

## Geschichte der einzelnen Alkalien.

In dem dritten Theile, Seite 23 bis 61, wurden bereits die wichtigsten Angaben darüber mitgetheilt, welche Ansichten über die fixen Alkalien im Allgemeinen den jetzigen vorausgingen. Nachzutragen ist jetzt noch, wie sich die Kenntniß jedes einzelnen fixen Alkali's und seiner wichtigsten Verbindungen, sofern darüber nicht schon in dem Vorhergehenden behandelt wurde, ausgebildete.

Die Erkenntniß des Kaliums und seiner Verbindungen leitete sich aus den Versuchen über das kohlensaure Kali ab; über die frühesten Wahrnehmungen hinsichtlich des letzteren haben wir hier zuerst zu berichten.

Kali.  
Kohlenf. Kali.

Bei den Israeliten scheint die Asche als ein Reinigungsmittel angewandt worden zu sein, ohne daß indeß die Kenntniß einer besonderen, in der Auflösung der Asche mit Wasser enthaltenen, Substanz für jene Zeit bestimmt nachgewiesen werden kann. Eine Kenntniß unreiner Pottasche findet sich zuerst bei den Griechen ausgesprochen. Aristoteles, wo er in seinen meteorologischen Schriften die verschiedenen Arten von Wassern bespricht, theilt, ehe er zu dem Gehalte der Quellen an Salz übergeht, Folgendes mit: *Τοιοῦτον δ' ἕτερον γίνεται καὶ ἐν Ὀμβρικοῖς ἔστι πᾶσι τις τόπος ἐν ᾧ πεφύκασι κάλαμος καὶ σχοῖνος. Τοῦτον οὖν κατακαίουσι, καὶ τὴν τέφραν ἐμβάλλοντες εἰς ὕδωρ ἀφένουσιν ὅταν δὲ λιπώσι τι τοῦ ὕδατος, τοῦτο ψυχθὲν, ἀλῶν γίνεται πλήθος.* (Anderes in der Art hat auch Statt bei den Umbriern [in Mittelitalien]; denn es ist ein Ort, wo Rohr und Binsen wachsen.

Kenntnisse der Alten über seine Bereitung und Anwendung.

Kohlens. Kali.  
Kenntnisse der Al-  
kalien über seine Bes-  
teuerung und An-  
wendung.

Diese verbrennen sie, werfen die Asche in Wasser, und kochen ein, bis sie noch etwas von dem Wasser zurückgelassen haben, dieses erkaltet wird eine Menge Salz.)

Bei Dioskorides wird die aus Holzasche auszulaugende Substanz nur als Auflösung in Wasser beschrieben; er erwähnt nicht ihrer Darstellung in fester Gestalt. Die darauf bezüglichen Stellen finden sich bei ihm, da wo er von den arzneilichen Wirkungen der Pflanzen handelt. *Γίνεται δὲ καὶ κονία ἀργίας συκῆς καὶ ἡμέρου, καέντων τῶν κλάδων, ἐκ τῆς τέφρας πολύβροχον δὲ αὐτὴν δεῖ ποιεῖν καὶ παλαιοῦν.* — — *Παρέχουσι δὲ τὰ αὐτὰ καὶ αἱ λοιπαὶ κονία, μάλιστα δὲ ἡ δρυῖνη.* (Es entsteht auch Lauge aus dem wilden Feigenbaum und aus dem zahmen, nach Verbrennung der Zweige, aus der Asche; man muß sie aber stark und lange benezen. — — Die gleichen Eigenschaften haben auch die übrigen Laugen, besonders die aus Eichen gemachte.) Nachdem Dioskorides später das *νίτρον* (siehe unten die Geschichte des Natrons) abgehandelt hat, und zu einigen diesem verwandten Stoffen übergeht, spricht er auch von der Asche des Weinstockes, und daß auch aus dieser eine Lauge gemacht werde. Eben daselbst erwähnt er auch des Productes, welches durch Verbrennung des Weinsteihs erhalten wird, denn dieser ist ohne Zweifel hier unter *τροῦξ οἴνου* zu verstehen. Ueber Zubereitung, Eigenschaften und Aufbewahrung sagt er Folgendes: *Τρούγα δὲ παραληπτέον μάλιστα μὲν τὴν ἀπὸ οἴνου παλαιοῦ ἰταλικοῦ· εἰ δὲ μὴ, ἀπὸ ἄλλου ὁμοίου· καυστέον δὲ προεξηραμένην ἐπιμελῶς.* — — *Σημεῖον δὲ τῆς δεούσης καύσεως ἡγητέον τὸ λευκὸν ἢ ἀερόχρονον τοῦ χρώματος· καὶ τὸ προσηνεχθεῖσαν τῇ γλώσσει, οἶονεὶ φλέγειν αὐτήν.* — — *Χρηστέον δὲ τῇ τρούγῃ προσφάτω οὔσῃ· ταχὺ γὰρ διαπνεῖται ὅθεν οὐδὲ ἀσκέπαστον, οὐδὲ χωρὶς ἄγρους αὐτὴν ἀποθετέον.* (Der Weinstein ist besonders von altem italischen Wein zu nehmen, wo nicht, von anderem ähnlichen; er ist zu verbrennen, wenn er vorher sorgfältig getrocknet ist. — Das Zeichen einer richtigen Verbrennung ist, daß er eine weiße oder luftfarbige Farbe bekommt, und auf die Zunge gebracht sie gleichsam brenne. — — Zu gebrauchen aber ist der Weinstein frisch, denn schnell verdunstet er; weshalb er weder unbedeckt, noch außerhalb eines Gefäßes aufzubewahren ist.) — So viel wußten die Griechen von dem kohlensauren Kali; das aus Weinstein bereitete wird mit dem aus Asche erhaltenen nicht als iden-

tisch betrachtet; daß es eine Veränderung an der Luft erleidet, wird beobachtet, aber schlecht bezeichnet.

