

Stickoxydul.

Das Stickoxydulgas entdeckte Priestley schon 1772, indem er auf Stickoxydgas feuchte Eisenfeile einwirken ließ. Er enthielt ein Gas, in welchem eine Flamme besser brannte, als in der gemeinen Luft, aber das den Athmungsproceß nicht unterhielt. Er besprach es später wiederholt, und erhielt es auch aus Stickoxydgas mit Schwefelleber und Schwefeleisen, und aus verdünnter Salpetersäure mit Eisen, Zinn und Zink. Hinsichtlich seiner Constitution war er der Ansicht, es bestehe aus Salpetergas oder Stickgas, welches die Dämpfe von dephlogistisirter Salpetersäure aufgelöst enthalte; er nannte es dephlogistisirte Salpeterluft. Die Amsterdamer Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh untersuchten es 1793; sie entdeckten seine Bildung bei der Erhitzung des salpetersauren Ammoniaks, und zeigten, daß es eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs sei, als das Salpetergas. Eine berauschende Eigenschaft glaubte zuerst Davy 1800 an ihm zu finden.

Erkenntniß des
Ammoniaks u. sei-
ner Verbindungen.

Den Alten scheinen keine Ammoniakverbindungen im isolirten Zustande als eigenthümliche Körper bekannt gewesen zu sein. Was sie als Sal ammoniacum bezeichneten, war sicher nicht unser Salmiak, wie das Nachfolgende darthun wird. Was allein darauf hinweist, daß in Egypten vielleicht eine Ammoniakverbindung bekannt war, ist eine Aussage von Plinius über eine besondere Eigenschaft des hauptsächlich von dort kommenden nitrum (fixen kohlenfauren Alkalis): Calce aspersum reddit odorem vehementem. Doch scheint diese etwaige Beimischung eines Ammoniaksalzes zu dem nitrum der Alten eher eine Verunreinigung als eine absichtliche Verfälschung gewesen zu sein. — Sonst ist in Bezug auf die Kenntnisse der Alten über Ammoniak noch zu bemerken, daß sie wußten, der gefaulte Harn sei alkalischer Natur, wenn wir es so ausdrücken dürfen, daß sie den gefaulten Harn wie Lauge zum Waschen anwandten.

Die Erkenntniß der Ammoniakverbindungen hängt auf das Engste mit der des Salmiaks zusammen; an die Betrachtung, wie man den letztern kennen lernte, knüpfen wir am passendsten zugleich die Untersuchung,

was das Sal ammoniacum der Alten war, und wie dieser Name auf den Salmiak später übertragen wurde.

Schon Herodot in dem 5. Jahrhundert vor Chr. erwähnt des Steinsalzes, welches bei dem Tempel des Jupiter Ammon in Lybien, wie in einem so großen Theil des sandigen Nordafrikas, vorkommt; ebenso Strabo, zur Zeit des Anfangs unsrer Zeitrechnung. Die Landschaft selbst, wo dieser Tempel lag, hieß Ammonia, und dieses Wort hängt wohl mit *ἄμμος*, Sand, zusammen. Dioscorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., führt dieses ammonische Salz als eine Art des gewöhnlichen Salzes an, und erwähnt Eigenschaften desselben, welche es als Steinsalz nicht verkennen lassen. *Τῶν δὲ ἁλῶν ἐνεργέστερον μὲν ἐστὶ τὸ ὀρυκτὸν· τούτου δὲ κοινῶς μὲν τὸ ἄλιθον καὶ λευκὸν καὶ διαφανὲς, πυκνὸν τε καὶ ὀμαλὸν τῇ συγκρίσει· ἰδίως δὲ τὸ ἀμμωνιακὸν τῷ γένει, εὐσχιστόν τε καὶ εὐθελὲς τὰς διαφύσεις ἔχον* (unter den Salzen ist das fossile das wirksamste; von diesem aber allgemein das von Steinen freie und weiße und durchsichtige, dichte und in seinem Gefüge gleichartige; namentlich was seiner Herkunft nach ammonisches ist, welches leicht spaltbar ist und die Durchgänge gerade hat). In demselben Sinne spricht sich Plinius aus. Apicius schrieb vor, das sal ammoniacum zum Gebrauche in der Küche zuvor zu rösten, wobei an Salmiak nicht gedacht werden kann. Arrian, im 2. Jahrhundert nach Chr., erwähnt gleichfalls des ammonischen Salzes als einer mit dem gewöhnlichen Salze wesentlich gleichartigen Substanz; das erstere brauche man bei den Opfern, weil man es für reiner halte. Synesius, im Anfang des 5. Jahrhunderts, meldet, was ammonisches Salz genannt werde, sei dem Ansehen und dem Geschmacke nach gutes brauchbares (gemeines) Salz, und Aetius, der nahe zu derselben Zeit lebte, sagt, wenn man Steinsalz zu medicinischen Zwecken anwenden wolle, solle man ammonisches oder cappadocisches wählen.

So bedeutet bei den Alten ammonisches Salz stets Steinsalz; Nichts in ihren Schriften zeigt uns an, daß sie den Salmiak unter diesem Namen begriffen, ja daß sie ihn nur gekannt haben. Zuerst wird des Salmiaks bei den Arabern auf unzweifelhafte Weise erwähnt, und zwar bei Geber; die hierher bezüglichen Stellen aus seinen Schriften werde ich weiter unten mittheilen. Wie Geber diese Substanz benannt hat, ist mir unbekannt, da nur die, viel später gefertigten, lateinischen Uebersetzungen vorliegen; in die-

Uebers. des Sal ammoniacum der Alten.

Uebersetzung des Namens Sal ammoniacum auf den Salmiak.

