für die Charakterisirung der Alkalien aufstellte, war ihre Einwirkung auf die Pflanzenfarben. Daß in dieser Beziehung schon den Römern einzelne Wahrnehmungen nicht entgangen waren, habe ich Seite 23 erwähnt. Der Erste, welcher genauer diese Reactionen studirte, war Boyle; er beobachtete die Veränderung der blauen Pflanzenfarben in Grün, mehrerer rothen in Purpur, der gelben in Roth, welche durch die Laugensalze hervorgebracht wird; zugleich auch, daß sie die durch Säure veränderten Pflanzenfarben wieder herstellen.

Mit den Angaben, wie diese Merkmale der Alkalien festgestellt wurden, können wir den Bericht über die Auffindung ihrer Kennzeichen schließen. Mehrere weniger allgemein gültige, wie z. B. was Fällung von Lösungen in Säure und Aehnliches angeht, ist theils schon (z. B. bei der Geschichte der Wahlverwandtschaft, Theil II., Seite 293 f.) angeführt worden, theils lohnt sich in Bezug darauf nicht ausführlichere Besprechung.

Untersuchen wir jetzt vielmehr, welche Ansichten man über den Unterschied zwischen kausitischen und esserwesirenden Alkalien hatte, und wie man die ersteren als die eigentlichen, die letzteren als Verbindungen der Alkalien erkannte. Ansichten über die Kausicität der Alkalien und des Kalkes.

Die Erkenntniß der Kausicität der Alkalien nahm ihren Anfang in den Beobachtungen, welche man an dem gebrannten Kalk machte. Erste Erkenntniß der Kausicität. Es müssen diese so alt sein, als die Anwendung des Mörtels zum Mauern. Dioskorides beschreibt das Brennen des Kalkes genau; dieser gewinnt

Ansichten über die
Kaufticität der Al-
kalien und des
Kalkes.
Erste Erkenntniß
der Kaufticität.

nach ihm dadurch *δύναμιν πυρωτικήν, δηκτικήν, καυστικήν*, eine feurige, beißende, kaustische Wirksamkeit. Das letzte unter den dem gebrannten Kalk hier beigelegten Epitheten blieb das seine hauptsächlichste Eigenschaft bezeichnende; von Paulus Aegineta, in dem 7. Jahrhundert, wird es auch bereits für die ätzende Kalilauge gebraucht (vergl. Aetzkali). Dioskorides, nur die medicinisch=interessanten Eigenschaften berücksichtigend, sagt Nichts von den Erscheinungen, die der gebrannte Kalk mit Wasser zeigt, wohl aber bespricht er, daß er in diesem Zustande sich mit Del vereinigt. Plinius hebt die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser hervor. Zu jener Zeit auch schon wußte man die Eigenschaften desselben auf andere alkalishe Körper zu übertragen; Plinius berichtet, daß man in Aegypten die schlechtere Soda durch Behandlung mit Kalk wirksamer zu machen und so eine verfälschte, der guten ähnlich wirkende herzustellen suchte. Galen theilt über die Bereitung der Seife mit, daß dazu Talg und Asche mit Kalk genommen werde, also durch Kalk kaustisch gemachtes Alkali.

Die Bereitung des kaustischen Kali's mittelst Kalkes ist den Arabern und den abendländischen Alchemisten geläufig. Lange Zeit betrachtete man aber die milden und die ätzenden Alkalien als nur wenig von einander verschiedene Substanzen; Geber z. B. sagt in seiner Schrift *de investigatione magisterii*, das *sal alcali* werde von Einigen aus Soda gemacht, und giebt eine Methode an, krystallisirtes kohlensaures Natron zu bereiten, von Anderen aus Holzasche, und hier giebt er die Vorschrift für die Bereitung des Aetzkali's. Nähere Angaben über das Verfahren, die Alkalien kaustisch zu machen, werde ich bei der Geschichte des Kali's und des Natrons mittheilen.

Basilius Valen-
tinus.

Bei Basilius Valentinus finde ich zuerst eine Ansicht in Beziehung auf die Uebertragung der Kaufticität an Alkali angedeutet; und die Vorstellung, welche er sich über diesen Gegenstand machte, schien Jahrhunderte lang den folgenden Chemikern die beste Erklärung dafür abzugeben. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Das Sal des Weinstein per se figirt« (macht die Körper durch Verbindung mit sich feuerbeständig), »sonderlich wenn die Hitze aus dem lebendigen Kalk dazu einverleibt wird; denn sie haben beide zu figiren einen wunderbarlichen Grad.« Hier erscheint schon die Meinung, daß es ein besonderer Stoff sei, welcher den Kalk kaustisch mache, daß

dieser Stoff vom Kalk weg und an das Kali gehe, wenn man Weinstein-^{Ansichten über die}salz kauftisch mache. Diese Ansicht blieb lange die herrschende; beim Brennen ^{Kausticität der Al-}des Kalkes, dachte man sich, nehme dieser Feuermaterie oder etwas Aehn- ^{kalien und des}liches in sich auf, und gebe diese beim Löschen mit Wasser theilweise, beim ^{Kalkes.}Behandeln mit Laugensalz an dieses letztere vollständig ab. In dieser ^{Van Helmont.}Weise meinte van Helmont, der Kalk nehme beim Brennen eine Säure, etwa Schwefelsäure, auf, welche beim Benetzen mit Wasser die Erhitzung verursache. Diese Ansicht widerlegte 1676 Ludovici in einer Abhandlung in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher, ohne jedoch eine richtigere an deren Stelle setzen zu können. Besonders klar spricht sich Sylvius ^{Sylvius.}1659 in seiner Abhandlung de alimentorum fermentatione in ventriculo aus; er zeigt zuerst den Unterschied zwischen Effervescenz und Fermentation, und bemerkt, daß das Aufwallen des Kalkes mit Wasser von beiden verschieden sei. Dieses aber komme davon her, daß durch das Wasser die bei dem Brennen des Kalkes absorbirte Feuermaterie frei gemacht werde. Sed nec ebullitio ex affusa vivae calci aqua excitata cum alterutra (Gährung oder Aufbrausen) confundi debet, cum isthaec a concluso quidem prius calci ex calcinatione igne, ast per accedentem aquam a compedibus iterum liberato producatur. N. Lemery leitet ebenso die Schärfung des ^{N. Lemery.}Kali's durch Kalk vom Uebertragen dieser Feuermaterie auf das erstere ab; in seinem Cours de chymie (1675) sagt er: La chaux sert à le (den calcinirten Weinstein) rendre fort, car les parties ignées qu'elle contient se meslent parmi ce sel et le rendent encore bien plus actif et plus piquant; und in einer Abhandlung in den Memoiren der Pariser Akademie für 1709 entwickelt er noch weitläufiger, daß Kausticität auf Gehalt an Feuermaterie beruhe. Er betrachtet hier die Feuermaterie als einen materiellen Stoff, welcher Gewicht habe, aber alle Gefäße durchdringen könne. Von seiner Aufnahme rühre die Gewichtszunahme bei dem Verkalken der Metalle her. Die Metallkalke seien dem Aetzkalk analog, allein in den ersteren sei die Feuermaterie weit stärker gebunden, als in dem letztern, wo schon die Benetzung mit Wasser hinreiche, sie frei zu machen. Die Stoffe nun, welche Feuermaterie enthalten, sie aber bei Berührung mit organischen Substanzen leicht an diese abgeben und auf sie wirken lassen, sind nach Lemery kauftische. — Auch Homberg trat dieser Meinung bei. In den Memoiren ^{Homberg.}der Pariser Akademie für 1700 theilte er Beobachtungen über die Neutralisation der Säuren durch die Erden mit, und besprach hier auch die Ur-

Ansichten über die
Kaufticität der Al-
kalien und des
Kalkes.

sache der Kaufticität des Kalkes. Nachdem er auseinandergesetzt hat, daß man die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung (vergl. hierüber bei der Geschichte der Ansichten über die Metalle) nur durch die Annahme einer Fixirung von Feuermaterie erklären könne, fährt er fort: Etant donc obligé d'admettre ici une introduction des particules du feu, je ne vois pas de difficulté d'admettre la même chose dans la chaux vive; et supposant que la chaux vive contient des particules du feu, qui sont fort agissantes, nous pouvons fort bien comprendre, que la chaux vive pourra produire certains effets, tandis qu'elle n'aura pas encore perdu les particules du feu, et qu'elle ne les produira plus, lorsque les particules du feu l'auront quittée (nach dem Benetzen mit Wasser). Ebenso spricht sich Kunkel 1677 in seinen chymischen Anmerkungen von den principiis chymicis und später in seinem Laboratorium chymicum geradezu dahin aus, daß bei der Aegendmachung des Kali's oder Ammoniak's durch Kalk sich ein corrodirender Stoff, den er eine Säure nennt, mit ihnen vereinige, welcher vorher mit dem Kalk verbunden gewesen sei.

Auch Stahl, der in seinem Specimen Becherianum (1702) die Aegkraft des Kalkes besprochen hat, scheint in dem Feuer die Ursache derselben zu finden, doch ist mit der Gedankengang, der ihn dabei leitete, nicht ganz klar; was er besonders hervorhebt, ist die Trennung des Wassers von der Erde, welche durch das Brennen des Kalkes bewirkt werde, und der Kalk erhize sich mit Wasser in dem Bestreben, durch die Vereinigung mit ihm ein salzartiger Stoff zu werden. Sein Schüler Neumann suchte 1726 zu beweisen, daß ein ägendes Alkali unter allen Umständen nur dann erhalten werden kann, wenn Stoffe angewandt werden, die der Wirkung des Feuers zuvor einmal ausgesetzt waren; bei anderen Schülern Stahl's wird auf die Feuermaterie weniger Gewicht gelegt, und die Aegendmachung des Alkali's durch Kalk in einer Weise erklärt, die der heutigen Theorie näher kommt, als alle früheren. In Juncker's Chemie findet sich jener Vorgang folgendermaßen erklärt. Alle Salze, die sauren, neutralen und alkalischen, enthalten nach Stahl eine Primitivsäure. Allein die Laugensalze sind um so alkalischer, je weniger von dieser Primitivsäure sie enthalten; ebenso wie sie um so weniger alkalisch sich zeigen, mit je mehr Säure man sie verbindet. Das Weinstein Salz enthält noch eine gewisse Menge dieser Säure, wird es mit Aegkalk behandelt, so wird ihm diese Säure meist entzogen; es wird alkalischer als vorher, d. h. kauftisch. Boerhave

Kunkel.

Stahl.

Neumann.

Juncker.

Boerhave.

1732 meint mit den meisten der damaligen Chemiker, daß das Aegende des Kalkes ihm nur aus dem Feuer zutrete, äußert sich aber nicht bestimmt, ob er die Aegendmachung des Weinsteinosalzes als eine Uebertragung des Aegenden aus dem Kalk ansehe. *Discimus, ab igne conciliari inerti saxo (Kalkstein), aut animalium testis, hanc acrimoniam, aliunde non facile comparandam. An ergo ipse quoque sal vegetabilis, dum in alcali abit fixum, ab igne acquirit acrimoniam?* fragt er in seinen *Elementis chemiae*.

Ansichten über die
Kaufticität der Al-
kalien und des
Kalkes.

Anderer Chemiker suchten die Kaufticität des gebrannten Kalkes aus anderen Ursachen zu erklären, zum Theil auf sehr unrichtige Betrachtungen gestützt, wie denn z. B. Brand in den Denkschriften der Stockholmer Akademie von 1749 zu beweisen suchte, der gebrannte Kalk enthalte flüchtige, scharfe Theile, welchen er seine Schärfe verdanke; das lasse sich durch Destillation desselben mit Urin beweisen, wo sie sich entwickeln. Die fast allgemein angenommene Ansicht war indeß die, daß der Kalk Feuermaterie enthalte, und daß diese sich auf das Alkali übertragen lasse, daß Kauftischwerden die Folge der Aufnahme eines Stoffes, nicht des Abgebens von einem Stoff sei. Auch Macquer, der diese Ansicht später bestritt, pflichtete ihr früher bei, wenigstens ist mit ihr ganz im Einklang, was er in seinen *Éléments de chymie pratique* (1751) über die Aegendmachung des Kali's sagt: *Le but de cette opération est de réunir avec le sel alcali fixe ce que la chaux a de salin et d'âcre. — On le combine avec la partie la plus âcre, la plus subtile et la plus saline de la chaux. Nous n'entreprendrons point ici d'expliquer pourquoi le sel alcalin que l'on combine avec la chaux, acquiert une si grande causticité. Cette question nous paraît une des plus délicates et des plus difficiles à résoudre que nous offre la chymie.*

Brand.

Macquer.

Bis hierher hatte man zwischen solchen Laugensalzen, welche mit Säuren effervesciren, und solchen, die es nicht thun, keinen wesentlichen Unterschied gemacht; beide wurden als Alkalien, als dieselben Körper, nur von verschiedener Stärke, betrachtet, etwa wie man dieselbe Säure von verschiedener Stärke machen kann. Das Aufbrausen mit Säuren wurde erst später als das Weggehen eines bestimmten Stoffes erkannt, der bisher in Verbindung gewesen ist. Viele Chemiker sahen noch um 1700 dieses Aufbrausen nicht als eine Ausscheidung einer luftförmigen Substanz an, sondern nur als einen mechanischen Tumult; ihre Ansicht drückt N. Lemeroy

Genaue Unter-
suchung der Effers-
vescenz.

Ansichten über die
Kaufticität der Al-
kalien und des
Kalkes.

Genauere Untersu-
chung der Effer-
vescenz.

1675 in seinem Cours de chymie gut aus, wenn er sagt: L'alcali est une matière terrestre et solide, dont les pores sont figurez, de façon, que les pointes acides y estant entrées, elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement, et selon que les parties, qui composent cette matière, sont plus ou moins solides, les acides trouvant plus ou moins de resistance, ils font une plus forte ou une plus petite effervescence; ainsi nous voyons que l'effervescence qui arrive en la dissolution du coral est bien moins violente que celle qui se fait en la dissolution de l'argent. Was die Erkenntniß des Körpers betrifft, welcher bei der Effervescenz sich entwickelt, so werde ich genauere Angaben darüber in der speciellen Geschichte der Kohlensäure beibringen. Van Helmont hatte nachgewiesen, daß ein Gas dabei frei wird, Niemand indeß dachte daran, das Effervesciren eines Alkali's dem Aegendsein desselben entgegenzusetzen. Man war sogar ungewiß, ob das aus milden Alkalien mit Säuren sich entwickelnde Gas ganz von den ersteren herrühre; Ha les meinte in seinen Vegetable Staticks (1727), — weil bei der Destillation mehrerer Säuren keine Luftentwicklung sichtbar wurde, sondern das Wasser aus dem mit der Retorte verbundenen pneumatischen Apparat in diese zurückstieg — die Säuren seien Körper, welche viele Luft absorbiren, und die Luftentwicklung bei Mischung von Alkalien mit Säuren komme theilweise von den letzteren her. Diese Unbestimmtheit in den Meinungen über die Effervescenz und ihren Zusammenhang mit der Kaufticität dauerte fort, bis Black seine Arbeiten diesem Gegenstande zuwandte, und über die Ursache der Kaufticität der Alkalien Ansichten entwickelte, welche jetzt noch als die wahren anerkannt werden.

Black.

Black wurde zu diesen Untersuchungen veranlaßt durch die Streitigkeiten, welche damals in England hinsichtlich der verschiedenen Wirkksamkeit der verschiedenen Arten kauftischen Kalkes in Bezug auf die Auflösung der Harnsteine geführt wurden; einige Aerzte behaupteten, das Kalkwasser werde zu diesem Zweck am besten aus Kalkstein gemacht, und dieses sei besser, als das mit gebrannten Austerschalen bereitete, andere das Gegentheil. Black nahm sich vor, verschiedene solcher kauftischer Körper zu untersuchen, und 1755 bereits lagen als Resultate dieser Forschung die Beweisführung, daß die Magnesia eine besondere Erde sei, und die Aufdeckung des Unterschiedes zwischen ägenden und effervescirenden Laugensalzen vor. Aus den Nachrichten, die über Black's Tagebuch seiner Arbeiten bekannt geworden

sind, geht hervor, daß er anfänglich selbst an die Existenz einer Feuermaterie glaubte, welche durch ihre Verbindung mit dem Kalk diesen kauftisch mache, und sich von ihm an Alkalien übertragen lasse. In einem seiner ersten Experimente untersuchte er, ob diese Feuermaterie aus dem Kalk entweiche, wenn dieser lange Zeit der Luft ausgesetzt bleibt, da er dann zu mildem Kalk wird; er glaubte, der Kalk müsse hierbei leichter werden, allein er fand, daß er schwerer wird, und daß eine beträchtliche Luftabsorption stattfindet. Er stellte nun entsprechende Versuche mit Magnesia an; zuerst stellte er fest, daß die mit Säuren aufbrausende Magnesia bei dem Glühen stark an Gewicht abnimmt, daß sie nach dem Glühen nicht mehr mit Säuren braust, aber doch mit ihnen ganz dieselben Salze bildet, wie nicht geglühte Magnesia. Er nahm sich jetzt vor, die Substanz kennen zu lernen, welche bei dem Glühen der Magnesia weggeht, und deren Abscheidung die Gewichtsverminderung bewirkt. Zu dem Ende glühte er magnesia alba in einer gläsernen Retorte, die er mit einer wohl abgekühlten Vorlage versah, und erhitzte die erstere bis zum Rothglühen. Er erhielt eine nur sehr geringe Menge Wasser, und doch hatte die Retorte bedeutend an Gewicht abgenommen. Jetzt richtete sich Black's Gedankengang specieller darauf, daß hier ein Gas entwichen sein könne, und zugleich bemerkte er, daß es wohl dasselbe Gas sein möge, welches bei der Einwirkung der Säuren auf magnesia alba sich entwickelt. Er untersuchte, woher die magnesia alba, die aus einer Auflösung von calcinirter Magnesia in Säure durch mildes Laugensalz gefällt wird, das Gas nimmt, welches sie nach der Fällung effervesirend macht, und fand, daß sie es nur von dem Laugensalz nehmen könne. Es müssen also auch die Laugensalze im effervesirenden Zustande das Gas in sich enthalten, welches bei dem Glühen von magnesia alba sich aus dieser entwickelt, und sie verbinden sich weiter nur mit Säuren, indem sich dieses Gas ausscheidet; bei der Niederschlagung eines Magnesiumsalzes durch mildes Alkali geht das Gas von dem letztern weg und tritt an die Magnesia, mit welcher vereinigt es sich niederschlägt. Er machte zur Bestätigung dieser Ansicht noch einen quantitativen Versuch; er calcinirte eine gewogene Menge magnesia alba und löste sie dann in Schwefelsäure auf, was ohne Aufbrausen vor sich ging; die Lösung schlug er mittelst Pottasche nieder. Der Niederschlag wog, gewaschen und getrocknet, fast genau so viel, wie die ursprünglich angewandte magnesia alba, und verhielt sich in jeder Beziehung wie diese; die Pottasche hatte an die

Ansichten über die
Kauftichkeit der Al-
kalien und des
Kalkes.
Black.

Ansichten über die
Kaufticität der Al-
kalien und des
Kalkes.
Black.

calcinirte Magnesia die Menge Gas abgetreten, welche die letztere nöthig hat, um zu effervescirender magnesia alba zu werden. Er untersuchte das Gas, welches sich durch Säuren aus milden Alkalien oder Kalk oder magnesia alba entwickelt, und fing es besonders auf. Er nannte es fixe Luft, und entdeckte bald, daß es identisch ist mit dem bei der Gährung sich entwickelnden Gas.

So kam Black zu dem Schlusse, daß die effervescirenden Erden und Alkalien ein Gas als Bestandtheil in sich enthalten, welches aus den ersteren durch Hitze austreibbar ist, aus den letzteren nicht, welches aber aus beiden durch Säuren entwickelt werden kann; daß die von diesem Gas befreiten Alkalien und Erden äzend sind, und daß ihre Aegbarkeit also nicht auf einem Gehalt an einem besondern Stoff beruht, sondern ihnen im ganz reinen Zustande eigenthümlich ist; daß sie äzend gemacht werden durch Abscheidung der fixen Luft; daß der Aegkalk die Alkalien kauftisch macht, nicht durch Abgabe einer äzenden Materie an sie, sondern durch Entziehung der fixen Luft von ihnen. Von dieser Gasart erkannte er, daß sie die Alkalien in einem gewissen Grade neutralisirt, durch Verbindung mit ihnen ihre äzenden Eigenschaften aufhebt.

So geeignet auch Black's Erklärung war, über die Ursachen des Kauftischseins und Nichtkauftischseins der Alkalien Aufschluß zu geben, so wurde sie doch hartnäckig bestritten. Bald nach ihrer Bekanntwerdung erhob sich die alte Ansicht, daß Kaufticität auf einem Gehalt an Feuermaterie beruhe, welche sich von einem Körper auf den andern übertragen lasse, mit neuer Kraft. Dies geschah namentlich in Meyer's Theorie über das Acidum pingue.

Meyer.

