

## Stickstoff; Salpetersäure; Ammoniak.

Die Erkenntniß der Salpetersäure und der verschiedenen Drydationsstufen des Stickstoffs überhaupt geht von der des Salpeters aus; das Bekanntwerden des Salpeters müssen wir hier zuerst historisch untersuchen.

Es ist kaum ein Zweifel darüber, daß die alten Griechen und Römer den Salpeter nicht gekannt haben; in den Schriften, wo alle irgend beachteten salzartigen Stoffe beschrieben werden, wird keines Salzes gedacht, welches man mit einiger Wahrscheinlichkeit der Beschreibung nach für Salpeter halten, keiner Eigenschaft eines Salzes, welche man vorzugsweise auf Salpeter beziehen könnte. Man mag den salpetrigen Mauerbeschlag bemerkt haben, aber gewiß hat man nicht ein eigenthümliches Salz in ihm wahrgenommen, denn die Eigenschaft desselben, welche am ersten hätte bemerkt werden müssen, mit glühenden Kohlen zu verpuffen, wäre sicher nicht ohne Erwähnung geblieben. Keinenfalls war das Nitrum der Römer unser Salpeter, sondern kohlen-saures fixes Alkali, größtentheils Soda (vgl. die Geschichte dieses Stoffes), und aus dem, was über einige Arten des Nitrum angeführt wird, kann man nicht schließen, daß Salpeter unter dieser Bezeichnung mitbegriffen sei. Das Brennen des Nitrum, für sich und mit leicht entzündlichen Substanzen, wird bei den Alten so oft beschrieben, daß sie gewiß der Feuererscheinung erwähnt hätten, welche stattgefunden haben mußte, wenn in einer Art von Nitrum Salpeter enthalten gewesen wäre.

Später indeß, als man den Salpeter kennen lernte und ihn in der damaligen Gelehrtensprache lateinisch benennen mußte, legte man ihm den Namen Nitrum bei, weil die Alten von verschiedenen Arten des Nitrum so viel berichtet haben, daß man auch den Salpeter als eine Abart desselben ansehen zu können glaubte. Bevor wir die Benennung des Salpeters wei-

Erkenntniß der salpetersäuren Verbindungen.

Salpeter.

Bekanntwerden desselben.

Bekanntwerden des Salpeters. ter betrachten, müssen wir indeß sehen, wie er zuerst den Chemikern bekannt wurde.

Es mag sein, daß die Chinesen dieses Salz schon lange kannten; unter den Völkern, welche auf die europäische Cultur Einfluß hatten, sind die Araber wahrscheinlich die ersten, in deren Schriften von Salpeter auf eine unzweideutige Art die Rede ist. Bei Geber kommt der Salpeter häufiger vor, in den lateinischen Uebersetzungen unter dem Namen *sal petrae*; daß es das jetzt noch so benannte Salz ist, beweist die dort gelehrte Anwendung zur Verfertigung von Scheidewasser und Königswasser.

Hiernach fielen die erste sicherere Erwähnung des Salpeters ungefähr in das 8. Jahrhundert; in dieselbe Zeit wird, aber mit unsicheren Gründen, ein gewisser Marcus Graecus gesetzt, über welchen nichts Näheres bekannt ist. Von diesem existirt, in lateinischer Sprache, ein *Liber ignium ad comburendos hostes* \*), in welchem der Salpeter mehrmals unter dem Namen *sal petrosum* als Bestandtheil von Schießpulver und ähnlichen zerstörenden Compositionen vorkommt. Der Salpeter scheint zur Zeit der Abfassung dieser Schrift noch wenig bekannt gewesen zu sein, denn der Verfasser erinnert: *Nota, quod sal petrosum est minera terrae, et reperitur in scrophulis contra lapides (in scopulis et lapidibus nach einer andern Handschrift). Haec terra dissolvatur in aqua bulliente, postea depurata et destillata per filtrum permittatur per diem et noctem integram decoqui; et invenies in fundo laminas salis congelatas crystallinas.*

Benennungen.

Dies sind die ersten Nachrichten, welche eine Kenntniß des Salpeters mit Sicherheit nachweisen. Was die Benennung betrifft, so finden wir bei

\*) Schon der Beinamen Graecus des Verfassers läßt ein griechisches Original dieser Schrift voraussetzen. In der That wird dieselbe von Engländern, welche sich auf eine Handschrift in der Mead'schen Bibliothek beziehen, unter dem Titel *περί τῶν πυρῶν* citirt, aber auch diese Handschrift scheint nur den Titel griechisch zu enthalten, da einzelne Stellen daraus nur in lateinischer Sprache mitgetheilt worden sind. Diese stimmen mit dem Text anderer lateinischer Handschriften so vollkommen überein, daß die auf verschiedenen Bibliotheken (der angeführten englischen, der königlichen Bibliothek zu Paris und der zu München?) befindlichen sämmtlich als Copien einer und derselben lateinischen Uebersetzung, nicht als verschiedene Uebersetzungen eines Originals, zu betrachten sind. Bis zu 1804 waren von jener Schrift nur wenige Bruchstücke bekannt; in diesem Jahre publicirte sie Laporte-Dutheil, nach zwei verschiedenen Handschriften zu Paris, zuerst vollständig.

