

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Das Kochsalz ist seit den ältesten Zeiten bekannt, doch findet sich eine genauere Beschreibung erst bei den Griechen und den Römern zur Zeit des Anfangs unserer Zeitrechnung. Wie Dioskorides der Spaltbarkeit des Steinsalzes erwähnt, habe ich bereits bei der Untersuchung mitgetheilt, ob das *sal ammoniacum* der Alten unser Salmiak war (Seite 237). Das aus dem Meerwasser durch freiwillige Verdunstung sich absetzende Salz wird von Dioskorides als *άλος ἄχνη*, Salzschaum, unterschieden. Beachtet war schon zu jener Zeit, daß das Zerknistern im Feuer, welches das gewöhnliche Kochsalz zeigt, nicht bei jedem Salze stattfindet, daß einiges Salz, welches im Feuer nicht zerknistert, bei seiner Auflösung in Wasser kleine Explosionen zeigt; obgleich aus dem, was Plinius darüber angiebt, nicht hervorgeht, ob die Alten diese Kennzeichen bereits zur Unterscheidung des durch Sieden erhaltenen und des natürlich in Massen vorkommenden Kochsalzes anwandten (in igne nec crepitat nec exsilit *Tragasaeus* [sal, aus *Tragasa* in Albanien], neque *Acanthius* [von *Akanthus* in Macedonien] ab oppido appellatus; nec *ullius spuma*, aut *raimentum*, aut *tenuis*. *Agrigentinus* [aus *Sicilien*], *ignium patiens*, ex aqua exsilit, drückt sich Plinius aus).

— Ueber die Gewinnung des Kochsalzes bei den Alten ist hier nicht weitläufiger zu handeln, da dieses mehr der Geschichte der Technologie zukommt.

Das Kochsalz zum chemischen Gebrauche zu reinigen, versuchte zuerst *Geber* im 8. Jahrhundert. Sein *liber investigationis magisterii* enthält die Vorschrift: *Sal commune comburatur; combustum in aqua communi vel aqua clara fontis calida solvatur, solutum per filtrum distillatur, distillatum per ignem lentum in parapside vitreata, vel vase terreo plumbato, et non in metallo, congeletur; congelatum calcinetur per diem et noctem in igne mediocri, et serva ipsum sic sufficienter mundatum.*

Chlor.
Kochsalz.

Kochsalz.

Daß das Kochsalz bei strenger Kälte mit Wasser verbunden krystallisiren kann, entdeckte L o w i g *) 1793.

Was die Erkenntniß der Constitution des Kochsalzes anbetrifft, so verweise ich hier auf die Geschichte der Salze im Allgemeinen, welche sich vorzüglich an die Meinungen über das Chlornatrium, das Prototyp der Salze, anschließt, und die ich zu Anfange dieses Theils gegeben habe (vgl. namentlich S. 74 ff.); über die Bedeutung des Namens Salz wurde ebenso schon Seite 2 gehandelt. Die Erkenntniß der Basis in dem Chlornatrium werde ich im folgenden Theile bei dem Natron ausführlicher besprechen; hier ist zunächst zu untersuchen, wie man die Säure aus jenem Salze darstellen lernte.

Salzsäure.

In dem II. Theile, Seite 39, wurde bereits mitgetheilt, daß schon die Alten die Sämentation des silberhaltigen Goldes durch Erhitzen desselben mit Kochsalz und Vitriol oder Alaun kannten, welche Mischung durch die Entwicklung von Salzsäure wirkt. — Die arabischen Alchemisten kannten bereits die Salzsäure in ihrer Mischung mit Salpetersäure, das Königswasser, wie weiter unten ausführlicher zu belegen ist, aber der reineren wässrigen Salzsäure wird zuerst bei V a s i l i u s V a l e n t i n u s im 15. Jahrhundert erwähnt. Was er Salzgeist nennt, bedeutet zwar nicht immer diese Säure, sondern manchmal wird darunter das hypothetische Element Salz im reinen Zustande begriffen, aber was bei ihm spiritus salis heißt, ist unzweifelhaft Salzsäure. Er verspricht mehrmals, die Bereitung dieses Körpers zu lehren, ohne daß ich jedoch eine ausführlichere Anweisung bei ihm finden könnte; am deutlichsten ist eine Stelle in dem Triumphwagen des Antimonii, wo er sagt: »Nimm guten Vitriol und Sal commune, in gleicher Viele oder Quantität, und destillir per latus ein Wasser davon«, aber dieses Wasser heißt hier bei ihm nicht spiritus salis, sondern aqua caustica. — Bei L i b a v i u s am Ende des 16. Jahrhunderts wird unter verschiedenen Anweisungen zur Bereitung des spiritus salis (unter welchem er auch noch andere Substanzen, als die Salzsäure, begriffen zu haben scheint) auch schon der Austreibung mittelst Thon gedacht; in seiner Alchymia (1595) sagt er: In sale soluto exstingue candentes lateres, quos, ubi sat sunt poti, destilla; destillatum quidam nominant oleum salis viridis. Nonnulli ta-

Bereitung.

*) Tobias L o w i g, russischer Hofrath, Oberapotheker und Professor der Chemie zu Petersburg, starb 1804.

men igni eliquant salem, et in eo restinguunt lateres; salem qui foris accrevit, abstrahunt, lateres destillant.

Salzsäure.
Bereitung.

Vasilius Valentinus und Libavius hatten beide die auflösende Kraft der so erhaltenen Flüssigkeit gut gekannt, der Letztere hatte sie deshalb auch unter die spiritus, welche er allgemein als aquas solventes definierte, gerechnet. Die Salzsäure scheint indeß doch weniger dargestellt worden zu sein, als die anderen damals bekannten Mineralsäuren; wenigstens behauptet Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648), sie sei am theuersten unter allen Säuren, und am schwersten zu bereiten. Als bekannter Methoden erwähnt er der auch nach ihm noch oft gebrauchten: »Etlliche haben das Salz mit Töpfererden zu globulis gemacht, getrocknet und per retortam zu einem spiritu getrieben; Etlliche haben das Salz mit holo, Etlliche mit Ziegelmehl oder gebranntem Alaun vermischet, und also distilliret«. Er lehrte die Salzsäure aus Kochsalz mit Vitriol oder Alaun bereiten, versicherte aber auch, er könne den Salzgeist ohne diese Zusätze machen, ohne daß er indeß sich deutlich über diese neue Methode ausspricht. Sie hat in der Destillation des Salzes mit Vitriolöl bestanden, da die auf diese Art gewonnene rauchende Säure bald nach ihm und bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts als Spiritus salis Glauberianus bezeichnet wurde, und namentlich Boerhave (1732) ganz bestimmt von dieser Darstellungsweise sagt: Hoc experimentum utilissimum Glauberianae quoque industriae imprimis debetur unice. — Am stärksten aber erhielt Glauber die Salzsäure, indem er wässeriges Chlorzink mit Sand mischte und stark erhitzte.

Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Säure hebt Glauber, neben vielen Uebertreibungen *), hervor, daß sie alle Metalle, mit Ausnahme des Silbers, lösen könne (das Gold, wie er später bemerkt, nur verkalft); daß auch Blei darin unlöslich sei, wußte Boerhave. Auf die Reaction zwischen Salzsäure- und silberhaltigen Lösungen machte Boyle aufmerksam.

Eigenschaften.

Die Namen Salzsäure oder Salzgeist übertrugen sich in alle Spra-

Benennung.

*) Das Interesse für eine Substanz, welche er zuerst in größerer Menge bereiten konnte, veranlaßte Glauber zu Behauptungen, die ihrer Uebertreibung wegen hier angeführt werden mögen. »In der Küche ist sein« (des Salzgeistes) »Gebrauch nicht zu verachten, denn viele Speisen damit können zugericht und bereitet werden, viel besser und wohlgeschmackter, als mit Essig und anderen Säurigkeiten. Und dienet insonderheit dieser Spiritus in solchen Ländern, da kein guter Weinessig zu bekommen ist. Auch kann man solchen anstatt eines agrestis oder unzeitigen Traubensaftes gebrauchen, wie auch

Salzsäure.

chen; aus der Bezeichnung Meersalzsäure machten die Franzosen zuletzt die *acide marin*. In der antiphlogistischen Nomenclatur wurde 1787 der Name *acide muriatique* eingeführt, von dem lateinischen *muria*, Salz oder Salzlake (nach Plinius eine unreinere Art von Kochsalz, wie sie in Spanien bereitet wurde). Der Ursprung der anderen für die Salzsäure gebräuchlichen Namen wird sich aus der unten folgenden Geschichte der Ansichten über ihre Constitution ergeben.