Johann Friedrich Meyer, Apotheker in Osnabrück, ein verdienstvoller Chemiker der damaligen Zeit, unternahm es in seinen »Chymischen Versuchen zur nähern Erkenntniß des ungelöschten Kalkes, der elastischen und elektrischen Materie, des allerreinsten Feuerwesens und der ursprünglichen allgemeinen Säure« (1764), die ältere Ansicht zu vertheidigen. Als Hauptgrund gegen Black's Theorie wurde angesehen, daß sie die Erhizung des gebrannten Kalkes mit Wasser nicht erkläre. Meyer behauptete, der Kalk verliere bei dem Brennen nichts als Wasser; aus den Körpern, deren Verbrennung ihn erhize, trete ihm aber Feuermaterie zu, und die Aufnahme von dieser sei es, welche ihn äzend mache. Der milde Kalk und die milden Laugensalze seien die eigentlichen Alkalien, so rein man sie darstellen könne,

und das Aufbrausen mit Säuren komme ihnen als eine wesentliche Eigenschaft zu. Brausen sie mit Säuren nicht auf, so komme dies daher, weil sie schon mit einem säureähnlichen Körper verbunden seien; so z. B. brause essigsaures Kali nicht, wenn man es in Schwefelsäure auflöse. Nach dem Brennen des Kalkes brause er nicht mehr mit Säuren; es müsse ihm also ein säureähnlicher Stoff zugetreten sein, oder mit anderen Worten, die Feuermaterie, welche sich während des Brennens mit ihm verbinde, müsse selbst saurer Natur sein. Um dieser Feuermaterie einen chemischen Namen zu geben, bezeichnete sie Meyer als *acidum pingue*, fette Säure, aus dem Grunde, weil die seiner Meinung nach mit ihr vereinigten Alkalien (die ägenden) eine fettähnliche Beschaffenheit bei Berührung mit dem Finger wahrnehmen lassen. Die ägenden Alkalien sind also nach Meyer Mittelsalze, bestehend aus Alkali und *acidum pingue*; die Darstellung derselben geht aus von der des Kalksalzes, welches erhalten wird, indem man das *acidum pingue* bei seinem Freiwerden in der Verbrennung an Kalk concentrirt; andere Salze, das Kaliz-, Natron- und Ammoniaksalz z. B., werden dargestellt durch Zersetzung des Kalksalzes; jene Alkalien entziehen dem Kalksalze die Säure, und werden dadurch ägend, während der Kalk, seiner Säure und somit der Ursache seiner Kausticität beraubt, milde zurückbleibt. Aus dem Kalksalze wird aber das *acidum pingue* theilweise schon durch Wasser ausgetrieben, und da es fast reine Feuermaterie ist, so muß eine starke Erhitzung stattfinden.

So weit ist gegen die Meyer'sche Theorie, von dem Standpunkt der Anhänger des phlogistischen Systems aus, nichts einzuwenden; sie bekümmert sich nicht um die quantitativen Erscheinungen und erklärt die qualitativen vortrefflich. Die Lehre vom *acidum pingue* ist die letzte bedeutende theoretische Leistung der Richtung, welche durch die Aufstellung der phlogistischen Theorie eingeleitet worden war; Meyer's Lehre repräsentirt diese Richtung in ihrer ganzen Eigenthümlichkeit, mit allen Vortheilen, die der Wissenschaft durch consequente Erklärung und Zusammenfassung isolirter Thatfachen erwachsen, und mit allen Nachtheilen jener Richtung. Und ebenso ist der Umsturz der Theorie vom *acidum pingue* das Vorspiel der Widerlegung der ganzen Phlogistontheorie; in allen Einzelheiten gleichen sich die Reform der Lehre von der Kausticität durch Black und die spätere Reform der Lehre von der Verbrennung durch Lavoisier; in allen Einzelheiten entsprechen sich die Einwürfe, welche die Anhänger der

Ansichten über die
Kausticität der Alka-
lien und des
Kalkes.
Meyer.

älteren Ansichten gegen die Neuerungen machten, die Uebergänge, auf welchen den nicht mehr abzuweisenden neuen Lehren beizutreten man sich endlich entschloß. Die Betrachtung der Einwürfe gegen Black's Theorie und der Modificationen, wodurch man sie mit der ältern Ansicht in Harmonie bringen wollte, beschäftigt uns jetzt; die Uebereinstimmung, welche die Einwürfe gegen die antiphlogistische Theorie und die Modificationen, die man an ihr anzubringen suchte, mit jenen zeigen, wird uns bei der speciellen Geschichte der Verbrennung und des Sauerstoffs sichtbar werden.

Meyer's Theorie litt aber, abgesehen von der gänzlichen Vernachlässigung der quantitativen Erscheinungen, auch noch an anderen Gebrechen, die selbst einige Anhänger der Richtung, nur die qualitativen Erscheinungen zu beachten, gegen sie auftreten ließen. Zuvörderst wurde das acidum pingue in gar zu vielen Fällen als Behikel zu gewagten Erklärungen gebraucht; auf dem Gehalt an ihm sollte die Kausticität der Alkalien beruhen, und es sollte auch die Ursache der ägenden Eigenschaften der Säuren sein. In den Mittelsalzen, wo es hiernach in größter Menge sich vorfinden sollte, wäre also die stärkste Kausticität zu suchen; diese aber ist in ihnen vielmehr verschwunden. Meyer erklärte diese Erscheinung als durch das Entweichen des acidum pingue verursacht; daß dieses aber bei der Vermischung einer Säure mit einem Alkali frei werde, beweise die bei diesem Vorgange sich entwickelnde Hitze. Weiter ist nach ihm das acidum pingue der Stoff, durch dessen Aufnahme die Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, und zugleich ist es auch wieder die Feuermaterie, welche bei dem Verbrennen von Kohlen aus diesen frei wird. Somit stimmt in dem letzteren Falle sein Begriff mit dem des Phlogistons überein, aber in dem erstern ist er diesem entgegengesetzt; und man machte mit Recht dagegen geltend, daß nach dieser Betrachtungsweise das Verkalken von Metallen und das Verbrennen von Kohlen nicht als analoge, sondern vielmehr als entgegengesetzte Vorgänge anzusehen wären. Es wurde auch das acidum pingue als die Ursache der Farbe vieler durch Hitze bereiteter Körper, des Zinnobers z. B., betrachtet. Endlich aber soll das acidum pingue, welches fast reine, nur mit wenig eines andern Körpers zu einer Art Säure verbundene Feuermaterie sei, materieller Natur sein, und nur durch die Verbrennung materieller Dinge entstehen; es soll durch die Verbrennung von Holz, Kohlen u. s. w. erhalten werden können, allein nicht in der Wärme enthalten sein, welche von der Sonne ausgeht; nach Meyer kann

Ansichten über die
Kausticität der Alka-
lien und des
Kalkes.
Meyer.

man durch die Hitze der Sonnenstrahlen, wenn man sie auch durch ein Brennglas verstärkt, Kalk nicht kauftisch brennen.

Ansichten über die
Kaufticität der Al-
kalien und des
Kalkes.
Meyer.

Meyer's Theorie gewann viele Anhänger; die scheinbare Einfachheit seiner Erklärungsweise, der Umstand, daß er eine in die Sinne fallende Eigenschaft, das Aezendsein, durch den Gehalt an einer bestimmten Substanz erklärte, während nach Black das Zukommen einer eminenten Eigenschaft auf nichts weiter beruhen sollte als auf dem Verlust eines Bestandtheils, ließen viele Chemiker an die Existenz eines acidum pingue glauben. Dazu kam, daß Meyer, ein geübter praktischer Chemiker, für Alles, was die Aezendmachung der Alkalien angeht, so bestimmte und brauchbare Vorschriften gab, daß diese Operationen nach seinen Angaben besser gelangen als nach jeder andern, was denn auch als ein Beweis für die Wichtigkeit seiner theoretischen Ansichten betrachtet wurde.

Zwischen den Anhängern Black's und Meyer's entspann sich jetzt ein Streit, der mehrere Jahre hindurch die Chemiker vorzugsweise beschäftigte. Nimmt der Kalk bei dem Aezendwerden etwas auf, und ist dies die Ursache der Kaufticität; oder verliert er etwas, und ist dies die Ursache; oder endlich verliert er etwas und nimmt er zu gleicher Zeit etwas auf? Ueber diese Fragen äußerten sich viele Chemiker und mit sehr verschiedenen Ansichten.

Kampf zwischen
Black's und Meyer's
Theorien.

Für Black's Lehre erklärten sich offen zuerst mehrere seiner Landsleute. David Macbride, der später als Wundarzt sich rühmlichst bekannt gemacht hat, trat in seinen *Experimental Essays on the fermentation of alimentary mixtures, on the nature and proprieties of fixed air etc.* (1764) der Ansicht bei, daß das Kauftischwerden des Kalkes nur auf dem Weggehen der fixen Luft beruhe. In demselben Sinne äußerte sich Cavendish in seiner 1766 erschienenen Arbeit über die Kohlensäure.

Zu dieser Zeit wurde aber auch der Einfluß der von Meyer 1764 öffentlich mitgetheilten Theorie merkbar. Viele deutsche Chemiker hingen ihr an; unter den französischen vertheidigte sie hauptsächlich Baumé, und stützte sich auf sie in den Erklärungen, welche er in seinem *Manuel de chymie* 1766 gab. Baumé verwarf zwar den Namen acidum pingue, und hielt das, was Meyer damit bezeichnet hatte, geradezu für Feuermaterie, seine Ansicht an die schon von Lemeray ausgesprochene anknüpfend, allein er veränderte nur den Namen, und seine Erklärungen sind sonst die von Meyer gegebenen.

Ansichten über die
Kaufticität der Al-
kalien und des
Kalkes.

Kampf zwischen
Blad's und Meyer's
Theorien.

Dem von vielen Seiten der Meyer'schen Theorie gegebenen Beifall stellte sich zuerst Jacquin*) der ältere in Wien entgegen; 1769 publicirte er sein Examen chemicum doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo, respectu calcis, welches auch in einer deutschen Uebersetzung 1770 herauskam. Er wiederholte die Versuche von Black und Macbride, bestätigte sie, und schloß sich der Theorie des Erstern an; er suchte zugleich die Aegkraft der von fixer Luft befreiten Alkalien in der Art zu erklären, daß er annahm, sie beruhe auf dem Bestreben der ägenden Substanzen, sich mit Luft zu verbinden; Luft werde dem organischen Körper, womit ägende Substanzen in Berührung kommen, entzogen, und dieser so zerstört. Gleichzeitig trat Spielmann in einem Examen acidi pinguis 1769 gegen Meyer und gegen Black auf; er leugnete, daß die Aegendwerdung auf Verlust an fixer Luft, und auch, daß sie auf Verbindung mit Feuermaterie beruhe; nach seiner Meinung wird der Kalk kaustisch, indem er beim Brennen Wasser verliert, und Kaufticität ist das Bestreben, sich mit Wasser zu verbinden; die kaustische Wirkung beruht in dem Entziehen des Wassers aus den organischen Substanzen.

Auf Jacquin's Vertheidigung der Black'schen Theorie folgten alsbald zahlreiche Angriffe auf dieselbe, und Rechtfertigungen der Meyer'schen Lehre. Wir nennen hier nur die bedeutenderen. Kranz, Professor in Wien, äußerte sich heftig gegen Jacquin in seiner Examinis chemici doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo rectificatio (1770), mehr indeß Grobheit als Gelehrsamkeit und Scharfsinn dabei verathend; Wiegleb veröffentlichte (in demselben Jahre) seine »Vertheidigung der Meyer'schen Lehre vom acido pingui gegen verschiedene dagegen gemachte Einwendungen«. Der Letztere stützte sich auf etwas, dessen Rich-

*) Nicolaus Joseph von Jacquin, geboren 1727 zu Leyden, wurde 1768 Professor der Chemie und Botanik zu Wien, wo er 1817 starb. Außer der oben erwähnten Schrift erschienen von ihm noch für die Chemie: Anfangsgründe der medicinisch-praktischen Chemie (1783, neue Auflagen 1785 und 1798), und von 1778—1781 eine Sammlung von Aufsätzen unter dem Titel: *Miscellanea Austriaca ad botanicam, chemiam et historiam naturalem spectantia*, welche von 1786—1796 unter dem Titel: *Collectanea ad botanicam etc. spectantia* fortgesetzt wurde. — Sein Sohn Joseph von Jacquin, welcher dieselben Lehrfächer an der Wiener Universität nach seinem Vater bekleidete, schrieb ein Lehrbuch der allgemeinen und medicinischen Chemie (erste Auflage 1793—1805). Dieser starb 1838.

tigkeit allerdings der Meyer'schen Theorie zur großen Bestätigung gebient hätte, daß man nämlich vermittelt der Hitze der Sonnenstrahlen Kalk nicht kauftisch brennen könne; daß hierin Meyer Recht habe, glaubte Wiegleb, auf verschiedene, nicht von ihm selbst angestellte, aber ihm doch zuverlässig erscheinende Versuche sich berufend. Er vergaß hier, daß diese Frage längst schon erledigt war, insofern als eine bekannte Thatsache da stand, daß die Metalle durch Calcination im Focus eines Brennsiegels allerdings an Gewicht zunehmen, und daß also die Feuermaterie, welche dieses hier bewirken sollte, mit der identisch sein muß, die durch Verbrennung irdischer Stoffe entstehen, und auch mit der, welche durch Vereinigung mit Kalk diesen ägend machen sollte. Das Letztere zeigte aber noch besonders der Wiener Apotheker Johann Jacob Well in seiner »Rechtfertigung der Black'schen Lehre von der fixen Luft, gegen die von Hrn. Wiegleb dagegen gemachten Einwürfe« (1771), der das Experimentum crucis anstellte, und Kalk vermittelt eines Brennsiegels kauftisch brannte, ihn auch so zubereitet mit ganz denselben Eigenschaften begabt fand, welche auf gewöhnliche Weise gebrannter Kalk hat. Das Letztere bestätigte auch Bucholz in seinen »chemischen Versuchen über das Meyer'sche acidum pingue« (1771). Allein noch gaben die Anhänger dieser Lehre die Sache nicht verloren; die Erhizung des gebrannten Kalkes mit Wasser glaubten sie durchaus nicht anders als aus dem Freiwerden von Feuermaterie, welche der Kalk bei dem Brennen eingesogen habe, erklären zu können. Der Greifswalder Professor der Chemie, Christian Ehrenfried Weigel, hielt es namentlich in seinen *Observationibus chemicis et mineralogicis* (1771), fest, daß diese Erscheinung das Eingehen von Feuermaterie in eine chemische Verbindung bestimmt erweise, ohne daß er jedoch für dieselbe Meyer's Ideen über das acidum pingue in ihrem ganzen Umfange anerkannte. Well veröffentlichte deshalb abermals eine »Forschung in die Ursache der Erhizung des ungelöschten Kalkes, nebst einigen freimüthigen Gedanken über die dessen Erhizung bewirken sollende Feuermaterie« (1772) und suchte darin das Phänomen ohne Zuhülfeziehung eines solchen hypothetischen Stoffes zu erklären, ohne indeß mit seiner Ansicht besondern Anklang zu finden. Weigel replicirte; besonders aber glaubte Wiegleb die Existenz der Feuermaterie nicht leugnen zu können, und gab 1775 in den Anmerkungen, die er zu seiner Ausgabe von Vogel's Lehrsäßen der Chemie machte, eine Erklärung, welche die Ansichten Black's und die der Anhänger

Ansichten über die
Kaufticität der Al-
kalien und des
Kalkes.
Kampf zwischen
Black's und Meyer's
Theorien.

Ansichten über die
Kaufligkeit der Al-
kalien und des
Kalkes.

Kampf zwischen
Blad's und Meyer's
Theorien.

einer Feuermaterie versöhnen sollte. Diese Erklärung ging sehr einfach darauf hinaus, daß der Kalk bei dem Brennen fixe Luft verlieren, dagegen Feuermaterie aufnehmen solle; von dem erstern Umstand rühre her, daß er sich nach dem Brennen mit Säuren ohne Aufbrausen vereinige, von dem letztern, daß er sich in Berührung mit Wasser erhitze. Weniger Ansehen gewann eine Ansicht, welche de Smeth zu Utrecht in seiner *Dissertatio de aëre fixo* (1772) aufstellte. Auch er erklärte sich gegen Black's Theorie, ob er gleich constatirte, daß der Aetzkalk bei seinem Mildwerden an der Luft schwerer wird, was er indeß als größtentheils auf einer Anziehung von Wasser beruhend ansah. Seine Beweise gegen Black beruhten vorzüglich auf Verwechslungen zwischen Aufbrausen und Sieden, und zwischen der fixen Luft und der gemeinen; wir brauchen auf diese Irthümer hier nicht näher einzugehen.

Obgleich bedeutende Autoritäten, wie z. B. Scheele 1781, sich ohne Rückhalt für die Black'sche Theorie aussprachen, gewann doch die von Wiegleb vertretene Ansicht in Deutschland mehrere Anhänger, da sie für Diejenigen, welche sich bisher für die Existenz eines *acidum pingue* ausgesprochen hatten, einen Uebergang zur Anerkennung der Black'schen Lehre in sich schloß, ohne daß die früher gehegte Meinung damit gänzlich widerrufen wurde. Girtanner in Göttingen publicirte namentlich 1781 Versuche, durch welche er die Existenz der Feuermaterie in dem gebrannten Kalk direct nachzuweisen glaubte. In diesen (ungenauen) Beobachtungen ermittelte er zuerst, wie viel Kalkerde und wie viel Luftsäure in dem rohen Kalk enthalten ist, indem er die letztere mit Säuren austrieb; dann machte er den Kalk durch Brennen äzend, und fand, daß der Glührückstand mehr wog, als das Gewicht der in dem angewandten Kalk enthaltenen reinen Kalkerde seiner Meinung nach betragen sollte; der Ueberschuß konnte, wie er meinte, nur Feuermaterie sein. Ebenso sprach sich Scopoli*), der die Ansichten der meisten italienischen Chemiker der damaligen Zeit repräsentirte, in seiner

*) Johann Anton von Scopoli war 1721 zu Fleinsthal in Tyrol geboren; er bekleidete längere Zeit die Stelle eines Münz- und Bergdirectors zu Schemnitz, und von 1777 die eines Professors der Chemie zu Pavia, wo er 1788 starb. Eine Reihe naturhistorischer Aufsätze publicirte er in seinen *Annis Historico-Naturalibus* (1769—1772) und in seinen *Dissertationibus ad scientiam naturalem pertinentibus* (1772); seine *Fundamenta chemiae praelectionibus publicis accommodata* erschienen 1777, seine Uebersetzung des Macquer'schen Wörterbuchs 1783.

Uebersetzung des Macquer'schen Wörterbuchs 1783 dahin aus, daß eine Feuermaterie in dem ungelöschten Kalk nothwendig anzunehmen sei. Und doch hatte Macquer in der zweiten Auflage seines Werkes (1778) die Negbarkeit des gebrannten Kalkes und seine Erhitzung mit Wasser sehr richtig dahin erklärt, daß der Kalk wie die anderen ägenden Alkalien nur wegen ihrer großen Neigung, Verbindungen einzugehen, diese Erscheinung zeigen, nur aus dieser Ursache den Zusammenhang organischer Körper aufheben und sich als kausitisch ausweisen.

Ansichten über die Kausitität der Alkalien und des Kalkes.
Kampf zwischen Black's und Meper's Theorien.

Die Frage, ob die Kausitität neben dem Freisein von fixer Luft auf einem Gehalt an einer besondern Feuermaterie beruhe, wurde unter den Chemikern erst dann allgemein entschieden, als Lavoisier's Verbrennungstheorie, und mit ihr Alles, was dieser Gelehrte ausgesprochen und vertheidigt hatte, ohne weiteren Widerspruch angenommen wurde. In seinen *Opuscules physiques et chymiques* hatte Lavoisier 1774 auch die Kausitität und ihren Gegensatz zu dem Gehalt der Alkalien an fixer Luft behandelt, und hier geradezu Black's Ansichten entwickelt. Er trat ihnen nicht bei, sondern er sprach sie als der Beachtung neu zu empfehlende aus. Lavoisier giebt hier einen Bericht über die verschiedenen Ansichten hinsichtlich der Kausitität; seine Angaben über Black's Theorie sind sehr trocken, kurz und unbefriedigend; um so vollständiger werden die Ansichten über das *acidum pingue* und die Einwürfe gegen Black's Lehre hervorgehoben, und ihnen mehr als verdiente Anerkennung gezollt, so daß die Sache wirklich in dieser Darstellung aussieht, als ob der Standpunkt der Wissenschaft der Art sei, daß ihm die Hypothese einer Feuermaterie als Ursache der Kausitität bisher am besten entsprochen habe, als ob Black's Lehre eine individuelle Ansicht gewesen sei, die nicht überzeugt habe. Nachdem so der Einfluß Black's nach Kräften durch die Hervorhebung der gegen ihn gemachten Einwürfe neutralisirt, und die Sache noch gar nicht entschieden scheint, entscheidet sie Lavoisier, und zwar genau wie Black.

Erlebigung des Streits über die Kausitität.

Von der Zeit an, wo die antiphlogistische Theorie die herrschende wurde, blieb nun auch Black's Theorie des Unterschieds zwischen kausitischen und nichtkausitischen Alkalien, die allgemein angenommene, und eine besondere Feuermaterie ward zur Erklärung der Kausitität nicht mehr nöthig befunden. Ein besonderer Grundstoff des Negendseins wird von den Chemikern nicht mehr angenommen. Doch ist der Glaube an ihn noch nicht ganz verschwunden; die Homöopathen benutzen sogar seine Heilkraft, wie denn

Ansichten über die
Kaufticität der Al-
kalien und des
Kalkes.