Uebertragung des
Namens Sal am-
moniacum auf
den Salmiak.

sen heißt sie sal ammoniacum oder sal armonicum. In den lateinischen Uebersetzungen anderer arabischen Schriften, des Serapion und des Avicenna aus dem 11. Jahrhundert, bedeutet aber sal ammoniacum wieder Steinsalz. In dieser Bedeutung wird es in den medicinischen Werken des Avicenna gebraucht, welche diesem sicher angehören, während in den chemischen Schriften, die ihm mit weniger Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden, unter sal ammoniacum Salmiak zu verstehen ist. In den lateinischen Uebersetzungen der Schriften des Albucases, welcher um 1100 lebte, wird sal ammoniacum wieder für Salmiak gebraucht.

In den Schriften der ersten abendländischen Alchemisten, der in dem 13. Jahrhundert lebenden, heißt der Salmiak gewöhnlich sal armonicum, das Steinsalz wird mit einem diesem ähnlich klingenden Namen jetzt nie mehr bezeichnet. Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert nennt ihn Salarmonic, aber auch Armenisches Salz, Salz aus Armenia, Armenisches Salarmonic. Casalpini nennt ihn in seiner Schrift de metallicis (1596) gleichfalls sal armonicum, und fügt bei: Sunt, qui in Armenia fieri testantur ex urina chamelorum, unde armeniacus vocatur. Bei Agricola heißt er Sal ammoniacum, eben so bei Libavius; bei Sylvius de le Boë hingegen Sal armeniacum, und bei Glauber, Boyle, M. Lemery und andern Chemikern aus dem Ende des 17. Jahrhunderts sal armonicum. In dem 18. Jahrhundert ist die Bezeichnung sal ammoniacum die durchweg gebräuchliche.

Ich glaube nach allem diesem, daß der Salmiak, nach dem 7. Jahrhundert, zuerst nach Europa kam, und zwar aus Asien (vielleicht der an den Vulkanen Mittelasien natürlich vorkommende), unter der Bezeichnung als Armenisches Salz. Später, nach dem 13. Jahrhundert, suchten die in lateinischer Sprache Schreibenden dieser Substanz einen bei den älteren Schriftstellern vorkommenden Namen zu geben; für Sal armeniacum wurde nun Sal ammoniacum gebraucht, und dieser letztere Ausdruck später auch an die Stelle des ersteren bei der Herausgabe älterer Schriften gesetzt. Aus der Vermischung beider Benennungen ging dann die vom 14. bis zum 17. Jahrhundert gebräuchlichste Bezeichnungsweise Sal armonicum hervor, während man gleichzeitig die Sal ammoniacum manchmal gebrauchte, welche nach dem Vorgang der ausgezeichnetern Chemiker des 18. Jahrhunderts die herrschende wurde. Die zusammengesetzte Benennung Salmiak kommt erst gegen Ende des 17. Jahrhunderts öfter vor. Schon im 15. Jahrhundert

wird sie indeß von *Basilius Valentinus* gebraucht, wenn sie hier nicht von Späteren erst eingeschaltet worden ist (vergl. die einzige Stelle, wo mir der Gebrauch des Wortes Salmiak bei *Basil. Val.* bekannt ist, unten bei der Geschichte des Königswassers).

Salmiak.

Außer dem eben über die Benennung des Salmiak Angeführten ist noch Folgendes in dieser Beziehung zu bemerken. Der Salmiak wird bei den alchemistischen Schriftstellern des 13. bis 16. Jahrhunderts nicht immer unter den oben besprochenen Namen aufgeführt, sondern jene scheinen mit besonderer Vorliebe für dieses Salz seltsame Bezeichnungen aufgesucht zu haben. So z. B. heißt es hier *Anima sensibilis*, *aqua duorum fratrum ex sorore*, *aquila*, *cancer*, *lapis aquilinis* oder *lapis angeli conjungentis*, *sal lapidum* oder *sal alocoph* u. s. w. — Das Wort Salmiak wurde endlich häufig noch in weiterem Sinne gebraucht; seit dem Ende des 17. Jahrhunderts galt es auch als allgemeine Bezeichnung aller Salze, deren Basis flüchtiges Alkali ist. So unterschied man während des 18. Jahrhunderts den eigentlichen Salmiak von *Glauber's* geheimem Salmiak (schwefelsaurem Ammoniak) u. a. Der Gebrauch des Wortes Salmiak in diesem weiteren Sinne hörte erst mit der Annahme der antiphlogistischen Nomenclatur auf.

Benennung.

Zur Bereitung des Salmiak gibt *Geber* in seiner Schrift *de investigatione magisterii* folgende Anleitung: *Sal armoniacus fit ex quinque partibus vel duabus urinae humanae et parte una sudoris ejusdem, et parte una salis communis, et parte una cum dimidia fuliginis lignorum vel baculorum; his simul coctis usque ad consumptionem humiditatis, sublima salem armoniacum verum et utilem; hunc iterum in sudorem dissolve, et congela, et sublima a sale communi semel, et est praeparatum.* Diese Bereitung aus Urin und Salz lehren auch die meisten folgenden Schriftsteller; nur *Albucases* beschreibt eine Darstellungsmethode, wonach der Salmiak unmittelbar aus dem Miste sublimirt werden soll. Die Chemiker stellten indeß dieses Salz fast nie selbst dar, und so schlichen sich in die Angaben der Bereitung desselben immer mehr Irrthümer ein. So giebt *Libavius* in seiner *Alchymia* (1595) Folgendes darüber an: *Urinae librae tres, salis communis libra, salis gemmae selibra. Solvuntur in pluvia. Bullire sinuntur ad ignem, agitantur saepe et despumantur. Effunde per colum in vas aliud. Adde lixivium acre colatum pure; salis sodae libram unam. Congelascant in quiete.* Später findet man gewöhnlich *Geber's* alte Vorschrift wiederholt. Selbst darüber, wie der

Bereitung.

Salmiak.
Bereitung.