Salzsaures Gas.

Glauber hebt bereits hervor, daß bei der Bereitung der Salzsäure stets Wasser zugegen sein müsse, damit man sie flüssig erhalte; Boyle wußte, daß die Salze, welche diese Säure mit Alkalien bildet, mit starker Schwefelsäure heftig schäumen und rauchen. Hales bemerkt in seinen *Vegetable Staticks* 1727, daß bei der Erhitzung von Salmiak mit Bitrioldöl in seinem (mit Wasser gesperrten) pneumatischen Apparat im Anfang Luft (atmosphärische aus dem Apparat) entwickelt, späterhin aber um so mehr von der im Apparat enthaltenen Luft durch das Wasser verschluckt worden sei. Cavendish erhielt bei seinen Versuchen über Wasserstoff (1766), als er Kupfer in starker Salzsäure unter Anwendung von Hitze lösen wollte, eine Luftart, welche in Berührung mit Wasser sogleich verschwand, die er aber nicht genauer untersuchte. Endlich sammelte das salzsaure Gas zuerst in dem Quecksilberapparat Priestley, und beschrieb die Eigenschaften desselben in seinen *Observations on different kinds of air* (1772); er nannte es *marin acid air*.

Königswasser.

Älter als die Kenntniß der Salzsäure ist die der Salpetersalzsäure, deren Geschichte hier eingeschaltet werden mag. Schon Geber lehrt in

an Platz eines Limoniensafts; kostet auch viel weniger, wenn er auf meine Weise durch's offne Feuer getrieben wird, als ein gemeiner Essig- oder Limoniensaft, und verdirbt nicht, gleich als solche ausgepreßte Säfte, sondern hält sich unveränderlich und wird je länger je besser. Mit Zucker vermischt, giebt er eine annehmliche Salze auf alles Gebratene. Man kann auch allerlei Früchte damit einmachen, und viele Jahre darinnen gut bewahren. Wenn man Rosinen oder getrocknete Weintrauben darein legt, so schwellen sie wiederum auf, und werden so groß, als sie vor der Vertrocknung waren (doch muß man ein wenig gemein Wasser beigießen, sonst werden die Trauben zu sauer); sind anmüthig in Krankheiten, den Magen damit zu erfrischen, auch Fleisch und Fischspeisen damit abzustossen. Insonderheit denen dienlich, welche gern saure Speise essen, denn alles, so damit zugericht wird, als junge Hühner, Tauben, Kalbfleisch und dergleichen, viel lieblicher schmeckt, als mit Essig gethan.« — »Durch Hülff des Spiritus Salis kann mit Honig oder Zucker ein guter Getrank gemacht werden, dem Weine nicht ungleich« u. s. w.

seiner Schrift *de inventione veritatis* die Bereitung der letztern; nachdem die oben (Seite 225) mitgetheilte Vorschrift für die Bereitung der Salpetersäure gegeben hat, fährt er hier fort: *fit autem aqua dissolutiva multo acutior, si cum ea dissolveris quartam salis ammoniaci, quia solvit solem, sulphur et argentum.* Wie Geber zu der letztern falschen Angabe kommt, daß das Silber im Königswasser löslich sei, darüber giebt sein Buch keine Auskunft. Auf dieselbe Weise bereitete Raymond Lull das Königswasser, welches bei ihm *aqua salis armoniaci et salis nitri* heißt; ebenso Albertus Magnus, bei welchem die Salpetersäure und das Königswasser als *aqua prima* und *aqua secunda* unterschieden werden. Domar, dessen *Practica artis* in der Mitte des 14. Jahrhunderts geschrieben wurde, lehrt darin Königswasser durch Destillation von Vitriol mit Salpeter und Kochsalz bereiten; diese Säure heißt bei ihm *aqua calcinationis omnium metallorum*. Die Bezeichnung Königswasser findet sich in dem 15. Jahrhundert bei Basilius Valentinus; in dem 4. Buch seines letzten Testaments sagt er z. B.: »Nimm ein gut *aquam Regis* durch Salarmoniac gemacht, ein Pfund; verstehe, daß du nimmest ein Pfund gut stark Scheidwasser, und solvirest darin 8 Loth Salmiak, so bekommst du ein stark *aquam Regis*«. Basilius bereitete auch das Scheidwasser durch Mischung von Salpeter- und Salzsäure; in der eben erwähnten Schrift sagt er: »Du sollst aber wissen, daß der Geist des gemeinen salis eben dasselbige thut, was der Salarmoniac vermag; da dieses Salzgeistes drei Theile genommen werden, und darzu gemischt *spiritus salis nitri* ein Theil, so hast du ein Wasser, das stärkere Kraft hat, als das gemeinliche Salarmoniacwasser«. Glauber bereitete das Königswasser durch Destillation von Salpetersäure mit Kochsalz, oder auch, indem er zu Salzsäure Salpeter setzte. — Dies sind die ersten Angaben über die verschiedenen Methoden, Königswasser darzustellen; der Name selbst wurde gegeben mit Rücksicht darauf, daß diese Säure allein den König der Metalle, das Gold, lösen könne. — Bis zu der Entdeckung des Chlors und zu der Revision der Chemie durch die antiphlogistische Theorie galt das Königswasser als eine in gewisser Hinsicht eigenthümliche Säure, für welche z. B. Bergman eine eigene Verwandtschaftstabelle aufstellte.

Daß das Königswasser ein eigenthümliches Gas erhalirt, war schon früh beobachtet worden. Van Helmont schon nahm dieses wahr, und

Chlor.

sagt in der Abhandlung *de flatibus*, welche sein *Ortus medicinae* enthält: *Sal armeniacus et aqua chrysulca, quae singula per se distillari possunt et pati calorem, sin jungantur et intepescant, non possunt non, quin statim in gas sylvestre sive incoërcibilem flatum transmutentur.* Dieser flatus incoërcibilis enthielt Chlor, welches überhaupt schon von Feuerheren einigemal wahrgenommen zu sein scheint, ohne daß aber die Versuche darüber fortgesetzt wurden. Man hat die Ansicht ausgesprochen, Glauber habe bereits das Chlor erhalten, weil er in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648) erzählt, bei dem Erhitzen von Chlorzink (aus Salzsäure und Galmei) mit Sand gehe der Salzgeist »als ein lauter Feuer« über, und löse alle Metalle, außer Silber, auf; aber was er hier angiebt, berechtigt nicht zu dem Schlusse, daß er mit dem Galmei den Braunstein verwechselt und bei jener Operation wirkliches Chlor erhalten habe. Daß indeß bei anderen Processen ihm dieses gelungen sei, wird aus dem wahrscheinlich, was unten bei der Geschichte des chlorsauren Kali's erwähnt werden wird. Boyle versichert in der Abhandlung *de infido experimentorum successu*, welche seine *Tentamina quaedam physiologica* (1661) enthalten, man könne die Salzsäure so zubereiten, daß sie für sich das Gold angreife: *fateri cogor, compertum mihi tandem e marino sale spiritum sine fraude parari posse, qui crudi auri compagem perumpat.*

Zuerst lenkte Scheele die Aufmerksamkeit der Chemiker dauernd auf das Chlor; er beschrieb es in seiner großen und an Entdeckungen so reichen Abhandlung über den Braunstein (1774). Bei der Digestion desselben mit Salzsäure bemerkte er einen Geruch nach Königswasser; um die Ursache davon aufzufinden, fing er das sich hierbei entwickelnde Gas auf, und prüfte dasselbe durch Reagentien. Er fand, daß dieses Gas, auf dessen gelbe Farbe er aufmerksam machte, die Pflanzenfarben so zerstört, daß sie weder durch Säuren noch durch Alkalien wieder hergestellt werden können; daß Zinnober darin zu Aetzsublimat wird; daß alle Metalle, selbst Gold, davon angegriffen werden, daß Thiere darin ersticken und die Flamme erlischt u. s. w.