Hahnemann (noch 1830) eine weitläufige Darstellung seiner Bereitung und arzneilichen Wirkungen gab. Die Ansicht, welche dieser sich über die Kaufticität machte, war die vermittelnde, vor ihm zuletzt von Girtanner (Seite 40) vertheidigte; wie man schon zu Meyer's Zeit in dem Destillat von Aetzkali mit Schwefelsäure etwas Acidum pingue-artiges zu haben glaubte, so lehrte auch Hahnemann, das Causticum durch Destillation von frisch gelöschtem Kalk mit doppelt schwefelsaurem Kali und Wasser in concentrirter Lösung zu erhalten.

Ansichten über die
Entstehung der Al-
kalien.

Ungefähr gleichzeitig mit diesem Gegenstande wurde ein anderer Streitpunkt erledigt, welcher lange Zeit hindurch die Chemiker beschäftigt hatte. Es war dies die Frage nach der Entstehung der Laugensalze; ob nämlich das aus Holzasche zu gewinnende Alkali in dem Holze schon fertig gebildet sei, oder ob es erst bei der Verbrennung gebildet werde. Um den Gang kennen zu lernen, wie sich die richtige Einsicht in Betreff dieses Punktes ausbildete, müssen wir wieder weiter zurückgehen.

Ueber die Entstehung des Laugensalzes haben sich die Alten nur wenig geäußert. Plinius, wo er von dem Laugensalze handelt, welches aus den Natronseen in Macedonien gewonnen wurde, spricht sich dahin aus, daß es der Einwirkung der Sonne seine Entstehung verdanke, da es nur in den Hundstagen, zur Zeit der größten Hitze, oben auf dem Wasser aufschwimme. Die arabischen Chemiker haben sich auf keine Betrachtung über den Ursprung des Alkali's eingelassen. Unter den Alchemisten äußert sich Basiliius Valentinus in einer Weise, die vermuthen lassen kann, daß er das Alkali als in dem Holz und Weinstein vor der Verbrennung schon existirend angenommen habe; indefs ist sein Ausspruch nicht bestimmt; er sagt nur: im Rebholz, im Weinstein steckt das Salz, und spricht also nicht aus, daß es erst durch die Verbrennung erzeugt werde. Auf diesen Grund hin hat man ihn zu Denen gezählt, welche die Präexistenz des Alkali's in den Pflanzen behaupten. In derselben Weise äußern sich die Chemiker aus dem Zeitalter der medicinischen Chemie; Paracelsus in seinem Tractat de sale communi, Quercetanus in seiner Pharmacopoea dogmatica (1615), Beguin in seinem Tirocinium chemicum (1608), Libavius in seiner Alchymia (1595), Le Févre in seinem Traité de la chymie (1660), und viele Andere. Urban Hiärne spricht sich in seinen Actis et tentaminibus chymicis (1706) bestimmt dahin aus,

Basiliius Valenti-
nus.

Hiärne.

daß zwar das flüchtige Laugensalz, welches man bei der trocknen Destillation von Gewächsen manchmal erhalte, als erst unter dem Einfluß der Hitze gebildet anzusehen sei, daß aber das fixe Alkali, welches sich aus der Asche der Pflanzen ziehen lasse, in den letzteren schon vor der Verbrennung enthalten gewesen sei. Das Letztere behauptete auch Bourdelin*) in den Memoiren der Pariser Akademie für 1727 in einer Abhandlung sur la formation des sels lixiviels und für 1730 in einer andern sur le sel lixiviel de gayac, und suchte besonders für diese Holzart die Präexistenz des Alkali's schon vor der Verbrennung zu beweisen. Seine Ansicht war, das Alkali sei in dem Holz an eine Säure gebunden enthalten, durch die Verbrennung werde die Säure zerstört und das Alkali nur frei gemacht, nicht geschaffen. Er bereite suchte das Alkali aus dem unverbrannten Holze durch Auflösungsmittel auszuziehen, und ohne Anwendung von Feuer darzustellen.

Ansichten über die
Entstehung der Alka-
liolen.

Bourdelin.

Aber sehr viele Anhänger hatte auch lange die entgegengesetzte Ansicht, daß das Alkali keineswegs schon gebildet in der Pflanze existire, sondern daß es vielmehr erst durch die Verbrennung erzeugt werde. Dies behaupteten schon van Helmont und Boyle, und zwar sagt Letzterer (dessen Zweck es ist, nachzuweisen, daß das Principium salinum, welches man aus den verbrennlichen Körpern erhalte, nicht als ein Element zu betrachten sei, sondern eher als erst gebildet, als zusammengesetzt angesehen werden müsse) ausdrücklich, daß jedes Alkali, gerade als solches, nur dem Feuer seine Entstehung verdanke. Im *Chemista scepticus* (1661) erklärt er sich folgendermaßen: *Dubitari potest, utrum fixum illud et alcalizatum sal, quod tam unanimi consensu salinum incinatorum corporum principium habetur, non sit, qua alcalizatum, ignis productio? Quamvis enim sapor tartari, exempli gratia, arguere videatur, ipsum, prius quam uratur, salem continere, ille tamen sal, cum valde sit acidus, sapore plane discrepat a calcinati tartari sale lixiviato. — Sal alcalizatum, quantum ego quidem memini, ulla alia via, praeter incinerationem, nequit produci. Den ersten ausführlichen Beweis für diese*

Boyle.

*) Louis Claude Bourdelin war 1696 in Paris geboren; 1725 trat er in die Akademie ein. Bald darauf wurde er zum Professor der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt, in welcher Eigenschaft er durch Macquer 1770 ersetzt wurde. Er starb 1777. Seine chemischen Schriften beschränken sich auf wenige, in den Memoiren der Pariser Akademie abgedruckte, Abhandlungen.

Ansichten über die
Entstehung der Al-
kalien.
Core.

Ansicht suchte der Engländer Daniel Core zu führen, von welchem ein Discourse denying the praexistence of alcalizate or fixed salt in any subject, before it ware exposed to the action of the fire in die Philosophical Transactions für 1674 aufgenommen ist. Von dem flüchtigen Laugensalz, welches aus Kräutern, die in Gäuniß übergegangen sind, erhalten werden könne, urtheilt dieser, daß es schon vor der Austreibung durch Feuer in ihnen enthalten gewesen sei; von dem fixen aber meint er, daß es erst durch die Verbrennung entstehe. Er stützt sich dabei auf folgende Gründe: Wäre das fixe Alkali schon in den Pflanzen in solcher Menge, wie es sich nach dem Verbrennen zeige, enthalten, so müßte man seine Gegenwart durch chemische Versuche entdecken können, was nicht der Fall sei; enthielten die Pflanzen fixes Alkali, so müßten die Thiere, welche sie verzehren, auch fixes Alkali enthalten, man finde aber in ihnen davon keine Spur, sondern nur flüchtiges; verbrenne man Pflanzen, die noch grün seien, so erhalte man kein Alkali, sondern nur Mittelsalze; lasse man Pflanzen ganz verfaulen, so erhalte man nicht die geringste Menge von fixem Alkali; wäre endlich dieses schon in allen Pflanzen enthalten, so müsse es je nach der verschiedenen Natur der Pflanzen verschieden sein, es sei aber immer dasselbe fixe Alkali, welches man durch die Verbrennung erhalte, und derselbe Proceß, die Verbrennung, sei also als die Ursache seiner Entstehung zu betrachten. — Derselben Ansicht ergeben, sagt N. L e m e r y in seinem Cours de chymie (1675): Je dis, qu'il n'y a point de sel Alkali fixe dans la plante, mais que par la calcination, le feu a fixé une portion du sel acide essentiel avec des terrestreitez, qui ont rompu le plus subtil de ses pointes, et l'ont rendu poreux et en forme de chaux; c'est à cause de ces pores que cette espèce de sel se liquefie si facilement quand on l'expose à l'air; ce sont aussi ces terrestreitez, qui le rendent Alkali. Auch Tachenius, Becher und Kunkel sahen jedes fixe Alkali als erst durch Verbrennung hervorgebracht an. Die hauptsächlichste Stütze indeß erhielt diese Ansicht an Stahl.

Der Letztere gründete seinen Beweis vorzüglich auf die angebliche Beobachtung, daß das Extract einer gewissen Menge Holz mehr Alkali nach dem Eindampfen und Verbrennen gebe, als eine gleiche Menge Holz unmittelbar eingäschert. Stahl erklärte dies in der Art, daß in dem Holz die entfernteren Bestandtheile des Laugensalzes, aus welchen es durch das Feuer zusammengesetzt werde, zu weit von einander lägen, und bei

Lemery.

Stahl.

dem Abbrennen einzeln durch das Feuer verjagt würden, ehe sie sich zu Alkali verbinden könnten; im Extract hingegen lägen diese Theile einander ganz nahe, und würden somit alle vom Feuer zu Alkali vereinigt. Stahl beruft sich noch auf folgenden Versuch: Man nehme irgend eine Pflanze unter denjenigen, welche sich durch große Ergiebigkeit an feuerfestem Laugensalz auszeichnen. Man trockne sie und ziehe sie mit Weingeist aus, so lange dieser etwas aufnimmt. Das so extrahirte Holz behandle man mit kochendem Wasser; dieses werde bei dem Abdampfen eine Art von Salpeter hinterlassen. Allein durch Erhitzen des Rückstandes aus diesem Wasser erhalte man kein wahres Laugensalz, denn der Weingeist habe das harzartige Brennbare, welches zu dem Salpeter hinzukommen müsse, um Alkali mit ihm zu bilden, entfernt; durch die abwechselnde Behandlung mit Weingeist und mit Wasser habe man die Bestandtheile von einander getrennt, durch deren Vereinigung sonst bei dem Verbrennen das Alkali hervorgebracht werde.

Ansichten über die
Entstehung der Al-
kalien.
Stahl.

In eben der Weise äußert sich St. F. Geoffroy in einer Abhandlung über die Umwandlung saurer Salze in alkalische, welche die Memoiren der Pariser Akademie für 1717 enthalten, und beweist seine Ansicht vorzüglich an einer Betrachtung, wie sich aus Salpeter fixes Alkali durch Brennen bilde. Im Salpeter, meint Geoffroy, sei die Hälfte Wasser, ein Viertel Alkali oder alkalische Erde, und das letzte Viertel Säure. Durch Destillation könne man aus Einem Pfund Salpeter zwölf bis vierzehn Unzen saures Wasser ziehen; der Rückstand in der Retorte sei eine Erde, aus welcher sich kein alkalisches Salz ausziehen lasse. In jenem sauren Wasser betrage die eigentliche Säure, durch Concentriren an Alkali und Austrocknen bestimmt, nur vier Unzen. Daß im Salpeter die Hälfte Wasser sei, lasse sich leicht erweisen; lasse man gereinigten Salpeter so lange schmelzen, bis er keine Blasen mehr werfe, so verliere er die Hälfte seines Gewichts; löse man die Masse in Wasser auf, so erhalte man wieder die ursprüngliche Menge Salpeter. Seien nun in Einem Pfunde (sechzehn Unzen) die Hälfte Wasser und vier Unzen Säure, so können nur vier Unzen alkalische Erde darin sein. Allein Ein Pfund Salpeter gebe doch durch Verpuffung mit Kohlen zehn bis zwölf Unzen fixes Alkali; diese müssen, nach Geoffroy, sich nothwendig erst bilden, und zwar aus der Säure und der Erde des Salpeters und aus dem Brennbaren der Kohle, welche durch die Feuermaterie vereinigt werden.

St. F. Geoffroy.

Ansichten über die
Entstehung der Alka-
liien.

Neumann.

Demachy.

Boerhave.

Diese Deductionen, obwohl auf Versuche gegründet, in denen Alles falsch ist, fanden damals Beifall; über die Entstehung des feuerfesten Laugensalzes sprach sich ganz in demselben Sinn auch Neumann in einer Abhandlung über die alkalischen Salze aus, welche in die Philosophical Transactions für 1726 aufgenommen ist, und von jener Zeit an glaubte man fast allgemein, alles Alkalische in der Natur sei ein secundäres Product, das flüchtige Laugensalz werde durch Fäulniß, das feuerfeste durch Verbrennung aus Säure, Phlogiston und elementarer Erde zusammengesetzt. Wie diese Zusammensetzung vor sich gehe, darüber waren die Begriffe etwas unklar; Stahl's Meinung faßt Demachy (1757) nach Juncker's Vorgang in der Uebersetzung von des Letztern *Conspectus chemiae* folgendermaßen zusammen: *Tous les végétaux qui fournissent de l'acali fixe, contiennent un sel essentiel nitreux, beaucoup d'eau et de matière grasse. Une grande partie de cette eau et de cette matière grasse se dissipe pendant l'inflammation; la partie acide est aussi décomposée, mais s'attache à la base terrestre, et elle s'y combine avec la portion sulfureuse la plus fixe; ce qui forme du total une matière fixe, dissoluble dans l'eau, capable de dissoudre les graisses, et de se fondre au feu.* — Die Hauptsache war aber, darzuthun, daß in den lebenden Pflanzen kein Alkali vorhanden sei. Die Ansicht jener Zeit über diesen Gegenstand repräsentirt Boerhave so gut, daß wir etwas weitläufiger berichten wollen, wie er in seinen *Elementis chemiae* (1732) zu beweisen sucht, daß alles fixe Laugensalz nicht von Unbeginn der Erde bestanden habe, sondern daß, was davon vorhanden ist, erst durch Verbrennung von Pflanzen gebildet worden sei. Nachdem er die Kennzeichen des feuerfesten Laugensalzes angegeben hat, sagt er weiter: *Quousque rerum naturam novi exploratam hactenus, nunquam inventus fuit ullus sal naturalis, cui datae modo notae conveniunt. Omnes autem illi, de vegetabili materia, sola ignis actione producti fuerunt. Verum a nato orbe, atque in illo combustione facta vegetantium, semper orti fuerunt hi sales, quando arsere vegetabilia in cineres collapsa. Hinc ab omni tempore, assiduo, ubique, immensa copia fuit genita hujus salis, qui semper tandem in ipsam terram relapsus, una cum sparsis cineribus.* Werde eine Pflanze anders, als durch Verbrennung, zerstört, so zeige sich kein Laugensalz. *Pependere omnino debemus, quod omnia vegetabilia, cum omnibus suis partibus, quae a prima mundi origine in*

praesentem usque horam excreverunt, si absque igne comburente, per tempus cariota iterum evanuerunt, nunquam vel unum granum alkalini fixi dederunt. Das Alkali gehöre also der Pflanze gar nicht als constituirender Bestandtheil an, weder ihrem Saft noch ihren festen Theilen. Universale et per omnia saecula confirmatum experimentum docet, nihil unquam alkalini fixi a natura dari plantis constituendis; sive humores illarum sive firmas potius partes discutere placet. Iterumque pronunciamus, conflare ignis urentis actione, non operatione naturali vegetabili, alcalina fixaque salia. Boerhave stellt nun noch einmal seinen Zuhörern vor, daß gefaulte Hölzer gar kein Alkali geben, und beweist die Entstehung des Alkali's bei der Verbrennung besonders noch durch die Vergleichung mit dem Glas, welches einige Pflanzen bei dem Verbrennen geben; so wenig als dieses Glas, so wenig sei auch das Alkali Bestandtheil der unversehrten Pflanzen. Vos igitur, Auditores, qui experimento hoc omnia ordine perpendistis, confirmabitis, sales alcalinos, fixos, vegetabiles, hucusque solos notos, corpora habenda esse per solam nata combustionem virtute ignis. Quin etiam credetis, aequae hosce sales esse sobolem unius ignis, ac vitrum, quod de cineribus maxime lixiviosis summa ignis liquefacientis potestate conficitur. Utque mortalium nemo cogitat, vitrum ita natum de vegetante, summa ignis vi eliquato, sic pariter de hoc alcali omnino fatendum.

Ansichten über die
Entstehung der Alka-
lien.
Boerhave.

Eine solche Argumentation mußte in der damaligen Zeit überzeugend sein. Dazu kam, daß die Vertheidiger der Ansicht, das Alkali präexistire in den Pflanzen schon vor der Verbrennung, den Beweis nicht durch Experimente gehörig zu unterstützen wußten. Der Erste, welcher gültige experimentelle Beweise für die Präexistenz der Alkalien in den Pflanzen gab, war Marggraf, welcher eine Abhandlung über diesen Gegenstand in den Schriften der Berliner Akademie für 1764 publicirte. Der Gang seiner Arbeit war der, daß er zu zeigen suchte, in einem natürlichen Pflanzensaft, oder in einem Theil eines solchen, wie in Weinstein und Sauerfleesalz, lasse sich fixes Alkali nachweisen, ohne daß eine Verbrennung des Saftes oder seiner festen Theile vorausgegangen sei. Er führte an, daß Weinstein in kochendem Wasser aufgelöst und mit Kreide gesättigt eine Lauge gebe, welche auf Zusatz von Salpetersäure schöne Salpeterkrystalle liefere; in den letzteren sei aber bekanntlich fixes Alkali enthalten; also müsse dies auch

Marggraf.

Ansichten über die
Entstehung der Al-
kalien.
Marggraf.

schon in dem unverbrannten Weinstein enthalten sein. Ebenso erhielt er Salpeter durch directes Auflösen des Weinsteins in Salpetersäure, und vitriolisirten Weinstein (schwefelsaures Kali) durch Behandeln von Weinstein mit Schwefelsäure. Er bemerkte, daß sich für viele aus frischen Pflanzen gezogene Säfte auf diese Weise die Präexistenz von fixem Laugensalz nachweisen lasse.

Rouelle.

Dieselben Erfahrungen wollte G. F. Rouelle schon früher gemacht und dieselbe Schlussfolgerung daraus gezogen haben. Er veröffentlichte 1771 eine Abhandlung über den Gehalt mehrerer Pflanzen an mineralischem Alkali (Natron), und bewies die Präexistenz des letztern in den ersteren, indem er diese, ohne sie zuvor zu verbrennen, mit einer verdünnten Mineralsäure behandelte; durch Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhielt er dann ein Mittelsalz, dessen Alkali in der Pflanze enthalten gewesen sein mußte. Er versicherte bei dieser Gelegenheit, daß er die Präexistenz des gewöhnlichen fixen Alkali's (des Kali's) in den Gewächsen schon 1748 auf diese Art erkannt, und seine damaligen Arbeiten zwar nicht veröffentlicht, aber doch mehreren Freunden privatim mitgetheilt habe.

Spielmann.

Viele Chemiker wurden durch alle diese Versuche nicht überzeugt. Die hauptsächlichsten Anhänger der Ansicht von der Bildung der fixen Alkalien durch das Feuer waren zu jener Zeit, als man kräftige experimentelle Beweise dagegen beizubringen anfing, Spielmann*) und Baumé; der Letztere erklärte sich in seinem Manuel de chymie (1766) eifrig für jene Ansicht, Spielmann in seinen Institutionibus chemicis (gleichfalls 1766), und in einer spätern Dissertation: *Analecta de Tartaro* (1780); ebenso vermochte er einen seiner Schüler, Rosenstiel, die Sache nochmals zu bearbeiten, und für seine Meinung neue Beweise zusammenzustellen, was

*) Jacob Reinbold Spielmann, einer der letzten bedeutenderen Anhänger der Becher-Stahl'schen Schule, wurde 1722 zu Straßburg geboren. Er widmete sich zunächst der Pharmacie, und bildete sich besonders 1742 in Berlin für Chemie unter Pott und Marggraf aus; zugleich beschäftigte er sich mit dem Studium der Medicin, in welcher Wissenschaft er 1748 zu Straßburg promovirte und seit 1749 an der dortigen Universität als Professor thätig war. Er starb 1783. Sehr geschätzt waren zur Zeit ihrer Veröffentlichung seine *Institutiones Chemicæ* (1763, 2te Auflage 1766), welche in mehreren Uebersetzungen auch weiter verbreitet wurden; außerdem hat er noch viele einzelne Theile der Chemie in Programmen und Dissertationen behandelt.

in einer *Dissertatio de genesi et ortu salis alcali fixi vegetabilis* (1776) versucht wurde. Die Gründe, welche man damals vorbrachte, werde ich, um Wiederholungen zu vermeiden, gleich unten bei Betrachtung der Ansicht *Macquer's* anführen, der Alles zu Gunsten der Lehre, daß Alkali bei der Verbrennung erzeugt werde, am sorgfältigsten gesammelt hat. Gegen diese Lehre traten indeß jetzt gewichtige Gegner auf; *Bergman* erklärte sich in seinen Anmerkungen zu *Scheffer's* chemischen Vorlesungen (1775) dagegen, vorzüglich aber *Wiegleb**, welcher die von *Marggraf* angestellten Versuche wiederholte, und in derselben Richtung weiter fortsetzte (in seinen chemischen Versuchen über die alkalischen Salze, 1774). *Wiegleb* suchte nicht allein zu zeigen, daß Alkali schon in den nicht verbrannten Pflanzen präexistire, sondern auch, daß in diesen alles Alkali fertig gebildet enthalten sei, welches man durch Verbrennen aus ihnen erhalten kann. Und dies zu zeigen, war nothwendig, da eine Art vermittelnder Theorie damals vertheidigt wurde, welche zwar zugab, daß auch in den unverbrannten Pflanzen Alkali vorhanden sei, zugleich aber auch behauptete, daß man durch die Verbrennung ansehnlich mehr desselben erhalte, als ursprünglich dagesewen sei. Diese Theorie gab also die Präexistenz und die Schaffung durch das Feuer zu. Derartige vermittelnde Ansichten waren schon länger ausgesprochen worden; *Henkel* hatte sich bereits 1722 in seiner *Flora saturnizans* dafür erklärt, und viele, aber minder bedeutende, Chemiker waren ihm darin gefolgt, bis *Macquer* als der letzte und bedeutendste Vertheidiger dieser Lehre auftrat. Widersprochen wurde ihr gegen 1780 von beiden sich entgegengesetzten Parteien, die man so zu vermitteln suchte; *Spielmann* behauptete, in dem *Weinstein* sei vor der Verbrennung gar kein Alkali, und *Wiegleb*, in ihm sei da schon alles Alkali enthalten, was man durch Verbrennung aus ihm gewinnen könne. — *Macquer* in

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Wiegleb.