Salmiak in den Ländern, von wo er nach Europa gebracht wurde, bereitet werde, herrschte Ungewißheit; die meisten Chemiker im Anfang des 18. Jahrhunderts glaubten noch, Urin und Salz werden vorzüglich dazu angewandt, und Ruß werde nur als Reinigungsmittel zugesetzt. Daß die beiden ersteren Körper, außer Ruß, zur Verfertigung des Salmiaks wesentlich nöthig seien, versicherte auch der Jesuit *Sicard*, der erste Europäer, welcher die ägyptische Salmiakfabrikation genauer beschrieb (1716). Der französische Consul zu Cairo, *Lemere*, berichtete hingegen in einem an die Pariser Akademie gerichteten Briefe (1719), dieses Salz werde nur aus dem Ruß von verbranntem Kameelmiste, ohne Zusatz, sublimirt. Dies bestätigten auch die Angaben aller folgenden Reisenden, und *Duhamel* zeigte noch außerdem 1736, daß der Zusatz von Kochsalz nicht nöthig sei, indem er selbst aus ägyptischem Ruß Salmiak sublimirte.

Leonhard Thurneisser meldet in seiner *Magna alchymia* (1583), mit seiner gewöhnlichen Lügenhaftigkeit, schon im Jahre 834 habe ein geschickter Bergmann *Hans von der Zeit*, aus dem Dörfchen *Charras* in Tyrol, Salmiak bereitet (auch sei derselbe, als geschickter Chemiker, 361 Jahre alt geworden). Erst in dem 17. Jahrhundert finden sich sicherere Nachrichten, welche auf das Bestehen von Salmiakfabriken in Europa hindeuten. *N. Lemery* sagt in seinem *Cours de Chymie* (1675): *L'artificiel (sel-armoniac) se fait à Venise et en plusieurs autres lieux avec cinq parties d'urine, une partie de sel marin, et demy partie de suye de cheminée — — — on en fait sublimer un sel.* *Boyle* sagt in seinen *Memoirs for the natural History of human Blood* (1684); *Though the sal-armoniac that is made in the East, may consist in great part of camel's urine, yet, that, which is made in Europe and is commonly sold in our shops, is made of man's urine; doch scheint damals in England noch nicht Salmiak fabrikmäßig dargestellt worden zu sein, denn in einer andern Schrift A new frigorific experiment sagt Boyle: Sal armoniac might be made much cheaper, if instead of fetching it beyond sea our country-men made it at home; which it may easily be, and I am ready to give you the receipt, which is no great secret. — Die älteste Salmiakfabrik in Großbritannien soll die von *Dovin* und *Hutton* zu *Edinburg* 1756 errichtete sein; die erste in Deutschland legten die Gebrüder *Gravenhorst* zu *Braunschweig* 1759, die erste in Frankreich *Baumé* zu *Paris* um 1770 an.*

Man bediente sich des Salmiakß in der Medicin, der Chemie und der Technik (seines Nutzens bei dem Verzinnen erwähnt Agricola) lange, ohne über seine chemische Constitution und etwaigen Bestandtheile eine Ansicht auszusprechen. Am frühesten findet man etwas Derartiges bei dem Italiener Johann Baptista Porta (geboren 1537, gestorben 1615) in seiner *Magia naturalis* (1567). Dieser beobachtete in Europa wohl am ersten das Vorkommen des Salmiakß an Vulkanen, und meinte, wegen des zugleich aufsteigenden Schwefeldampfes, das Salz sei eine Art verdichteten Schwefeldampfes. *Fumus sulphuris in salem ammoniacum congelatur, ut in Phlegraeis montibus excerpimus, et in salem coëgimus, nil ab orientali differentem, et sic ammoniacus sal, qui hucusque ignotus delituit, nostris regionibus habetur, scilicet sulphuris sal.* — — *Excerpimus enim ora, ex quibus sulphuris fumus exhalabat, in aquam calidam dissolvimus, et per pendentem liciniam purgavimus; mox aquam in auram solvendo salem habuimus ascendentem et nil (ut spero) ab ammoniaco diversum.* Richtiger bemerkte Angelus Sala in seiner *Synopsis aphorismorum chymiatricorum* (1620), daß durch die Vermischung von Salzsäure und flüchtigem Alkali ein dem Salmiak vollkommen gleiches Salz entsteht. Analytisch bewies auch Glauber (1648, vergl. II. Theil, Seite 293 und 345) die Zusammensetzung des Salmiakß; analytisch und synthetisch dann auch Tachenius in seinem *Hippocrates chemicus* (1666). Boyle kannte die Bestandtheile dieses Salzes gleichfalls; in seinem *Tractat de cosmicarum rerum qualitatibus* (1671) gab er Salzsäure und flüchtiges Alkali dafür an, und schon in seinem *Chemista scepticus* (1661) zeigte er, daß diese Bestandtheile in dem Salmiak noch unzerstört enthalten sind, was man daraus sehen könne, daß sich durch Destillation dieses Salzes mit Kali das flüchtige Alkali wieder hervorbringen lasse. So war die qualitative Zusammensetzung des Salmiakß erkannt; aber über die quantitative hatte man noch sehr unrichtige Meinungen, die dadurch hervorgebracht wurden, daß man keinen Unterschied zwischen ägendem und mildem flüchtigen Laugensalze machte. So berichtete E. J. Geoffroy der Pariser Akademie 1720, er habe aus Einem Pfund Salmiak 13 Unzen 5 Quentchen flüchtiges Alkali erhalten; doch glaube er noch etwas verloren zu haben, und der Salmiak bestehe wahrscheinlich im Pfunde aus 15 Unzen flüchtiges Laugensalz auf 1 Unze Säure. Erst gegen das Ende des 18. Jahrhunderts, wo die quantitative Analyse an der Stöchiometrie einen Anhaltspunkt

fand, lernte man das Zusammensetzungsverhältniß des Salmiaks genauer kennen.

Ammoniak.