Marcus Graecus schon die *sal petrosorum*; einmal wird auch *petra salis* genannt, in einem Zusammenhange jedoch, der es unentschieden läßt, ob hier Salpeter gemeint ist. Woher der Ausdruck *sal petrosorum* oder *sal petrae* kommt, vermag ich nicht anzugeben; ob er eigentlich die Bedeutung Steinsalz oder steiniges Salz hat, vielleicht wegen des Anscheins von Härte, welchen ihm seine Leichtzerbrechlichkeit giebt? ob man, wie es für manche andere Salze geschah, den Namen zuerst von einer Stadt, wo der Salpeter vorkam oder in Handel gebracht wurde (*Petra* in Arabien und in Sicilien) entlehnte, welcher dann verändert wurde? Unter demselben Namen *sal petrae* oder *petrosorum* wird der Salpeter bei Roger Baco und Albertus Magnus im 13. Jahrhundert erwähnt, gleichzeitig unter dem Namen *sal nitri* bei Raymund Lull. Als *sal nitrum* oder *sal nitri* unterschied man den Salpeter noch lange Zeit von dem eigentlichen *nitrum*, weil unter diesem von den arabischen Schriftstellern noch manchmal das *nitrum* der Alten, kohlenensaures fixes Alkali, verstanden wurde. Biringuccio \*) erinnert noch in der Mitte des 16. Jahrhunderts ausdrücklich, daß man den Salpeter zum Unterschied von *nitrum* als *sal nitri* benannt habe, und Agricola unterscheidet zu derselben Zeit in gleicher Weise *nitrum* und *halinitrum* (Salpeter). Erst als mehr Verbindung zwischen dem Orient und Europa eintrat, und man das mineralische Laugensalz unter dem Namen Natron von dort erhielt, seit dem Ende des 16. Jahrhunderts, nannte man den Salpeter kurzweg *nitrum*.

Benennungen des Salpeters.

Wie man das Vorkommen des Salpeters kennen lernte, weiß ich nicht anzugeben; ist in der eben angeführten Stelle von Marcus Graecus »reperitur in scrophulis contra lapides« die richtige Lesart, so hatte man damals schon sein Vorkommen im Mauerbeschlag erkannt. Daß mehrere Pflanzen Salpeter enthalten, erwähnt bereits Louis Lemery 1717.

Vorkommen und Darstellung.

Ueber die ersten Versuchsweisen, den Salpeter in reinerer Gestalt zu gewinnen, ist, außer dem oben aus Marcus Graecus Angeführten, nichts Näheres bekannt. Noch Basilius Valentinus, der

\*) Bannuccio Biringuccio, ein Edelmann aus Siena, war einer der vorzüglichsten Metallurgen in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts. Ueber seine persönlichen Verhältnisse ist nichts Näheres bekannt; seine *Pirotechnia* erschien zuerst 1540.

Darstellung des  
Salpeters.

doch alle ihm bekannten technologischen Arbeiten, welche chemisch interessante Körper betreffen, gelegentlich anführt, erwähnt nicht der Salpetersiedereien. Es scheint dieses Salz lange in Europa nur zu medicinischen und zu chemischen Zwecken gebraucht und über Italien eingeführt worden zu sein, bis die verbreitetere Anwendung des Schießpulvers veranlaßte, es selbst zu bereiten. Die erste ausführlichere Beschreibung des Salpetersiedens finde ich in Agricola's Schrift *de re metallica* (1546). Der Salpeter, sagt dieser, werde aus einer trocknen und etwas fetten (*subpingui*) Erde bereitet; diese werde schichtenweise zusammengebracht mit einer Mischung aus gebranntem, ungelöschtem Kalk und Asche. Es werde mit Wasser ausgelaugt, dieses auf die Hälfte abgedampft und dann abkühlen gelassen, wobei sich die erdigen Unreinigkeiten absetzen, wieder abgedampft, mit Zusatz von Lauge, und dann krystallisiren gelassen. Gereinigt werde er durch Umkrystallisiren. Die ausgelaugte Salpetererde solle man mit Zweigen mischen und mit der Mutterlauge von Salpeter begießen, so sei sie nach fünf bis sechs Jahren wieder zum Auslaugen gut. Auf die späteren Verbesserungen des Processes ist hier nicht einzugehen; bemerken will ich nur noch, daß die Erklärung, weshalb Salpeter aus einer Kochsalzhaltigen Flüssigkeit rein herauskrystallisirt und so von dem letztern Salz getrennt werden kann, zuerst von dem französischen Arzt Franz Petit 1729 gegeben wurde, welcher die Ursache darin fand, daß Kochsalz in heißem und kaltem Wasser gleich löslich sei, Salpeter aber nicht.

Eigenschaften.

Unter den Eigenschaften des Salpeters mußte wohl seine Eigenthümlichkeit, mit brennenden Körpern zu verpuffen, am frühesten Aufmerksamkeit auf sich ziehen, und denen, welche (wie Marcus Graecus z. B.) ihn zu leicht verbrennenden Compositionen anwandten, sicher bekannt sein. Doch erwähnt meines Wissens keiner der arabischen Chemiker dieser Eigenschaft. Erst in dem 13. Jahrhundert hebt Roger Bacon in seiner Schrift *breve breviarium de dono Dei* es ausdrücklich hervor: *Talis naturae est (sal nitrum), quod si immediate ignitos carbones tangat, statim accensum cum impetu evolat.* Allen Späteren ist dies wohlbekannt.

Daß der Salpeter bei seiner Auflösung in Wasser dieses stark abkühlt, wußte man schon im 16. Jahrhundert. Ein Spanier, Blasius Villafrañca, welcher als Arzt zu Rom lebte, rühmte sich in einer Schrift: *Methodus refrigerandi ex vocato sale-nitro vinum aquamque ac potus quodvis aliud genus*, 1550, diesen Kunstgriff zuerst bekannt zu machen. Von dieser Zeit an wurde der Salpeter zu diesem Zwecke viel gebraucht.