*) *Johann Christian Wiegleb*, geboren 1732 zu *Langensalza*, starb als *Oberkammerer* und *Apotheker* daselbst 1800. Die deutsche *Pharmacie* und die wissenschaftliche *Chemie* verdanken ihm viel; seine vorzüglichsten Schriften sind: »*Handbuch der allgemeinen Chemie*« (1ste Auflage 1781 — 1786, 3te Auflage 1796); »*Deutsches Apothekerbuch*« (gemeinschaftlich mit *Schlegel*, 1793); »*Chemische Versuche über die alkalischen Salze*« (1774); »*Revision der Grundlehren von der chemischen Verwandtschaft der Körper*« (1777); »*Geschichte des Wachsthums und der Erfindungen in der Chemie in der neuern Zeit*« (1790 — 1791); »*Historisch-kritische Untersuchung der Alchemie*« (1777). Auch als Uebersetzer war er sehr thätig.

Ansichten über die
Entstehung der Al-
kalien.
Macquer.

seinem Dictionnaire de chymie (1778) leugnete nicht die Präexistenz von Alkali in den Pflanzen, doch meinte er, wegen der veränderlichen Menge des Laugensalzes, die sich in den unversehrten Vegetabilien nachweisen lasse, sei es wohl nicht als ein wesentlicher Bestandtheil derselben zu betrachten. Daß aber der größte Theil des Laugensalzes erst durch die Verbrennung zusammengesetzt und so hervorgebracht werde, beruhe auf vielen Beweisen, die ihm unwidersprechlich zu sein schienen. Denn wenn man die Pflanzen anders als durch Verbrennung zerlege, z. B. durch Ausziehen mit Wasser und Abdampfen, so erhalte man kein Alkali, sondern eine Säure (den Weinstein und das Sauerkleeesalz z. B.; diese sauren Salze betrachteten damals viele Chemiker noch als Säuren). Wenn man dem Holz diese Säure durch Destillation oder durch Auslaugen entziehe, so gebe es dann bei der Verbrennung weit weniger Alkali, als ohne diese vorgängige Operation. Diese Säure sei also als der eine Grundstoff zu betrachten, aus welchem sich das Alkali bei der Verbrennung bilde; das sehe man auch daran, daß der Weinstein, der fast ganz Säure sei, sich in dem Feuer fast ganz in Laugensalz verwandle. Solche Pflanzen aber, welche wenig oder gar keine Säure enthalten, geben bei der Verbrennung auch nur wenig oder gar kein Alkali. Und zerstöre man die Säure dadurch, daß man das Holz in Fäulniß übergehen lasse, so erhalte man aus dem gefaulten und seiner Säure beraubten Holze fast gar kein Laugensalz.

Erlebigung der
Frage.

Mit Macquer's Auftreten bricht der Streit über die Entstehung der Alkalien fast plötzlich ab; die früheren Untersuchungen hatten die meisten Chemiker in den Stand gesetzt, die Gründe, die er hier zum letzten Mal als Beweise für die Erzeugung der Alkalien beibrachte, zu würdigen. Kein einzelner Chemiker trat gegen Macquer ausschließlich auf, aber in vielen Schriften aus den ersten Jahren nach 1780 findet man Macquer's Beweise richtig widerlegt; man findet darin hervorgehoben, daß bei der Fäulniß unter gewöhnlichen Umständen das Holz durch die Nässe ausgelaugt, und deßhalb an Laugensalz ärmer wird; man findet ebenso richtig die Beweise Anderer widerlegt, die einen Einfluß der Verbrennung auf die Bildung der Alkalien dadurch angezeigt finden wollten, daß, wie schon Libavius und Tachenius gefunden hatten, bei starkem Feuer weniger, bei gelinderem mehr Alkali aus demselben Holz erhalten werde, was richtig dahin erläutert wurde, daß diese Versuche, wenn sie genau wären, gegen die Ansicht sprechen würden, zu deren Gunsten sie angeführt wurden, daß sie aber sich einfach so erklären lassen,

die (irdenen) Ziegel, worin die Verbrennung vorgenommen wurde, nehmen bei starkem Feuer mehr von dem Laugensalz auf, und bei gelindem weniger. In dieser Art fand Alles, was man für die künstliche Hervorbringung der Laugensalze angeführt hatte, bald und allgemein Widerlegung.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Diese irrige Ansicht hätte sich vielleicht länger erhalten, wenn Stahl's Autorität längere Zeit unbestritten geblieben wäre; er hatte dieser Ansicht die größte Stütze gegeben, und die letzten Vertheidiger derselben sind alle Anhänger des Stahl'schen Systems. Mit dem Umsturz des letzteren, mit dem Aufkommen der antiphlogistischen Theorie betrachtete man jenen Gegenstand vorurtheilsfreier, und seit dieser Zeit ist über die Präeristenz der Laugensalze in den Pflanzen, über die Unrichtigkeit der Ansicht, daß sie nur unter dem Einfluß des Feuers geschaffen werden, kein Zweifel mehr unter den Chemikern. So einleuchtend scheint dies jetzt zu sein, daß man kaum begreift, wie früher daran gezweifelt werden konnte; auch hier sehen wir wieder, — wie in so vielen Beispielen, welche uns die Geschichte der Naturwissenschaften vorführt, — mit welchem Aufwand von Kräften, mit welchen Kämpfen zwischen entgegengesetzten Ansichten man erst zu Resultaten gekommen ist, deren Inhalt man jetzt als sich ganz von selbst verstehend anzusehen gewohnt ist.

Wir wollen, ehe wir die letzte wichtige theoretische Frage über die Alkalien, die hinsichtlich ihrer Constitution, näher in Betracht ziehen, zuvor noch Einiges über die Eintheilung der Körper anführen, welche man nach der Erkenntniß der oben als Merkmale alkalischer Substanzen angeführten Eigenschaften zu diesen rechnete.

Wie schon oben angegeben wurde, gab das feuerfeste Laugensalz den Anhaltspunkt ab, um andere, ihm in gewisser Beziehung analoge, Substanzen mit ihm in eine Klasse zusammenstellen zu lassen. Von dem *Alcali fixum* findet man das Ammoniak als *Alcali volatile* zuerst bei den Zatrochemikern, namentlich bei van Helmont, im Anfang des 17. Jahrhunderts unterschieden. Eine weitere Unterscheidung des feuerfesten Alkali's in sog. vegetabilisches und mineralisches (Kali und Natron) machte man erst 1736.

Eintheilung der Alkalien.

Diese Eintheilung der wirklichen Alkalien erweiterte sich bald in der Eintheilung der alkalischen Substanzen überhaupt, als man nämlich die Erden genauer untersuchte und für Körper erkannte, welche mit den Alkalien in eine Kategorie gehören. Zur Vervollständigung dessen, was hier über die Eintheilung der Alkalien angeführt wurde, müssen wir also noch

Einiges in Betreff der früheren Betrachtungen und Eintheilungen der Erden hinzufügen.

Erkenntniß der Erden als alkalische Substanzen. Definition derselben.

Als gemeinsame Kennzeichen der Erden dienten im Anfang der Entwicklung chemischer Kenntnisse vorzüglich die Feuerbeständigkeit und die Unlöslichkeit im Wasser; auf letzteres Kennzeichen war man hauptsächlich durch den Umstand verleitet gekommen, daß man für Erden, wie die Kalkerde z. B., welche keineswegs unlöslich sind, als den reinen Zustand den kohlen-sauren ansah. Feuerbeständigkeit und Unlöslichkeit in Wasser sind die distinguirenden Eigenschaften der Körper, welche schon die Alchemisten unter dem Collectivnamen Erde bezeichnen, und bleiben fortwährend die charakteristischen Merkmale für die Erden, denen die verschiedenen Chemiker noch verschiedene andere, mehr untergeordnete, hinzufügen. Den Begriff der Erde bestimmte *Boerhave* in seinen *Elementis chemiae* (1732) sehr vollständig, indem er ihn gab: *Terra est corpus fossile, simplex, durum, friabile, in igne fixum, in igne non fluens, in aqua, alcohole, oleo, aëre dissolvi non potens*. Die Feuerfestigkeit wurde stets als ein wesentliches Kennzeichen der Erden anerkannt, und es erregte deshalb vieles Aufsehen, als *Marggraf* 1768 eine wahre aber flüchtige Erde durch Destillation des Flußpaths mit Schwefelsäure erhalten haben wollte; der Irrthum, der hier zu Grunde lag, wurde bald aufgeklärt. In Beziehung auf die Schwerlöslichkeit bestimmte noch *Bergman*, daß ein Körper, welcher zu den Erden gerechnet werden solle, mindestens noch in dem Tausendfachen seines Gewichts an siedendem Wasser unlöslich sein müsse.

Ich habe hier nur über die Erdarten als wirklich darstellbare Substanzen in ihrem Zusammenhang mit den Alkalien zu handeln, nicht über die Ansichten, die man mit dem Begriff der Erde als dem eines Grundstoffs verband, noch über den figürlichen Sinn, den einige Chemiker dem Wort Erde beilegte, wie denn z. B. *Becher* darunter geradezu Element verstand, und die bis dahin als Salz, Schwefel und Quecksilber bezeichneten hypothetischen Grundstoffe verglasbare, brennbare und mercurialische Erde nannte. In Bezug hierauf habe ich hier nur anzuführen, daß man lange Zeit der Ansicht war, es existire Eine Primitiverde, und was man als besondere Arten von Erden unterscheide, seien nur Spielarten und Verunreinigungen jener ersten Erde. Für diese Primitiverde hielt *Becher* die verglasbare Erde, und *Stahl* und alle Anhänger des phlogistischen Systems, selbst noch *Macquer*, folgten ihm darin nach; die ver-

glasbare Erde glaubte man am reinsten in dem reinen Kiesel zu sehen.

Doch wurde bald von den Chemikern eingesehen, daß die Supposition einer Primitiverde als des hauptsächlichsten Bestandtheils aller Erdarten weniger Vortheil für das Studium dieser Körper hat, als die empirische Aufstellung solcher Erden als eigenthümlicher, welche man nicht weiter zu zerlegen vermag. Ueberblicken wir rasch, in welcher Reihenfolge die jetzt als eigenthümlich anerkannten Erden entdeckt wurden. Früh bekannt und unterschieden waren die Kieselerde und die Kalkerde, aber lange zählte man der letzteren als Abarten alle Erden zu, welche sich mit Säuren verbinden. — Mehr nach physikalischen Kennzeichen als nach chemischen, und von den letzteren hauptsächlich die Einwirkung des Feuers bei Zusatz verschiedener Substanzen berücksichtigend, theilte Pott in seiner Lithogognosia (1746) die Erden in verglasbare Erden, Kalkerden, Thonerden und Gypserden, ohne jedoch sich darüber auszusprechen, ob er eine dieser Arten für einfacher halte, als die anderen. — Bald aber wurden verschiedene Erdarten nach allen ihren Reactionen als eigenthümliche erkannt. Zuerst entdeckte als eine von dem Kalk wesentlich verschiedene Erde Marggraf 1754 die Alaunerde; derselbe that 1760, wie auch Black schon 1755, die Eigenthümlichkeit der Bittererde dar. Scheele entdeckte 1774 die Baryterde. Dies war die Kenntniß der Erdarten um 1782, wo Bergman in seiner Sciagraphia die Schwererde, Bittererde, Kalkerde, Thonerde und Kieselerde als einfache Erdarten unterschied. Bergman räumte zwar willig ein, daß alle Erden einen gemeinschaftlichen Grundstoff besitzen können, rieth aber dringend, alle Erden, die man noch nicht weiter zerlegen könne, als einfache anzusehen. Als neue einfache Erden lehrten weiter Klaproth 1789 die Zirkonerde, Gadolin 1794 die Yttererde, Hope 1792 und Klaproth 1793 die Strontianerde, Vauquelin 1798 die Glycinerde kennen. Die Dryde des Ceriums entdeckten 1803 Berzelius und Hisinger, und gleichzeitig Klaproth; als eigenthümlich stellte Berzelius 1828 die Thorerde fest, und Mosander entdeckte seit 1839 das Lanthanoryd und die dasselbe begleitenden Erden.

Hier ist wohl der Ort, Einiges über vermeintliche eigenthümliche Erden einzuschalten, die sich später als aus schon bekannten Körpern bestehend ausgewiesen. Bergman glaubte in seiner Abhandlung über das Löthrohr (1777) in dem Diamant eine besondere Erde annehmen zu müssen, da dieser Edelstein nach seinem Verhalten vor dem Löthrohr keine Kieselerde enthalten könne;

Entdeckung der verschiedenen Erden.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden.

Vermeintliche Ent-
deckungen neuer
Erden.

allein später, nach der Erkenntniß der wahren Natur des Diamants (vergl. bei Kohle), sprach er nicht mehr von dieser vermeintlich eigenthümlichen Erde, welche als Terra nobilis oder Edererde unterschieden worden war. — Wedgwood glaubte 1790 in einem aus Neuholland erhaltenen Sande eine neue Erde zu finden, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Zusatz von reinem Wasser gefällt werde; er nannte sie Australerde, auch als Sydneia wurde sie bezeichnet; ihre Eigenthümlichkeit bezweifelte Klaproth 1796, welcher in einer ihm zu Gebote stehenden kleinen Menge des australischen Sandes nur Kieselerde, Thonerde und Eisenoryd fand, und Hätchett zeigte 1798, daß diese wirklich seine alleinigen Bestandtheile seien. — Klaproth gab 1786 an, in dem Diamantspath sei eine eigenthümliche Erde enthalten, welche er aber 1795, als aus Kieselerde und Thonerde bestehend, wieder zurücknahm. — Trommsdorff glaubte 1800 in dem sächsischen Beryll eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er Agusterde nannte, weil sie mit Säuren geschmacklose Salze bilde; Bauquelin, Klaproth, Bucholz und Trommsdorff selbst fanden aber 1803, daß diese vermeintliche neue Erde basisch phosphorsaurer Kalk sei. — Ueber Winterl's angebliche elementare Erden, die Andronia und Theilke, vergl. bei der Lehre von den Elementen (II. Theil, Seite 283) und weiter unten bei den Ansichten über die Constitution der Alkalien. — Berzelius glaubte 1815 in mehreren schwedischen Mineralien eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er als Thorerde benannte, aber schon 1820 als problematisch bezeichnete, und 1824 als basisch phosphorsaure Utererde erkannte.

Erkenntniß des Ver-
hältnisses zwischen
Alkalien u. Erden:
Eintheilung der
letzteren.

Frühe hatte man schon bemerkt, daß verschiedene Erdarten sehr verschiedene chemische Eigenschaften haben; daß eine auf die Säuren ganz wirkungslos ist, während andere sich mit ihnen zu Mittelsalzen verbinden und in dieser Hinsicht sich den Alkalien anschließen. Solche Erden nannte man schon frühe terras absorbentes oder alcalinas, und zu den letzteren rechnete z. B. Fr. Hoffmann namentlich die Bittererde, als er deren auszeichnende Eigenschaften erkannt hatte. Diese alkalische Eigenschaft der Erden veranlaßte die Chemiker zu sehr verschiedenen Ansichten über die Ursachen davon; N. Lemery bekämpfte die Meinung, die bis zu ihm die herrschende gewesen war, daß jede Erde, welche eine Säure neutralisire, ein verborgenes Alkali in sich enthalten müsse, und suchte an ihre Stelle eine Theorie zu setzen, nach welcher im Gegentheil jedes Alkali erdige Theile in seiner Zusammensetzung enthalte (vergleiche Seite 44);

Kunkel hingegen meinte, das Vermögen einer Erde, eine Säure zu neutralisiren, reiche noch gar nicht zur vollkommenen Beweisführung hin, daß diese Erde alkalischer Natur sei (vergl. Seite 26). Indes wurde doch die Bezeichnung alkalischer Erden in der Folge stets beibehalten, wie denn auch Stahl (vergl. Seite 27) die Erden zu den Alkalien im weiteren Sinne rechnete. Duhamel unterschied 1736 die Erden von den Alkalien dadurch, daß die ersteren durch die letzteren aus ihren Auflösungen gefällt werden, und die alkalischen Erden insbesondere dadurch, daß sie Säuren fälligen können. So waren die hauptsächlichsten Schritte gethan, welche unserer jetzigen Eintheilung der Erden vorausgingen. Die Vertreter der antiphlogistischen Theorie stellten zwar zuerst auch noch die Erden, ohne sie weiter abzutheilen, den Laugensalzen gegenüber, aber schon Fourcroy unterschied 1793, in seinen *Elements d'histoire naturelle et de chimie*, von der Kiesel- und der Alaunerde, als den eigentlichen Erden, die Baryt-, Kalk- und Bittererde als *substances salinoterreuses*, und Berthollet rechnete 1803 die drei letzteren Körper, nebst dem Strontian, geradezu unter die Alkalien, indem er diesen überhaupt alle Substanzen zuzählte, welche die Säuren vollständig neutralisiren können. Mit diesen verschiedenen Ansichten war die Classification erreicht, welche man noch jetzt in Bezug auf die basischen Substanzen befolgt; man unterschied Alkalien, alkalische und eigentliche Erden. Wie man später neben diese Substanzen auch die Metalloxyde als basische Körper stellte, werden wir in dem Abschnitt über die Salze sehen; wie die Glieder jeder der genannten Klassen von basischen Substanzen sich vermehrten, wie hingegen aus der Reihe der Erden derjenige Stoff, welcher zur Aufstellung des Begriffs Erde eigentlich Anlaß gegeben hatte, die Kiesel-erde, hinweggenommen wurde, kann erst bei der speciellen Geschichte der betreffenden Substanzen besprochen werden.

Erkenntniß des Verhältnisses zwischen Alkalien u. Erden; Eintheilung der letzteren.

In Beziehung auf die Constitution der Alkalien, zu deren Geschichte wir jetzt übergehen wollen, habe ich Mehreres schon oben bei der Mittheilung der Ansichten über die Kausticität angeführt. Ich habe eben noch eingeschaltet, in welcher Weise man die Erden als Körper, welche den Alkalien analog sind, betrachtete; weil die Erkenntniß der Constitution der Alkalien und die der Erden später in Eins zusammenfällt. Wie sich unsere heutigen Kenntnisse über diesen Gegenstand herabgebildet, wollen wir jetzt betrachten.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden.

Gegen das Ende des 17. Jahrhunderts werden zuerst Meinungen

Ansichten über die
Constitution der Alka-
lien und Erden.
Lemery.

Stahl.

über die Constitution der Alkalien und der ihnen verwandten Körper ausge-
sprochen. N. Lemery (Seite 44) hielt sie für Verbindungen aus Säure
und elementarer Erde, welche unter dem Einfluß der Feuermaterie entstan-
den seien, Stahl und seine Schule (Seite 44—46) für Verbindungen aus
elementarer Erde, Säure und Brennbarem. Die größere Beimischung von
Säure und Brennbarem läßt die elementare Erde in den Alkalien wirksamer
erscheinen, als in den darstellbaren Erden; die Alkalien sind nach Stahl
überhaupt als (durch Säure und Brennbares) verfeinerte Erden anzusehen;
alcalia sunt terrae subtiliatae, wie er sich in dem Specimen *Becheria-*
num ausdrückt.

Ansichten der letzten
Phlogistiker.

Diese Hypothesen erhielten sich, wie wir schon oben bei der Lehre von
der Entstehung der Alkalien sahen, bis zu 1770 ungefähr; bei einigen Che-
mikern, wie bei Macquer, auch länger. Um diese Zeit begann die Meinung
vorzuwalten, die Alkalien könnten nicht künstlich erzeugt werden, und mit
der Annahme dieser Meinung fielen die früheren Ansichten über die Con-
stitution jener Körper; die Alkalien und Erden werden von den meisten
Chemikern, welche die letzten Anhänger der phlogistischen Theorie sind, für
einfache Körper, für chemische Elemente gehalten.

Diese Ansicht stand in vollkommenem Einklang mit den anderen chemi-
schen Lehren, wie sie sich zu jener Zeit in dem phlogistischen System ausge-
bildet hatten. Es wurden hier die Metallkalle für einfache Körper gehalten;
ihnen ganz analog, namentlich was die Verbindung mit Säuren angeht,
verhalten sich die Alkalien und Erden. Die Aehnlichkeit zwischen den Erden
und den Metallkalken ist besonders groß, weniger die zwischen den Alkalien
und den Metallkalken. In Beziehung auf die ersteren beiden Körper wird
deßhalb zuerst die Vermuthung ausgesprochen, daß sie in chemischer Bezie-
hung ganz analog sein möchten; Neumann bereits hatte eine Reihe frucht-
loser Versuche angestellt, um aus gebranntem Kalk ein Metall zu erhalten;
Bergman in seiner *Sciagraphia* (1782) äußerte sich bereits, daß der
Baryt ein Metallkalk sein möge, und der französische Chemiker Baron
hatte dasselbe (1760) für die Thonerde geltend zu machen gesucht. Hier
ist also schon die Ansicht dargelegt, daß die Erden und die Metallkalle
gleichartig seien, allein beide betrachtete man als einfache Körper.