Von dem Salmiak hauptsächlich ging die Bereitung und das Studium des Ammoniaks aus; doch sind die frühesten Versuche mit diesem Alkali an solchem angestellt worden, das in anderer Weise dargestellt war. Wir wollen jetzt die Geschichte dieses Körpers zusammenhängend betrachten.

Bekanntwerden u.
Darstellung des
flüchtigen Alkali's.

Während fast des ganzen Zeitraumes, durch welchen hindurch wir die Erkenntniß des Ammoniaks zu verfolgen haben, wird das ägende flüchtige Laugensalz von dem milden nicht unterschieden. Das letztere scheint am ersten dargestellt worden zu sein; am frühesten, so viel ich weiß, im 13. Jahrhundert. Ich kenne aus den Schriften der Araber keine Stelle, welche auf eine Kenntniß des kohlenfauren oder ägenden Ammoniaks schließen lassen könnte. Geber's Testamentum handelt zwar de salibus animalium, piscium, volatilibus, vegetabilium et aliorum, und man könnte hiernach versucht sein, zu glauben, er habe auch das flüchtige Laugensalz bemerken müssen, da er alle Salze durch Verbrennung, und zum Theil in geschlossenen Gefäßen, darstellen läßt, allein er berücksichtigt nur das Auslösliche in der Asche, nur das fixe Salz. Ex omnibus rebus, beginnt jene Schrift, etiam ex animalibus, piscibus et volatilibus, potest fieri sal, ipsis combustis et in cinerem redactis, fixum; eo modo, quo fit sal de cineribus lignorum vel de calce lapidis. Auch hat das thierische Salz des Geber nicht die Eigenschaften des flüchtigen Alkali's, sondern sehr wunderbare; z. B. scias, quod Sal totius talpae combustae congelat Mercurium, et Venerem convertit in Solem, et Martem in Lunam. — Die erste unzweifelhafte Erwähnung des fraglichen Körpers findet man bei Raymund Lull im 13. Jahrhundert; in seinen Experimentis lehrt ihn dieser mit vieler Feierlichkeit aus gefaultem Harn darstellen. Accipe in nomine Domini urinam puerorum, qui ab octavo anno in duodecimum ultra non evadant; quam urinam ex ipsis pueris mane ex lecto surgentibus collige, cujus magnam quantitatem te habere oportet, quae vase vitreo putrefacienda est quam optime. Der gefaulte Harn wird dann destillirt, und diese Operation mit dem zuerst Uebergehenden mehrmals wiederholt, wobei stets alle Fugen des Destillationsapparats gut verklebt sein sollen. Zuletzt sublimirt ein Salz, worauf bei der Wahl der Destillirgeräthschaft Rücksicht genommen werden muß. Hoc tamen adverte, fili, ut rostrum

alembici sit amplum et patens, ne sal ex cucurbita emergens ac sublimans obstruat os rostri ipsius alembici, cum in recipientem emanabit; quod si fieret, rumperentur vasa, ut antea quoque nobis accidit. Lull bemerkte die große Flüchtigkeit dieses Salzes: Salem transactum cum cautela evacuabis, ac vase vitreo servabis quam optime occlusum, quod sal erit volatile; auch scheint er seine Einwirkung auf den Geruchssinn erprobt zu haben, denn er warnt: Cave tibi a fumis, cum vas aperueris; sunt enim potentissimi.

Bekanntwerden u.
Darstellung des
flüchtigen Alkali's.

Das so gewonnene flüchtige Alkali wurde von den Alchemisten vielfach angewandt; Johann von Rocquetaillade (in der Mitte des 14. Jahrhunderts) spricht in seinem Liber lucis von einer Substanz, welche aus thierischen Substanzen in verschlossenen Gefäßen durch Feuer bereitet werden und zur Niederschlagung metallischer Substanzen dienen soll (vgl. Theil II., Seite 228); es scheint dieses flüchtiges Laugensalz gewesen zu sein, allein die Angaben sind zu unbestimmt, als daß sie einer genauern Mittheilung werth wären. Isaac Hollandus kannte den Harngeist, und beschrieb ihn in seinem Tractat de spiritu urinae. Eine wesentliche Verbesserung in der Bereitung des flüchtigen Alkali's gab Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert an, indem er es aus Salmiak darstellen lehrte. Basilius meint, der spiritus salis urinae entstehe in dem Menschen aus Wein, welcher in dem Körper zu Harn werde, der solchen spiritus halte; in einem Anhang zu seinen »Schlußreden« — dessen Richtigkeit zwar bestritten wird, jedoch wahrscheinlich ist, — sagt er nun: »der spiritus salis urinae nimmt langes Wesen zu bereiten; dieser Proceß ist aber was leichter und näher aus dem Salz von Armenia, denn daselbst der beste Wein getrunken und des Menschen Blut dazu genommen wird. Nun nimm sauberen schönen Armenischen Salarmonicac ohne alles Sublimiren, thue ihn in einen Kolben, gieße ein Oleum tartari« (kohlen-saures Kali) »darauf, daß es wie ein Muß oder Brei werde, vermach's bald, dafür thue auch eine große Vorlag, so legt sich alsbald der Spiritus salis urinae im Helm an krystallisch.« Diese Bereitung des flüchtigen Alkali's aus Salmiak scheint lange Zeit wenig bekannt geworden zu sein; Angelus Sala (vgl. S. 241) zeigte, daß in dem Salmiak flüchtiges Harnsalz enthalten ist, ohne es aus dem erstern wieder darzustellen; er zuerst machte indeß darauf aufmerksam, daß der Harngeist die Säuren sättigt. Auch van Helmont redet nur von dem flüchtigen Salze aus Harn oder Blut oder anderen thierischen Stoffen, und

Bekanntwerden u.
Darstellung des
flüchtigen Alkali's.

glaubte zudem einen Unterschied hinsichtlich der medicinischen Wirkung zu finden, je nachdem das Laugensalz aus der einen oder der andern dieser Substanzen bereitet sei. Glauber betrachtete dagegen in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648) den Spiritus aus dem Urin als identisch mit dem aus Salmiak, zog aber die Bereitung aus dem letztern, der Kürze wegen, vor (vgl. Theil II. Seite 293 und 345); auch Tachenius behauptete in seinem *Hippocrates chemicus* (1666), das flüchtige Laugensalz sei gleich, woher es auch gewonnen werde, und empfahl als das reinste das aus Salmiak mit kohlensaurem Kali bereitete. — Der Darstellung aus Blut oder Urin mit einem Zusatz von Potasche gedenkt Mayow in seinem *Tractat de respiratione* (1669). Boyle bereitete es aus verschiedenen thierischen Stoffen, welche er mit oder ohne Zusatz von Potasche oder Kalk destillirte; auch aus Salmiak.