Kohlens. Kali.  
Kenntnisse der Alten  
über seine Berei-  
tung und An-  
wendung.

Die gleiche Bereitung des vegetabilischen Laugensalzes, wie sie Aristoteles mittheilt, findet sich bei den römischen Schriftstellern beschrieben. Bei ihnen gilt die Soda (nitrum) als der eigentliche Anhaltspunkt zu der Betrachtung alkalischer Substanzen, und die Pottasche wurde davon nicht unterschieden; diese letztere wurde zu Plinius' Zeit wenig dargestellt, während früher sie statt Soda verkauft worden war; Plinius selbst hielt die Bereitung der Pottasche (aus Eichenholz) für eine Verfertigung künstlicher Soda; die erstere zeichnete sich durch ihre schmutzige Farbe aus. Minus (nitri fit) etiam in Thracia juxta Philippos, sordidum terra, quod appellant agrium (ἄγριον so viel als sylvestre). Nam quercu cremata nunquam multum factitatum est, et jam pridem in totum omissum. Uebrigens wußte man damals, daß die Holzasche einen ähnlichen Stoff einschließt wie die Asche des Weinstein, daß beide der Soda ähnlich sind. Von dem gebrannten (sehr unreinen) Weinstein sagt Plinius: Faex vini siccata recipit ignes, ac sine alimento per se flagrat. Cinis ejus nitri naturam habet, eademque vires. Und von der Eichenholzasche: Cremati roboris cinerem nitrosum esse certum est.

Den Begriff einer alkalischen Lauge bezeichneten die Römer und die Griechen gerade so, wie die Asche selbst. *Kovla* heißt Asche und Lauge; *lixivium* kommt von *lix*, Asche, und wird noch von Plinius als mit dem letzteren Worte gleichbedeutend gebraucht; *Columella* versteht aber unter dem ersteren schon das mit Asche behandelte und durchgeseigte Wasser, die eigentliche Lauge.

Das vegetabilische Alkali wurde bei den Römern vorzüglich in der Arzneikunst angewandt, außerdem noch besonders zur Seifenbereitung. Varro berichtet, daß einige Völkerschaften, welche an dem Rheine wohnen, aus Mangel an Salz sich der Holzasche als Zuthat zu den Speisen bedienen. Dieser Zustand findet sich noch jetzt bei einigen wilden Völkern in Brasilien wieder, welche gleichfalls nach v. Martius statt des Kochsalzes eine unreine Pottasche anwenden.

Den arabischen Chemikern war die Bereitung des vegetabilischen Alkali's aus Weinstein und aus Holzasche gleichfalls bekannt. Geber giebt in seiner Schrift *de investigatione magisterii* die Vorschrift: *Sal tartari fit ex faecibus vini calcinatis, vel ex tartaro calcinato, dissoluto*

Spätere Bereitungs-  
methoden  
und Ansichten.

Kohlens. Kali.  
Spätere Bereit-  
ungsmethoden  
und Ansichten.

et congelato; et est praeparatum. Ebenso verfahren die abendländi-  
schen Chemiker des 13. Jahrhunderts. Raymund Lull beginnt seine  
Experimenta damit, daß er den Weinstein durch Brennen zubereiten lehrt.  
Er schreibt vor, den Weinstein von rothem oder weißem Wein zu was-  
chen, ihn in einer Retorte zu erhitzen, den Rückstand in einem irdenen,  
nicht glasierten, Gefäße zu brennen, wozu man einen Reverbir- oder  
Glasofen anwenden müsse, den weißgebrannten Rückstand aufzulösen,  
durch ein feines leinenes Tuch zu filtriren, wieder zur Trockne abzu-  
dampfen, und mit dem Auflösen, Filtriren und Abdampfen fortzufahren,  
bis die Lösung auf dem Filter keine erdigen Stoffe mehr hinterlasse. Er  
lehrt auch in seinem Tractat de lapide et oleo philosophorum den  
Rückstand, der bei der Destillation des Weins bleibt, brennen, aber warnt,  
statt dessen Weinhesen und Rebenholz anzuwenden, welches nur nach der  
Meinung Unwissender durch Verbrennung ein gleiches Product gebt.  
Auch aus Pflanzenasche lehrt er in seinen Experimentis das sal vegeta-  
bile darstellen; man soll die Asche mit Wasser, das mit etwas Essig an-  
gesäuert ist, ausziehen, abdampfen und den Rückstand verbrennen. Aber  
die Substanzen, welche sich aus allen diesen Operationen ergeben, hält er  
für durchaus verschieden; von dem in dem letzten Proceß erhaltenen Kör-  
per glaubt er z. B., daß er noch die Eigenschaften des Essigs, womit das  
Wasser zu seiner Ausziehung angesäuert war, habe (virtutem et ace-  
tositatem ipsius aquae accepit et secum retinuit). Diese Ansicht er-  
hielt sich sehr lange, daß die auf verschiedene Weise bereiteten Arten von  
vegetabilischem Alkali verschieden seien; Basilus Valentinus erkennt  
z. B. zwar in allen etwas Gemeinsames an, schreibt aber doch jedem ein-  
zelnen auch noch eine besondere Wirksamkeit zu. In seiner »Wiederho-  
lung vom großen Stein der uralten Weisen« sagt er: »Dreierlei Art des  
Salzes wird gefunden. Das erste Salz steckt im Rebenholz; so das zu  
Aschen gebrannt, und danach eine Lauge davon gemacht, daß sein Salz  
ausgezogen wird, und coagulirt, das ist das erste Salz. Das andere Salz  
wird im Tartaro gefunden, so derselbe auch geäschert wird; darnach zeuch  
ihm sein Salz aus, resolvirs und coagulirs zu etlichen Malen, bis es ge-  
nugsam clarificirt worden. Das dritte Salz ist dieses, da der Wein de-  
stillirt wird, so läßt er Feces dahinten; die zu Pulver gebrannt, so kann  
man mit warmem Wasser auch sein Salz ausziehen. Und hat gleichwohl  
ein jedes Salz seine sonderliche Eigenschafft und efficaciam, im Centro



aber stehen sie in einer Concordanz, denn sie kommen alle aus einer Kohlens Kali.  
Spätere Bereit-  
ungsmethoden  
und Ansichten.  
Wurzel.«