Die leichte Schmelzbarkeit des Salpeters gab schon im 16. Jahrhundert Anlaß, ihn vor dem Arzneigebrauche zu schmelzen, wodurch man seine Wirksamkeit zu steigern glaubte. Die Operation beschreibt Libavius in seiner Alchymia (1595): *Sal petrae in vase terreo non pingui super prunis sinitur paullatim liquefieri; spuma tollitur ligneo cochleari, ubi totus fusus est, injicitur parum spiritus vini, ut deslagret.* Von den glühenden Kohlen (*prunis*), welche hierbei angewandt wurden, scheint das Product den Namen Prunellensalz (*Lapis vel Sal prunellae*) erhalten zu haben, welchen Andere davon ableiten, daß man dem geschmolzenen Salze die Form einer kleinen Pflaume (*prunelle*) gegeben habe; Boerhave davon, daß es in Deutschland, weil man seine Wirksamkeit gegen die Bräune eingesehen habe, Prunellensalz (Bräunesalz?) genannt worden sei. Sonst hieß das so zubereitete Salz auch oft *Crystallus mineralis*. Statt des Weingeistes, welchen man zuerst zur vermeintlichen Reinigung über dem geschmolzenen Salpeter abbrennen ließ, nahm man bald Schwefel, wogegen sich schon N. Lemeray 1675 tabelnd aussprach.

Gehen wir jetzt über zu den Ansichten, welche man über die Zusammen- Zusammensetzung  
und Entstehung. setzung und die Entstehung des Salpeters hatte.

Den ersten Ausspruch über die Constitution des Salpeters findet man in Basilius Valentinus' »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen«, wo der Salpeter also spricht: »Zwei Elemente werden in mir am meisten befunden, als Feuer und Luft; Wasser und Erden am wenigsten; drum bin ich feurig und flüchtig. Denn ein subtiler Geist steckt in mir. Mein höchster Feind ist der gemeine Schwefel, und doch mein bester Freund, denn so ich durch ihn gereinigt werde, und geläutert durch das Feuer, so stille ich alle Hitze des Leibes innen und außen, und bin die beste Arznei. Meine Kühlung ist äußerlich viel trefflicher, denn des Saturni, mein Geist aber viel hitziger, denn einig Ding. Ich kühle und verbrenne, wie man mich haben will, und darnach ich bereitet werde. Wenn Metalle sollen zerbrochen werden, muß ich sein ein accidens. Außerhalb meiner Zerföhrung bin ich ein Eis, wenn ich aber anatomirt werde, bin ich ein lauter höllisch Feuer.«

Aus diesen Worten könnte man auf eine Kenntniß der entfernteren Bestandtheile des Salpeters schließen, wie sie erst lange nach Basilius' Zeit erlangt wurde. Doch steht sein Ausspruch ganz vereinzelt da, ohne Zusammenhang damit, wie man allmählig die näheren Bestandtheile des Salpeters erkennen lernte.

Zusammensetzung  
und Entstehung  
des Salpeters.

Den Arabern war schon die Austreibung der Salpetersäure aus dem Salpeter bekannt, und van Helmont wußte bereits, daß sich dieses Salz in starkem Feuer zu Alkali brennt (vgl. bei Kali). Geber giebt sogar in seiner Schrift *de investigatione magisterii* schon eine Methode an, Salpeter künstlich darzustellen: *Sal nitri sic praeparatur; dissolve sagimen vitri (kohlen-saures Kali oder Natron) in aqua forti, distilla per filtrum, et congela in vase vitreo, et sic optime clarificatur.* Doch wird erst gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Ansicht ausgesprochen, daß Salpeter aus Salpetersäure und fixem Alkali besteht. Glauber scheint zwar bereits dies eingesehen zu haben, allein Boyle äußert sich zuerst bestimmt darüber (1667); er stellte aus Salpeter das Alkali durch Glühen oder durch Verpuffen mit Kohlen dar, und das so bereitete Alkali regenerirte er zu Salpeter durch Zusatz von Salpetersäure. Dieselbe Ansicht hatte auch Mayow, welcher in seinem *Tractat de sal-nitro* (1669) ganz bestimmt sagt: *Quod ad principia nitri constituenta spectat, videtur sal nitrum e sale acido, maxime igneo, et insuper alcali constare.* Stahl sah gleichfalls den Salpeter als ein aus Säure und Alkali bestehendes Mittelsalz an, und in Frankreich äußerte sich L. Lémery 1717 in demselben Sinne. Es wurde zwar dieses noch von einigen Chemikern bestritten. So z. B. behauptete St. F. Geoffroy 1717, in dem Salpeter sei kein Alkali enthalten, sondern Säure, Wasser und eine absorbirende, dem Kalk ähnliche, Erde, und das Alkali entstehe erst bei dem Glühen und bei der Verpuffung aus der Vereinigung der sauren und der erdigen Theile. Mehrere stimmten dieser Meinung bei, aber so wie das Stahl'sche System das herrschende wurde, drang auch die richtige Ansicht über die näheren Bestandtheile des Salpeters allgemein durch.

