

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 Meteorologica 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-
griffß 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.