Uebrigens bemerkte man schon früh, daß die verschiedenen Theile eines Gewächses ungleich viel Asche und Salz geben, und daß faules Holz mehr giebt, als frisches. Schon Albertus Magnus im 13. Jahrhundert schrieb zur Bereitung der Aeslauge vor, Asche von faulem Eichenholz zu nehmen (vergl. unten über die Darstellung des Aeskali's). Palissy, in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts, sagt in seinem *Traité des sels divers et du sel commun* ausdrücklich, daß die Rinde an alkalischem Salz reicher sei, als das innere Holz, und Kunkel drückt sich in seiner *Epistola contra spiritum vini sine acido* (1681) ganz bestimmt aus: »Wenn ein Pfund faul Holz oder verwesetes Kraut verbrannt wird, so giebt solches mehr Alkali, als fünf Pfund frisch Holz«. Daß aber auch viele Chemiker diese Wahrheiten nicht erkannten, sondern im Gegentheil aus der Beobachtung, daß (unter Zufluß von Wasser) gefaultes Holz weniger Alkali giebt, auf eine Erzeugung des Alkali's durch das Feuer schlossen, haben wir in der Geschichte der Ansichten über die Entstehung der Alkalien (Theil III. Seite 42 ff.) gesehen.

Die Bereitung des vegetabilischen Alkali's durch Verpuffen des Weinstein's mit Salpeter findet sich schon im 16. Jahrhundert. Libavius giebt in seiner *Alchymia* (1595) unter mehreren Vorschriften, den *Liquorem tartari* zu bereiten, auch folgende: *Tartari libra, salis nitri selibra pulverata in olla vel testa vitrata super prunis locentur, donec incipiant crepare; semoveantur et agitentur, versenturque crebro, donec satis albeant.* Dann soll man die Mischung anfeuchten und zerfließen lassen; *liquor effluit, qui sane compositus est.* — Die Darstellung durch Erhitzen von Salpeter mit Kohle lehrte Glauber. Er beschrieb die Operation in dem zweiten Theil seiner *Furni novi philosophici* (1648): »Wenn man guten geläuterten Salpeter mit guten Kohlen destilliret, so verbrennet sich der Egyptische Sonnenvogel. Seine verbrannte Asche ist aber einem calcinirten Tartaro gleich«. Er nannte die so erhaltene Substanz *nitrum fixum*, und ob er gleich sie dem Weinstein'salz verglich, schrieb er ihr doch eine Menge besonderer und wunderbarer Eigenschaften zu. Keine Beachtung fand Boyle's in mehreren seiner Schriften deutlich ausgesprochene Ansicht, daß zwischen dem *Nitrum fixum*, dem Weinstein'salz, der gewöhnlichen Pottasche und dem aus Kräuter- und

Kohlenf. Kali.  
Säurere Bereit-  
ungsmethoden  
und Ansichten.

Holzasche zu ziehenden Salz kein wesentlicher Unterschied stattfindet. Die Meinung, daß jedes verschieden bereitete Laugensalz der Art wirklich verschiedene Eigenschaften habe, wurde besonders noch durch Tachenius' Autorität bestärkt, nach welchem sogar die aus verschiedenen Pflanzen nach der Verbrennung ausgezogenen vegetabilischen Salze in ihren medicinischen Wirkungen ganz verschieden sein sollten. Was er hierüber in seinem Hippocrates chymicus (1666) mittheilte, wurde bald allgemein geglaubt, und namentlich seine Methode in viele Pharmacopöen aufgenommen, die verschiedenen Pflanzensalze in der Art zu bereiten, daß man die Vegetabilien nicht rasch verbrennen, sondern in einem unvollständig verschlossenen Gefäße ohne Flamme verkohlen ließ. Die aus einem solchen Rückstande ausgelaugten Salze hießen *Salia Tacheniana*. Kunkel bestritt (in seinen »Anmerkungen von den fixen und flüchtigen Salzen«, 1676, und den »Anmerkungen von denen principiis chymicis«, 1677) diese falschen Meinungen zuerst nachdrücklich, und bewies, daß durch das Einäschern der Pflanzen die Eigenthümlichkeit derselben gänzlich zerstört werde, und das aus der Asche zu ziehende Salz stets unter sich und mit Weinstein Salz übereinstimme, namentlich in Beziehung auf die Verbindungen mit Säuren; man erhalte stets denselben *Tartarus vitriolatus*, möge man nun Weinstein Salz oder irgend eine Art Pottasche mit Schwefelsäure verbinden.

Benennungen.