Ueber die Entstehung des Salpeters wurden sehr verschiedene Meinungen geäußert. Am frühesten findet sich die Ansicht vertheidigt, daß er ganz, oder nach einem seiner wesentlichsten Bestandtheile, aus der Luft stamme. Das Erstere behaupteten nur Wenige (vgl. auch Sylvius de le Boë's Meinung, Seite 190), so z. B. der Engländer Clayton in den *Philosophical Transactions* für 1739. Daß die Luft zur Erzeugung des Salpeters beitrage, hielt Boyle für wahrscheinlich, ohne sich näher darüber auszusprechen, wie dies geschehe; ebenso unbestimmt nannte Fr. Hoffmann den Salpeter ein *foetum aëris*. M. Lémery glaubte (1675), der Salpeter entstehe, indem eine flüchtige Säure aus der Luft sich mit einer Art Steinsalz verbinde

(vgl. Seite 75), Mayow (1669), er entstehe, indem sich Salpetersäure, welche sich aus der Luft bilden könne, mit Alkali vereinige (vergl. Seite 191).

Zusammensetzung  
und Entdeckung  
des Salpeters.

iesem Ansichten widersprach L. Lemery 1717; er meinte, es könne nichts salpetersäureartiges in der Luft enthalten sein, denn reines Alkali, lange Zeit der Luft ausgesetzt, werde nicht zu Salpeter; auch müsse sich ein Gehalt der Luft an Salpetersäure noch in anderer Weise, namentlich bei dem Athmen, bemerkbar machen. Er hielt es für wahrscheinlicher, daß der Salpeter in einigen vegetabilischen und in den meisten animalischen Theilen schon ganz erzeugt enthalten sei, aber er werde erst frei und nachweisbar gemacht durch die Fäulniß, und nur insofern die Luft diese befördere, trage sie zu der Darstellung des Salpeters bei.

Eine dritte Ansicht über die Entstehung des Salpeters stellte Stahl auf, hauptsächlich in seiner Schrift »von der Erzeugung und Nutzbarkeit des Salpeters« (1734). Stahl ging davon aus, daß es nur eine einzige Primitivsäure gebe, die Schwefelsäure, und Salpetersäure sei Schwefelsäure, welche durch eine gewisse Menge von Phlogiston verändert sei. Die Primitivsäure sei, wenn auch oft sehr versteckt, in den meisten organischen Substanzen enthalten; die Fäulniß bewirke, daß sich mit ihr Phlogiston zu Salpetersäure verbinde, und so bilde sich bei der Fäulniß organischer Substanzen, wenn auch Alkali zugegen sei, Salpeter. Diese Erklärung war während des Zeitalters der phlogistischen Theorie so lange angenommen, bis der Glaube an eine Primitivsäure in Verfall kam, und bald, nach der Entdeckung der wahren Constitution der Salpetersäure, nahmen die Untersuchungen über die Salpeterbildung den heutigen Charakter an \*).

Die Darstellung der Salpetersäure beschrieb zuerst Geber in seiner Schrift de inventione veritatis. Seine Vorschrift war: Sume libram

Salpetersäure;  
Darstellung.

\*) Den obigen Angaben über die Erkenntniß des Salpeters mögen sich hier einige historische Notizen über das Schießpulver anschließen. Ohne versuchen zu wollen, die Geschichte der Entdeckung desselben vollständiger zu geben, will ich kurz zusammenstellen, was sich über diese Substanz bei früheren Schriftstellern findet, welche zu der Chemie in näherer Beziehung standen. — Die Chinesen sollen das Schießpulver schon in sehr früher Zeit gekannt haben, es aber nur zu Feuerwerk, nicht zum Kriegsgebrauch, angewandt haben. Nach der Ansicht einiger Gelehrten soll die Bekanntschaft mit dem Schießpul-

Schießpulver.

Salpetersäure; Darstellung. unam de vitriolo de Cypro, et libram semis salis petrae, et unam quartam aluminis Jameni, extrahe aquam (die Säure) cum rubedine

Schießpulver.

ver den Europäern von den Saracenen zugekommen sein, welche ihrerseits damit in Asien bekannt geworden wären; die Entdeckung des Schießpulvers würde hiernach wahrscheinlich in Ostindien gemacht worden sein. Andere vermuthen, diese Entdeckung sei durch Versuche zur Vervollkommnung des griechischen Feuers veranlaßt worden; die Entdeckung des letzteren Kriegsmaterials wird in das 7. Jahrhundert gesetzt und gehört den Byzantinern an. Die Schriften dieser letzteren enthalten wirklich auch die erste Auskunft über Bereitung des Schießpulvers; wenn auch in den ältesten Vorschriften für die Bereitung des griechischen Feuers des Salpeters keine Erwähnung geschieht, so wird doch die Mischung des Schießpulvers von Marcus Graecus im 8. (?) Jahrhundert (vgl. Seite 220) klar angegeben. Sein Liber ignium enthält folgende Stelle: Secundus modus ignis volatilis hoc modo conficitur: Accipias lib. I. sulphuris vivi, lib. II. carbonum vitis vel salicis, VI. lib. salis petrosi. Quae tria subtilissime terantur in lapide marmoreo. Postea pulvis ad libitum in tunica reponatur volatili vel tonitru faciente. Nota, quod tunica ad volandum (volutandum andere Handschr.) debet esse gracilis et longa et cum praedicto pulvere semiplena et ab utraque parte fortissime filo ferreo bene ligata. Nota quod in tali tunica parvum foramen faciendum est, ut tenta imposita accendatur; quae tenta in extremitatibus sit gracilis, in medio vero lata et praedicto pulvere repleta. Nota quod, quae ad volandum tunica, plicaturas ad libitum habere potest; tonitrum vero faciens, quam plurimas plicaturas. Nota quod duplex poteris facere tonitrum atque duplex volatile instrumentum, videlicet tunicam includendo. — Diese Vorschrift benutzte Albertus Magnus, der in seiner Schrift de mirabilibus mundi von der Bereitung und Anwendung des Schießpulvers ganz nach Marcus Graecus Angaben spricht. Selbstständiger scheint Roger Bacon das Schießpulver gekannt zu haben, aber er ist weniger offen, was die Bereitung desselben betrifft. In seinem Opus majus sagt er: Quaedam auditum perturbant, in tantum, quod si subito et de nocte et artificio sufficiente fierent, nec possent civitas nec exercitus sustinere; nullus tonitru fragor posset talibus comparari. — Experimentum hujus rei capimus ex hoc ludicro puerili, quod fit in multis mundi partibus, scilicet ut instrumento, facto ad quantitatem pollicis humani, ex violentia illius salis, qui sal petrae vocatur, tam horribilis sonus nascitur in ruptura tam modicae rei, scilicet modici pergameni, quod fortis tonitru sentiatur excedere rugitum et coruscationem maximam cui luminis jubar excedit. In seiner Epistola de secretis operibus artis et naturae, et de nullitate magiae giebt er die Bestandtheile des Schießpulvers an: Sed tamen salis petrae Luru. Vopo Vir Can Utriet Sulphuris et sic facies tonitrum et coruscationem, si scias artificium. Aus den Worten Luru. Vopo Vir Can Utriet läßt sich durch Versetzung der Buchstaben zwar nichts herausbringen, was Kohlenpulver genau ausdrückt; es ist indeß klar, wie bei