Scheele unterschied das neue Gas, aus Gründen, welche weiter unten darzulegen sind, als dephlogistisirte Salzsäure. — Daß dieser Körper als permanentes Gas zu betrachten sei, wurde bestritten, nachdem B. Vellietier 1785 und W. F. G. Karsten zu Halle 1786 wahrgenommen hatten, daß sich bei der Kälte aus ihm gelbe Krystalle absetzen. Bis zum Jahre 1810 hielt man diese Krystalle für festes Chlor; H. Davy zeigte damals, daß sie sich aus

einem trocknen Chlor nicht bilden, und daß sie Wasser enthalten. Faraday bestimmte 1823 ihre quantitative Zusammensetzung, und untersuchte, durch Davy angeregt, ihre Zersetzung durch die Wärme in verschlossenen Gefäßen, wobei er das Chlor condensirt erhielt.

Chlor.

Die erste Beobachtung, daß ein Körper (Phosphor) sich im Chlorgas, ohne Zutritt der äußern Luft, entzünde, publicirte ein Ungenannter in Crell's Beiträgen zu den chemischen Annalen 1786. Die Feuererscheinung, welche Wisnuth, Antimon und andere Metalle und Schwefelmetalle darin zeigen, entdeckte W e s t r u m b 1789; er nannte das Chlor deshalb zündendes Salzgas.

Die bleichende Eigenschaft des Chlors, welche S c h e e l e entdeckt hatte, benutzte zuerst Berthollet für die technische Anwendung. Bei seinen Untersuchungen über jenen Körper (1785) versuchte er, mit ihm im Großen zu bleichen; er wandte im Anfang Chlorwasser zu diesem Zweck an, später, 1789, leitete man zu Javelles, wo eine der ersten Bleichereien dieser Art ausgeführt wurde, Chlor in Potaschenlauge, um die Bleichflüssigkeit darzustellen. Durch W a t t, welcher gerade in Paris anwesend war, als Berthollet die ersten Versuche über diesen Gegenstand anstellte, wurde die neue Art zu bleichen in England bekannt, und hier zuerst durch M a c g r e g o r in Glasgow im Großen angewandt. In England wandte man bald statt der Potaschenlösung Erden an, um das Chlor absorbiren zu lassen; E. L e n n a n t zu Darnley bei Glasgow erhielt im Januar 1798 ein Patent für die Anwendung der Kalk-, Baryt- und Strontianerde zur Darstellung von Bleichflüssigkeit.

Anwendung zum Bleichen.

Ehe wir die verschiedenen Ansichten über die Constitution der Salzsäure und des Chlors betrachten, mögen noch einige Angaben über die Chlormetalle hier Platz finden. Die erste Verbindung des Chlors mit einem schweren Metall (wenn wir von der Bildung des Chlorsilbers in dem Theil II., Seite 39, erwähnten Camentationsproceß der Alten und ähnlichen mehr zufälligen Bildungsweisen absehen), war die mit Quecksilber durch G e b e r; er stellte den Sublimat dar durch Erhitzen des Metalls mit Kochsalz und Vitriol. Ebenso bereitete B a s i l i u s V a l e n t i n u s denselben; das Chlorantimon stellte er zuerst dar durch Destillation von Spießglanz mit Salz und Thon, oder mit Salzsäure (daß diese die Metalle überhaupt flüchtig macht, wußte er) oder mit Quecksilbersublimat. Die Einwirkung dieses Sublimats auf Zinn untersuchte später L i b a v i u s, und entdeckte das Zinnchlorid; seine Einwirkung

Chlormetalle.

Ehormetalle. auf Kupfer Boyle, welcher so das Kupferchlorür erhielt. Nach der ältesten Methode, durch Destillation eines Metalls oder einer passenden Verbindung von ihm mit Vitriol und Salz, stellte Glauber das Chlorarsenik und Chlorzink dar. Durch Präcipitation aus Lösungen wurde das Chlor Silber schon im Anfange des 17. Jahrhunderts durch Eroll, das Chlorblei durch Glauber dargestellt.

So wurden die älteren Methoden zur Bereitung der Ehormetalle in die Chemie eingeführt. Diese Verbindungen erhielten je nach ihrer Consistenz verschiedene Namen; schon im 17. Jahrhundert wurden die festeren als Hornmetalle, die weicheeren als Metallbutter oder Metallöle unterschieden. — Ueber ihre Bestandtheile herrschten im 16. und 17. Jahrhundert sehr irrige Ansichten; zwar hatte schon Basilius Valentinus über die des Quecksilbersublimats ausgesagt: »Der ζ führet die quintam essentiam spiritus salis in der Sublimation mit auf«, aber später nahm man an, die vermittelst Sublimat bereiteten Ehormetalle enthalten Quecksilber als wesentlichen Bestandtheil, was Glauber, zunächst an dem Chlorantimon, widerlegte. Von da an galten die Ehormetalle als Verbindungen von Salzsäure mit Metallen, später als Verbindungen derselben mit Metalloxyden; diese Ansichten über die Metallsalze wurden schon oben bei der Geschichte der letzteren, S. 77 ff., ausführlicher besprochen. Eine neue Wendung nahm die Discussion über ihre Constitution bei den Untersuchungen, welche in neuerer Zeit über das Verhältniß der Salzsäure zum Chlor, über die Natur der Chlorverbindungen überhaupt angestellt wurden. Die Entwicklung der theoretischen Ansichten über diese Verbindungen ist jetzt zu betrachten.

Ansichten über die Constitution der Chlorverbindungen.

Ältere Ansichten über die Salzsäure.

Ueber die Salzsäure entwickelte zuerst Becher derartige Ansichten; er glaubte, ihre Eigenschaft, die Metalle flüchtig zu machen, u. a., lasse sich nur durch die Annahme erklären, daß in ihr das eine seiner hypothetischen Elemente, die Mercurialerde, enthalten sei. Stahl erkannte dies nicht an, ohne jedoch zu richtigeren Begriffen zu kommen; von seiner Annahme einer Primitivsäure ausgehend (vergl. Seite 15), hielt er die Salzsäure für eine Vitriolsäure, welche durch gewisse, nicht näher bestimmte, Beimischungen verlarvt sei, und versicherte sogar, daß er die Vitriol-, Salpeter- und Salzsäure unter einander umwandeln könne. So behauptete auch später noch Pott (1739), die Salzsäure könne durch Verbindung mit Eisen in Salpetersäure übergeführt werden, was Demachy widerlegte. Die Salzsäure

wurde demnach von den letzten Phlogistikern, bis zu 1774, als eine eigenthümliche, unzerlegbare Säure betrachtet.

In dem letztern Jahre publicirte Scheele seine Untersuchung des Braunsteins und die Entdeckung des Chlors, dessen Verhältniß zu der Salzsäure er in folgender Weise bestimmte. Er wußte, daß der Braunstein, damit er Salze bilden könne, eine Veränderung in dem Sinne erleidet, wie die Metallkalk, wenn sie in den regulinischen Zustand übergehen; diese Veränderung bezeichnete er in der Sprache der ältern Theorie als Phlogistification. Der Braunstein phlogistificirt sich zum Beispiel bei der Erhitzung mit Vitriolöl; Phlogiston tritt ihm hier aus der Hitze zu (welche nach Scheele aus Phlogiston und Sauerstoff bestehen sollte, vgl. S. 201 f.), und der Sauerstoff der Hitze wird dabei frei. Bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Braunstein erleidet dieser dieselbe Veränderung; das Phlogiston, welches ihm hier zutritt, kann nur aus der Salzsäure kommen, und diese, wenn sie ihr Phlogiston an den Braunstein abgegeben hat, erscheint als Chlor. Scheele glaubte so den Beweis geführt zu haben, daß die Salzsäure Phlogiston enthalte, und das Chlor benannte er als dephlogistifirte Salzsäure.

Scheele's Ansicht
über Chlor und
Salzsäure.