Mit dieser Beweisführung fielen die bisher unter so vielen verschiedenen Namen bezeichneten Arten von kohlen-saurem Kali unter den Begriff Einer Substanz zusammen; während bisher das *sal tartari* (kohlen-saures Kali aus Weinstein), das *sal vegetabile* oder die *cineres clavel-lati* (die eigentliche Pottasche), das *nitrum fixum* oder *alcalisatum* (aus Salpeter mit Kohle, seiner schnellen Darstellung wegen auch *alcali extemporaneum* benannt), und viele andere unterschieden worden waren, begann man im Anfange des 18. Jahrhunderts, sich im Allgemeinen für alle diese des Ausdrucks *alcali fixum* zu bedienen. Dieser Namen wurde unzureichend, nachdem man das Natron als eine eigenthümliche Art feuerbeständigen Laugensalzes erkannt hatte; seit 1759, wo Marggraf das Natron als mineralisches Laugensalz unterschied, benannte man das Kali ausschließlich als vegetabilisches. Daß dieses letztere indeß nicht lediglich in dem Pflanzenreiche vorkommt, zeigte zuerst Lavoisier 1797, welcher es damals in dem Leucit, und nachher in noch mehreren anderen Mineralien nachwies. (Hinsichtlich der früheren Beobachtungen, welche

Vorkommen.

auf eine Anwesenheit des Kali's in dem Mineralreiche hätten schließen lassen können, vergl. bei Maun; hinsichtlich der späteren Benennungen des Kali's vergl. bei Natron.)

Das zweifach kohlen saure Kali stellte zuerst Fr. A. Cartheuser dar; er beschrieb 1757 in den Schriften der Erfurter Academie eine Methode, das Gewächslaugensalz in krystallinische Form zu bringen; wenn man kohlen saures Ammoniak darüber abdestillire, gebe der noch wässerige Rückstand Krystalle. Diese waren das zweifach kohlen saure Kali, dessen wahre Natur Cartheuser indeß noch nicht kannte. Nachdem Black die Constitution der milden Alkalien dargethan, und G. F. Rouelle gezeigt hatte, daß sich eine Basis in mehreren Verhältnissen mit einer Säure verbinden kann, stellte Cavendish das zweifach kohlen saure Kali durch Sättigen einer Auflösung von Pottasche mit Kohlen säure dar; diese Methode der Darstellung wurde bekannter, als Bergman 1774 sie nochmals beschrieb. Berthollet, welcher sich mit der Untersuchung des zweifach kohlen sauren Kali's beschäftigte, und ihm den Namen neutrales kohlen saures Kali gab, kam auf Cartheuser's Methode zurück, welche er zu verbessern glaubte, indem er den Rückstand von der Destillation der Pottasche mit mildem flüchtigen Laugensalz zur Trockne abzdampfen, wieder aufzulösen und krystallisiren zu lassen vorschrieb. — In der Entdeckung des zweifach kohlen sauren Kali's fand auch die Erscheinung Erklärung, auf welche schon Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) aufmerksam gemacht hatte: daß Essigsäure, allmählig zu kohlen saurem Kali gegossen, erst dann Brausen hervorbringt, wenn schon beträchtlich viel von der Säure zugefetzt worden ist.

Doppelt kohlen saures Kali.

Es wurde schon im III. Theile (Seite 27 ff.) weitläufiger besprochen, als in welchem Verhältniß zu einander stehend man lange die kohlen sauren und die ägenden Alkalien betrachtete. Hier haben wir nur noch einige auf die Geschichte des kausitischen Kali's specielleren Bezug habende Angaben nachzutragen.

Kali.

In den älteren Schriftstellern werden keine bestimmte Vorschriften darüber gegeben, wie die Lauge von Holzasche durch Behandlung mit gebranntem Kalk ägender gemacht werde; doch wurde ein solches Verfahren wahrscheinlich angewandt, da seine Ausführung sich in Beziehung auf die Aegendmachung der Soda (vergl. S. 26) nachweisen läßt, und zudem von

kali.

Galenus über den Gebrauch des Kalkes mit der Asche bei der Seifenbereitung berichtet wird. Paulus Aegineta (ein griechischer Arzt, den Beinamen von seinem Vaterlande, der Insel Aegina, führend, welcher in der Mitte des 7. Jahrhunderts sieben Bücher über Arzneiwissenschaft schrieb) drückt sich bestimmter aus: *Κοιλία, τό οἶον περίπλυμα τῆς τέφρας ὀνομάζεται· εἰ δὲ προσλάβοι καὶ τιτάνου ἢ τέφρα, κανστικὴν ἐργάζεται τὴν κοιλίαν.* (Lauge, so wird das Waschwasser von der Asche genannt. Wenn aber die Asche von dem Kalk an sich gezogen hat, so giebt sie kaustische Lauge.) Bei den Arabern finden sich indeß zuerst ausführliche Vorschriften gegeben, wie man Pflanzenalkalien ähend machen soll. In seiner Schrift *de investigatione magisterii* sagt Geber: *Sal Alkali apud aliquos sic praeparatur: Accipiunt cineris clavellati pondera quinque vel duo, calcis vivae pondus unum, et trahunt totum lixivium, et distillant (durch ein Filter) et congelant (bringen es in feste Form), et hoc reiterant semel, et est praeparatum.* In dieser Weise bereiteten auch die abendländischen Chemiker das Alkali, nur daß einige von ihnen gleich bei dem Auslaugen der Asche Alkalk zugesetzten, wofür sich schon bei Albertus Magnus eine Vorschrift findet. Diese giebt er in seiner Schrift *compositum de compositis* wie folgt: *Recipe cineres quercus putridae in magna quantitate, et contere minutissime, et accipe sextam partem de calce viva, et misce simul, et pone pannum spissum super tinam, et desuper pone cinerem cum calce mistum, et funde desuper aquam ferventem, et cola in lixivium. — — Habita autem tota aqua, mitte residere in eodem vase usque mane, et distilla per filtrum; tum decoque eam in caldario donec tota aqua evanescat et non det fumum; tum permitte infrigidari, et erit lapis durus quod dicitur alcali.* Basilius Valentinus war damit bekannt, daß der Weingeist das Weinsalzsatz nach vorgängiger Behandlung mit Alkalk auflöst; wenigstens kann ich folgender Stelle aus seiner »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen« keinen anderen Sinn unterlegen: »Der lebendige Kalk wird gestärkt, feuriger und hitziger gemacht durch den reinen, unverfälschten Weingeist, welcher öfter von neuem darauf gegossen und wieder abgezogen wird; darnach das weiße Salz vom Tartaro darunter gerieben, sammt seinem Zuschlage, welcher doch todt und für sich nichts halten muß, so bekommst du einen sehr höllischen Geist, dahinter viel Kunst verborgen und begraben liegt.« Auf die Unlöslichkeit



des kohlensauren Kali's in Weingeist gründete Berthollet 1783 die Darstellung des reineren Kalkkali's, der sogenannten Potasse à l'alcool.