Diese Angaben darüber, wie man das kohlensaure Ammoniak darstellen lernte, sind hinreichend. Doch erhielt sich noch längere Zeit die Ansicht, daß das aus verschiedenen Substanzen gewonnene flüchtige Alkali sehr verschiedene medicinische Eigenschaften habe. So verkaufte man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts englische Tropfen um theures Geld, welche aus flüchtigem Alkali und einem ätherischen Oele bestanden. Der Engländer Lister theilte darüber 1700 mit, das erstere werde aus Seide destillirt, der Franzose Biet gab aber 1713 an, man erhalte es, indem man fünf Pfunde Hirnschädel eines gehängten oder sonst unnatürlich gestorbenen Menschen mit je zwei Pfund getrockneter Vipern, Hirschhorn und Elfenbein destillire. Als die Zeit, von wo an richtigere Ansichten über diesen Gegenstand allgemeiner wurden, kann man 1758 setzen, wo Robert Dossie in seiner Schrift »the Laboratory laid open« nachdrücklich behauptete, alle thierischen Theile geben ein gleich gutes flüchtiges Salz.

Benennungen.

Was die Benennungen des flüchtigen Laugensalzes angeht, so heißt es im 13. Jahrhundert bei Raymund Lull Mercurius oder spiritus animalis, im 14. bei Isaac Hollandus spiritus urinae, im 15. bei Basilius Valentinus Uringeißt oder spiritus salis urinae. Auch in dem 16. Jahrhundert wird der letztere Name meist gebraucht; noch im 17. bedient sich van Helmont der Bezeichnungen spiritus salis lotii oder cruoris. Glauber sagt spiritus urinae, aber auch spiritus volatilis salis armoniaci. Der letztere Name wurde bald in Alkali volatile salis ammoniaci verwandelt, und dann von Bergman (1782) und den französischen Antiphtogistifern zu Ammoniacum abgeführt.

Eine Erwähnung des Aetzammoniak's vor dem 17. Jahrhundert ist mir nicht bekannt. Basilius Valentinus behandelte zwar Kalk mit Salmiak, sagt aber nichts von dem aufsteigenden Dunste. Boyle beschreibt in seiner *Natural history of human blood* (1684) mehrere Darstellungen des flüchtigen Laugensalzes aus thierischen Stoffen bei Zusatz von Kalk; er bemerkte einen Unterschied zwischen der so sich ergebenden Substanz und der ohne Zusatz von Kalk oder durch Beifügung von Potasche erhaltenen, was die Gerinnung mit Weingeist angeht, ohne indeß zu einem andern Schlusse zu kommen, als daß das flüchtige Laugensalz manchmal mit Weingeist gerinne, manchmal nicht. Dieses Gerinnen hatte Raymond Lull zuerst wahrgenommen; er sagt in der vorhin (Seite 242) angeführten Schrift: *Hic etiam spiritus (animalis) habet proprietatem congelandi spiritus vegetabiles vel aquam vitae perfecte rectificatam. Nam eam in salem convertit, qui plurimas proprietates et virtutes excellentissimas habet.* Nachher beschrieb es wieder van Helmont in seiner Abhandlung *de lithiasi: miscui spiritum urinae, aquae vitae deslegmatae, atque in momento ambo simul in offam albam coagulata sunt.* Van Helmont betrachtete diese Gerinnung als einen sehr wichtigen Anhaltspunkt zur Erklärung, wie die Harnsteine entstehen; von ihm hat das dabei niederfallende Salz den Namen *Offa Helmontii*.

Boyle fand also, daß nicht jedes flüchtige Laugensalz diese Gerinnung zeigt, auch daß nicht jedes mit Säuren aufbraust; doch unterschied er flüchtiges Laugensalz von diesen Eigenschaften nicht von anderem. Ebenso werden in M. Lémery's *Cours de Chymie* (1675) die Producte von der Destillation des Salmiak's mit Aetzkalk oder mit Potasche nicht unterschieden. Zuerst machte auf das kauftische Ammoniak Kunkel in seinem *Laboratorium chymicum* (1716 gedruckt) in der Art aufmerksam, daß er es mit der Aetzlauge verglich und auf einen Gegensatz zu dem milden Alkali hinwies. Nachher verbindet sich das Studium des kauftischen Ammoniak's mit dem der kauftischen Alkalien überhaupt, worüber wir bereits oben (Seite 27 ff.) berichtet haben, und mit der Untersuchung des Ammoniakgases.

Ehe wir die Darstellung des letztern Körpers und die Ansichten über seine Constitution betrachten, wollen wir hier noch Einiges über die Reactionen der Ammoniakflüssigkeit anführen.

Lange Zeit wurde das flüchtige Laugensalz hinsichtlich seiner Reactionen von dem fixen nicht unterschieden; daß beide den Quecksilbersublimat mit

Ammoniak.
Reactionen.

verschiedener Farbe präcipitiren, erwähnte zuerst *Tachenius* in seinem *Hippocrates chimicus* (1666); nachher machte *Boyle* in mehreren seiner Abhandlungen wieder darauf aufmerksam. — Der weißen Nebel, durch welche sich das Ammoniak zu erkennen giebt, wenn man eine Säure nahe bringt, erwähnt zuerst *Kunkel* in seinen Anmerkungen von den *Principiis chymicis* (1677); *omne acidum applicatum spiritui volatili, constituit fumum*, sagt er. Auf dieselbe Erscheinung machten dann *Boyle* in seiner *Natural history of human blood* (1684), *St. F. Geoffroy* (1713), *St. Hoffmann* (1722) u. A. wieder aufmerksam.