Bald nach dieser Zeit suchte Lavoisier nachzuweisen, daß alle Sauerstoffsäuren Sauerstoff enthalten. Für die Salzsäure konnte er den Beweis nicht direct führen, allein der Analogie nach behauptete er, die Salzsäure bestehe aus Sauerstoff und einem unbekanntem Körper, welchen er radical muriatique oder base muriatique nannte.

Lavoisier's Ansicht
über die Salz-
säure.

Diese Ansicht wurde angenommen, und das Verhältniß des Chlors zur Salzsäure durch Berthollet 1785 und 1786 genauer festgestellt. Er mittelst war jetzt, daß der Braunstein Sauerstoff abgibt, um in den Zustand überzugehen, in welchem er in Salzen enthalten ist. Berthollet fand zudem, daß Chlorwasser dem Lichte ausgesetzt Sauerstoffgas entwickelt, und daß Salzsäure dabei zurückbleibt; er zog hieraus den Schluß, das Chlor werde durch das Sonnenlicht in seine Bestandtheile, Sauerstoff und Salzsäure, zerlegt, und diese Bestandtheile seien nur durch eine sehr schwache Affinität zusammengehalten; das Chlor sei acide muriatique oxigéné, oxydirte Salzsäure, welche Benennung Kirwan zu oxymuriatic acid abkürzte.

Berthollet's Ansicht
über das Chlor.

Hierbei blieb immer noch unentschieden, welcher Art das Radical der Salzsäure sei, und in dieser Beziehung wurden mancherlei Ansichten ausgesprochen. So behauptete Girtanner 1795, es bestehe aus Wasserstoff und Sauerstoff (welche Ansicht noch einmal 1805 durch den Italiener Pacchiani

Ansichten über das
Radical der Salz-
säure um 1800.

Ansichten über das
Radical der Salz-
säure um 1800.

vorgebracht wurde), der Franzose Curaudau 1798, es möge Kohlenstoff darin enthalten sein; sein Landsmann Armet wollte 1795 aus dem Rückstande einer calcinirten Mischung von Kochsalz, Steinkohlen und Kalk viel Zinkvitriol erhalten haben, und suchte zu beweisen, der Zink sei die Basis der Salzsäure; ein Engländer Lambe behauptete 1797, Salzsäure bilde sich durch die Einwirkung schwefelwasserstoffhaltigen Wassers auf Eisen, was Woodhouse bestätigte. Selbst Berthollet glaubte, das Radical der Salzsäure sei zusammengesetzt, und schloß 1800 (verleitet dadurch, daß er die Salzsäure, welche bei dem rohen Salpeter sich findet, für neu erzeugt hielt, und daß man durch den weißen Niederschlag, den geglüheter Salpeter mit Silberlösung giebt, gleichfalls eine Bildung von Salzsäure für angezeigt hielt), die Bestandtheile jenes Radicals seien die des Wassers und der Salpetersäure. Alle diese Ansichten erhielten indeß nur kurze Beachtung, das Radical der Salzsäure blieb unbekannt; angenommen wurde stets, das Chlor enthalte mehr Sauerstoff als die Salzsäure, und in der deutschen Nomenclatur wurde deßhalb am Ende des vorigen Jahrhunderts das erstere als wahre Salzsäure von der letztern als der salzigen Säure unterschieden.

Berichtigung der
Ansichten über die
Salzsäure und das
Chlor.

Vergeblich schienen auch die Versuche zu sein, welche W. Henry in Manchester 1800 anstellte, um das trockne salzsaure Gas mittelst Elektrizität zu zerlegen. Fortgesetzt durchschlagende elektrische Funken machten aus dem Gase stets eine gewisse Menge Wasserstoff frei, während das absperrende Quecksilber angegriffen wurde; Henry glaubte, das Letztere beruhe auf einer Drydation, und er schloß, selbst in dem sorgfältigst getrockneten salzsauren Gas sei immer noch etwas Wasser chemisch gebunden enthalten.

Berichtigung der
Ansichten über die
Salzsäure und das
Chlor durch Gay-
Lussac u. Thénard.

Es blieb jetzt unentschieden, ob das möglichst getrocknete salzsaure Gas eine wasserfreie Säure oder das Hydrat einer solchen sei; dafür, daß es Wasser enthalte, erklärte sich indeß auch Berthollet 1806. Diesen vermeintlichen Wassergehalt untersuchten Gay-Lussac und Thénard genauer, bei Gelegenheit, daß sie aus mehreren bisher noch unzersehten Säuren mittelst der Alkalimetalle die Radicale darzustellen versuchten. In ihrer Abhandlung über die Flußsäure (im Anfange des Jahres 1809) sprachen sie sich dafür aus, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte; sie wollten die Menge desselben ermitteln, indem sie salzsaures Gas mit Bleioxyd verbanden, und das zum Vorschein kommende, ihrer Meinung nach aus jenem Gase ausgetriebene, Wasser bestimmten. Sie fanden, daß der Sauerstoffgehalt des in einer bestimmten Menge salzsauren Gases enthaltenen

Wassers sich hiernach gerade hinlänglich groß herausstellt, um so viel Metall zu Dryd zu machen, als nöthig ist, um die in jener Menge salzsauren Gases enthaltene wasserfreie Säure zu neutralisiren.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thénard.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche ermittelten sie bald den vermeintlichen Wassergehalt des salzsauren Gases noch in anderer Weise, durch Bestimmung, wieviel Wasserstoff durch die Einwirkung von Metallen (von welchen man glaubte, daß sie das in dem Gase enthaltene Wasser zersetzen) entwickelt wird. Sie bestimmten ihn auch noch aus der Erfahrung, daß sich ein bestimmtes Volum Chlorgas mit einem gleichen Volum Wasserstoff zu Salzsäure vereinigt, ohne daß sich dabei Wasser absetzt (bei diesen Versuchen entdeckten sie, daß sich Chlor und Wasserstoff im Sonnenlichte unter Detonation zu salzsaurem Gase vereinigen). Die Ansicht, welche sie hiernach über das salzsaure Gas und das Chlor aufstellten, war folgende: die Salzsäure kann nicht in wasserfreiem Zustande bestehen, sondern nur als Hydrat, und dieses ist das salzsaure Gas; das Chlor (welches sie auch noch als oxydirte Salzsäure bezeichneten) ist eine Verbindung von Sauerstoff mit hypothetischer wasserfreier Salzsäure; in dem Chlor ist mit dieser Salzsäure so viel Sauerstoff vereinigt, als in dem Wasser enthalten ist, durch dessen Zutritt die hypothetisch trockne Salzsäure zu salzsaurem Gase wird. Es geht also das salzsaure Gas in Chlor über, indem es seinen Wasserstoff verliert, und Chlor wird durch Verbindung mit Wasserstoff, indem ein Theil seines Sauerstoffs dadurch zu Wasser wird, zu salzsaurem Gase oder Salzsäurehydrat.

Gay-Lussac und Thénard bemühten sich aber vergebens, in dem Chlor den Sauerstoffgehalt direct nachzuweisen; kein Reductionsmittel zer setzte es, wenn es nicht Wasserstoff enthielt; über glühende Kohlen leiteten sie es, ohne Zersetzung zu erhalten, sobald nur jene frei von Wasserstoff waren. Während Berthollet das Chlor für Salzsäure angesehen hatte, mit welcher Sauerstoff nur lose vereinigt sei, hielt man jetzt das Chlor für eine der innigsten, durch die stärkste Affinität zusammengehaltenen, Verbindungen von hypothetisch trockner Salzsäure und Sauerstoff. Nur indirect war für das Chlor ein Sauerstoffgehalt angezeigt, insofern es mit den Metallen sogenannte salzsaure Salze bildet, in welchen man Dryde mit Gewißheit voraussetzte. Aber diese Salze selbst konnten sie nicht zersetzen, keinen Körper aus ihnen darstellen, der nachweisbar Sauerstoff enthält, wenn sie nicht bei dem Versuche zur Zersetzung Wasser hinzutreten ließen; Kochsalz (welches

Berichtigung der
Ansichten über die
Salzsäure und das
Chlor durch Gay-
Lussac u. Thénard.

als salzsaures Natron betrachtet wurde) zersetzte sich nicht bei dem Glühen mit Kieselerde, wenn keine Feuchtigkeit zugegen war.