In Beziehung auf die Alkalien meinten zwar noch einige Anhänger
Stahl's, in ihnen seien erdige Bestandtheile enthalten, und zwar wollte
Wenzel in seiner »Einleitung in die höhere Chemie« (1773) wissen, in

dem Kali sei dieser erdige Bestandtheil Kalkerde, in dem Natron Bittererde, was ein anderer deutscher Chemiker, J. J. Osburg zu Erfurt, in einer vor der dortigen Akademie 1785 gelesenen Abhandlung dahin erweiterte, diese Erden seien mit Phlogiston zu den genannten Alkalien verbunden; allein diese Behauptungen wurden von den eigentlichen Repräsentanten des phlogistischen Systems zur Zeit seiner Bekämpfung nicht angenommen.

Ansichten über die
Constitution der Al-
kalien und Erden.

Die Theilnehmer an der Errichtung der antiphlogistischen Theorie übernahmen von den Anhängern des vorhergehenden Systems die Alkalien und die Erden als unzerlegbare Körper. Allein in der neuen Theorie zeigte sich für diese Substanzen bald, daß sie mit Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzte betrachtet werden müssen. Die ihnen analogen Körper, die Metallkalle, wurden als Verbindungen, und zwar als sauerstoffhaltige, erkannt; mit Zuversicht zog hieraus schon Lavoisier den Schluß, daß auch die Alkalien und Erden solche Verbindungen seien. Schon in einer Abhandlung über die Nothwendigkeit einer Reform in der Nomenclatur, welche er 1787 der Akademie vorlegte, äußerte er, da wo er über den Begriff eines chemisch einfachen Körpers sprach, daß wohl bald die Alkalien und Erden aus der Reihe der einfachen Körper austreten würden, ohne indeß anzugeben, in welcher Art er die Zusammensetzung der ersteren vermuthete; in seinem *Traité élémentaire* (1789) sprach er geradezu aus, daß, da in allen Metallsalzen die Säure und die Basis sauerstoffhaltig sei, auch wohl in den Erdsalzen die Basis sauerstoffhaltig sein müsse, und daß die Erden wahrscheinlich Dryde seien, deren Metalle zum Sauerstoff größere Affinität haben, als Kohle, und deshalb nicht reducirbar seien. Diese Vermuthung Lavoisier's ging also zunächst auf die Erden; für diese bestimmte er im Voraus, daß sie Dryde seien; ich kenne keinen directen Beweis dafür, daß er auch für die Alkalien die gleiche Zusammensetzung vermuthet habe, wenn gleich aus mehreren Stellen seiner Schriften, z. B. wo er in allen Salzen den Sauerstoff für das Band hält, welches die Säure sich mit der Basis vereinigen lasse, sich indirect als wahrscheinlich annehmen läßt, daß er auch in Beziehung auf die Alkalien diese Ansicht gehabt habe.

Lavoisier.

Diese Voraussetzung Lavoisier's schien sich in der That bald bestätigen zu sollen. Kuprecht, Lehrer der Chemie an der Bergakademie zu Schemnitz, und Londy, ein junger Neapolitaner, welcher unter jenem studirte, machten nämlich 1790 ihre Versuche über die Metallisirung

Kuprecht's und
Londy's vermeint-
liche Metallisirung
der Erden.

Ansichten über die
Constitution der Al-
kalien und Erden.
Kuyrecht's und
Londy's vermeint-
liche Metallisirung
der Erden.

der Erden bekannt. Ihre ersten Versuche gingen dahin, die Erde des Zungsteins und des Wasserbleies (die Wolfram- und Molybdänsäure) zu metallisiren. Es mußten sehr unreine Zusätze oder sehr eisenreiche Ziegel angewandt worden sein, denn die Metallkörner, welche man erhielt und die größtentheils aus den Ingredienzien des Ziegels bestanden zu haben scheinen, hatten das specifische Gewicht 6,8, wenn mit Wolframsäure gearbeitet worden war, und 6,9, wenn man Molybdänsäure zu metallisiren versuchte. Durch den scheinbar guten Erfolg ermuthigt, suchten sie jetzt auch die Baryterde zu metallisiren, und im stärksten Feuer erhielten sie (aus den zugesetzten Kohlen und dem Ziegel) auch wieder metallische Körner vom spec. Gew. 6,7, welche als das Metall der Schwererde angesehen wurden. Es kam bei allen diesen Operationen wenig darauf an, was man in den Ziegel that, wenn es nur mit Leinöl getränkt war, viele Kohlen mit dabei waren und recht starkes Feuer gegeben wurde; aus der reinen Baryterde erhielt man so gut Metallkörner als aus der schwefelsauren und der salpetersauren. Darauf versuchten sie auch die Bittererde, und erhielten auch aus ihr metallische Körner vom spec. Gew. 7,3; ebenso ergab die Kalkerde Metallkörner vom spec. Gew. 6,6, aus deren Auflösung in Säuren Alkalien reine Kalkerde angeblich niedergeschlagen haben sollen. Alle diese Metallkörner wurden mehr oder weniger von dem Magnet angezogen. Auch aus der Kieselerde wurde ein ähnliches Metall erhalten. Ein österreichischer Lieutenant *Lihavsky* setzte diese Reductionen fort; er erhielt auf demselben Wege auch aus der Maunerde Metallkörner, allein er erklärte sich bald, wie noch mehrere andere österreichische Chemiker, z. B. der verdienstvolle *Jacquin* der jüngere, dahin, daß die so erhaltenen Metallkörner nicht die Metalle der Erden, sondern phosphorsaures Eisen seien (dies schien es ihnen in der Analyse zu sein; es war Phosphoreisen). Auch *Klaproth* (1791), der alsbald die Versuche mit der Baryterde wiederholte, erhielt ein metallähnliches Korn von großer Sprödigkeit, das ihm aber mehr Wassereisen (vgl. Hydrosiderum) als metallisirte Baryterde zu sein schien; ebenso erklärte *Savarefy* aus Neapel seinen Versuchen zufolge die Sache. Vollständig wurde endlich die angebliche Entdeckung als Täuschung durch *Westrum* nachgewiesen in seiner »Geschichte der neu entdeckten Metallisirung der einfachen Erden, nebst Versuchen und Beobachtungen« (1791).

Die Discussion über die Zusammensetzung der Alkalien ruhte jetzt wie-

der bis gegen 1800, wo neue Hypothesen darüber aufgestellt wurden. Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Curadeau.
 Curadeau folgerte 1799 aus einigen ungenauen Versuchen, daß Wasserstoff und Stickstoff in der Zusammensetzung des Kali's enthalten seien (vergl. Kali), und van Mons glaubte 1800 dasselbe Resultat aus Beobachtungen ableiten zu können, wo ihm Quecksilberoxyd und Kali erhitzt Salpetersäure und Wasser gegeben haben sollten. Curadeau's Versuche wurden von einer Commission des Pariser Instituts für ungenügend erklärt. Aufsehen erregte es 1800, daß auch Guyton de Morveau Guyton de Morveau. Ansichten über die Zusammensetzung der Alkalien und Erden aufstellte, welche an die früheren Hypothesen Wenzel's und Osburg's (Seite 56 f.) und die vorstehenden von Curadeau sich anschlossen. Aus Versuchen, die er gemeinschaftlich mit Desormes angestellt hatte, folgerte Guyton nämlich, das Kali habe zu näheren Bestandtheilen die Kalkerde und den Wasserstoff, und das Natron die Bittererde und den Wasserstoff. Aber auch Kalkerde und Bittererde seien nicht einfach, sondern die erstere bestehe aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, die zweite hingegen aus Kalkerde und Stickstoff, so daß sich Kalkerde und Bittererde nur durch verschiedenen Stickstoffgehalt unterscheiden. Hiernach wären die letzten Bestandtheile der Alkalien und Erden Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

Diese Schlussfolgerungen, welche aus ungenauen, mit unreinen Substanzen angestellten, Versuchen gezogen worden waren, wurden nicht weiter unterstützt und blieben vollkommen wirkungslos auf die Ansichten der Chemiker. Ebenso wenig gewannen Winterl's Behauptungen dauernde Gültigkeit, wenn sie gleich im Anfange dieses Jahrhunderts einige Gläubige fanden. Ich habe schon im zweiten Theile (Seite 283) seiner vermeintlichen Entdeckung der Andronia erwähnt, und angegeben, in welchem Zusammenhange dieser Grundstoff seiner Meinung nach mit den Alkalien und Erden steht. Einen ähnlichen Grundstoff glaubte er noch in verschiedenen Marmorarten und Stalaktiten entdeckt zu haben, die Thelike, welche man aus diesen Substanzen erhalten sollte, wenn man sie in Salzsäure auflöse, mit Ammoniak niederschlage, abfiltrire, und das Filtrat mit kohlenfaurem Kali fälle. Der Niederschlag, der dann entstehe, sei ein starkes Alkali, und verwandle sich, was das Merkwürdigste ist, dem galvanischen Strome ausgesetzt an dem positiven Pole in Flußspathsäure. Diese Schwindeleien verloren bald den Einfluß, welchen sie kurze Zeit ausgeübt hatten, da die angeblichen Versuche um so weniger gelangen, je bessere che-

Winterl.

Ansichten über die
Constitution der Al-
kalien und Erden.

H. Davy.

mische Kenntnisse der hatte, welcher sie anstellte (vergl. II. Theil, Seite 284); die Andronia und die Thelike erhielten sich nicht länger in der Reihe der alkalischen Substanzen, und ebenso wenig wurde ihnen ein Einfluß auf die Bildung der letzteren zugestanden. Wohl aber wurde man durch alle diese verunglückten Versuche vorsichtiger in den Hypothesen über die Zusammensetzung der Alkalien und Erden, und die Ansicht, daß sie durch chemische Mittel unzerlegbar seien, schien befestigter als vorher. Ueberrascht wurden somit die Chemiker 1807 durch H. Davy's Entdeckung, daß sich das Kali wie das Natron durch die galvanische Electricität zerlegen und das darin enthaltene Metall reducirt darstellen lasse. Bald wurden Davy's Versuche wiederholt und bestätigt, bald seine Ansicht allgemein angenommen, daß die Alkalien Dryde darstellbarer Metalle seien, obgleich Gay-Lussac und Thénard eine Zeitlang dagegen behaupteten, diese Metalle seien als Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff anzusehen. Die heutige Lehre von der Zusammensetzung der fixen Alkalien ist von Davy's Versuchen (1807) an zu datiren; in dem folgenden Jahre fügte er die Beweise hinzu, daß auch die Erden die gleiche Constitution haben, daß auch sie Dryde darstellbarer Metalle sind. Berzelius und Pontin reducirten zuerst die letzteren 1808 aus Baryt und Kalkerde, stellten sie aber nur mit Quecksilber amalgamirt dar; Davy gelang es gleichfalls 1808, aus den Amalgamen die metallische Basis des Baryts, des Strontians, des Kalkes und der Bittererde zu erhalten. Das Metall aus der Kieselerde stellte Berzelius 1823 dar; die Reduction des Metalls aus der Zirkonerde bewirkte er 1824, nachdem er die Doppelverbindung aus diesem Metall mit Fluor vereinigt und Fluorkalium entdeckt hatte. Die Reduction der Metalle aus Alaunerde, Beryllerde und Yttererde gelang endlich Wöhler 1827 und 1828 aus den wasserfreien Chlorverbindungen, deren Darstellung 1826 Berstedt gelehrt hatte. So wurde für die verschiedenartigsten Erden gefunden, was Davy zuerst für die feuerfesten Alkalien festgestellt hatte, daß sie Dryde sind. Ueber die einzelnen historischen Umstände hinsichtlich der Darstellung dieser verschiedenen Metalle habe ich in der speciellen Geschichte der betreffenden Körper zu berichten, ebenso wie ich die Erkenntniß der Constitution des Ammoniaks erst bei der ausführlicheren Besprechung dieser Substanz abhandeln werde, da derselben in der allgemeinen Geschichte der Alkalien nur in Beziehung auf die Classification und die Kausticität Erwähnung ge-

schehen konnte, das genauere Studium ihrer Zusammensetzung hingegen einen ganz andern Gang nahm, als die Erforschung der Constitution aller anderen alkalischen Substanzen aus der unorganischen Chemie.

Wir haben im Vorhergehenden die Berichterstattung über die Erkenntniß der alkalischen Substanzen im Allgemeinen weit genug fortgeführt, daß wir diesen Gegenstand als beendigt ansehen können, und wir wollen jetzt zu der Betrachtung übergehen, in welcher Weise man die Producte der Vereinigung von Säuren und Alkalien, die Salze im engeren Sinne, kennen lernte.

Entwicklung der Kenntnisse über die eigentlichen Salze.

Ueber die weitere Bedeutung des Begriffs Salz habe ich oben, Seite 2 bis 7, gesprochen; hier haben wir die Ansichten über die Salze im engeren Sinne, als die Producte der Vereinigung von Säuren und Basen, zu betrachten.

Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Auegleichung desselben in den Salzen.

Der Gegensatz zwischen den Säuren und Alkalien wurde erkannt und angegeben, sobald die Chemie eine wissenschaftliche Stellung einnahm; in dem Anfang des 17ten Jahrhunderts wurde dieser Gegensatz bestimmt ausgesprochen.

Sehr verschiedene Ansichten hatte man darüber, in welcher Art dieser Gegensatz stattfindet, und in sehr verschiedener Weise bezeichnete man ihn und sein Verschwinden. Denn die deutlichere Erkenntniß dieses Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien erhielt man in der Wahrnehmung, daß er aufgehoben wird, wenn man diese Körper vereinigt, daß die Verbindungen, welche sich dann ergeben, weder saure noch alkalische Eigenschaften haben.

Viele Chemiker betrachteten zwar, wie wir schon oben gesehen haben, alle Säuren, Alkalien und eigentlichen Salze als Salze, und vermutheten in ihnen etwas Gemeinsames, — so, daß man selbst an eine Verwandlung von Säure in Alkali glaubte, und somit diese Substanzen nicht als einander vollkommen fremde ansah, — allein diese Chemiker erkannten doch den Ge-

Erkenntniß des Gegenfages zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung desselben in den Salzen.

gensatz zwischen fertig gebildeten Säuren und fertig gebildeten Alkalien an. Kunfel bezeichnete ihn in der Art, daß er den Säuren eine heiße, brennende, den Alkalien eine kalte Natur zuschrieb. Andere Chemiker drücken diesen Gegensatz zwischen Säuren und Alkalien und das Aufheben desselben in den Neutralsalzen in anderer Weise, oft nur bildlich, aus; das Gemeinsame in ihren Aussprüchen ist nur, daß sie alle in den Säuren ein actives, in den Alkalien ein passives Princip erblicken, und die Mittelsalze als indifferente Körper betrachten. So wird von den Chemikern des 17ten Jahrhunderts das Alkali im Allgemeinen manchmal als Chaos, die Säure als Spiritus impraegnans bezeichnet. So werden in der Histoire de l'Academie des Sciences für 1700 die theoretischen Folgerungen Homberg's aus seinen Versuchen über die Mengen von Alkalien und Erden, die eine bestimmte Menge Säure neutralisiren, folgendermaßen zusammengefaßt: Si la force des acides consiste à pouvoir dissoudre, celle des alcalis consiste pour ainsi dire à être dissolubles, et plus ils le sont, plus ils sont parfaits dans leur genre; die Menge von Säure, welche gleiche Gewichtsmengen verschiedener Alkalien aufnehmen, betrachtet Homberg als das Maß der passiven Kraft dieser Alkalien, und umgekehrt die Menge Alkali, welche dieselben Quantitäten verschiedener Säuren aufnehmen, als das Maß der activen Kraft dieser Säuren. Nach der Anschauungsweise, die N. Lemery vorzugsweise vertrat, daß nämlich die Säuren spitzige, die Alkalien hingegen poröse Körper sind, nannte man auch die Säuren corpora impleta, die Alkalien corpora vacua. Nach Boerhave wurden von einigen früheren Chemikern die ersteren auch corpora masculina, die letzteren foemina, und die eigentlichen Salze, welche weder sauren noch alkalischen Charakter haben, hermaphrodita genannt.

Benennung der eigentlichen Salze.

Bald bekamen die eigentlichen Salze passendere Benennungen, sobald man ihr Verhältniß zu den Alkalien und Säuren genauer erkannte. Van Helmont um 1620, der bereits wußte, daß sich ein Mittelsalz aus den beiden letzteren Stoffen bildet, nannte es sal salsum, im Gegensatz zu sal acidum und sal alcali; ebenso bezeichnete auch Lachenius alle Mittelsalze als salsa, und N. Lemery als sels salés. Viel später erst kommt die Bezeichnung Neutralsalz vor, und später noch der Ausdruck Neutralisiren. Wo wir jetzt das letztere Wort brauchen, da sagt noch Sylvius de le Boë immer vim acidi infringere oder alcali saturare. Der Ausdruck Neutralisiren kam erst in Gebrauch, nachdem man die Mittelsalze als salia

neutra zu bezeichnen angefangen hatte, und dies geschah in der Meinung, ^{Benennung der eigentlichen Salze.} die Körper, welche wir jetzt als die eigentlichen Salze betrachten, seien gar keine Salze. Bei der ausgedehnten Anwendung des Begriffs Salz unterschieden viele Chemiker gegen 1700 als Unterabtheilungen nur die entgegengesetzten Substanzen von alkalischem und von saurem Charakter, *salia acida* und *alcalina*; die Mittelsalze sind keins von beiden, also *salia neutra*. Diese Benennung wurde bald allgemein; so bedient sich ihrer Fr. Hoffmann öfters und nennt z. B. das Bittersalz *sal quoddam neutrum*; Boerhave faßt das Kochsalz, den Salmiak, den Salpeter, den Borax als *salia neutra* zusammen. Zu derselben Zeit fing man auch an, die aus der Vereinigung von Säure und Alkali, den *salibus simplicibus*, entstehenden Salze *salia composita* zu nennen. Stahl bezeichnet in seiner Betrachtung von den Salzen in demselben Sinne das schwefelsaure Kali als ein *doppeltes Salz*, und Kunkel in seinem »Laboratorium« den Alaun als ein *sal duplicatum*; auch die Bezeichnung *salia media* stammt aus jener Periode.

Was nun als *Sal salsum, medium, oder neutrum* zu verstehen sei, ^{Aufsichten über die Metallsalze.} darüber waren die Begriffe längere Zeit ziemlich unklar. Lange rechnete man zu ihnen alle die Körper, die bei salzartigen Eigenschaften (starkem Geschmack und Auflöslichkeit) weder sauren noch alkalischen Charakter haben, und die dabei kein Metall enthalten. Die metallhaltigen Salze unterschied man als *Vitriole*, obgleich schon Geber die aus den Metallen hervorgehenden Salze kannte und als solche bezeichnete, wenn anders die unter dem Titel *Testamentum Geberi, regis Indiae, de salibus animalium, piscium, volatilium, vegetabilium et aliorum* cursirende Schrift wirklich jenem berühmten Chemiker angehört, und die Uebersetzung treu ist. *Ex metallis etiam fiunt sales*, heißt es hier, *post ipsorum calcinationem, et sales habent vim penetrativam et fixativam, ratione subtiliationis et acuitatis suae, ex eo quod sunt de rebus fixis et diu calcinatis in igne.*

Die späteren Chemiker trennen alle die Vitriole von den Salzen; der Name für die ersteren scheint gegen das Ende des 12. Jahrhunderts in Aufnahme gekommen zu sein; Albertus Magnus ist der erste Schriftsteller, bei welchem sich die Bezeichnung findet, und zwar zunächst für den Eisenvitriol, welcher in seiner Schrift *de rebus metallicis* Erwähnung findet als *atramentum viridum, quod a quibusdam vitreolum vocatur*. Der Glas-

Ansichten über die
Metallsalze.

glanz des Vitriols, welcher zu dieser Benutzung Anlaß gab *), war übrigens schon von den Alten bemerkt worden; Plinius sagt von dem in Drusen krystallisirten (Eisen und Kupfer enthaltenden), indem die aus dem Wasser sich ausscheidende Substanz bei ihm *limus*, Schlamm, genannt wird: *Adhaerescens limus vitreis acinis imaginem quandam uvae reddit. Color est coeruleus, perquam spectabili nitore, vitrumque esse creditur.*

Der Glasglanz und die Bildung aus einem Metall waren die Kennzeichen, an welchen man die Vitriole erkannte. *Vasilius Valentinus* nennt jedes krystallisirte Metallsalz Vitriol, den krystallisirten Grünspan, den Bleizucker, das salpetersaure Quecksilber sowohl, wie den eigentlichen Kupfer- und Eisenvitriol; in seinem letzten Testament, da, wo er von dem Universal der ganzen Welt handelt, sagt er: »Der Vitriol ist den Metallen vor den anderen allen befreundet und am nächsten verwandt, wie denn aus allen ein Vitriol oder Krystall kann gemacht werden, denn Krystall und Vitriol wird für Eins erkannt.« So auch unterschied *Paracelsus* den Vitriol, unter welchem Namen er den Kupfer- und Eisenvitriol gleichfalls mit vielen Verwechslungen noch zusammenfaßt, von dem Alaun, weil der letztere nicht aus einem Metall entsteht, und äußert sich in seinem zweiten Tractat *de generibus salium*: »Darum, dieweil der Vitriol der *Veneri*« (dem Kupfer) »dermaßen verwandt ist, und ist doch ein Salz, so wird er ein Mineral und nimmt sein Corpus aus dem Liquor der Metallen, darum er flüßig und glänzend erscheint, in seltsamer Form und Gestalt; der Alaun aber hängt in nichts den Metallen an, sondern ist frei ein Salz, das allein in der Säure steht, und nimmt sein Corpus aus der Vermischung