Vorkommen und
Bildung.

Zu dem schon im Vorhergehenden über das Vorkommen und die Bildung des flüchtigen Laugensalzes Mitgetheilten ist noch Folgendes nachzutragen. Das Vorkommen desselben in Pflanzen nahm zuerst *Sylvius de le Boë* am Löffelkraut u. a. wahr; daß Eisenrost, der sich langsam aus feuchter Eisenfeile bildet, solches enthält, fand zuerst *Bourdelin* 1683.

Entdeckung des Am-
moniakgases.

Hales bemerkt in seinen *Vegetable Staticks* (1727), daß *Salmiak* und *Kalk*, in einer mit Wasser gesperrten pneumatischen Geräthschaft erhitzt, nicht nur keine Luft entwickeln, sondern daß nachher eine beträchtliche Menge Wasser in den Apparat eindringt. *Priestley* machte denselben Versuch, nahm das Quecksilber als sperrende Flüssigkeit, und entdeckte das Ammoniakgas. Er beschrieb es zuerst 1774 in seinen *Experiments and Observations on different Kinds of Air*, und nannte es *alcaline air*.

Constitution.

Ueber die Constitution des flüchtigen Laugensalzes wurde lange nichts Bestimmtes geäußert. Noch im 17. Jahrhundert glaubten mehrere Chemiker, es sei nur eine Abart des fixen Alkali's, und könne aus diesem dargestellt werden; so wollte *Cadet* 1763 aus fixem Alkali durch Destillation mit salpetersaurem Quecksilber und Weingeist flüchtiges hervorgebracht haben, und *Macquer* spricht in seinem *Dictionnaire de Chymie* noch 1778 ganz bestimmt aus, diese Verwandlung trete bei der Destillation des fixen Alkali's mit fetten Materien ein.

Nach der Entdeckung des Ammoniakgases sah man ein, daß jede Ansicht über die Constitution des flüchtigen Laugensalzes sich auf die Untersuchung dieses Gases stützen müsse (wie dieses *Macquer* zuerst richtig bemerkte), und die Bestandtheile desselben wurden jetzt bald erkannt. *Priestley* bemerkte schon, bald nachdem er dieses Gas zuerst dargestellt hatte, daß es unter dem Einflusse fortgesetzt hindurchschlagender elektrischer Funken sein Volumen bedeutend vergrößert, und daß dabei ein brennbares Gas auftritt.

Scheele sprach 1777 in seiner Abhandlung von Luft und Feuer die Ansicht aus, das flüchtige Alkali bestehe aus Stickstoff und Phlogiston, wie er durch die Untersuchung des Knallgoldes gefunden zu haben glaubte, wo die Explosion auf der Verbindung des Phlogistons aus dem flüchtigen Alkali mit dem Sauerstoff der Wärme und auf dem Freiwerden des Stickgases beruhe. So viel ging mit Sicherheit aus Scheele's Versuchen hervor, daß Stickgas in dem Ammoniak enthalten ist; daß Phlogiston in großer Menge im Wasserstoffgas enthalten sei, glaubte er zwar, allein er hielt beide doch nicht für identische Körper. Die wahre Zusammensetzung des flüchtigen Alkali's bewies Berthollet 1785, indem er die von Priestley gemachte Entdeckung weiter verfolgte. Er zeigte, daß die von diesem beobachtete Volumsvergrößerung durch Elektricität auf einer Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandtheile beruht; er bestimmte diese qualitativ und quantitativ, und glaubte in dem zersetzten Gasgemenge 0,725 Volumtheile Wasserstoff auf 0,275 Stickstoff (richtig 0,75 auf 0,25), oder 0,193 Gewichtstheile Wasserstoff auf 0,807 Stickstoff (richtig 0,177 auf 0,823) zu finden. Diese Entdeckung wurde bestätigt und die Zahlenresultate verbessert in England durch Austin (1788), H. Davy (1800) und W. Henry (1809), in Frankreich durch Amédée Berthollet (1808).

Ammoniak.
Constitution.

Die Arbeiten der letzteren beiden Gelehrten hatten ein besonderes Interesse, weil zu der Zeit, wo sie angestellt wurden, die bisher nicht in Zweifel gezogenen Ansichten über die Zusammensetzung des Ammoniak plötzlich bestritten wurden. Der ältere Berthollet hatte ebenso wenig, wie die zunächst nach ihm das Ammoniak untersuchenden Chemiker, Sauerstoff in seiner Zusammensetzung gefunden; H. Davy aber, welcher gegen das Ende des Jahres 1807 den Sauerstoffgehalt der fixen Alkalien entdeckte, kündigte damals zugleich an, das Ammoniakgas enthalte gleichfalls Sauerstoff. Zu diesem Schlusse kam er durch Versuche, wonach Eisen in Ammoniakgas erhitzt sich oxydire und Kohlen Säure bilde. Amédée Berthollet widerlegte dies im Frühjahr 1808 (ebenso Henry 1809). Da entdeckte Seebeck *)

*) Thomas Johann Seebeck war zu Neval 1770 geboren. Er studirte Medicin zu Berlin und Göttingen, privatisirte seit 1795 zu Baireuth, seit 1802 zu Jena und seit 1812 zu Nürnberg, und folgte 1818 einem Rufe als Akademiker nach Berlin, wo er 1831 starb. Seine hauptsächlichsten Arbeiten waren der Physik zugewandt, wo er namentlich für die Optik wichtige Erfahrungen gemacht und die Thermoelektricität 1821 entdeckt hat.