Gay-Lussac und Thénard sprachen damals zuerst aus, daß sich alle diese Erscheinungen auch erklären lassen, wenn man das Chlor für einen chemisch einfachen Körper halte, allein die Hypothese, es sei oxydirte wasserfreie Salzsäure, gebe eine noch bessere Erklärung ab. Diese letztere Annahme ließ in der That der Lehre von den Säuren und Salzen die ganze Einfachheit, mit welcher Lavoisier diesen Gegenstand behandelt hatte; alle Salze blieben nach ihr Verbindungen von Säuren und Dryden; die einzige Abänderung, welche die ältere Lehre durch die neuen Untersuchungen erhielt, war die, daß jetzt das salzsaure Gas als ein Säurehydrat, dem Schwefelsäure- oder Salpetersäurehydrat vergleichbar, anzusehen war.

Auffklärung der
chloristischen Theo-
rie durch H. Davy.

Schon zu Ende des Jahres 1808 hatte H. Davy der Royal society zu London ähnliche Untersuchungen über das salzsaure Gas vorgelegt. Er hatte bei der Einwirkung des Kaliums auf dieses Gas Wasserstoff erhalten, er hatte sich vergeblich bemüht, sogenannte trockne salzsaure Salze zu zerlegen, ohne daß Wasser mit zugegen war; auch er schloß damals, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte, ohne aber die Menge desselben so genau zu bestimmen, als es die französischen Chemiker gethan hatten.

Andere Ansichten entwickelte Davy in einer im Juli 1810 vor der Royal society gehaltenen Vorlesung. Er berichtete hier zuerst über die Versuche, Sauerstoff in dem Chlor direct nachzuweisen, welche alle ein negatives Resultat ergeben hatten; er hielt es somit für wahrscheinlicher, anzunehmen, das Chlor sei ein dem Sauerstoff ähnlicher Körper, welcher durch seine Verbindung mit Wasserstoff zu Salzsäure werde, und in dem salzsauren Gase sei kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Davy nannte die letztere Hypothese, welcher er den Vorzug gab, die Scheele'sche, und in der That stimmt sie mit Scheele's Ansicht (daß das Chlor dephlogisirte Salzsäure sei) überein, wenn man Phlogiston durch Wasserstoff übersetzt. Daß Scheele beide Begriffe nicht für identisch hielt, wohl aber glaubte, in dem Wasserstoff sei viel Phlogiston enthalten, haben wir oben (Seite 264 und 275) gesehen. — In einer Vorlesung im November 1810 führte Davy seine Ideen noch weiter aus; er zeigte, daß die bisherige Hypothese über das Chlor und die Salzsäure die Existenz vieler Körper voraussetzt, welche nicht dargestellt sind, daß nach ihr viele Substanzen Bestandtheile enthalten, welche sich nicht nachweisen lassen, während die Ansicht, das Chlor sei ein einfacher

Körper, nur der Ausdruck der Thatsachen sei. Er betrachtete also von jetzt an die Salzsäure als eine wasserfreie Verbindung von Wasserstoff und Chlor, die sogenannten salzsauren Salze als Verbindungen von Chlor mit Metallen *). — Statt des bisherigen Namens: oxydirte Salzsäure, schlug er die Bezeichnung Chlorine oder chloric Gas (von $\chiλωρός$, grüngelb) vor, welche Gay-Lussac 1813 zu Chlore abkürzte.

Diese Betrachtungsweise (welche man später als die chloristische von der ältern als der antichloristischen unterschied) wurde von vielen Chemikern ohne Discussion oder doch nach sehr kurzem Widerstande angenommen, von anderen mit Ausdauer bekämpft. — Berthollet 1811 und ebenso Gay-Lussac und Thénard (zu derselben Zeit, in ihren *Recherches physico-chimiques*) erklärten sich noch für die ältere Hypothese, daß in den sogenannten salzsauren Salzen das Metall im oxydirten Zustande vorhanden sei, daß das salzsaure Gas Wasser enthalte und die hypothetisch wasserfreie Salzsäure und das Chlor Sauerstoff; aber schon in dem folgenden Jahre (nach der Entdeckung des Jods) schlossen sich die letzteren Chemiker Davy's Betrachtungsweise an. Die eifrigsten Opponenten gegen diese waren Dr. John Murray zu Edinburg (starb 1820) und Berzelius. Ersterer stützte sich auf irrige Versuche, um die Unrichtigkeit der Davy'schen Ansicht darzuthun; Letzterer bemühte sich zu zeigen, daß sie, obschon durch Experimente nicht widerlegbar, theoretisch unzulässig sei, insofern sie Verwirrung in die Chemie bringe.

Murray's Versuche, mit welchen er 1811 die neue Theorie bekämpfte, waren darauf gerichtet, in dem Chlor einen Gehalt an Sauerstoff und in dem salzsauren Gas einen Gehalt an Wasser direct nachzuweisen. Daraus, daß Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte ein Gas geben, welches sich mit Ammoniak zu einem Körper vereinigt, der mit Salpetersäure Kohlensäure entwickelt, schloß er, das Kohlenoxyd habe sich hier auf Kosten des Sauerstoffs des Chlors in Kohlensäure verwandelt. Daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte, suchte er so zu beweisen, daß er dieses Wasser durch eine Basis abschied; er wählte dazu eine sauerstofffreie Basis, um dem Einwurfe zu entgehen, der Sauerstoff des angewandten Körpers bilde erst das Wasser mit dem Wasserstoff des salzsauren Gases. Murray versicherte, trocknes Ammoniakgas entbinde aus dem getrockneten

Vertheidigung der
antichloristischen
Theorie.

*) Wegen dieser Eigenschaft des Chlors, durch Vereinigung mit Metallen unmittelbar Salze zu bilden, schlug Schweigger 1811 für dasselbe die Bezeichnung Halogen (ἀλς, Salz, γεννάω, hervorbringen) vor.

Vertheidigung der
antichloristischen
Theorie.

salzsauren Gase stets Wasser; der entstehende Salmiak gebe bei der Sublimation stets Feuchtigkeit aus. — Diese Behauptungen bestritt John Davy, ein Bruder Humphry Davy's, und die Discussion zwischen ihm und Murray dauerte 1811 und 1812 fort. In dem letztern Jahre stellte H. Davy selbst den Versuch über die angebliche Wasserbildung bei der Vereinigung des salzsauren und des Ammoniakgases zu Edinburg an, und bewies überzeugend, daß das von Murray behauptete Resultat irrig sei und daß eine sauerstofffreie Basis aus dem salzsauren Gase kein Wasser abscheide. Dieser Versuch hauptsächlich ließ alle englischen Chemiker H. Davy's Theorie zutreten, und brachte sie davon ab, das salzsaure Gas als ein Säurehydrat zu betrachten.

Anders, als Murray, bestritt (zuerst 1812) Berzelius die Davy'sche Ansicht. Er gestand zu, daß sie Wahrscheinlichkeit für sich habe, wenn man die salzsauren Verbindungen ausschließlich betrachte; allein ihre Unrichtigkeit zeige sich daran, daß sie für ganz analoge Verbindungen verschiedenartige Constitutionen ergebe, daß nach ihr die salzsauren Salze ganz anders zusammengesetzt seien, als die so ähnlichen schwefelsauren und salpetersauren, und daß hauptsächlich für die basisch salzsauren Salze (Verbindungen der Chlormetalle mit Dryden) nach ihr eine ganz abnorme Constitution angenommen werden müsse. 1815 verglich Berzelius abermals die beiden sich entgegengesetzten Theorien; er zeigte, daß für die Davy'sche kein Factum sich als Beweis aufstellen lasse, das nicht auch nach der ältern Theorie erklärt werden könnte, welche zudem in Uebereinstimmung mit allen andern Ansichten in der Chemie stehe, und seiner Meinung nach besser ausdrücke, daß sich die Elemente nach einfachen Multiplen ihrer Atomgewichte vereinigen; er zeigte, daß die Verbindungen des Jods, welche kurz vorher entdeckt worden waren, und deren Constitution nur nach der neuen Theorie dargestellt worden war, auch nach einer der ältern Ansicht über die salzsauren Verbindungen ganz entsprechenden betrachtet werden können. Berzelius schloß seine Darlegung: »Ich werde mich sogleich von der Unrichtigkeit der ältern Lehre überzeugt bekennen, wenn irgend Jemand eine Erscheinung, die Salzsäure, Flußsäure oder Jodsäure« (d. i. Jodwasserstoff) »betreffend, entdecken sollte, welche von dieser Lehre nicht übereinstimmend mit der übrigen chemischen Theorie erklärt werden kann; ich werde mich aber auch nicht eher für einen Anhänger der neuen Lehre erklären, als bis diese Lehre vollkommen consequent und zusammenhängend mit der neuen theoretischen Wissenschaft wird geworden sein, welche man auf den Ruinen der von ihr nieder-

geriffenenen chemischen Theorie wird aufgebaut haben. Denn ich fordere unnachlässig von einem jeden chemischen Satze, daß er mit der übrigen chemischen Theorie übereinstimme, und ihr einverleibt werden könne; im entgegengesetzten Falle muß ich ihn verwerfen, es sei denn, daß die unumstößliche Evidenz desselben eine Revolution in der mit ihm nicht passenden Theorie nothwendig mache.“

Vertheidigung der
antichloristischen
Theorie.

