

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* vorauszuschicken. 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 Klaproth, Karsten und Hermbstädt 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 Boyle 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.

Basiliius Valentinus.

Bei Basiliius 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.

Kunkel.

Stahl. 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 äzendes 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

Neumann.

Sunder.

Boerhave.

1732 meint mit den meisten der damaligen Chemiker, daß das Klegende des Kalkes ihm nur aus dem Feuer zutrete, äußert sich aber nicht bestimmt, ob er die Klegendmachung des Weinsteinosalzes als eine Uebertragung des Klegenden 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 chimie pratique* (1751) über die Klegendmachung 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 chimie.*

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

Genauere Untersu-
chung 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 Erhitzung 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 vortreflich. 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 Aegendsein, 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 Aegendmachung 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 Aegendwerden 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 Examiniis 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 äzend 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
Kauftischheit der Al-
kalien und des
Kalkes.
Kampf zwischen
Black's und Meyer's
Theorien.

Ansichten über die
Kauflüchtigkeit 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 Wörterbuches 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 Rebenholz, 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 Fäulniß 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 eingeäschert. 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 Anbeginn 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. *Perpendere 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.

Erebeigung 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 Alkali fixum findet man das Ammoniak als Alkali 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 Ederde 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 Ottererde 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 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 Al-
kalien 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-