*) *Vasilius Valentinus* giebt in seinem letzten Testament, da, wo er »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, eine andere Ableitung der Bezeichnung Vitriol, die indeß nur ein Wortspiel, ohne Grund, ist. Er sagt von der unreinen (Kupfer und Eisen enthaltenden) Vitriollösung: »Obwohl es vom gemeinen Manne nur Kupferwasser genannt wird, haben es doch die alten weisen Meister wegen seiner unaussprechlichen Tugend und Würbigkeit erhöht, und *Vitriol* oder *Vitriolum* genannt, um der Ursach willen, weil sein geistlich *Oleum* alle drei *Principia* aller *victoriae* in sich hält und begreift.« — Richtiger giebt *Agricola* in seiner Schrift *de natura fossilium* die Ableitung an: *Atramentum candidum postissimum stiriae figura reperitur Goslariae, translucidum crystalli instar; nec caeruleum nec viride caret perspicuitate; unde superior aetas atramento sutorio vitrioli nomen imposuit.*

der Erden; aber der Vitriol nicht, sondern allein aus der Vermischung der Ansichten über die
Metallsalze. metallischen Corporen. «

N. L^emery definiert 1675 den Vitriol als ein *minéral composé d'un sel acide et d'une terre sulphureuse*. Er berücksichtigt somit den Metallgehalt weniger, aber beachtet dafür, und zu seiner Zeit zuerst geschah dies, daß in dem Vitriol etwas Schwefeliges enthalten ist; doch läßt er dies noch auf die Basis gehen, und nicht auf die Säure. Boerhave 1732 nennt gleichfalls alle Metallsalze vitriolische Körper; *an non videmus, acidum cum metallis adunari in massas vitriolicas?* fragt er. Die Vitriole handelt er nicht unter den Salzen ab, sondern unter den Halbmetallen; er definiert sie als *semimetalla ex metallo vero et adjuncto sale (acido) constantia*; doch zählt er nur solche auf (Eisen- und Kupfervitriol), welche Schwefelsäure enthalten, ohne jedoch darauf aufmerksam zu machen. Un- eigentlich nur, und lediglich in Beziehung auf die Löslichkeit in Wasser, nicht anderer Analogien wegen, lassen sich nach ihm die Vitriole mit den Salzen vergleichen: *Ad salina genera referimus, respectu menstrui aquei, vitriola dicta chemicis vel crystallos, quae fiunt, quoties sales solventes, acidi imprimis, discerpserunt metalla in ramenta minima atque iisdem arte adhaerescencia, concresecunt una in glebular, in aqua dilui aptas integre, sine ulla faece omnino, quamdiu nimirum hanc vitrioli veram formam obtinent.*

Fast gleichzeitig mit diesen Aussprüchen Boerhave's, welche die Bezeichnung Vitriol noch unbestimmt auf jedes Metallsalz gehen ließen, und doch die Vitriole noch von den eigentlichen Mittelsalzen trennten, bereitete sich ein richtigeres Verständniß vor, was unter den Vitriolen zu verstehen sei und in welchem Verhältniß sie zu den Salzen stehen. C. J. Geoffroy zeigte 1728, daß die bisher vorzugsweise als Vitriole bezeichneten Körper sämtlich Schwefelsäure in sich enthalten und salzartiger Natur sind; in Folge dieses wird der Name Vitriol von nun an den schwefelsauren Salzen ausschließlich beigelegt; die schwefelsauren Metallsalze werden zuerst, und dann auch alle anderen, den Neutralsalzen gezählt. In dieser Weise dehnt sich der Begriff eines zusammengesetzten oder Mittelsalzes von den Alkali- und Erdsalzen auf die Metallsalze aus; um 1750 werden dieselben allgemein zu den eigentlichen Salzen gerechnet.

Ich habe weitläufiger darüber gehandelt, wie man längere Zeit einen Unterschied zwischen Vitriolen und Salzen machte, weil daraus die Unbe-

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung.

stimmtheit in Betreff des letztern Begriffs deutlicher hervorgeht. Längere Zeit gab die Zusammensetzung keinen Anhaltspunkt dafür ab, ob ein Körper ein Salz zu nennen sei. Wir wollen jetzt sehen, wie man die eigentlichen Salze als aus Säure und Basis bestehend kennen lernte.

Van Helmont ist der Erste, welcher bestimmt ausspricht, daß jede Säure durch Vereinigung mit einem entgegengesetzten Körper eine salzige Verbindung gebe; so z. B. sagt er von der Wirkung des Alkali's in der Galle auf die Säure, die im Magen sich vorfindet: *Mirum dictu, quod acidus cremor salis saporem confestim acquirat, suumque salem acidum in salem salsum adeo libenter commutat; an einer andern Stelle: Fel acidum salem stomachi convertit in salem salsum, und öfters noch in ähnlicher Weise. Glauber trennte als Bestandtheile vieler Salze Säure und Laugensalz, ohne indeß den Begriff eines Salzes wirklich auf diese Zusammensetzung zurückzuführen; ebenso Sylvius de le Boë. Auch wurde damals noch nie ein Körper Salz genannt, weil er aus Säure und Alkali sich zusammensetzt, sondern nur, wenn er geschmackeregend und löslich ist; so geht aus Zwelffer's *Animadversionibus in Pharmacopoeam Augustanam* (1667) hervor, daß man damals das schwefelsaure Kali, welches bei Vermischung von Vitriolöl mit starker Kalilauge sogleich sich ausscheidet, seiner vermeintlichen Unlöslichkeit halber nicht zu den Salzen, sondern zu den Magisterien rechnete; dasjenige aber, was aus verdünnten Auflösungen langsam herauskrystallisirt, wurde als Salz betrachtet. Lachenius sprach in seinem *Hippocrates chemicus* 1666 zuerst die Zusammensetzung der eigentlichen Salze im Allgemeinen aus, daß alle sich in Säure und Alkali zerlegen lassen: *Omnia salsa in duas dividuntur partes, in alcali nimirum et acidum; ihm folgt M. Lemeroy, der in seinem Cours de chymie ein sel salé definiert als un mélange d'acide et d'alcali, ou plutôt un alcali soulé ou rempli d'acide. Stahl ist in Beziehung auf die Constitution der Neutralsalze etwas undeutlich, hauptsächlich wegen der Verwirrung, die aus der Zusammenfassung der Alkalien und Säuren mit den eigentlichen Salzen unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Salz hervorgeht, und dadurch, daß er in den letztern bald bestimmte nähere Bestandtheile, z. B. in dem Kochsalz eine besondere Säure und ein besonderes Alkali, anerkennt, bald wieder die Salze als den Uebergang von den Säuren zu den Alkalien bildend, und mit diesen gleiche Grundstoffe, die Universalsäure; erdige Beimischung und Wasser enthaltend, betrachtet. Ich werde auf seine Ansichten**

gleich nachher weitläufiger zurückkommen. Boerhave erkennt es in seinen *Elementis chemiae* nicht als wahrscheinlich an, daß die sogenannten Neutralsalze aus der Vereinigung von Säure und Alkali entstanden seien; er giebt zu, daß sich aus einigen von ihnen eine Säure, aus anderen ein Alkali ziehen lasse, allein es lasse sich dies auch als eine Umwandlung durch das Feuer ansehen. Zu den Neutralsalzen rechnet er den Salmiak, das Kochsalz, den Salpeter, den Borax; in Bezug auf ihre Zusammensetzung trägt er Bedenken, dem Tachenius beizustimmen. *Chemistae, praecipue post Ottonis Tachenii scripta de acido et alcali, voluere, omnes illos sales ex acido et alcali, prius natis, coaluisse, sicque in rerum natura fuisse demum productos. Multa super hac materia cogitanti succurrunt; credibile admodum, salem in mari exstitisse prius, quam spiritus acidus hujus salis ullam notam suae dederit praesentiae, prius quam ullum alcali fixum de plantis exustus fuerit repertum.* Er meint hiernach, das Salz habe eher bestanden, als die Säure und das Alkali, also könne es nicht aus der Vereinigung dieser Körper entstanden sein; er fügt noch einen Beweis hinzu, daß in dem Kochsalz gar kein Alkali enthalten sei, worüber man die specielle Geschichte des Natrons vergleichen mag. Die Säuren und Alkalien sieht er nicht als die eigentlichen Bestandtheile der natürlich vorkommenden Salze an, denn wenn man diese vermeintlichen Bestandtheile ausscheide und wieder vereinige, so erhalte man Substanzen von zwar ähnlicher, aber doch immer etwas anderer Beschaffenheit, als die ursprünglichen Salze waren. *Fateor Acida, affusa lege artis Alcalicis, regeneratos dare sales, qui quum proxime videntur accedere ad eos sales integros, de quibus igne expulsi fuerant illi spiritus acidi. Sed tamen aliquid semper observatur discriminis inter nativos illos sales, interque regeneratos.* Wohl aber erkennt er die Zusammensetzung aus Säure und Alkali für die von ihm sogenannten *salina composita* an, die er von den *salibus neutris* trennt, und definirt sie nach der Zusammensetzung; als solche betrachtet er z. B. die essigsauren Salze.

Die Begründung der neueren Ansichten darüber, was Salz zu nennen sei, verdanken wir G. F. Nouvelle*), dessen Abhandlung über diesen Ge-

Genauere Bestimmung des Begriffes Salz nach der Zusammensetzung.

Nouvelle.

*) Guillaume François Nouvelle war 1703 zu Mathieu, einem Dorfe nahe bei Caën in der Normandie, geboren. Seine ersten Studien machte er in dem College zu Caën; später studirte er zu Paris, wo er sich als Apo-

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung.
 Rouelle.

gegenstand in den Memoiren der Pariser Akademie für 1744 erschien. Wie schwankend die Meinungen über diesen Gegenstand vor ihm waren, ergibt sich sehr gut aus der Einleitung zu seiner Abhandlung, die wir zur Vervollständigung des eben Berichteten hier mittheilen. La plupart des chymistes, sagt Rouelle, ne donnent le nom de sel neutre, moyen ou salé, qu'à un très petit nombre de sels; il y en a même eu qui n'ont donné ce nom qu'au seul tartre vitriolé, demandant pour caractère de ces sels que l'acide et l'alcali qui les forment, soient tellement unis qu'ils résistent à toute décomposition; d'autres ont admis avec le tartre vitriolé les deux sels neutres formés par l'union des acides du sel marin et du nitre à des bases alcali fixes, tels sont le sel marin et le nitre; d'autres y joignent trois autres sels formés par l'union des trois acides à un alcali volatil, qui sont le sel ammoniacal secret de Glauber ou le sel ammoniacal vitriolique, le sel ammoniacal ordinaire, et le sel amoniacal nitreux; il y a eu d'autres Chymistes qui ont joint au nombre de ces sels neutres plusieurs autres substances salines. Je donne à la famille des sels neutres toute l'extension qu'elle peut avoir; j'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alcali fixe, un alcali volatil, une terre absorbante, une substance métallique, ou une huile.

Der Begriff der eigentlichen Salze war somit festgesetzt, und zwar nur auf die Kenntniß der Zusammensetzung gegründet; als Mittelsalz wurde

thefer niederließ, und sich bald in der Chemie so auszeichnete, daß er 1742 zum Demonstrator der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt wurde. Später bekleidete er noch die Stelle eines Inspectors der Apotheke in dem Hôtel-Dieu. Die Akademie der Wissenschaften nahm ihn 1742 als chimiste-adjoint auf, und ernannte ihn 1752 zum associirten Mitglied. 1768 legte er seine Lehrstelle nieder; 1770 starb er zu Passy. Mehrere Abhandlungen von ihm sind in den Memoiren der Pariser Akademie, Rozier's Observations et mémoires sur la physique, dem Journal de Médecine und anderen Zeitschriften enthalten. Er hauptsächlich verbreitete das Studium der Chemie in Frankreich, und in seinen Vorlesungen bildeten sich viele der ausgezeichnetsten Chemiker, welche Frankreich gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts besaß. — Weniger bedeutend war sein jüngerer Bruder, Hilaire Marin Rouelle (geboren 1718, gestorben 1778), welcher dem vorher besprochenen in seinem Lehramte folgte. Unter seinen chemischen Schriften nennen wir hier nur sein Tableau de l'analyse chymique (1774).

jede Verbindung einer Säure mit einer Basis betrachtet. Der letztere Name, als die Bezeichnung jeder Substanz, die sich mit einer Säure zu einem Salz verbinden kann, ist von den französischen Chemikern in die Wissenschaft eingeführt worden, und zwar kommt derselbe seit 1730 etwa öfter vor. Ich kann nicht mit Bestimmtheit sagen, wer ihn zuerst aufgestellt hat; Duhamel ist einer der Ersten, die sich seiner häufiger bedienten. Ueber den Sinn, welchen man mit dem Gebrauche dieses Wortes verband, kann eine Stelle aus Rouelle's Abhandlung über die Neutralsalze (1754) Aufschluß geben, wo dieser sagt: *J'ai étendu le nombre des sels autant qu'il était possible, en définissant génériquement le sel neutre, un sel formé par l'union d'un acide avec une substance quelconque, qui lui sert de base et lui donne une forme concrète ou solide.* (Eine der letzteren ähnliche Umschreibung brauchte Stahl, um das auszudrücken, was wir jetzt Basis nennen; die Substanz, welche in dem Kochsalze mit Säure verbunden ist, wird bei ihm in dem Specimen Becherianum [1702] als *materia illa, quae sali corpus praebet*, bezeichnet.)

Ernauerte Bestimmung des Begriffes Salz nach der Zusammensetzung.

Rouelle betrachtete nur die Zusammensetzung als den Charakter eines Mittelsalzes bestimmend; er sagte sich zuerst von der Ansicht los, daß jedes Salz geschmackerregend und leichtlöslich sein müsse. In seiner Abhandlung über die Neutralsalze, welche die Memoiren der Pariser Akademie für 1754 enthalten, vindicirte er z. B. dem Calomel und dem Hornblei einen Platz unter den Neutralsalzen. Daß diese, der jetzigen ganz entsprechende, Meinung bei den zunächst folgenden Chemikern keinen Anklang fand, ergiebt sich aus dem Seite 6 Mitgetheilten, wo wir sahen, daß selbst noch Bergman und Kirwan eine bestimmte Löslichkeit für ein wesentliches Kennzeichen jedes Salzes ansahen. Lavoisier und seine Schule waren es erst, welche es allgemein einführten, die Bezeichnung als Mittelsalz allen Zusammensetzungen von Säure und Basis, ohne Rücksicht auf Löslichkeit, beizulegen.

Betrachten wir jetzt die Ansichten über die Eintheilung der Mittelsalze. Von den sauren und alkalischen Salzen trennte man diese schon länger, wie wir Seite 62 f. sahen; auch geht aus dem oben Angeführten schon hervor, daß man früher unter den ersteren keineswegs das verstand, was wir jetzt als saure und basische Salze bezeichnen. Diese letztere Distinction der

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältnis der Bestandtheile.

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

Mittelsalze geht gleichfalls von *Rouelle* aus. In der eben erwähnten Abhandlung über die Neutralsalze von 1754 sprach er es zuerst aus, daß die Basen sich in verschiedenen Verhältnissen mit Säuren verbinden können. Er unterschied Neutralsalze mit Ueberschuß an Säure (*sel neutres avec excès ou surabondance d'acide*) als solche, welche mehr von der Säure enthalten als nöthig ist, um die Basis zum Mittelsalze zu machen; diese Salze werden nach ihm daran erkannt, daß sie leicht löslich und sogar an der Luft zerfließlich sind, auf Pflanzenfarben wie Säuren reagiren und meist mit Alkalien aufbrausen; — vollkommne oder salzige Neutralsalze (*sels neutres parfaits ou salés*), wo die Basis mit Säure genau gesättigt ist; diese haben eine mittelmäßige Auflöslichkeit, und ihre Lösung reagirt nicht auf die Pflanzenfarben; — endlich Neutralsalze mit wenig Säure (*sels neutres, qui ont une très petite quantité d'acide*), die deshalb schwierig oder gar nicht auflöslich seien, wie das Hornsilber z. B.; diese haben insofern den Charakter eines vollkommenen Neutralsalzes, als sie die Pflanzenfarben nicht ändern. *Rouelle* bestrebt sich hier besonders zu zeigen, daß in der erstern Klasse von Salzen, den Neutralsalzen mit Ueberschuß an Säure, die überschüssige Säure nicht bloß beigemischt, sondern wirklich mit der Basis chemisch verbunden ist. *Il ne faut pas que l'acide soit simplement mêlé avec le sel neutre, il faut qu'il y ait cohérence de l'acide avec les autres parties, qu'il fasse combinaison, et qu'il y en ait une juste quantité; l'excès d'acide a aussi son point de saturation.* Er zeigt dies in einer Weise, die erst viel später bei den Chemikern allgemeiner üblich geworden ist. Das erste saure Salz, für welches er es zu beweisen sucht, ist der Sublimat; er hält, wie noch viele Chemiker nach ihm, das Calomel für neutrales salzsaures Quecksilber, den Sublimat für salzsaures Quecksilber mit Ueberschuß an Säure. Er zeigt nun, daß die Quantität Säure, welche im Sublimat mehr enthalten ist als im Calomel, beständig ist, und daß man nicht Calomel mit mehr oder weniger überschüssiger Säure oder Sublimat mit noch größerem Gehalt an Salzsäure, als gewöhnlich in ihm enthalten ist, darstellen kann. Daß die überschüssige Säure im Sublimat chemisch gebunden sei, schließt er weiter daraus, daß sie in ihm in fester Gestalt enthalten ist, bei der Sublimation sich nicht von ihm trennt, und auch nicht bei der Auflösung, sondern daß der Sublimat unverändert wieder herauskrySTALLISIRT. Also seien Calomel und Sublimat chemische Verbindungen des Queck-

silbers mit verschiedenen Mengen von Salzsäure. Als weitere Beispiele für solche Salze mit verschiedenem Säuregehalt nennt er den mineralischen Turpeth (basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd) und das Salz, welches bei der Zersetzung der Auflösung von Quecksilber in Schwefelsäure durch Wasser in Lösung bleibe und krystallisirt erhalten werden könne; die beiden Zersetzungsproducte der Spießglanzbutter (Chlorantimon) mit Wasser: das Algarothpulver und das in Lösung bleibende Salz; die beiden Salze, welche ebenso bei der Zersetzung des salpetersauren Wismuths mit Wasser entstehen; endlich den gewöhnlichen vitriolisirten Weinstein und den mit Vitriolsäure übersättigten (neutrales und saures schwefelsaures Kali), von welchem letztern er bereits angiebt, daß er sich krystallisirt darstellen lasse. Er schließt damit, daß also jetzt die Mittelsalze in drei Klassen zu theilen seien, die mit Ueberschuß an Säure, die vollkommen salzigen und bei Löslichkeit neutralen, und die mit höchst wenig Säure verbundenen. Mit Recht sagt er: Ces observations répandent des lumières sur quantité de faits importants et de procédés, et mettent sur la route de leurs étologies. Ce travail change, pour ainsi dire, la face de la Halotechnie (Lehre von den Salzen).

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältnis der Bestandtheile.

Bei *Rouelle* wird also unter einem Neutralsalze verstanden, was wir jetzt als ein eigentliches Salz bezeichnen; während er auch die sauren und basischen Salze unter den allgemeinen Begriff der Neutralsalze bringt, schränken wir diesen auf die Salze ein, welche er als *sels neutres parfaits* unterschied. Die letztere Beschränkung, womit zugleich der Verwirrung vorgebeugt wurde, welche durch *Bergman's* eigenthümliche Definirung der Neutralsalze und ihre Unterscheidung von den Mittelsalzen entstehen konnte (vergl. folgende Seite), ist seit der Ausbreitung des antiphlogistischen Systemes üblich.

Rouelle fand einen heftigen Widersacher an *Baumé*, welcher mehrere Abhandlungen gegen die von jenem entwickelten Ansichten in der Pariser Akademie las, die in dem *Journal de Médecine* und der *Gazette de Médecine* gedruckt wurden; seine Einwürfe stellte *Baumé* in seiner *Chymie expérimentale et raisonnée* (1773) zusammen. Er behauptete, die von *Rouelle* angegebene Zerlegung der Spießglanzbutter und der salpetersauren Lösung des Wismuths in ein Salz mit Ueberschuß an Säure und in eins mit Ueberschuß an Basis habe nicht Statt; es scheide sich hierbei ein Niederschlag ab, der gar kein Salz sei, denn man könne ihm durch Waschen alle

Eintheilung der
Salze nach dem
Mengenverhältniß
der Bestandtheile.

Säure entziehen; die Flüssigkeit, in welcher dieser Niederschlag sich abgeschieden habe, enthalte kein saures Salz, sondern Salz und freie Säure. Auch in dem mit Säure übersättigten vitriolisirten Weinstein sei der Ueberschuß der Säure nicht chemisch gebunden. Wenn man Vitriolsäure über Sand destillire, so hänge sie diesem an, wie in *Rouelle's* übersättigtem vitriolisirten Weinstein dem letztern, und doch sei im erstern Falle an chemisches Gebundensein nicht zu denken. Die Kraft, welche den Ueberschuß der Vitriolsäure an dem vitriolisirten Weinstein festhalte, sei nicht chemische Verwandtschaft, sondern eine Art Zusammenhang, der in der Juxtaposition bestehe.