Die Ansicht des letzten Vertheidigers der antichloristischen Theorie war also damals offenbar, daß der Sieg der Davy'schen Ansicht mehr in sich schließe, als viele Anhänger derselben glaubten. Während diese nur behaupteten, die Constitution der Chlor-, Jod- und Fluorverbindungen müsse anders aufgefaßt werden, als nach der ältern Ansicht, die der schwefelsauren, salpetersauren u. a. Salze sei aber unverändert wie früher zu betrachten: war Berzelius 1815 überzeugt, mit dem Aufgeben der ältern Betrachtungsweise über die ersteren Verbindungen müsse eine Revolution der Ansichten über die Salze überhaupt nothwendig zusammenhängen. — Später änderte sich freilich diese seine Meinung, und der Ansicht Derjenigen zutretend, welche nur eine theilweise Reform der Theorien über die Salze für unabweisbar hielten, sprach er sich gegen Diejenigen aus, welche dieser Reform die Betrachtung aller Salze unterwerfen wollten, gegen Diejenigen, welche mit seiner frühern Ansicht insofern übereinstimmten, als sie gleichfalls einsehen, wie nöthig es für die Theorie der Chemie ist, daß für Verbindungen, welche unzweifelhaft analoge sind, auch analoge Constitution angenommen werde.

Ehe ich die Umstände bespreche, durch deren Einfluß Davy's Theorie auch von den letzten Anhängern der ältern Ansicht anerkannt wurde, mögen die Grundzüge von dieser hier noch einmal angegeben werden, wie sie Berzelius in seiner Schrift über die chemischen Proportionen (1819) aufstellte. Ein hypothetisches Element, das Muriaticum, bildet nach ihm durch Bereinigung mit Sauerstoff (1 Atom des erstern auf 2 Atome des letztern) die hypothetisch trockne Salzsäure; das salzsaure Gas wurde als eine Verbindung aus gleichen Atomen hypothetisch trockner Salzsäure und Wasser betrachtet und als Murias hydricus, Salzsäurehydrat, bezeichnet, ebenso wie das Salpetersäurehydrat als Nitras hydricus und das Schwefelsäurehydrat als Sulphas hydricus; das Chlor wurde als Superoxidum muriatosum, eine Verbindung von 1 At. Muriaticum mit 3 At. Sauerstoff, angesehen. Wasserfreie salzsaure Salze (Chlormetalle) können hiernach entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Metalle, wobei ersteres in Salzsäure und in Sauerstoff zerfällt, welcher das Metall oxydirt, oder durch Einwirkung von

Salzsäurehydrat (salzsaurem Gase) auf Metalloryde, wobei die letzteren den Wassergehalt des erstern ausscheiden.

Diese Ansicht, in den Chlormetallen eine sauerstoffhaltige Säure und ein Metalloryd anzunehmen, wurde indeß von immer wenigeren Chemikern getheilt. Schon die Entdeckung des Jods (1812), in welchem man sogleich einen dem Chlor analogen Stoff erkannte, gab der entgegengesetzten Lehre insofern eine größere Verbreitung, als die Chemiker, welche die Verbindungen des neuen Körpers zuerst bearbeiteten, die Constitution derselben nur von dem Gesichtspunkte der Davy'schen Theorie aus festzustellen suchten. Eine der Hauptstützen der antichloristischen Betrachtungsweise — die Analogie zwischen den s. g. salzsauren Salzen oder Chlormetallen und den nachweisbar sauerstoffhaltigen Salzen mache es nothwendig, auch in den ersteren einen Sauerstoffgehalt anzunehmen — fiel weg, nachdem Gay-Lussac 1815 gezeigt hatte, daß die Verbindungen (die Cyanmetalle), die man bisher als wasserfreie blausaure Salze betrachtet hatte, und für welche eine gewisse Analogie mit den s. g. salzsauren Salzen nicht zu bestreiten war, sauerstofffrei sind, und nur aus Metall, Kohle und Stickstoff bestehen. Ein anderer Einwurf gegen Davy's Lehre wurde bald nachher noch hinweggeräumt; daß das Chlor keinen Sauerstoff enthalte, hatte dieser Chemiker hauptsächlich daraus geschlossen, daß es durch noch so stark glühende Kohle nicht zerlegt wird. Die Anhänger der ältern Theorie behaupteten, dieses Experiment sei nicht beweisend; finde Zersetzung des Chlors (der oxydirten Salzsäure) Statt, so müsse eine Verbindung von hypothetisch trockner Salzsäure mit Kohlenoryd oder Kohlensäure entstehen; existire aber keine solche Verbindung (kein Chlorkohlenstoff nach der neuern Ansicht), so könne auch keine Einwirkung der Kohle auf das Chlor, keine Zerlegung des letztern erwartet werden. Aber Faraday entdeckte 1821 mehrere Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff. Jetzt war die ältere Lehre von den salzsauren Verbindungen nicht mehr zu halten, und auch Berzelius bekannte sich nun zu der chloristischen Theorie. Einen Beweis, daß die letztere die richtige sei, glaubte er jetzt auch in L. Gmelin's Entdeckung (1822) des Ferridcyankaliums (rothen Cyaneisenkaliums) zu sehen; da das Eisenoryd seinen Salzen eine rothe Farbe mittheilt, so hatte er umgekehrt die Farbe des Eisenchlorids als einen Beweis angesehen, auch in ihm sei Eisenoryd (mit hypothetisch wasserfreier Salzsäure) enthalten; jetzt war aber ein rothes Salz dargestellt, welches zwar im Wasser aufgelöst als blausaures Eisenorydkali betrachtet

werden konnte, aber auch im trocknen Zustande, und bei nachweisbarer Abwesenheit alles Sauerstoffs aus seiner Mischung, seine rothe Farbe noch beibehielt.

Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie.