Daß sich salpetersaures Kali in der Hitze zu Kali brennt, zeigte zuerst van Helmont an: Sal petrae, clauso liquatum vase, acidum liquorem pro parte dat aqueum, pro altera vero parte in fixum alcali mutatur.

Daß das ägende Kali Krystallgestalt annehmen könne, wurde lange für unmöglich gehalten; seine Krystallisation beobachtete zuerst Berthollet (1783), zunächst nach ihm beschrieb sie L o w i g (1796). Daß diese Krystalle Wasser enthalten, wußte man damals, aber lange glaubte man irrtümlich, das im glühenden Fluß geschmolzene Kali sei wasserfrei, bis durch die Entdeckung des Kalimetalls die Darstellung des wasserfreien Dryds veranlaßt wurde, wo man denn den Wassergehalt des geschmolzenen Kalkkali's genauer bestimmte. Es ist hier der Ort, das Nähere über die Metallisirung des Kali's anzugeben.

Ich habe im III. Theile (S. 56 — 60) angeführt, welcher Art die früheren Ansichten über die Constitution des Kali's waren; wir sahen dort, wie die richtige Vermuthung aus Lavoisier's Zeit, die Alkalien und die Erden möchten Metalloryde sein, später hintangesezt wurde, und wie man dafür die gewagtesten Behauptungen über einen Gehalt der ersteren an Stickstoff oder Wasserstoff aufstellte. Wenige Chemiker nur dachten um das Ende des vorigen Jahrhunderts daran, ob eine Desoxydation der Alkalien möglich wäre, und besonders trug dazu bei, daß Kuprecht's und L o n d y 's Versuche über die Metallisirung der Erden (vergl. S. 57 f. des III. Theils) sich zuletzt als ganz falsch erwiesen hatten; nicht weiter verfolgt wurde L a m p a d i u s ' Bemerkung (1800), daß bei dem Eintragen von reiner Kohle in schmelzende Alkalien ein lebhaftes Geräusch und eine Lichtentwicklung entstehe, was ihn vermuthen ließ, daß hier eine Desoxydation der Alkalien und ein Wiedezurückgehen derselben in ihren vorigen Zustand statthabe. — Erst durch H u m p h r y D a v y wurde 1807 die Reduction der Alkalien ausgeführt, und die Constitution dieser Körper außer Zweifel gesetzt.

In der berühmten Vorlesung, welche H. D a v y über die chemischen Wirkungen der Electricität (vergl. Theil II, S. 333 f.) im November 1806 vor der Royal Society zu London hielt, sprach er bereits aus, daß

Kali.

Kali.

Entdeckung.

Kalium.  
Entdeckung.

die ungemaine Kraft der galvanischen Elektrizität, als Zersetzungsmittel zu dienen, wohl zur Kenntniß der wahren Elemente der Körper hinführen müsse, und daß man dadurch Substanzen in ihre weiteren Bestandtheile zerlegen könne, welche sich für die gewöhnlichen chemischen Mittel als unzerlegbar zeigen. Diesen Ansichten gemäß stellte er im Laufe des Jahres 1807 Versuche an über die Einwirkung der galvanischen Elektrizität auf die Alkalien, und die erste Mittheilung über seine Resultate machte er in zwei Vorlesungen, welche er am 12. und 19. November 1807 vor der Royal Society hielt.

Davy versuchte zuerst, die Alkalien in der Weise zu zersetzen, daß er auf ihre gesättigten Auflösungen in Wasser die galvanische Elektrizität einwirken ließ. Unter diesen Umständen wurde indeß nur das Wasser zersetzt. Er brachte hierauf in glühendem Flusse schmelzendes Kali in den Kreis der galvanischen Batterie; er bemerkte, daß da, wo der negative Pol des Apparates das geschmolzene Kali berührte, eine starke Verbrennungsercheinung dauernd statthatte, gleichsam als ob hier eine sehr verbrennliche Substanz fortwährend aus dem Kali ausgeschieden werde.

Man glaubte damals noch allgemein, glühend geschmolzenes Aeskali enthalte keine fremdartige Substanz, namentlich kein Wasser; in dieser Meinung schloß Davy, die verbrennliche Substanz, welche sich in dem letzten Versuche entwickelte, könne nur aus dem Kali herkommen. Er suchte nun diese verbrennliche Substanz zu isoliren, allein lange ohne Erfolg. Trocknes festes Aeskali zeigte sich als Nichtleiter der Elektrizität, und wenn er geschmolzenes anwandte, so verbrannte die gesuchte Substanz gleich bei ihrer Abscheidung. Endlich versuchte er schwach befeuchtetes Aeskali anzuwenden, und darauf die Elektrizität gleichzeitig als Schmelzungs- und als Zersetzungsmittel einwirken zu lassen, und nun nahm er an dem negativen Polardraht das Entstehen kleiner Kügelchen von vollkommenem Metallglanze wahr. — Gleiche Resultate gab ihm Aeknatron unter denselben Umständen. Mit den so erhaltenen Alkalimetallen stellte Davy seine ersten Versuche an, über welche wir gleich nachher genauer berichten wollen, wenn wir zuvor die nöthigen Angaben über die Bereitung dieser Substanzen vollständiger mitgetheilt haben; als das beste Mittel, dieselben aufzubewahren, befand Davy die rectificirte Naphtha (Steinöl).