alembici (bei rothglühender Destillirgeräthschaft?); dissolutiva est multum. Salpetersäure; Darstellung.  
 Auf dieselbe Weise bereiteten die abendländischen Chemiker während des 13. bis 16. Jahrhunderts die Salpetersäure. Ray und Lull ließ den Maun dabei weg und setzte dafür Zinnober zu; er wußte bereits, daß bei der Destillation im Anfang nur Wasser übergeht und erst bei stärkerer Hitze die Säure. Sein Testamentum novissimum giebt folgende Anweisung: Modus est, quod accipias vitrioli, cinnabrii et salis nitri an. lib. 1; pone in vase vitreo et fac aquam fortem sicut moris est, primo incipiendo

dem Abschreiben sinnloser Worte falsche Buchstaben sich sehr leicht einschleichen konnten; von den Buchstaben obiger Worte geben der 12. 13. 11. 6. 14. car on, der 7. 2. 1. 5. 19. 17. pulver, und die anderen mögen diese Worte und den ganzen Sinn vervollständigen. Einige geben an, die räthselhaften Worte heißen luru mope can ubre, was eine einfache Versekung von carbonum pulvere ist, aber diese Abänderung ist offenbar eine später willkürlich gemachte, und ihre Aufnahme in den Text macht den Satz nicht vollständig.

Schießpulver.

In dem 14. Jahrhundert begann der Gebrauch des Schießpulvers sich in den europäischen Heeren zu verbreiten. Daß die Wirkung desselben auf einer Gasentwicklung beruhe, sprach zuerst van Helmont aus (vgl. Seite 179). Die Gasentwicklung bei dem Abbrennen von Schießpulver untersuchten bereits gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Boyle, J. Bernoulli, Newton und viele Andere.

Knall- und Schmelzpulver beschrieb zuerst Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648). Das erstere lehrte er bereiten: »Wenn 1 Theil Salis Tartari,  $1\frac{1}{2}$  Theil Sulphuris mit 3 Theilen Salis Nitri zusammengerieben werden, wird eine Composition daraus, welche fulminiret, gleichwie ein aurum tonitruans«. Vom Schmelzpulver sagt er: »Man machet eine Mixtur, von 1 Theil Sägspäan von Lindenholz gemacht, und 2 Theilen guten Schwebel und 9 Theilen geläuterten und wohl getrockneten Salpeter. — So können alle flüssige« (schmelzbare) »Mineralien und Metallen in momento auf einem Tisch, in einer Hand oder in einer Ruchschalen nicht allein geschmolzen, sondern auch cupelliret werden.« — Boyle spricht von dem Knall- und Schmelzpulver in seiner Schrift: of man's great ignorance of the uses of natural things, ohne aber die Bestandtheile beider genau anzugeben. Er sagt nur, Salpeter sei der Hauptbestandtheil, und faßt beide Pulver zusammen; wenn man das Präparat von unten anzünde (durch allmähliges Erhitzen des Gefäßes), so detonire es, von oben angezündet detonire es aber nicht, und sei es zum Schmelzen der Metalle brauchbar. — Die Theorie der Detonation des Knallpulvers (daß sich zuerst Schwefelkalkium bildet) wurde durch Baumé's Entdeckung (in seiner Chymie experimentale et raisonnée 1773) veranlaßt, daß Schwefelleber, mit Salpeter gemischt, gleiche Detonation zeigt. Durch diesen Chemiker wurde auch das Schmelzpulver bekannter, welches nach ihm häufig Baumé's Schnellfluß genannt wurde.

Knall- u. Schmelz-  
pulver.