Den Einfluß hervorzuheben, welchen die Annahme der chloristischen Lehre auf den theoretischen Theil der Chemie ausgeübt hat, bot sich mehrmals bereits in dem Vorhergehenden, namentlich S. 19 ff. und 81 ff. dieses Theils, Anlaß. Doch ging dieser Einfluß nicht unmittelbar so weit, als man nach den Erklärungen der beharrlichsten Anhänger der antichloristischen Lehre erwarten sollte, welche überzeugt gewesen waren, die Reform der Ansicht über die Constitution einiger Salze müsse sich über alle Salze, als unbedingt analoge Substanzen, erstrecken (vgl. Berzelius' Ansicht von 1815, oben Seite 359). Man ließ die neue Theorie gelten für die Chlor-, Jod-, Fluor-, Brom- und Cyanalze, und nahm in ihnen als nähere Bestandtheile einen Salzbildenden Körper und ein Metall an; man behielt die ältere Theorie für die, den vorhergehenden so ganz analogen, salpetersauren, schwefelsauren u. a. Salze bei, und betrachtete als ihre Bestandtheile eine Sauerstoffsäure und ein Dryd. Man nahm eine Reform in der Theorie der Salze nur in Bezug auf diejenigen vor, wo es unabwiesbare Thatsachen erheischten, während früher die Ansicht ausgesprochen worden war, diese Reform, werde sie als nothwendig für einige Salze anerkannt, müsse sich dann auf alle erstrecken. Es wurde schon oben angegeben (vgl. Seite 19 ff. und 81 ff. dieses Theils), wie man später diese reformirende Ansicht auch auf andere Salze auszudehnen versuchte. — Es ist hier der Ort, noch darauf aufmerksam zu machen, wie bei entgegengesetzten Ansichten oft sich eine Vermittlung darbietet in der consequenten weitem Entwicklung der einen Ansicht, ohne daß jedoch einer solchen Vermittlung Anerkennung zu Theil wird. Die letzten Anhänger der ältern Theorie über die salzsauren Verbindungen vertheidigten die Ansicht, das salzsaure Gas sei dem Salpetersäure- oder Schwefelsäurehydrat vollkommen analog constituirte; Davy selbst gab Anlaß zu einer Ausbildung seiner Theorie der Chlorsalze und analoger Körper, welche nachher durch Dulong ausgeführt, durch Liebig in neuerer Zeit vertheidigt wurde, zu der Ansicht, nur das Schwefelsäure- und das Salpetersäurehydrat seien eigentlich Säuren, nicht die wasserfreie Schwefelsäure oder die hypothetische trockne Salpetersäure (vgl. oben, S. 19 ff.); diese Ansicht, die Theorie der Wasserstoffsäuren, ist nichts Anderes als die Behauptung, das Salpetersäure- oder Schwefelsäurehydrat habe eine ganz analoge Constitution, wie das salzsaure Gas. Die chloristische Theorie ist also in ihrer Ausbildung — in derjenigen Ausdeh-

nung auf alle Salze, wie sie früher als nothwendig bevorstehend anerkannt worden war — zu einer merkwürdigen Uebereinstimmung mit den Behauptungen der letzten Vertreter der antichloristischen Theorie gekommen; aber sonderbarer Weise erkannten gerade Die nicht an, das Salpetersäurehydrat sei analog constituirt wie das salzsaure Gas, welche lange behauptet hatten, das salzsaure Gas sei analog constituirt wie das Salpetersäurehydrat.

Verbindungen
des Chlors mit
Sauerstoff.

Betrachten wir jetzt die Entdeckung der Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Chlorsäure.

Die Chlorsäure scheint in der Verbindung mit Kali schon im 17. Jahrhundert dargestellt worden zu sein. Glauber versichert in seiner Schrift »Deutschlands Wohlfarth« (1656 — 1661), ihm seien die Mittel bekannt, Salzsäure in Salpetersäure zu verwandeln, und in seiner *Continuatio miraculi mundi* (1657) spricht er von einem mittelst Kochsalz bereiteten Salpeter. Wahrscheinlich war dies chloresaures Kali, wie ja auch noch Winterl 1789 Salzsäure in Salpetersäure umgewandelt zu haben glaubte, als er salzsauren Kalk mit Braunsstein in einer Retorte stark erhitzte, und in der etwas Kali enthaltenden Vorlage wahren Salpeter zu erhalten vermeinte.

Bei der Entdeckung des Chlors, 1774, untersuchte Scheele auch seine Einwirkung auf Alkali; leider aber wandte er zu geringe Quantitäten an (er tauchte eine Glasröhre mit einem Tropfen Alkali in ein mit Chlor gefülltes Gefäß), als daß er ein richtiges Resultat hätte finden können. Fixes Laugensalz, sagt er, wird in diesem Gase zu Kochsalz, welches auf Kohlen abknistert, aber nicht verpufft. Bestimmter, aber ebenso irrig, sprach sich Bergman 1778 dahin aus, daß die dephlogistisirte Salzsäure mit den Alkalien und Erden dieselben Salze bilde, wie die gemeine Salzsäure, indem sie wahrscheinlich in den Vasen Phlogiston vorfinde, durch dessen Aufnahme sie zu der letztern Säure werde. Richtiger äußerte Higgins in seinen *Experiments and observations relating to acetous acid etc.* (1786), bei der Einwirkung des Chlors auf Alkali bilde sich eine Art Salpeter, aber zu dieser Zeit hatten bereits Berthollet's genauere und umfassendere Untersuchungen über diesen Gegenstand begonnen.

Berthollet untersuchte bereits 1785 die Einwirkung des Chlors auf alkalische Substanzen; 1786 entdeckte er das chloresaure Kali und untersuchte es dann bis 1788. Er erkannte es als eine Verbindung einer Säure, welche mehr Sauerstoff enthält, als das Chlor; er unterschied diese Säure

als *acide muriatique suroxigéné* von dem Chlor als *acide muriatique oxigéné*. Doch herrschte in der ersten Zeit nach der Entdeckung der chlorsauren Salze viel Unsicherheit in ihrer Benennung; einige Chemiker hielten sie für direct aus dem Alkali mit dem Chlor gebildet, und nannten sie *oxydirt salzsaure Salze*, *muriates oxigénés*, andere bezeichneten sie richtiger als *überoxydirt* oder *hyperoxygenirt salzsaure Salze*, *muriates suroxigénés*, so daß diese beiden Benennungen um 1790 oft dasselbe bedeuten. Noch gegen 1800 hießen in Deutschland die chlorsauren Salze oft *oxydirt salzsaure*, indem man damals unter Salzsäure oft das Chlor verstand, und die eigentliche Salzsäure als *salzige Säure* unterschied (vgl. Seite 354).

Berthollet erkannte, daß sich bei der Bildung eines chlorsauren Salzes durch Einwirkung von Chlor auf Alkali auch salzsaures Salz bildet; nach seiner Meinung wirkt sich hierbei der Sauerstoff von einem Theile oxydirtirter Salzsäure (Chlor) auf den andern, so daß überoxydirtirte Salzsäure und gewöhnliche Salzsäure entstehen. Er erhielt die Säure nicht im isolirten Zustande, ebenso wenig *Chenevir*, welcher die chlorsauren Salze 1802 untersuchte; in Verbindung mit Wasser stellte die Chlorsäure zuerst Gay-Lussac 1814 dar.

Berthollet hatte bereits wahrgenommen, daß das chlorsaure Kali durch Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoff zu salzsaurem Kali (Chlorkalium) wird. Die Explosion und Lichtentwicklung, welche dieses Salz mit Vitriolöl zeigt, entdeckte B. Pelletier 1789. Berthollet wollte es statt des Salpeters zur Schießpulverbereitung anwenden, welchen Versuch er aber nach dem Aufliegen der Pulvermühle zu Essonne, wo solches Pulver im Großen verfertigt werden sollte, aufgab. — Das chlorsaure Ammoniak stellte zuerst van Mons dar (1796), und beobachtete, daß es sich leicht mit Detonation zersetzt.

Chenevir bemerkte zuerst (1802), daß bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali sich ein Gas von lebhafterer gelber Farbe, als die des Chlors ist, entwickelt. Er hielt dieses Gas für die Chlorsäure selbst, welche indeß bei ihrer Ausscheidung jedesmal zum Theil zersetzt werde, und deshalb mit Chlor vermischt sei. Graf Friedrich von Stadion in Wien und H. Davy entdeckten 1815, unabhängig von einander, daß das sich hier bildende Gas eine eigenthümliche Drydationsstufe des Chlors sei; nach dem Erstern sollte sich ihr Sauerstoffgehalt zu dem der Chlorsäure verhalten wie 3 zu 5, nach H. Davy wie 4 zu 5; die letztere Bestimmung wurde später als die richtige erkannt. Stadion hatte dies

neue Gas als dreifach oxygenirte Chlorine bezeichnet; Davy gab ihm bei seiner ersten Beschreibung desselben keinen besondern Namen; es wurde nachher als Chloroxyd, chlorige Säure oder Unterchlorsäure unterschieden.

Ueberschlorsäure.

Daß bei der Entwicklung dieses Gases aus chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure in dem Rückstande das Kalisalz einer besonderen Säure des Chlors bleibt, entdeckte Stadion 1815; er ermittelte richtig, daß der Sauerstoffgehalt in ihr zu dem der Chlorsäure, auf dieselbe Menge Chlor bezogen, sich verhält wie 7 zu 5. — Die Bildung des überchlorsauren Kali's bei dem Erhitzen des chlorsauren entdeckte Serullas 1831.