Rouelle's Lehre gewann einen Vertheidiger an *Bayen*, welcher die von jenem angegebenen Thatsachen in mehreren Abhandlungen, welche das *Journal de Physique* für 1774 und 1775 enthält, bestätigte und neue hinzufügte. *Bergman*, in seinen Anmerkungen zu *Scheffer's* (von ihm herausgegebenen) chemischen Vorlesungen (1775), trug gleichfalls die *Rouelle's*chen Ansichten vor. Er wandte hier eine unterscheidende Nomenclatur an, welche noch mehrere der nach ihm folgenden Chemiker beibehielten, indem er den bisher mit einander immer synonym gebrauchten Worten Neutral- und Mittelsalz verschiedene Begriffe unterlegte. *Bergman* nannte Neutralsalze die Verbindungen aus Säuren und Alkalien, welche die Pflanzenfarben nicht verändern; Mittelsalze nannte er die Verbindungen von Säuren mit Erden und Metallen, und unterschied diese in saure, basische und Neutralsalze (die Mittelsalze nennt *Bergman* sonst auch noch analoge Salze, im Gegensatz zu den eigentlichen aus Säure und Alkali bestehenden Salzen, und unterscheidet die neutralen als vollkommene, von den sauren und basischen als unvollkommenen Mittelsalzen). Derjenige Chemiker aber, welcher hauptsächlich zur Annahme der *Rouelle's*chen Eintheilung der Mittelsalze in saure, neutrale und basische beitrug und zugleich den Beweis kräftig führte, daß in ihnen allen sämtliche Bestandtheile chemisch gebunden sind, war *Berthollet*, der in seiner *Statique chymique* (1803) weitläufiger sich darüber verbreitete.

Eintheilung der
Salze nach der
Anzahl der
Bestandtheile.

Wir haben jetzt gesehen, wie die heutige Eintheilung der Mittelsalze, was das Mengenverhältniß der Bestandtheile betrifft, in die Wissenschaft eingeführt wurde; betrachten wir nun die Eintheilungen, welche auf Grund der Anzahl der Bestandtheile für nöthig befunden wurden.

Die Zahl der Bestandtheile in den Mittelsalzen deutete man bereits um 1700 in der Art an, daß man sie *salia composita*, im Gegensatz zu den einfachen Salzen, den Säuren und Alkalien, nannte. Angeführt wurde außerdem schon oben, daß sich für die zwei Bestandtheile enthaltenden Mittelsalze bereits bei Stahl der Name doppelte Salze findet. (Die Substanz, welche man als den Typus eines solchen Mittelsalzes lange betrachtete, der vitriolisirte Weinstein, führte in Bezug hierauf auch den Namen Doppelsalz, *arcanum duplicatum*.) Dieser Ausdruck erhielt sich lange, und bei den meisten Chemikern noch um 1780 bedeutete Doppelsalz, was uns jetzt ein einfaches Salz ist. So nennt noch Bergman in seiner *Sciagraphia* die Verbindungen Einer Säure mit Einer Basis *sales duplices*. Bergman bespricht hier auch schon die *sales triplices*, versteht jedoch etwas Anderes darunter, als was wir jetzt damit meinen; er bezeichnet damit die Fälle, wo zwei Salze gemischt mit einander vorkommen, wie z. B. das mit Eisen verunreinigte Bittersalz (*magnesia vitriolata vitriolo martis inquinata*), der eisenhaltige Kupfervitriol (*vitriolum cupri martiali contaminatum*) und ähnliche.

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Von solchen Mischungen zweier Salze unterschied man später die aus zwei Salzen bestehenden chemischen Verbindungen. Bergman hatte schon darauf aufmerksam gemacht, daß die Salze von Bittererde und einigen Metallkalken die Eigenschaft haben, mit Ammoniak zusammengesetztere Salze zu geben, in welchen die Säure und die Basis jener Salze mit Ammoniak verbunden seien. Bestimmtere Angaben darüber, welche die Existenz zusammengesetzterer Salze als wirklicher chemischer Verbindungen außer Zweifel setzten, lieferte später (1790) Fourcroy; er zeigte besonders, daß aus der Lösung der schwefelsauren Bittererde man nur eine bestimmte Menge der Basis durch Ammoniak fällen kann, und daß in der Lösung ein Salz enthalten ist, welches krystallisirt erhalten werden kann und Schwefelsäure, Bittererde und Ammoniak enthält; die erstere gerade in dem Verhältniß, daß ihre Menge die Quantitäten der beiden Basen neutralisirt. Das Vorkommen solcher complicirteren Verbindungen wurde bald an dem Alaun bestätigt, in welchem neben der Thonerde ein Alkali als nothwendiger Bestandtheil nachgewiesen wurde (vergl. Alaun).

Diese Salze, welche zusammengesetzter als die aus Einer Säure und Einer Basis bestehenden, bisher doppelte genannten, sind, nannte man dreifache oder

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Tripelsalze. Allein in der Nomenclatur des antiphlogistischen Systemes nannte man die Säuren und Basen nicht mehr einfache Salze, sondern bezeichnete mit dem letztern Ausdrücke, was man bisher doppelte Salze genannt hatte, und der Name Doppelsalz wurde jetzt auf das übergetragen, was man bisher als Tripelsalz bezeichnet hatte, ohne indeß den letztern Ausdruck ganz verdrängen zu können. Hierauf beruht es, daß man jetzt noch für dieselbe Klasse von Salzen die sich widersprechenden Namen Doppelsalze und Tripelsalze als gleichbedeutend gebraucht.

Ansichten über die Constitution der Salze.

Es bleibt noch übrig, Einiges über die Ansichten hinzuzufügen, welche man hinsichtlich der Constitution der Salze hatte.

Die Alten scheinen, soweit sich Plinius' Angaben zusammenfassen lassen, sich keinen bestimmten Begriff über die Bildung des Salzes gemacht zu haben. Sie schreiben dem Winde und der Sonne einen Einfluß auf die Entstehung der verschiedenen Arten von Salz zu; doch verdienen die desfallsigen Aussagen keine weitere Erörterung. Eine Meinung nur findet sich ausgesprochen, welche einiges Interesse hat; es ist die, daß einige salzartige Substanzen aus Wasser und Erde bestehen. Schon oben (Seite 2 f.) habe ich einiges hierauf Bezügliche mitgetheilt; am bestimmtesten äußert sich Plinius in Beziehung auf die Entstehung des alumen: *Omne fit ex aqua limoque, terrae exsudantis natura*. Ich erwähne dieser Idee, weil an sie Stahl's gleich zu besprechende Ansichten erinnern.

Lange Zeit findet man über die Constitution der Salze nichts Bestimmtes ausgesprochen; was die Erkenntniß ihrer Zusammensetzung aus Säure und Basis angeht, so ist darüber in dem Vorhergehenden alles Bemerkenswerthe mitgetheilt worden. Man kann diese Erkenntniß gewissermaßen die empirische der Bestandtheile der Salze nennen, hier haben wir uns mit den Ansichten über die rationelle Constitution der Salze zu beschäftigen; eine Sonderung zwischen beiden Forschungen war seit längerer Zeit bereits versucht. Denn als man erkannte, daß Mittelsalze aus der Vereinigung von Säure und Basis entstehen, so schloß man keineswegs sogleich hieraus, daß die Mittelsalze aus Säure und Basis bestehen. Darüber Aufschluß zu geben, bildete den Gegenstand mehrfacher und sehr verschiedener Ansichten.

N. Lemery.

N. Lemery in seinem Cours de chymie weiß z. B., daß ein sel salé aus

der Mischung einer Säure mit einer Basis entsteht. Doch wirft er noch die Frage auf, weshalb ein so entstandenes sel salé salzig ist, und macht sich über die Ursache dieser Eigenschaft folgende Vorstellung. Pour le sel, je crois qu'il y en a un, dont tous les autres sont composéz, et je pense qu'il se fait lors qu'une liqueur acide courant dans les veines de la terre, s'embarasse et s'incorpore insensiblement dans les pores des pierres qu'elle dilate et atténue; ensuite par une fermentation et coction de plusieurs années, il se forme un sel qu'on appelle Fossile, et il y a beaucoup de vraisemblance en cette opinion, puisque du mélange des acides avec quelque matière alcali nous retirons tous les jours par la chymie une substance semblable à du sel. Dieses sel fossile oder gemme betrachtet nun Lemery als das eigentliche Salz; es sei dem gewöhnlichen Küchensalz sehr ähnlich; er scheint die Salzigkeit der sels salés als auf einem Gehalte an sel fossile beruhend anzusehen. Der Salpeter z. B. sei nur eine Verbindung von diesem Salze mit flüchtigen Stoffen: il en diffère seulement en ce qu'il a plus d'esprits; de sorte que quand on veut prendre la peine d'en exalter une partie, ce qui reste est de la même nature du sel gemme; und er bilde sich durch Zutreten flüchtiger Säure aus der Luft zu dem sel gemme: je crois que le salpestre est formé dans les pierres et dans les terres par l'acide de l'air, de la mesme manière que le sel gemme est formé dans les mines par la liqueur acide; et que cet acide de l'air ayant insensiblement pénétré les pierres, fait un sel semblable au commencement au sel gemme, mais qu'ensuite de nouveaux esprits acides s'y mêlent, et le rendent entre volatil et fixe.

Die Ansicht, daß ein Ursalz in allen Mittelsalzen enthalten sei, fand keine weiteren Anhänger.

Im Gegentheile finden wir die Meinung, die Salze bestehen aus elementarer Erde und Wasser, von dem Ende des 17. Jahrhunderts an durch ausgezeichnete Chemiker vertreten. An ihr hängt Kunkel in seinen »chemischen Abhandlungen, darin gehandelt wird von den Principiis chymicis«, und vertheidigt sie gegen den Einwurf, den man damals bereits daraus gezogen hatte, daß die Mittelsalze im Feuer nicht in Wasser und Erde sich zerlegen; aber hauptsächlich war es Stahl, der dieser Lehre Ansehen verschaffte, und sie besonders durch seine »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieselben aus einer

Ansichten über
die Constitution
der Salze.
Stahl.

zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, verbreitete. Stahl's Ansicht war, daß in allen sauren, neutralen und alkalischen Salzen Eine Primitivsäure enthalten sei, welche aus elementarer Erde und Wasser bestehe (Seite 15); dies ist also die Zusammensetzung der Säuren wie der Alkalien, diese Körper enthalten dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen Verhältnissen. Also müssen auch die Verbindungen dieser Körper dieselben Bestandtheile, nur in abgeänderten Verhältnissen, enthalten; die Neutralsalze entstehen aus der Vereinigung von Säure und Laugensalz, und enthalten elementare Erde und Wasser als letzte Bestandtheile. Die Zerlegung der Salze in diese Bestandtheile gelingt eher, als die der Säuren und Alkalien; in der That nimmt Stahl an, der Pfannenstein, der bei dem Sieden des Kochsalzes sich bildet, sei daraus entstanden, daß sich Wasser ausgeschieden habe, und die rückständige Erde bilde die Incrustation.

Boerhave.

Boerhave äußert sich nicht über die Elementarbestandtheile der Salze; nur sucht er zu zeigen, daß in dem salzartigen Körper, welcher aus irgend einer Substanz und Säure entsteht, diese beiden Stoffe nicht deshalb als Bestandtheile angenommen werden können, weil sie zu der Bildung eines Salzes Anlaß gaben. Er führt mehrere Beispiele auf, wo seiner Meinung nach der eine dieser bildenden Stoffe verschwindet; z. B. in den Salzen, welche aus Blei mit Essig und aus Quecksilber mit Scheidewasser entstehen, sei wohl noch Blei und Quecksilber als Bestandtheil enthalten, aber die Säuren seien durch die Vereinigung vernichtet, und nicht mehr in dem Salze enthalten. *Acetum in plumbo soluto non manet ibi acetum, non separatur inde iterum ut acetum. Sed plumbum inde reductum iterum plumbum est. Spiritus nitri solvit mercurium: mercurius inde reductus est prorsus idem. At spiritus nitri rursus separatus inde neququam est spiritus nitri, qualis ante fuerat. Hinc ex universis commune est, quod assiduo plurima ex acidis his pereant.*

In der zunächst folgenden Zeit finden wir einen Stillstand in der Behandlung der Frage über die Constitution der Salze. Stahl's Ansicht wurde von seinen Anhängern angenommen, und bis zu dem Stürze des phlogistischen Systemes wird sie in den vorzüglichsten Lehrbüchern vorgetragen; es ändert sich nichts Wesentliches darin. Mit dem Aufkommen der antiphlogistischen Theorie tritt jene Ansicht ganz still ab. Dagegen erhebt sich schon früher eine andere Discussion über die

Constitution der Metallsalze, welche mit allen späteren Behandlungen der Salztheorie im engsten Zusammenhange steht.

Ansichten über
die Constitution
der Salze.

Wir haben Stahl's Meinung eben in der Beziehung mitgetheilt, was man als die letzten Bestandtheile der Mittelsalze anzusehen habe. Mit dieser im Einklange äußert sich Stahl aber auch noch über die näheren Bestandtheile der Mittelsalze, und als diese nimmt er Säure und irgend einen andern Stoff an. Er spricht von dem sauren und dem laugensalzigen Grundwesen in den Neutralsalzen, und sieht oft ganz davon ab, daß jene beiden nach ihm einerlei Elementarbestandtheile haben, die somit auch dem Producte aus ihnen zukommen. In den metallischen Salzen aber nimmt er als nähere Bestandtheile die Säure und das Metall an.

Ob ein Metall sich als solches, oder verändert, mit Säure verbinde, darüber wurden sehr verschiedenartige Ansichten geäußert.

Ansicht, daß die
Metallsalze aus
Säure und Metall
bestehen.

Geber in der oben (Seite 63) besprochenen Schrift: Testamentum, sagt von den Metallen ausdrücklich, daß aus ihnen Salze entstehen, wenn sie vorher in Kalke verwandelt worden sind. Ex metallis fiunt sales post ipsorum calcinationem. Ob das Salz das Metall noch in sich enthält, darüber äußert er sich nicht. Die Ungewißheit in letzterer Beziehung ist es, welche die wahre Ansicht der lange Zeit nach ihm folgenden Chemiker nicht recht verstehen läßt; wir sahen bereits im II. Theile, Seite 342 ff., daß längere Zeit die Chemiker noch gar nicht darüber einig waren, ob eine Substanz, welche eine Verbindung bildet, in dieser noch ganz enthalten ist, daß viele der Ansicht waren, jede Bildung einer Verbindung sei die Schaffung eines neuen Körpers, jede Ausscheidung eines Bestandtheils die Erzeugung einer vorher nicht da gewesenen Substanz. Bis dieses nachgewiesen war, konnte keine Forschung darüber versucht werden, in welcher Gestalt ein bestimmter Stoff in einer Verbindung enthalten sei, ob isolirt als näherer Bestandtheil, oder verändert. Wenn somit schon Norton und später van Helmont (II. Theil, Seite 344) zu beweisen suchten, daß die Metalle noch unverändert in ihren Auflösungen enthalten sind, so ist hierin nur der Gedanke anzunehmen, daß sie die Beständigkeit gewisser Stoffe anerkannten, welche sie selbst noch in Verbindungen mit allen wesentlichen Eigenschaften enthalten sein läßt, nicht aber ein Ausspruch, daß ein Metall als solches, und nicht etwa verkalkt, sich mit Säuren verbinde.

Ansicht, daß die
Metallsalze aus
Säure und Metall
bestehen.

Die nächste Folge der Anerkennung der richtigen Lehre, daß die Metalle in ihren Auflösungen noch unverändert enthalten seien, war indeß die unrichtige Annahme, daß sich ein Metall unverändert, in seinem metallischen Zustande, mit Säuren vereinige. So betrachtete Glauber in seinen *novis furnis philosophicis* (1648) die Antimonbutter als eine Verbindung von metallischem Antimon mit Salzsäure und nannte sie einen *spiritus salis*, darin der *regulus antimonii solviret sei*; ebenso betrachteten Lemeroy und Boerhave die Metallsalze als aus unmittelbarer Vereinigung des Metalls mit Säure hervorgehend, und die dabei stattfindende Effervescenz als etwas ganz Unwesentliches. Der Erste aber, welcher ausdrücklich behauptete, daß ein Metall nur als Regulus, und nicht verkalcht, sich mit Säure vereinige, war Stahl, in seinen »zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure« (1718).

Stahl.

Stahl handelt hier unter anderen davon, daß das Phlogiston von dem gemeinen Schwefel sehr verschieden sei, obgleich Frühere das verbrennliche Princip im Allgemeinen als Schwefel bezeichnet hätten; er führt den Beweis damit, daß er zeigt, man könne Substanzen mit Phlogiston verbinden, die der Vereinigung mit Schwefel nicht fähig seien, wie z. B. Metallkalk. Weiter verhalten sich nach ihm geschwefelte Substanzen ganz anders als brennstoffhaltige; Metalle, die ihres Phlogistons beraubt seien, werden nicht von Säure angegriffen; füge man das Phlogiston dem Metallkalk zu und mache regulinisches Metall daraus, so vereinige sich dies vollkommen mit Säuren; schwefelhaltiges Metall aber thue dies nicht (weil der Schwefel nicht mit Phlogiston identisch sei), sondern das Metall werde aufgelöst und der Schwefel bleibe zurück. »Denn gleichwie keine Eisen- oder recht ausgebrannte Kupferasche, oder Crocus (Eisenoxyd), oder rechte Spießglanzasche, so wenig auch selbst ein recht helles vitrum vom Spießglanz, auch Bleiglätte und Zinnasche, gemeinen Schwefel mehr an oder in sich nimmt; also, wenn man hingegen einen Kupferkies wohl klein reibt, und ein gutes Scheidewasser darüber gießt, so löset es nicht allein das Metall auf, und vom Schwefel ab, sondern auch mit solcher Heftigkeit, daß man wohl Verdruß davon haben kann, daß es mit gewaltigen Dünsten den subtilsten Spiritus austreibt, oder wohl gar überläuft. Da doch das Scheidewasser einen Eisen-crocum, dessen verbrennliches Wesen ausgejagt ist, nicht im geringsten angreift. Ein Gleiches erweist sich an dem Spießglanze, dessen regulinischen Theil das scharfe Salzwesen im

Mercurio sublimato begierigt anfällt, daß auch so stracks im Kalten, wenn man unter 4 Theile Mercurii sublimati einen Theil klares Spießganzpulver reibt, es in der Arbeit und unter der Hand naß und breiweich wird und darauf im butyro überfährt, der Schwefel aber mit dem erledigten Quecksilber zu Zinnober wird; desgleichen es an einem recht ausgebrannten Calce oder am Antimonio diaphoretico wohl bleiben läßt. Woraus also genugsam erhellet, daß der Schwefel diese Metalle weder halb, noch ganz habe machen können« (d. h. sie nicht regulinisch habe machen können). Und diese Ansicht, daß sich die Säuren nur mit regulinischen, nicht mit verkalkten Metallen vereinigen, vertheidigte er noch in seiner 1723 erschienenen Schrift: »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen u. s. w.«, wo er geradezu den Gehalt an Phlogiston (die Metallcität) als die Bedingung hinstellt, daß eine Vereinigung mit Säuren statthaben könne. »Es bleibt doch wahr,« sagt er hier, »daß das Scheidewasser keinen wahren Kalk; weder von Eisen, noch Kupfer, noch Zinn, noch regulo antimonii, woraus das brennliche Wesen recht völlig ausgebrannt ist, angreift,« und später: »Es möchte wohl die allererste Frage stattfinden, auf was vor Grund alle dergleichen Negwasser« (Säuren) »ihren Angriff überhaupt verrichten. — Solches habe ich nun bereits eben berührt, daß es nehmlich durch das in den Metallen offenbarliche verbrennliche Wesen« (Phlogiston) »geschehe.«

Ansicht, daß die
Metallsalze aus
Säure und Metall
bestehen.
Stahl.

So wurde durch Stahl die Ansicht in die Wissenschaft eingeführt, daß in den metallischen Auflösungen und Salzen die Säure einerseits und das regulinische Metall andererseits die näheren Bestandtheile seien. Die auf ihn folgenden Chemiker nahmen sie alle an, in G. F. Rouelle's Abhandlung über die Neutralsalze von 1754 z. B. werden der Sublimat und das Calomel als Verbindungen von Salzsäure mit metallischem Quecksilber betrachtet, und die Zusammensetzung aller Metallsalze wurde in dieser Art sich vorgestellt.

Bergman war es, der zuerst dieser Ansicht entgegentrat; er bekämpfte sie nicht durch eine besondere Arbeit, aber an vielen Stellen seiner Schriften betrachtete er es, auf experimentelle Beweise gestützt, als unzweifelhaft, daß sich die Säuren nicht mit den regulinischen, sondern nur mit den verkalkten Metallen zu Salzen vereinigen. Hierdurch erhielt die Lehre von den Salzen in dem phlogistischen Systeme eine große Ein-

Bergman.

Ansichten über
die Constitution
der Salze.

fachheit. Viele unter den letzten Anhängern dieses Systemes betrachteten die größere Zahl der Säuren, die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure u. s. w. als chemisch unzerlegbare Substanzen (nur die vegetabilischen Säuren und sehr wenige unorganische, wie die schweflige Säure z. B., galten als zusammengesetzt), ebenso die Alkalien und Erden und die Metallkalk. Die meisten Salze konnten somit als Vereinigungen zweier chemisch einfachen Körper, einer Säure und einer Basis, angesehen werden.

Lavoisier.