Salpetersäure; Darstellung. *igne lento et fortificando usque videas aquam destillare. Et cum aqua fuerit destillata, da ignem fortem prout moris est in aqua philosophorum acuta, et spiritus minerales intrabunt aquam suam.* Albertus Magnus bereitete die Säure nach Geber's Vorschrift, die Gewichtsverhältnisse der anzuwendenden Substanzen etwas abändernd. Basilius Valentinus spricht von der Darstellung des Scheidewassers aus Salpeter und Vitriol als von einer bekannten Sache. Im 16. Jahrhundert wurde die Salpetersäure öfter dargestellt, weil damals ihre Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber verbreitet wurde (vgl. bei der Geschichte des ersteren Metalls). Diejenigen, welche zuerst diese Kunst betrieben, gaben die Bereitung und den Gebrauch des Scheidewassers als sehr gefährlich an, und deshalb waren im Anfange des 16. Jahrhunderts nur Wenige, welche diese Kunst kannten. Doch lehrte sie schon Agricola in seiner Schrift *de re metallica* (1546), und gab viele Vorschriften zur Verfertigung der Salpetersäure aus Salpeter, mit Vitriol oder Alaun; und des Paracelsus' *Archidoxa* enthalten bereits die Anweisung, das Scheidewasser mittelst Silber zu reinigen. Glauber lehrte in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648) die Säure aus Salpeter durch Vitriol oder Alaun oder Thonerde oder weißen Arsenik ausscheiden; auch schreibt man ihm die Bereitung der Säure mittelst Salpeter und Vitriolöl zu, wodurch man sie reiner und stärker erhielt, als je vorher. Ich kenne die Stelle in Glauber's Schriften nicht, wo er dieses Verfahren zuerst beschreibt, allein Boerhave verversichert in seinen *Elementis chemiae: Mortalium primus Joannes Rudolphus Glauberus reperit hanc artem, arcanam prorsus, raro hinc pretio vendidit: cui ergo decorae reddantur gratiae tanto pro munere.* Die so dargestellte Salpetersäure wurde auch noch lange als *spiritus nitri fumans Glauberi* bezeichnet. Die von dem Letztern schon angewandte Methode, den Salpeter mittelst weißen Arsens zu zersetzen, wurde von Kunkel wieder aufgenommen, welcher sie 1694 als die beste empfahl. Der Kunstgriff, Salpetersäure durch Destillation mit Vitriolöl zu concentriren, scheint von G. F. Rouelle herzurühren.

Benennung.

Geber's Bezeichnungen der Salpetersäure werden in den lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften so ausgedrückt, daß sie hier *aqua dissolutiva* (meistens) oder *aqua fortis* (sehr selten) genannt wird. Auch bei Albertus Magnus wird sie *aqua dissolutiva* genannt, bei Raymund Lull *aqua fortis, acuta* oder *calcinativa*. Bei Basilius Valentinus

heißt sie aqua fortis, bei Agricola aqua valens. Mit ihrer Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber erhielt sie im Anfange des 16. Jahrhunderts mehrere neue Namen; man nannte sie chrysulca (von χρυσός, Gold, und ἔλκω, fortziehen, scheiden), welches Wort zuerst in des Franzosen Budé Schrift de asse (1516) vorkommt (vgl. bei Gold), eau de départ, Scheidewasser (das letztere Wort kommt übrigens schon bei Basiliius Valentinus vor). — Bei Glauber (novi furni philosophici) heißt die Salpetersäure spiritus acidus nitri, wenn sie aus Salpeter mit Alaun, aqua fortis, wenn sie aus Salpeter mit Vitriol bereitet ist; »aber ein spiritus nitri und aqua fortis beinahe ein Ding sein, und gleiche Wirkung haben«, bemerkt er dabei. Die erstere dieser Benennungen ging dann im 18. Jahrhundert in die Bezeichnung Acidum nitri über, deren sich schon Boerhave als der gewöhnlichen bedient. Im Französischen überlegte man diese Bezeichnung durch acide nitreux, was bis 1787 immer Salpetersäure bedeutete; von diesem Jahr an, wo die neue Nomenclatur aufgestellt wurde, brauchte man den Ausdruck acide nitrique dafür (vgl. Theil II. Seite 418).

Salpetersäure.  
Benennungen.

Hinsichtlich des Vorkommens der Salpetersäure verweise ich auf das (Seite 221) über das Vorkommen des Salpeters Bemerkte. Salpetersäure als einen Bestandtheil des Regenwassers nahm Marggraf 1751 wahr; er glaubte sie auch, wenn nur in geringer Menge, in dem Schneewasser zu finden (vgl. unten über die Verwandlung des Wassers in Erde), wie schon vor ihm der Italiäner Ramazzini. — In Brunnenwasser fand sie zuerst zu Berlin Marggraf (1761); nach ihm zu London Cavendish (1767), zu Upsala Bergman, u. a.

Vorkommen.

Die meisten Eigenschaften der Salpetersäure werde ich bei der Geschichte ihrer Verbindungen zu besprechen haben; hier will ich noch einige einzelne Angaben einschalten. — Ihre Eigenschaft, organische Körper gelb zu färben, hob zuerst Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi (1656) hervor, und er bemerkte auch, daß diese Säure die Cochenillfarbe in höheres Roth umändert; Boyle gründete darauf den Vorschlag, Holz, Eisenbein, Knochen oder Leder damit zu färben. Der Letztere wußte auch bereits (in seinen Considerations touching the usefullness of experimental natural philosophy, 1663), daß die Salpetersäure mehrere Metalle nicht in concentrirtem Zustande, sondern nur verdünnt, angreift; nach ihm machte Bohm (Dissertationes Chymico-Physicae, 1685) wieder darauf aufmerksam.

Eigenschaften.

Salpetersäure.  
Constitution.