Euchlorine.

Als die niedrigste Oxydationsstufe des Chlors betrachtete man während einiger Zeit das intensiv gelbe Gas, welches bei der Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali entsteht. Dieses Gas war schon von Cruikshank und von Chenevix 1802 wahrgenommen, von dem Erstern aber für Chlor, von dem Letztern für eine Mischung von Chlor und Chlorsäure gehalten worden. Als eine eigenthümliche Verbindung des Chlors mit Sauerstoff betrachtete es zuerst H. Davy, welcher es 1811 untersuchte, als seine Zusammensetzung 2 Volume Chlor auf 1 Volum Sauerstoff fand und ihm den Namen Euchlorine (von $\epsilon\upsilon$ und $\chiλωρός$, sehr gelb) gab. Später wurde es auch als Chloroxydul oder erstes Dryd des Chlors bezeichnet. Nach der Entdeckung der Unterchlorsäure sprach H. Davy 1815 die Ansicht aus, daß die Euchlorine ein Gemenge von jenem Gas mit Chlor sein könne. Ihrer constanten Zusammensetzung wegen hielt sie Gay-Lussac jedoch 1818 für eine wirkliche Verbindung, aber Soubeiran zeigte 1831, daß sie nur ein Gemenge sei, und J. Davy sprach sich 1834 gleichfalls für diese Ansicht aus. Daß sie die richtige sei, wurde noch dadurch bestätigt, daß man das eigentliche Chloroxydul oder die unterchlorige Säure genauer kennen lernte.

Unterschlorige Säure. (Chloralkalien.)

Berthollet hatte bereits bemerkt (1788), daß das Chlor sich mit wässerigen Alkalien zu Verbindungen vereinigen kann, in welchen die Eigenschaften des Chlors, namentlich seine bleichende Kraft, unverändert sind, und daß solche Verbindungen sich besonders bilden, wenn das Alkali in überwiegender Menge vorhanden ist. Schon früher (1785) hatte er ausgesprochen, das Chlor (die oxydirte Salzsäure) sei im strengen Sinne des Wortes nicht als eine Säure zu betrachten. Er nahm an, in den sogenannten Chloralkalien sei die oxydirte Salzsäure nur durch schwache Affinität an die Basis und das vorhandene Wasser gebunden, ebenso in dem

Chlorkalk (dessen Entdeckung als Hülfsmittel zum Bleichen durch Chlor wir schon oben, Seite 351, gedachten). Berthollet betrachtete diese Verbindungen als oxydirt salzsaure Salze, *muriates oxygénés*, machte aber darauf aufmerksam, daß diese Bezeichnung etwas Schwankendes habe (*elle ne doit être reçue qu'avec le vague qui se trouve dans la combinaison elle même*, erinnerte er noch 1803 in seiner *Statique chimique*), insofern für diese Salze sich kein bestimmtes Neutralisationsverhältniß finden lasse. Nachdem es anerkannt war, daß das Chlor als ein einfacher Körper zu betrachten sei, ließen sich jene Verbindungen nicht wohl als aus einem Element und einem Dryd zusammengesetzt ansehen; Berzelius hielt sie deßhalb für Gemenge aus Chlormetallen und chlorichtsauren Alkalien (Salzen einer Drydationsstufe des Chlors, die 3 Atome Sauerstoff enthalte). Balard entdeckte später, 1834, daß sie Gemenge von Chlormetallen mit unterchlorigsauren Salzen sind, und ermittelte die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Säure in den letzteren.

Unterchlorige
Säure (Chlor-
alkalinen.)

Ueber die anderen Verbindungen des Chlors ist hier nur kurz zu be-
richten, und nicht wohl kann für jede einzelne angegeben werden, wie
sich die jetzigen Ansichten über ihre Constitution festgestellt haben, da zudem
aus den obigen Angaben über die frühere und jetzige Lehre, wie das Chlor
zu betrachten sei, leicht auf die früheren Meinungen über die Bestandtheile
jeder Verbindung geschlossen werden kann.

Verbindungen
des Chlors mit
anderen Kör-
pern.

Scheele gab 1774 von dem Chlor an, es verändere den Schwefel
nicht. Hagemann in Bremen zeigte 1782, daß eine Verbindung erfolge;
der phlogistischen Theorie gemäß glaubte er, das Chlor (die dephlogistisirte
Salzsäure) müsse dem Schwefel sein Phlogiston entziehen, und er erwartete,
daß das entstandene Product eine Mischung von Schwefelsäure und
Salzsäure sei, allein er fand, daß es »eine wahre Schwefelauslösung in
dephlogistisirter Salzsäure« war. Irig gab Guyton de Morveau
1786 an, es entstehe bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefel wirk-
lich gemeine Salzsäure. Hagemann's Wahrnehmung blieb unbeachtet,
und die Aufmerksamkeit der Chemiker wurde auf diesen Gegenstand erst
wieder durch Thomson hingezogen, welcher (1804) das Schwefelchlorür
wieder darstellte, seine Bestandtheile aber sehr unrichtig angab. Durch die
Versuche von H. Davy und Bucholz wurden 1810 die zwei verschie-
denen Verbindungen des Chlors mit Schwefel zuerst unterschieden.

Chlorschwefel.

Chlorphosphor. Das Phosphorchlorür entdeckten Gay-Lussac und Thénard 1808,
Chlorsefen. das Phosphorchlorid H. Davy 1810; die Verbindung des Chlors mit
Selen Berzelius 1817.

Chlorstickstoff. Den Chlorstickstoff entdeckte Dulong 1812 (vergl. Seite 21), das
Chlorboron. Chlorboron Berzelius 1824.

Die Verbindungen, welche nur Chlor und Kohlenstoff enthalten, sind erst
in neuerer Zeit entdeckt worden; früher schon kannte man solche, wo neben
diesen Bestandtheilen Wasserstoff oder Sauerstoff vorhanden ist. Die Ver-
bindung des Chlors mit dem ölbildenden Gase (Del des ölzeugenden
Claychlorür. Gases, Claychlorür) wurde durch Deiman, Paets van Troostwyk,
Bondt und Lauwerenburgh 1795 entdeckt, weshalb sie auch nachher
noch manchmal als Del der holländischen Chemiker, liqueur des Hollan-
dois, bezeichnet wurde (vergl. Seite 299). Zunächst wurde sie wieder un-
tersucht durch Robiquet und Colin 1816. — Das Chlorkohlenoxyd
Chlorkohlenoxyd. entdeckte J. Davy 1811 bei Gelegenheit der oben erwähnten Behauptung
Murray's, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Chlor bilden in ihrer
Einwirkung auf einander bei Sonnenlicht Kohlen säure (vergl. Seite 358).
J. Davy zeigte, daß der von Murray angegebene Erfolg (Bildung
eines Gases, das sich mit Ammoniakgas zu einem festen Körper verdichtet,
welcher mit Salpeter- oder Schwefelsäure Kohlen säure entwickelt) auch ohne
das Beisein von Wasserstoff eintritt, daß aber hier keine Kohlen säure gebildet
wird, sondern eine gasförmige Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor, welche
J. Davy Phosgen nannte (*φῶς*, Licht, *γεννάω*, hervorbringen); er zeigte
weiter, daß die Zersetzung dieses Gases und die des Wassers, wenn jenes mit
Ammoniak vereinigt und durch wässerige starke Säuren zerlegt wird, das Auf-
treten von Kohlen säure hervorbringen, daß aber in jener Ammoniakverbindung
keine Kohlen säure enthalten ist, da Essigsäure aus ihr keine Kohlen säure austreibt.

Chlorkohlenstoff. Robiquet und Colin hatten bereits wahrgenommen, daß das Del
des ölbildenden Gases bei Berührung mit Chlorgas von diesem noch mehr
aufnimmt, ohne indeß die Entstehung von Chlorkohlenstoff als Endresul-
tat dieser Einwirkung zu erkennen. Faraday entdeckte 1821 die Dar-
stellung verschiedener Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff, und er-
mittelte ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung.

Fluor. Die mir bekannten älteren Nachrichten, welche man auf den Fluß-
Flußspath. spath beziehen kann, werden meist unsicher dadurch, daß man lange dieses