Die Resultate, welche Davy in den genannten zwei Vorlesungen

(November 1807) mittheilte, wurden erst in der Mitte des Jahres 1808 dem größeren wissenschaftlichen Publikum genauer bekannt. Kurze Privatnachrichten verbreiteten Anfangs December nach Deutschland und Frankreich die Neuigkeit, daß es jenem Gelehrten gelungen sei, aus den firen Alkalien metallische Körper auf galvanischem Wege darzustellen. Die bisher stets mißlungenen Versuche einer Zerlegung der Alkalien, und Davy's wohlbegründeter Ruf als eines sehr sicheren Forschers gaben diesem Gegenstande ein ungemeines Interesse, aus unseren Zeiten etwa dem bei Daguerre's Entdeckung rege gewordenen vergleichbar; die naturwissenschaftlichen wie die politischen Zeitungen sammelten eifrig jede Nachricht darüber, die Naturforscher des Continents beeilten sich, Davy's Versuche zu wiederholen. In Deutschland geschah dies zuerst durch Erman und Simon zu Berlin, und durch Jacquin den jüngeren, Schreibers, Tihavsky und Bremser zu Wien im Januar 1808, zu derselben Zeit durch Gay-Lussac und Thénard in Paris, denen bald viele Andere sich anreiheten. Alle diese bestätigten, daß unter der Einwirkung starker galvanischer Apparate aus den firen Alkalien metallähnliche Substanzen entstehen. Die geringe Menge, in welcher die letzteren Körper auf diesem Wege erhalten werden, ließ indeß bald nach Methoden forschen, auf andere Weise, als durch die galvanische Electricität, sie zu gewinnen. Gay-Lussac und Thénard zeigten anfangs März 1808 dem Nationalinstitut an, daß es ihnen gelungen sei, die Alkalimetalle durch rein chemische Mittel darzustellen, nämlich durch Zersetzung des Aeskali's mittelst Eisens. Eine genauere Beschreibung ihres Verfahrens veröffentlichten sie im Mai 1808. Nach den unvollkommenen Angaben, welche darüber vorlagen, wurden in der Zwischenzeit von vielen Chemikern Versuche angestellt, die indeß keine befriedigenden Resultate gaben. Es hatte dies zur Folge, daß man auch mittelst anderer Substanzen, als durch Eisen, die Verwandlung der Alkalien in Metalle auf rein chemischem Wege zu bewerkstelligen suchte. Die Anwendung von Kohle war zwar von Gay-Lussac und Thénard bei ihren ersten Mittheilungen (März 1808) verworfen worden, weil man bei ihr nur eine schwarze Masse erhalte, welche, in Wasser geworfen, sich entzündet, und auch später noch, weil die zu gewinnenden Producte Kohle enthalten würden. Doch theilte Couraudau schon im April 1808 dem Nationalinstitut zu Paris mit, daß aus einer Mischung von kohlensaurem Alkali mit Kohle und etwas Leinöl in starker Hitze sich

Kalium.  
Entdeckung.

Alkalimetall entwickle. Seine Versuche wurden vielfach wiederholt und bestätigt gefunden, doch zeigte sein Verfahren sich wenig ergiebig. *Euraudau* erhitzte das Gemenge in eisernen Röhren, und ließ das sich entwickelnde Alkalimetall an eisernen Stäben, die er in die Röhren brachte, sich condensiren. *Trommsdorff* und *Bucholz* wandten eiserne Retorten an, erhitzten darin das ägende Alkali mit Kohle und Eisen, und sammelten das sich entwickelnde Metall in einer mit Steinöl gefüllten Vorlage. Die Verbesserungen, welche später noch an der Darstellung der Alkalimetallo angebracht wurden, können wir hier unmöglich aufzählen.

Daß Antimon und andere Metalle, mit alkalischem Flusse reducirt, sich mit einer kleinen Menge Alkalimetalls legiren, weshalb sie, in Wasser geworfen, Wasserstoffgas entwickeln, entdeckte *Vauquelin* 1818. Doch hatte schon *C. J. Geoffroy* 1736 bei dem aus Spießglaskalk und schwarzer Seife reducirten Antimon das Aufbrausen in Wasser bemerkt, und daß auf diese Art ein wahrer Phosphor dargestellt werden könne.

Während von Anfang an über die Richtigkeit von *Davy's* Entdeckung, daß aus den fixen Alkalien metallähnliche Substanzen erhalten werden können, kein Zweifel war, herrschte größere Unsicherheit einige Zeit hindurch darüber, ob diese Substanzen als desoxygenirte oder als hydroxygenirte Alkalien zu betrachten seien.

Ansichten über  
seine Constitution.

In seinen ersten Vorlesungen (November 1807) über die Zersetzung der Alkalien stellte *Davy* schon die Ansicht auf, daß die ägenden Alkalien die Dryde darstellbarer Metalle seien. (Dieser Ansicht gemäß schlug *Davy* schon damals für die letzteren als unzerlegbare Körper die Namen *Potassium* und *Sodium* vor; *Gilbert* gab diese im Deutschen durch *Kalium* und *Natronium* wieder; statt des letzteren Wortes bediente sich zuerst *Berzelius* 1811 der kürzeren Bezeichnung *Natrium*.) Er gründete diese Ansicht darauf, daß ägendes Alkali, wenn es nur so viel Feuchtigkeit enthalte, als nöthig sei, um es die Elektrizität leitend zu machen, in dem Strome der galvanischen Säule geradezu in Metall und Sauerstoff zerfalle; ferner darauf, daß das Alkalimetall in Sauerstoff unter Absorption dieses letzteren, und ohne etwas abzuscheiden, sich in ägendes Alkali verwandle. Metallische Eigenschaften zeigen die Substanzen aus den Alkalien nach ihm, was Farbe und Glanz, was Leitungsfähigkeit für Elektrizität und Wärme und was Legirbarkeit mit anderen Metallen betrifft. — Die Eigenschaften der Metalle von *Kali* und *Natron* bestimmte