Die erste theoretische Ansicht über die Constitution der Salpetersäure finde ich bei Mayow. In seinem Traktat de sal-nitro et spiritu nitri aëreo (1669) meint er, diese Säure enthalte zwei Bestandtheile, einen von der Erde stammenden und einen aus der Luft herkommenden (vgl. Seite 191 f.), welcher letztere zwar feuriger Natur sei, aber mit Salzen (zu Säuren) verbunden doch nicht brennbar sei. Verisimile est, spiritum nitri quid compositum esse; illiusque particulas alias flexiles, humiditas, indolisque crassioris esse; quae a materia terrestri procedere videntur; particulas vero alias rigidas, siccas, maximeque subtiles, agiles, aethereasque et revera igneas esse, quae tamen particularum salinarum, in statu fluido humidoque existentium, consortio obvolutae, ad motum igneum ineundum ineptae sunt; atque has demum ab aëre prosapiam ducere.

Diese Meinung blieb unbeachtet vor der von Stahl (hauptsächlich in seiner Schrift: Die Erzeugung des Salpeters, 1734) aufgestellten, welche von allen seinen Schülern angenommen wurde. Nach dieser sollte die Salpetersäure nur eine Abänderung der Primitivsäure, der Schwefelsäure, sein, und zwar sollte diese Abänderung in einer Verbindung mit Phlogiston, welche unter dem Einflusse von Fäulniß vor sich gehe, bestehen. Für diese Ansicht suchte man geltend zu machen, daß die schweflige Säure eine gewisse Aehnlichkeit mit der Salpetersäure habe; beide seien flüchtiger als die Schwefelsäure, geben mit Kali ein löslicheres Salz und zerstören Pflanzenfarben. Auf diese unbestimmte Aehnlichkeit hin schloß man, die Salpetersäure müsse eine ähnliche Zusammensetzung wie die schweflige Säure haben, welche letztere ohne Zweifel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe; nur müsse in der Salpetersäure das quantitative Verhältniß des Phlogistons, und die Art, wie es mit der Schwefelsäure verbunden sei, ein anderes sein, als in der schwefligen Säure. Diese Erklärung fand viele Anhänger, in den meisten Compendien bis zu 1770 etwa wird sie gelehrt, und die Berliner Akademie ertheilte 1750 einer Abhandlung von P i e t s c h »über die Erzeugung des Salpeters«, welche neue Beweise dafür beibringen wollte, einen Preis. Mit der weiteren Ausbildung der Chemie wurde die Beibehaltung einer solchen Ansicht unverträglich, besonders da, bei Gelegenheit eines von der Pariser Akademie auf die beste Abhandlung über die Entstehung des Salpeters gesetzten Preises, die Gebrüder Thouvenel zu Nancy 1786 entscheidend zeigten, daß die Schwefelsäure

nie durch Fäulniß brennbarer Stoffe in Salpetersäure übergeführt werden kann.

Salpetersäure.  
Constitution.

Andere Ansichten über die Constitution der Salpetersäure stellte der Graf von Saluzzo auf, welcher der Pariser Akademie 1776 eine Abhandlung überreichte, nach welcher er die Salpetersäure in eine empyreumatische Säure, flüchtiges Laugensalz, Kalkerde und etwas Kieselerde zerlegt haben wollte; und später gab er auch an, er habe jene Säure aus diesen Bestandtheilen zusammengesetzt. — Bergman (*Sciagraphia*, 1782) behauptete, daß die Salpetersäure eine durch Fäulniß dephlogistisirte Pflanzensäure sei; doch sind seine Ansichten hierüber verworren und sich widersprechend (vgl. Seite 213). So wurden damals noch mehrere Meinungen aufgestellt, welche wegen der gleichzeitig stattfindenden Erkenntniß der wahren Constitution der Salpetersäure nur schnell vorübergehende Beachtung fanden.

Schon 1776 bewies Lavoisier, daß die Salpetersäure als einen ihrer Bestandtheile Sauerstoff enthält; er zersetzte sie mittelst Quecksilber; das sich bei der Auflösung dieses Metalls entwickelnde Salpetergas fing er auf, so wie das bei der Erhitzung des sich bildenden Salzes entweichende; den zurückbleibenden Quecksilberkalk zerlegte er durch stärkeres Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff, welches er abgefondert auffing. So stellte er als die Bestandtheile der Salpetersäure Salpetergas und Sauerstoff isolirt dar. Aus was aber das erstere zusammengesetzt sei, konnte er damals nicht entscheiden. — Zur Aufklärung dieser Frage leiteten Cavendish's Untersuchungen über die Veränderung von Stickgas und Sauerstoffgas durch Electricität, welche 1784 in den *Philosophical transactions* bekannt wurden. Dieser fand, daß wenn man durch eine Mischung von Stickgas und Sauerstoffgas elektrische Funken fortgesetzt durchschlagen läßt, und Lakmuspinkur sich in Berührung mit der Mischung befindet, die Tinktur geröthet und das Luftvolum verringert wird (was auch schon Priestley bemerkt hatte), und daß die sich bildende Säure Salpetersäure ist; er ermittelte noch, daß hierbei 3 Volumen Stickgas mit 7 Volumen Sauerstoffgas (richtig: mit  $7\frac{1}{2}$  Volumen) die Salpetersäure bilden. Er sprach sich aus: „Man kann also mit Recht schließen, daß in diesen Versuchen die phlogistische Luft“ (das Stickgas) „durch den elektrischen Funken dahin gebracht wurde, sich mit der dephlogistisirten Luft zu vereinigen oder eine chemische Verbindung damit einzugehen, und daß sie dadurch zu Salpetersäure wird“. — Lavoisier unternahm hierauf abermals eine Zerlegung der Salpetersäure, deren Resultat

Salpetersäure.  
Constitution.

er in den Mémoires de Mathématique et de Physique, présentés à l'Académie des Sciences par divers Savants 1786 veröffentlichte. Er analysirte hier die Säure in dem Salpeter, indem er diesen mit Kohle verbrannte; aus der sich bildenden Kohlensäure bestimmte er den Sauerstoffgehalt der Säure, und der Rest des erhaltenen Gasvolums, nachdem er die Kohlensäure hatte absorbiren lassen, gab den Stickstoffgehalt. Er bestimmte so die Zusammensetzung der Salpetersäure zu 20,5 Gewichtstheilen Stickstoff auf 79,5 Gewichtstheile Sauerstoff (richtig 25,9 zu 74,1).