Ammoniak.
Constitution.

in Gena (im Anfange des Jahres 1808), daß ein Ammoniakfals, und gleichzeitig Berzelius und Pontin in Stockholm (im Mai), daß wässeriges Ammoniak mit Quecksilber in Berührung unter dem Einflusse der galvanischen Electricität ein eigenthümliches Amalgam bildet. Auf die Mittheilung hin, welche Berzelius hiervon an H. Davy machte, wiederholte dieser den Versuch, und stellte aus Ammoniakfalsen mittelst des Galvanismus und zuerst mittelst Kaliums Amalgam dar (Juni 1808). Berzelius und Davy schlossen, daß das Ammoniak, wie die anderen Alkalien, hierbei reducirt werde, und also Sauerstoff enthalte; Davy hauptsächlich auch deshalb, weil das neue Metall im Amalgam Sauerstoff absorbire, wenn es sich in Ammoniak verwandle; er erhielt zwar bei der Destillation des Amalgams bei Abschluß der Luft stets Ammoniak und Wasserstoff, was er aber davon ableitete, daß eine geringe Menge Feuchtigkeit in dem Apparat hierbei zersetzt werde. Gay=Lussac und Thénard wiederholten (September 1809) gleichfalls diese Versuche, und sprachen sich bestimmt dafür aus, daß die Metallisirung des Ammoniaks nicht auf einer Desoxydation, sondern auf einer Verbindung mit Wasserstoff beruhe. Es ist interessant, wie richtige Wahrnehmungen auf beiden Seiten zu unrichtigen Schlüssen verleiteten; Davy hatte richtig erkannt, daß das Kali durch Reduction zu einem amalgamirbaren Metalle wird, und trug diese Ansicht auch auf das Ammoniak über. Gay=Lussac und Thénard erkannten, daß das Ammoniak bei der Amalgambildung Wasserstoff aufnimmt, und sahen hierin eine Stütze für die Ansicht, auch das Kali verbinde sich bei der Metallisirung mit Wasserstoff. — Gegen Gay=Lussac's und Thénard's Ansichten über das Ammonium-Amalgam replicirten Davy und Berzelius; Letzterer berief sich hauptsächlich auf die Analogie des Ammoniaks mit Kali und Natron, und schrieb gleichfalls die Wasserstoffentwicklung bei der Zerlegung des Amalgams der Zerlegung von Wasser zu.

Mehrere Aufsätze über diesen Gegenstand wurden von den verschiedenen Seiten gewechselt, ohne daß sogleich eine Vereinigung erfolgt wäre. Begnügen wir uns hier, die hauptsächlichsten der Ansichten kurz anzugeben, welche Berzelius und Davy über die Natur des Ammoniaks damals aufstellten. H. Davy äußerte schon 1809, möglicher Weise könne der Wasserstoff das erste, das Ammoniak das zweite und der Stickstoff das dritte Dryd desselben Metalls sein. Berzelius stellte 1810 die Ansicht auf, daß in dem Ammoniak gegen 50 Procent Sauerstoff enthalten sein müßten, wobei er sich

auf das damals entdeckte Gesetz über das constante Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basis in neutralen Salzen stützte. Und da die Analyse das Ammoniak nur in Stickgas und Wasserstoffgas zerlegt, so nahm er an, in diesen sei Sauerstoffgas enthalten; 100 Gewichtstheile eines gewissen metallischen Körpers, des Ammoniums, sollten mit 11,035 Gewichtstheilen Sauerstoff den Wasserstoff, mit der 8fachen Menge das Ammoniak, mit der 12fachen Menge den Stickstoff, mit der 24fachen Menge das Stickoxydul u. s. f. bilden. Später schrieb Berzelius, die chemische Einfachheit des Wasserstoffs zugestehend, dem Ammoniak in der Art einen Sauerstoffgehalt zu, daß er den Stickstoff als ein Dryd eines hypothetischen Körpers, des Nitricums, betrachtete. Hiernach bestände der Stickstoff aus gleichen Aequivalenten Nitricum und Sauerstoff, und das Ammoniak, in welchem die Elemente des Stickstoffs mit Wasserstoff vereinigt sind, enthielte also Sauerstoff in demselben Verhältniß, wie die anderen Basen. Diese Hypothese legte Berzelius namentlich noch 1819 in seiner Berechnung der chemischen Proportionen der Ammoniakverbindungen zu Grunde, trat indeß zuletzt, noch um 1820, der inzwischen zur herrschenden gewordenen Ansicht bei, wonach der Stickstoff einfach und das Ammoniak also sauerstofffrei ist, und suchte nun die Analogie des Ammoniak mit den anderen Alkalien auf die Grundlage hin durchzuführen, daß in den Verbindungen des erstern mit Sauerstoffsäuren stets Wasser enthalten sei, was er so erklärte, daß das Ammoniak mit dem Wasserstoff des Wassers eine metallähnliche Verbindung bilde, die durch den Sauerstoff des Wassers zu einem Dryd werde.

Diese Erklärung ist bekannt, ebenso daß die metallähnliche Verbindung des Ammoniak mit dem Wasserstoff jetzt als Ammonium bezeichnet wird. Hier ist nur noch zu erwähnen, daß jene Erklärung schon vorher angedeutet, und daß der Name Ammonium früher in ganz anderem Sinne gebraucht wurde, indem man zwar stets darunter den im Ammoniumamalgame mit Quecksilber verbundenen Körper verstand, aber dem Worte den Begriff sehr verschiedenartiger Zusammensetzungen unterlegte. Aus dem Vorhergehenden geht schon hervor, daß Ammonium 1808 bei Davy desoxydirtes Ammoniak bedeutete, und ebenso bei Berzelius 1810 und in den zunächst folgenden Jahren, wie denn in seiner ersten Abhandlung über die chemische Nomenclatur das Ammonium als Radical des Wasserstoffs und des Stickstoffs genannt wird. — Die Idee, daß das Ammoniak mit Wasser verbun-

Ammoniak.
Constitution.

den als das Dryd eines metallähnlichen Körpers zu betrachten sei, stellte Ampère 1816 auf; er meinte richtig, das Ammoniak sei den anderen Alkalien vergleichbar, wenn sich 1 Volum des ersteren Gases mit $\frac{1}{2}$ Volum Wasserdampf (1 Aequivalent Ammoniak mit 1 Aequivalent Wasser) vereinigt habe. Hiergegen schien zu streiten, daß Mitscherlich 1820 angab, 1 Aequivalent Kali werde in isomorphen Salzen durch 1 Aequivalent Ammoniak vertreten, wenn dieses mit 2 Aequivalenten Wasser verbunden sei, was sich indeß bald berichtigte.