Davy mit Sorgfalt, und daß schon die meisten seiner ersten Angaben darüber sich stets als sehr annähernd richtig erwiesen, ist um so mehr zu bewundern, da er, bei der geringen Ausbeute an Alkalimetallen auf galvanischem Wege, nur mit fast unglaublich kleinen Gewichtsmengen dieser Substanzen arbeiten konnte. (Das specif. Gewicht des Kaliums annähernd zu bestimmen, gelang ihm z. B. wegen Mangels an Material nur so, daß er das Gewicht eines Kaliumkugelhens mit dem eines anscheinend gleich großen Quecksilberkugelhens verglich, und in diesen Versuchen wog das Kaliumkugelchen höchstens 0,03 Centigramm etwa.) Besonders hob er noch die Zersetzung des Wassers durch das Kalium unter Feuererscheinung hervor. Das Mischungsverhältniß des Kali's bestimmte Davy zu 6 Kalimetall auf 1 (richtig ist 4,9 : 1), das des Natrons zu 7 Natronmetall auf 2 Sauerstoff (richtig ist 5,8 : 2).

Vollständig lag diese Mittheilung Davy's erst nach der Mitte des Jahres 1808 den Chemikern des Continents vor; zu Ende des Jahres 1807 waren nur einzelne Resultate und die besonders merkwürdig scheinenden Eigenschaften der Alkalimetalle (daß Kalium im Wasser eine Feuererscheinung giebt, und daß es ein specifisches Gewicht von 0,6 haben solle) bekannt. Dessenungeachtet nahmen im ersten Augenblick alle Chemiker Davy's Ansicht an; und auch Thénard und Gay-Lussac sprachen sich damals dahin aus, daß man von nun an die Alkalien als aus Metall und Sauerstoff zusammengesetzt anzusehen habe. Noch im Januar 1808 äußerten dieselben indeß, durch Davy's Entdeckung werde die Annahme, die Alkalien seien einfache Körper, keineswegs geradezu umgestoßen, und bald darauf äußerten sie, daß man die Alkalimetalle auch als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff, und den Wasserstoff, den sie mit Wasser entwickeln, als nicht aus dem Wasser, sondern aus dem Metall abgeschieden betrachten könne. Davy selbst hatte bei Gelegenheit seiner Vorlesung von 1807 schon geäußert, daß viele Erscheinungen sich auch nach dieser letzteren Ansicht erklären lassen (seinen Ausspruch habe ich S. 167 des III. Theils mitgetheilt); doch war dies im Anfang des Jahres 1808 noch nicht allgemein bekannt, sondern nur, daß Davy die Alkalien als Dryde der neu dargestellten Metalle betrachte. Der eine seiner Beweise hiersür, daß die Alkalimetalle desoxydirte Alkalien seien, weil die ägenden Alkalien, welche er für wasserfrei hielt, unter dem Einfluß der Electricität sich in Metall und Sauerstoff zerlegen, war aber jetzt durch d'Arce't's des jüngeren Entdeckung (Januar

Kalium.  
Ansichten über  
seine Constitution.

1808) wankend geworden, wonach die glühendgeschmolzenen ägenden Alkalien immer noch einen beträchtlichen Wassergehalt haben. — Gay-Lussac und Thénard entschieden sich indeß vorerst noch nicht; doch traten der Ansicht, daß die Alkalimetalle hydrogenirtes Alkali seien, bald mehrere Gelehrte bei; so Ritter in München (April 1808), welcher besonders die Eigenschaft, mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas zu entwickeln, als gegen die Natur eines wahren Metalls sprechend betrachtete, und Curaudau in Paris (April 1808), welcher später gar auch noch Kohlenstoff als einen Bestandtheil jener Substanzen nachweisen zu können glaubte. Im Mai 1808 sprachen sich Gay-Lussac und Thénard bestimmter dafür aus, daß die Alkalimetalle nichts Anderes als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff seien, und sie betrachteten das Verhalten des Kalimetalls zu Ammoniakgas als dies besonders deutlich beweisend. In trockenem Ammoniakgas erhitzt, absorbire das Metall das erstere Gas, und entwickle dabei so viel Wasserstoffgas, als es in Berührung mit Wasser gegeben haben würde; das Metall verwandle sich dabei in eine olivengrüne Substanz, welche Kali mit Ammoniakgas verbunden sei; das letztere könne man vollständig wieder gewinnen durch Erhitzen und durch Befeuchten des Rückstandes mit etwas Wasser; es bleibe dann nur kaustisches Kali zurück. Der Wasserstoff, der sich bei der Einwirkung des Kalimetalls auf das Ammoniakgas entwickle, könne also nur aus dem ersteren herrühren; aus dem Ammoniakgas rühre er gewiß nicht her, denn mittelst derselben Menge Ammoniakgas könne man aus vielem Kalimetall in einzelnen Operationen eine große Menge Wasserstoff entwickeln, wenn man aus der entstandenen grünen Verbindung immer wieder, wie oben angegeben, das Ammoniakgas austreibe, und mit neuem Kalimetall handle.