Dieser letztere Satz wurde durch Lavoisier's Arbeiten umgestoßen, welcher in den Metallkalcken und Säuren zusammengesetzte, sauerstoffhaltige Körper erkannte; doch bestätigte er Bergman's Ansicht insofern, daß sich auch nach ihm die Metalle nur verkalckt mit Säuren zu Salzen vereinigen. Lavoisier behandelte diesen Gegenstand hauptsächlich in einer Abhandlung »über die Lösung von Metallen in Säuren«, welche in den (1785 publicirten) Memoiren der Pariser Akademie enthalten ist. Er zeigte hier, daß ein Metall stets mit Sauerstoff vereinigt sein muß, um sich in einer Säure lösen zu können, und daß das Metall sich bei der Auflösung in Säure entweder auf Kosten des Sauerstoffgehalts des Wassers, oder der Säure selbst, oxydirt.

In dem Anfange des antiphlogistischen Systemes hatte man nun zwei Reihen von Salzen, Verbindungen von Säuren mit zerlegbaren Basen (Metalloxyden) einerseits und Verbindungen von Säuren mit unzerlegbaren Basen (Alkalien und Erden) andererseits. Doch sprach schon Lavoisier in seinem *Traité élémentaire de chimie* (1789) aus, daß der gemeinschaftliche Gehalt an Sauerstoff in der Basis und in der Säure das Band zu sein scheine, was diese Bestandtheile zu Metallsalzen vereinige, und daß somit auch vielleicht die unzerlegte Basis in der andern Reihe von Salzen sauerstoffhaltig sein möge (vergl. Seite 57). Wir haben oben in der Geschichte der Ansichten über die Constitution der Alkalien gesehen, wie diese Vermuthung Lavoisier's sich durch Davy's Entdeckung (1807), daß die Alkalien und Erden wirklich Dryde sind, glänzend bestätigte.

Zu dieser Zeit schien es also ausgemacht, daß alle Salze Verbindungen zweier oxydirten Stoffe seien, nur die Ammoniaksalze wurden damals als Ausnahmen betrachtet; bald aber kamen neue Forschungen, welche darthaten, daß die so mühsam gewonnene Ansicht über eine gleichartige

Constitution aller Salze der Natur doch nicht entsprechen und abgeändert werden müsse. Der Arbeiten, welche dies darthaten, habe ich schon oben bei der Geschichte der Ansichten über die Constitution der Säuren (Seite 18) erwähnt; die Untersuchungen, welche die Reform der Lavoisier'schen Ansicht über die Zusammensetzung der Säuren herbeiführten, übten einen gleichen Einfluß auf die Theorie der Zusammensetzung der Salze aus. Diese Forschungen betrafen zunächst die sogenannten salzsauren Salze; Gay=Lussac und Thénard zeigten 1809, daß die möglichst wasserfrei dargestellte Salzsäure sich nicht geradezu mit Dryden zu Salzen vereinigt, sondern daß hierbei immer so viel Wasser sich abscheidet, daß der ganze Sauerstoffgehalt des Drydes darin enthalten ist; daß man in den sogenannten salzsauren Salzen ebenso wenig, wie in dem salzsauren Gase, Sauerstoff als Bestandtheil nachweisen kann. H. Davy sprach 1810 die Ansicht aus, daß die sogenannten salzsauren Salze sauerstofffreie Verbindungen eines unzerlegbaren Körpers, des Chlors, mit Metallen seien, und gab so Anlaß zu der Trennung aller Salze in zwei große Gruppen, sauerstoffhaltige und sauerstofffreie; der Mangel an Uebereinstimmung, welcher hierdurch für die Constitution anscheinend vollkommener analoger Substanzen herbeigeführt wurde, ließ viele Chemiker indeß sich weigern, Davy's Ansicht beizutreten. Es zogen diese vor, consequent alle Salze als aus der Vereinigung zweier Sauerstoffverbindungen entstehend zu betrachten, und das salzsaure Gas als ein Hydrat der hypothetisch wasserfreien Salzsäure, das bei der Bildung salzsaurer Salze aus salzsaurem Gase und Dryden sich abscheidende Wasser als aus der Säure austretendes Hydratwasser, nicht als durch den Sauerstoffgehalt des Drydes erzeugtes, anzusehen. Doch gaben Gay=Lussac und Thénard, welche noch 1811 sich für Beibehaltung dieser modificirten, die Zusammensetzung der Salze unter Einem Gesichtspunkte zu betrachten gestattenden, Ansicht über die Salzsäure ausgesprochen hatten, schon das folgende Jahr der Davy'schen Theorie den Vorzug, wonach das salzsaure Gas, wie die sogenannten salzsauren Salze, sauerstofffreie Verbindungen sind. Bald mehrten sich die Beweise für die Existenz sauerstofffreier Salze; die Verbindungen des Jods mit Metallen wurden durch Gay=Lussac 1814 bekannt, hauptsächlich aber trugen die Untersuchungen desselben Gelehrten über die aus Cyan und Metallen gebildeten Salze (1815) dazu bei, alle Zweifel darüber zu beseitigen, daß Sauerstoffgehalt keine nothwendige Bedingung

Ansichten über
die Constitution
der Salze.

H. Davy.

Ansichten über
die Constitution
der Salze.

dafür ist, wenn ein Körper alle Eigenschaften haben soll, welche man den Salzen beilegt.

Nach dem Uebertritte Berzelius', welcher die ältere Ansicht über den Sauerstoffgehalt aller Salze am längsten vertheidigt hat, zu der neuen Lehre (um 1820) wurden von diesem Chemiker die verschiedenen Salze nun genauer eingetheilt. Als große Abtheilungen standen sich die sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Salze gegenüber; für die ersteren waren damals bereits mehrere Klassen, die Chlor-, Jod-, Cyanalze, bekannt; eine den Sauerstoffsalzen analoge Klasse von Körpern entdeckte Berzelius in den Schwefelsalzen. Er wies bereits 1821 darauf hin, daß sich die Verbindungen von Schwefel mit den Metallen der Alkalien und Erden zu anderen Schwefelmetallen verhalten, wie Dryde zu mehr sauren Körpern, und daß die aus jenen beiden entstehenden zusammengesetzteren Verbindungen mit Salzen verglichen werden können. Ausführlicher untersuchte er diesen Gegenstand in einer besonderen Abhandlung über die Schwefelsalze 1825, und wies nach, daß eine den Sauerstoffsalzen analoge Klasse von Verbindungen existire, welche nur darin von jenen abweichen, daß sie Schwefel enthalten, wo jene Sauerstoff. Damals auch gab er die noch immer herrschende Eintheilung der Salze in Haloidsalze, welche aus einem dem Chlor ähnlichen Körper und einem Metalle bestehen, und in Amphidsalze, welche zwei Verbindungen zu näheren Bestandtheilen haben, in denen ein gemeinsames Element, Sauerstoff oder Schwefel, enthalten ist. Zugleich sprach er hier aus, daß der Begriff Salz nicht auf die Zusammensetzung zu basiren sei, sondern darauf, daß alle darunter gehörige Substanzen chemische Indifferenz zeigen.

Man kam somit davon wieder ab, was durch so viele und mühsame Untersuchungen um 1808 endlich erreicht zu sein schien, den Begriff Salz nach der Zusammensetzung mit Bestimmtheit definiren zu können. Mehrere Chemiker gaben dieses auch jetzt noch nicht auf, und suchten den Charakter des Salzes auf Eine bestimmte Art der Zusammensetzung zurückzuführen, so viele Schwierigkeiten dieser Versuch auch wegen des so verschiedenen Gehaltes der verschiedenen Salze an wichtigen Bestandtheilen haben mußte.

Ein Versuch, dessen wir hier nur in seiner frühesten Entwicklung erwähnen können, weil seine Prüfung die gegenwärtigen Chemiker noch beschäftigt, war in dieser Beziehung gemacht, allein, schon bei seiner Auf-

stellung wenig beachtet, längere Zeit fast vergessen geblieben. Dieser Versuch bestand darin, alle Salze als den Haloidsalzen ähnlich zusammengesetzt anzusehen; indirect sprach ihn H. Davy aus, in seiner ganzen Bedeutung ihn erkennend Dulong.

Ansichten über
die Constitution
der Salze.

Dulong.

Ich habe oben bei Betrachtung der Ansichten über die Constitution der Säuren (Seite 18 ff.) bereits berichtet, wie Davy dazu geführt wurde, in mehreren sauerstoffhaltigen Salzen den Sauerstoff nicht als auf Säure und Basis vertheilt anzusehen, in ihnen nicht Säure und Oxyd als nähere Bestandtheile anzunehmen, sondern das Metall selbst als einen der näheren Bestandtheile zu betrachten. Ich habe da schon bemerkt, daß mir in Davy's Arbeiten keine Rechtfertigung für die Meinung zu liegen scheint, daß er bereits in den Sauerstoffsalzen ein Metall einerseits und einen zusammengesetzten, sauerstoffhaltigen Körper andererseits als nähere Bestandtheile angenommen habe, welcher letztere zusammengesetzte Körper sich doch wie ein einfacher, wie Chlor z. B., verhalte. Ich habe dort angeführt, daß Dulong zuerst (1816) diese Ansicht bestimmt ausgesprochen hat, und wie seine fruchtbare Idee von den ihm zunächst stehenden Chemikern verkannt und vernachlässigt wurde. Mit welchem Erfolge sie in unserer Zeit wieder vertheidigt worden ist, mit welchem Rechte sie darauf hin bestritten wird, daß sie gesuchten Analogien allerdings keine Stütze bietet, während ihr ziemlich allgemein eingeräumt wird, daß sie die deutlichst ausgesprochenen Analogien unter den verschiedenen Salzen in Einer Art der Zusammensetzung gut repräsentirt, — darüber zu handeln, ist hier nicht der Ort.

Ein anderer Versuch, dessen Discussion die Chemiker weniger beschäftigte, weil er den gordischen Knoten der Salztheorie eher zerschneiden als lösen wollte, wurde von Boullay dem jüngeren 1827 gemacht. In demselben Jahre, kurz vor Boullay, zeigte Wonsdorff, daß sich verschiedene Chlormetalle in der Art mit einander vereinigen können, daß sich das eine als eine Säure, das andere als eine Basis betrachten läßt; so sah er das Quecksilberchlorid als einen säureartigen, das Chlorkalium als einen basisartigen Körper an, durch deren Vereinigung eine salzartige Verbindung entstehe. Boullay, welcher bald darauf ähnliche Verbindungen zwischen Iodmetallen beschrieb, entwickelte dieselben Ansichten bestimmter, und betrachtete geradezu die Verbindung eines sogenannten salzbildenden Körpers mit einem Metalle nicht als ein Salz, sondern als

Boullay.

Ansichten über
die Constitution
der Salze.
Boullay.

eine Säure oder eine Basis; erst durch das Zusammentreten zweier solcher Verbindungen entstehe ein Salz. Jedes Salz habe zwei zusammengesetzte Körper als nähere Bestandtheile; diese letztern können Dryde oder Chloride oder Jodide sein. — Die Aufstellung dieser Ansicht blieb ohne Einfluß auf die Wissenschaft; fast alle Chemiker sahen ein, daß die Natur die Analogien macht und nicht der Chemiker; daß man nicht sagen kann: zwei Körper sind analog, wenn wir ihnen analoge Formeln geben, und im andern Falle sind sie nicht analog, wären sie sich auch noch so ähnlich, sondern daß die Aufgabe ist, für die Substanzen, welche die deutlichst ausgesprochene Analogie haben, diese in einer Analogie der Formeln auszudrücken.

Allgemeine
Betrachtungen.

Die eben erwähnte theoretische Ansicht hinsichtlich der Constitution der Salze ist die letzte, über welche wir in dieser Geschichte zu berichten haben; die historische Betrachtung, wie sich die Begriffe Säure, Alkali, Salz entwickelten, können wir hier schließen.

Wie verschiedenartig sind die Ansichten, die man über jede dieser Klassen von Körpern gehegt hat. Mit welcher Selbstzufriedenheit wurden diese Ansichten ausgesprochen; wie gut erklärten viele von ihnen alle zur Zeit ihrer Aufstellung bekannten Thatsachen; wie oft schien sogar ihre Naturgemäßheit dadurch bestätigt zu sein, daß sie das Statthaben von Thatsachen voraus sagten, deren directer Nachweis bei dem damaligen Zustande der Wissenschaft noch nicht möglich war, und der später bei vervollkommneteren Hülfsmitteln wirklich geführt wurde. Es gehört ein ausgebreiteteres Bekanntsein mit den vorzüglichsten Schriften Einer Periode, eine speciellere Einsicht in die Eigenthümlichkeiten Einer Zeit, als durch die Bruchstücke, die eine historische Arbeit wie die vorliegende bieten darf, vermittelt werden kann, — es gehört ein vollkommenes Lossagen und Vergessen von Allem, was nach einer solchen Zeit gearbeitet und gefunden wurde, dazu, daß man sich eine richtige Vorstellung davon machen kann, mit welcher Sicherheit man so oft über die wichtigsten theoretischen Fragen vollkommen im Reinen zu sein glaubte.

Und stets wechselte mit einer solchen vermeintlichen Sicherheit ein völliger Umsturz der bisher gehegten Ansichten; mit dem schnellern Vor-

anschreiten der Wissenschaft wächst in sehr vielen Fällen nicht die Sicherheit der Erklärungen, wohl aber die Zahl der sich bekämpfenden und ersezenden Theorien.

Sind wir der Wahrheit in Bezug auf einige der theoretischen Fragen, die wir in dem Vorstehenden behandelt haben, jetzt wirklich viel näher gekommen, als es unsere Vorgänger vor hundert, vor hundertfünfzig Jahren waren? Ihre Ansichten sind durch die Späteren als falsch erwiesen worden, aber um wie viel sind diese mit ihren neueren Ansichten der Wahrheit näher gerückt und wie weit sind sie noch davon entfernt? Wenn der Maßstab der Annäherung an die Wahrheit sich danach mißt, inwiefern die Erklärungen den bekannten Thatsachen entsprechend sind, so waren viele der früheren Ansichten der Wahrheit so entsprechend, wie unsere jetzigen. Und den wievielsten Theil der Thatsachen, die noch erforscht werden können, wissen wir denn? bilden nicht vielleicht die uns bekannten nur einen sehr kleinen Theil davon, und was ist in diesem Falle das Verhältniß unserer Theorien zu der Wahrheit?

Diese Betrachtungen können kein Hinderniß in den Weg legen, in dem Auffuchen der Wahrheit voranzuschreiten. Sei es viel, sei es wenig, um was wir uns ihr nähern, genug, daß wir streben, ihr näher zu kommen, und daß jede Berichtigung einer irthümlichen Ansicht wenigstens eine Entfernung von ihr beseitigt. Diese Betrachtungen machen nicht muthlos; wohl aber geht aus ihnen hervor, daß das Stillstehen bei veralteten Ansichten ebenso nutzlos ist, als das taumelnde Verfolgen jedes sich neu eröffnenden Weges; daß die Mißachtung früherer Ansichten, an welches unsere Zeit so gewöhnt ist, sich selbst straft, denn die Würdigung der früheren Arbeiten, an welche die kommende Generation von der jetzigen gewöhnt wird, bedingt diejenige, welche die erstere den Leistungen der letztern zukommen lassen wird. Die Ansichten, welche jetzt herrschen, werden vielleicht verhältnißmäßig früh veraltet sein; mögen sie wenigstens in einer spätern Geschichte als solche dastehen, welche die Vorarbeiten der Früheren nicht mißachteten und so auf eine gleiche Rücksicht Anspruch machen können.

Die rein empirischen Forschungen aus früherer Zeit unterliegen einer solchen Mißachtung weniger, als die mit der Aufstellung theoretischer Ansichten verknüpften. Der Grund davon ist leicht einzusehen. Eine gelungene empirische Arbeit giebt über etwas vorher noch nicht Bekanntes

Allgemeine
Betrachtungen.

Auffschluß, oder sie berichtigt einen Irrthum, oder sie bestätigt eine Wahrheit. In allen diesen Fällen liegt ihre Nützlichkeit offen da; noch lange nachher, wenn viele andere Arbeiten über denselben Gegenstand hinzugekommen sind, wird von ihr anerkannt, daß sie zu der empirischen Erkenntniß ihres Gegenstandes beigetragen hat.

Anders mit theoretischen Forschungen. Die empirische Kenntniß eines Gegenstandes ist eine historische Aufzählung der Resultate, welche die Arbeiten über ihn ergeben haben; eine theoretische Ansicht aber kann keine Zusammenfassung allmählig sich folgender Ideen sein, sondern sie soll aus sich heraus, in allen ihren Theilen gleichzeitig, die Thatsachen erklären. Deshalb sehen wir gerade in theoretischen Fragen die früheren Leistungen so wenig beachtet; es ist für sie kein Platz in den neuen, außer, wo sie mit diesen übereinstimmen. Bei dem Voranschreiten der Wissenschaft, welches in berichtigten und somit veränderten theoretischen Ansichten sich ausspricht, kann dies aber immer nur verhältnißmäßig selten der Fall sein.

Und doch ist die heutige Methode des theoretischen Forschens von der frühern gar nicht so sehr verschieden, daß sie mit Mißachtung auf diese hinabzublicken habe. Gerade in Betreff der theoretischen Ansichten über Säuren, Alkalien und Salze können wir die Uebereinstimmung des Theoretisirens in früherer und in neuerer Zeit recht deutlich wahrnehmen.

Wenn man es unbedingt für wahr halten dürfte, daß es sehr für die Wahrscheinlichkeit einer Ansicht spricht, wenn sie sich unter den verschiedensten Umständen, in den widersprechendsten Meinungen immer wiederfindet, so wäre die Ansicht für wohl begründet zu halten, daß Analogie der Eigenschaften eine Analogie in der Zusammensetzung anzeigt. Daran halten jetzt noch die Chemiker fest, und ihre Vorgänger vor mehreren Jahrhunderten hatten schon dieselbe Ansicht. Man sieht es als crasse Irrthümer an, daß man in Allem, was äzend und kaustisch wirkt, ein Kausticum, in allen alkalischen Substanzen ein Primitivalkali, in allen Salzen ein Ursalz, in allen Säuren ein acidum universale annahm, und man hatte sicher damals sehr Unrecht, alle analogen Körper nur als Varietäten Einer Substanz zu betrachten. Allein die geistige Richtung, welche die sauren Eigenschaften aller Säuren dem gemeinsamen Gehalte an einem sauren Principe zuschrieb, ist dieselbe, wie die, welche später den gemeinsamen Sauerstoffgehalt als die

Ursache davon gelten ließ, da man den letztern in mehreren Fällen ebenso wenig empirisch nachweisen konnte, wie man zu jener Zeit das acidum universale wirklich als Bestandtheil der Säuren darzuthun vermochte. Diese Ansicht war für den damaligen Zustand der empirischen Kenntnisse eine sehr genügende, indem sie gemeinsame Eigenschaften durch gemeinsamen Gehalt an Einem Bestandtheile erklärte, und es steht dahin, ob die Nachwelt auf sie mit viel geringerer Achtung zurückblicken wird, als auf einzelne spätere, wo entgegengesetzte Eigenschaften von gemeinsamem Gehalte an demselben Bestandtheile abgeleitet und durch ihn erklärt werden.

Jene Richtung, gleichartige Eigenschaften aus einem Gehalte an demselben Bestandtheile zu erklären, diesen als die Ursache jener anzusehen, die Classification ähnlicher Substanzen auf Gleichartigkeit in der Zusammensetzung zu gründen, ist die in der chemischen Theorie seit Jahrhunderten herrschende und unverändert gebliebene. Anwendungen jener Richtung, nicht jene Richtung selbst, wurden umgestoßen oder angegriffen, wenn an die Stelle der Primitivsäure als säurenden Principes der Sauerstoff gestellt wurde, und an die Stelle dieses der Wasserstoff zu stellen gesucht wird. Hielt es gleich oft schwer, jene Richtung durch die Hindernisse, welche unerwartete empirische Entdeckungen aufthürmten, hindurch zu führen, so wurde es doch versucht, und darin, inwiefern sie ein Gelingen dieses Versuches einschließen, erkennt man noch jetzt den Maßstab der Stabilität der wichtigsten theoretischen Ansichten. Allerdings kamen Fälle vor, wo sich die Schwierigkeiten so zu häufen schienen, daß die ausgezeichnetsten Führer jener Richtung sie momentan aufgaben, und die Analogie in den Eigenschaften als unzusammenhängend mit der Analogie in der chemischen Constitution betrachteten, allein schnell wurde die alte Richtung doch wieder von Anderen eingeschlagen, bald auch wieder von jenen selbst betreten, wenn auch nicht gerade an der Stelle, wo sie sie für einen Augenblick verlassen hatten.

So stellt sich ein ziemliches Gleichbleiben in der Richtung heraus, welche die theoretische Forschung seit längerer Zeit verfolgt, und das jetzige Streben ist dem frühern verwandter und kann aus der Vergleichung mit ihm mehr Nutzen ziehen, als gewöhnlich zugegeben wird. In der Geschichte der in dem Vorhergehenden behandelten Gegenstände zeigt sich dies allerdings deutlicher, als bei mehreren anderen theoretischen Fragen;

Allgemeine
Betrachtungen.

daß aber auch bei denen, die meist als solche hingestellt werden, wo die Auffassung und Behandlung am öftesten gewechselt habe, sich ein sehr lange anhaltendes Verfolgen eines und desselben Grundgedankens, der in den verschiedensten Formen ausgesprochen wird, zeigt, kann uns die Geschichte der Ansichten über die Verbrennung lehren, zu welcher wir jetzt übergehen wollen.