Salpetersaures u.
schwefelsaures Am-
moniak.

Die neueren Ansichten über die Constitution des Ammoniaks, ebenso die der Gegenwart ganz angehörigen Untersuchungen über die sogenannten wasserfreien Ammoniaksalze, können hier nicht besprochen werden. Hinsichtlich der anderen Ammoniaksalze erwähne ich hier noch kurz des schwefelsauren und salpetersauren Ammoniaks; das erstere finde ich zuerst von Libavius gekannt; in seiner Alchymia (1595) meint dieser, (unreines) Vitriolöl gebe bei dem Abdampfen Krystalle, und setzt hinzu: *Compendiosior ratio est per spiritum urinae. Hic enim affusus oleo vitrioli, id figit in crystallos vel etiam pulverem, instar alcali.* Nachher beschrieb wieder dieses Salz, und zuerst das salpetersaure Ammoniak, Glauber (in seiner Pharmacopoea spagyrica, 1667, und den Nachträgen dazu). Von ihm hieß das erstere Salz noch lange *Sal ammoniacum secretum Glauberi*; das letztere wurde als *Nitrum flammans* bezeichnet. Glauber bereitete beide Salze durch Vermischung der Säuren mit flüchtigem Alkali. Das schwefelsaure Salz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu einem viel gebrauchten Arzneimittel, und man gab damals noch andere Bereitungsweisen dafür an, so z. B. schwefelsaure Metallsalze durch Ammoniak zu zersetzen und die Flüssigkeit abzudampfen, welche Vorschrift sich bald nach Glauber's Entdeckung des Salzes in mehreren Arzneibüchern findet. —

Schwefelam-
monium.

Die verschiedenen Verbindungen von Schwefel mit Ammonium sind erst seit Kurzem bekannt; ich will hier nur die Angaben aus älterer Zeit zusammenstellen, welche auf die Darstellung und Eigenschaften hierher gehöriger Präparate gehen. Die Bereitung solcher Verbindungen läßt sich bis in das 15. Jahrhundert zurück verfolgen. Basilius Valentinus spricht bereits mehrmals von der Destillation des Schwefels mit Kalk und Salzmia. In der „Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen“ sagt er: „Ein blutroth Del wird aus Spießglas, lebendigem Kalk, Sal ammoniaco und gemeinem Schwefel gemacht“, und in den Schlußreden:

»Vom grauen (Schwefel-) Pulver und calce viva ana ein Pfund, Salmiak den vierdten Theil darunter gerieben, giebt ein herrlich roth Del, das da figirt und gradirt.« Nach *Vasilius* ist dieses Del auch gut zum Tinguiren der Metalle; ob er damit eine Metallverwandlung oder Metallfärbung gemeint hat, lasse ich dahingestellt sein. Im Anfange des 17. Jahrhunderts kannte dieselbe Bereitungsmethode *Beguin*, welcher ihrer in seinem *Tirocinium chymicum* (erschien zuerst 1608) erwähnt; er nannte das entstehende Product *oleum sulphuris*, von Anderen wurde es nach ihm *spiritus fumans sulphuratus* oder *spiritus sulphuris volatilil Beguini* genannt. Dieses Schwefelpräparat kannten auch *van Helmont* und *Boyle*; der Letztere erwähnt in seinen *Experiments and Considerations touching colours* (1663) der Dämpfe, welche dasselbe ausstößt, und welche Blei- und Silberlösungen schwärzen. — *Boyle* bezeichnete diesen Körper als *a volatile tincture of sulphur*; von den späteren Chemikern wurde derselbe nach *Boyle* auch *spiritus fumans Boylei* genannt. *Fr. Hoffmann* wandte das Präparat häufiger arzneilich an; von ihm trug es auch den Namen (besonders wenn es mit Weingeist versetzt war) *tinctura sulphuris volatilil Fr. Hoffmanni*. *Hoffmann* wußte auch (*Observationum physico-chymicarum L. III, 1722*), daß es mit Quecksilber auf nassem Wege Zinnober bildet.

Der Auflösung der Schwefelblumen in starkem Aetzammoniak erwähnt *Boerhave* in seinen *Elementis chemiae* (1732). Wegen der Ähnlichkeit der Wirkungen, welche dieses Präparat und die gemeine Schwefelleber auf Metalllösungen äußern, wurde ersteres in dem vorigen Jahrhundert gewöhnlich als flüchtige Schwefelleber bezeichnet. *Reiner* stellte dasselbe durch Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak zuerst *Kirwan* dar (1786). Eine Vergleichung der so entstandenen Verbindung mit der nach der ältern Methode bereiteten und genauere Versuche über die Wirkung der erstern auf Metallösungen stellte *Berthollet* 1796 an.

Ueber andere Verbindungen des Stickstoffs, als die eben durchgegangenen, kann ich hier nicht ausführlicher handeln, da die Entdeckung derselben meist in die neuere Zeit fällt und die Berichterstattung über sie deshalb weniger dem hier hauptsächlich vorgesteckten Zwecke dient: die Kenntnisse und Ansichten der früheren Chemiker mit den jetzigen zu vergleichen.