Die Entdeckung der Bestandtheile der Salpetersäure klärte jetzt auch auf, wie diese Säure bei den Versuchen sich bilden konnte, welche man über die Verbrennung des Wasserstoffgases in (unreinem) Sauerstoffgase angestellt hatte. Priestley hatte kurz vorher bemerkt, daß sich hier eine Säure bildet, welche Keir als Salpetersäure erkannte. Wie man in dieser Erscheinung einen Einwurf dagegen finden wollte, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei, mag bei der Geschichte des Wassers nachgesehen werden. Cavendish zeigte 1784, daß diese Säurebildung nur stattfindet, wenn außer Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickgas zugegen ist, und daß sie auf der Einwirkung der beiden letzteren Stoffe auf einander beruht.

Die Entstehung des Salpetergases und der Salpetersäure aus Ammoniak, wenn man dieses über glühenden Braunstein streichen läßt, entdeckte Isaac Milner, Professor der Chemie zu Cambridge, 1789. Wie diese Bildung hier statthaben kann, erklärte sich jetzt leicht, da auch der Stickstoffgehalt des Ammoniaks zu dieser Zeit bereits erkannt war.

Bevor wir jedoch die Erkenntniß des Ammoniaks und seiner Verbindungen betrachten, wollen wir noch die Geschichte der übrigen Drydationsstufen des Stickstoffs kurz durchgehen.

Stickoxyd.

Auf das Gas, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle entwickelt, war zuerst van Helmont aufmerksam; doch verwechselte er es mit dem kohlen-sauren Gas und nannte es, wie dieses letztere, spiritus sylvestris. Acetum stillatitium dum lapides cancerorum solvit, vel chrysulca argentum, eructatur spiritus sylvester, sagt er in seiner Abhandlung de flatibus. Mayow (1669) erhielt bei seiner Auflösung des Eisens in Salpetersäure (vgl. Seite 181) gleichfalls Stickoxydgas, ohne es als einen besondern Körper zu erkennen; doch bemerkte er, daß die so er-

haltene Luftart größtentheils von der Flüssigkeit (der Auflösung von Eisen in Salpetersäure) absorbirt wird. Ebenso wenig nahm Wren (vgl. S. 180 f.), welcher es (1664) aus Kupfer mit Salpetersäure bereitete, eine seiner charakteristischen Eigenschaften wahr, außer daß es vom Wasser nicht merklich absorbirt werde. Boyle machte in seinem Traktat *de cosmicarum rerum qualitibus* (1671) darauf aufmerksam, daß die bei der Auflösung von Eisen oder Silber in Scheidewasser sich entwickelnde Luftart bei Berührung mit der atmosphärischen Luft rothe Dämpfe bildet. Der Bildung der letzteren erwähnte auch Stahl in seinem *Specimen Becherianum* (1702). Hales erweiterte diese Wahrnehmung in seinen *Vegetable Statics* (1727) durch die Erkenntniß, daß das aus Schwefelkies, Spießglanz, Stahlseile oder Quecksilber mit Salpetersäure sich entwickelnde Gas die Verbrennung nicht unterhält, und mit gemeiner Luft, unter Volumsverminderung, trübe rothe Dämpfe erzeugt. Nach Hales schenkte kein Chemiker diesem Gegenstande Aufmerksamkeit, bis Priestley 1772 dieses Gas aus Kupfer mit Salpetersäure wieder darstellte, und seine Eigenschaften (auch sein Vermögen, die Fäulniß thierischer Körper abzuhalten) in seinen *Observations on different Kinds of Air* genauer beschrieb. Große Beachtung fand es jetzt sogleich, weil es Priestley zur Eudiometrie angewandte, was wir schon oben (Seite 208) besprochen haben. Seine Darstellung aus organischen Materien mit Salpetersäure datirt seit 1777, wo es Brogniart auf diese Art mit Zucker zu gewinnen vorschlug. — Seine Zusammensetzung wurde 1784 aus Cavendish's Entdeckung der Elementarconstitution der Salpetersäure erkannt, nachdem Lavoisier schon 1776 gezeigt hatte, daß die Salpetersäure in Stickoxyd und Sauerstoff zerlegt werden kann. — Der ihm von Priestley gegebene Name Nitrous Air trug sich in die meisten Sprachen treu übersezt über, und nur langsam kam der von der antiphlogistischen Nomenclatur vorgeschlagene, Oxyde d'azote, in gleich häufigen Gebrauch.

Die Erkenntniß der Natur der rothen Dämpfe, welche sich bei dem Zusammenbringen des Salpetergases mit Luft bilden, hängt mit der Untersuchung des Körpers zusammen, durch welchen die Salpetersäure zur rauchenden wird und der in dem geglühten Salpeter enthalten ist.

In früherer Zeit, wo die Salpetersäure stets durch Destillation des Salpeters mit Bitriol, Thon oder Alaun dargestellt wurde, erhielt man diese

Salpétrige und Un-  
terfalpétrisäure.