H. Davy replicirte hierauf zuerst bei Gelegenheit einer im Junius 1808 vor der Royal Society gehaltenen Vorlesung. Er hob hier hervor, daß Kali für sich gar keine Verwandtschaft zum Ammoniak habe, und doch solle nach Gay-Lussac's und Thénard's Meinung das Ammoniak eine Verbindung von Kali und Wasserstoff zersetzen, um sich mit dem Kali zu vereinigen. Davy, der von dem Wassergehalt des geschmolzenen Aegkali's noch keine Kenntniß hatte, fügte hinzu, daß auch die Bildung des Kalimetalls aus Aegkali mit Eisen in der Hitze gegen Gay-Lussac's und Thénard's Ansicht spreche, denn hier sei doch nicht abzusehen, wo der Wasserstoff herkomme,

mit welchem das Kali den metallähnlichen Körper bilden solle. Im December 1808 machte Davy weitere Versuche über die Einwirkung des Kalimetalls auf Ammoniakgas bekannt, welche die von Gay-Lussac und Thénard auf die Natur des Kalimetalls gezogenen Schlussfolgerungen widerlegen sollten; er gab hier die genauere Beschreibung der olivengrünen Substanz, welche Gay-Lussac und Thénard entdeckt hatten (des Amidkaliums) und des Rückstandes, welcher beim Glühen derselben bei abgehaltener Luft bleibt (des Stickstoffkaliums). Von dem letzteren schloß er, er enthalte Kalium, Stickstoff und sehr wenig Sauerstoff, und die Entwicklung von Ammoniak, welche bei dem Benetzen desselben mit Wasser stattfindet, gehe durch Zerlegung des Wassers vor sich; nicht aber enthalte er noch unzersetztes Ammoniak, welches durch das zukommende Wasser nur frei werde.

Kalium.  
Ansichten über  
seine Constitution.

Diese Verschiedenheit in der Ansicht über die Constitution der Alkalimetalle zwischen Gay-Lussac und Thénard einerseits und Davy andererseits dauerte während des Jahres 1809 fort; sie trug sich auf eine Menge anderer Ansichten über, auf eine Menge einzelner Fragen, was das Statthaben bestimmter Thatfachen angeht. Davy beklagte sich, daß Thénard und Gay-Lussac in die ganze Untersuchung auf eine Art eingetreten seien, als ob der Gegenstand noch von keinem Anderen bearbeitet worden sei, und daß sie von seinen Angaben ausschließlich die hervorhoben, an welchen sie etwas auszusetzen fanden. Die Meinung der französischen Chemiker über die Constitution des Kaliums gewann indeß dadurch eine Stütze, daß sie für den im Ammoniumamalgam (vgl. S. 247 f. des III. Theils) enthaltenen metallischen Stoff fanden, er bestehe aus Ammoniak und Wasserstoff, sei also hydrogenirtes Alkali. Doch waren die Ansichten der Chemiker im Allgemeinen zu Gunsten der Davy'schen Meinung; so z. B. sprach sich Berzelius 1810 dafür aus, ehe noch die gleich folgenden Versuche Thénard's und Gay-Lussac's bekannt waren. Diese Letzteren verharren in ihrer Meinung bis zu dem Juni 1810, wo sie Beobachtungen über die Absorption des Sauerstoffs durch Kali- und Natronmetall mittheilten. Sie fanden, daß diese beiden Metalle mehr Sauerstoff in der Wärme aufnehmen, als nöthig ist, um sich in ägende Alkalien zu verwandeln, und zwar ohne Wasserstoff dabei abzuscheiden; daß dieser Ueberschuß an Sauerstoff in sauren Gasen, in Kohlensäure z. B., austritt, ohne daß man zugleich eine Bildung von Wasser oder von Wasserstoff wahr-



nimmt. Sie betrachteten es somit als nicht wahrscheinlich, daß in den Alkalimetallen Wasserstoff als Bestandtheil enthalten sei, und traten der Ansicht bei, welche Davy von dem Anfang seiner Untersuchungen an als die allein wahre vertheidigt hatte.

Kaliumhyperoxyd.

Es wurde hiermit ein Irthum berichtigt, welchen Davy zuerst ge-  
hegt, und den nach ihm in der ersten Zeit nach der Entdeckung der Alkali-  
metalle alle Chemiker begangen hatten, die Ansicht nämlich, daß diese  
Substanzen in Sauerstoff zu ägenden Alkalien verbrennen. Davy gab  
zwar im November 1809 an, die so dargestellten vollkommen trocknen  
Alkalien zeichneten sich dadurch aus, daß sie kein Wasser anziehen, allein  
er hielt sie dessenungeachtet noch für die in den gewöhnlichen ägenden Alka-  
lien enthaltenen Dryde. — Gay-Lussac und Thénard gaben gleich  
bei ihrer ersten Mittheilung die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser  
Superoxyde an, und daß sie sich auch bei dem Glühen des Kali's und Na-  
trons in Sauerstoffgas und bei dem Erhitzen der salpetersauren Salze bilden.

Wasserfreies Kali.

Mehrmals wurde in dem Vorhergehenden der Entdeckung erwähnt,  
daß in den glühend geschmolzenen ägenden Alkalien doch noch Wasser ent-  
halten sei. D'Arcet der jüngere suchte zuerst im Januar 1808 darzu-  
legen, daß die nach Berthollet's Methode gereinigten Aezalkalien noch  
nach dem Glühen einen fremdartigen Bestandtheil enthalten, was er dadurch  
angezeigt glaubte, daß die Menge von Alkali, welche in einer gewissen  
Quantität kohlen-sauren Alkali's enthalten ist, mehr Säure sättigen kann,  
als eine gleiche Gewichtsmenge geschmolzenen ägenden Alkali's. D'Arcet  
äußerte bei seiner ersten Mittheilung, daß er die Natur der hier noch bei-  
gemischten Substanz nicht mit Sicherheit habe bestimmen können, daß er  
aber glaube, ein Gehalt an Wasser sei hier sehr in Betracht zu ziehen.  
Zu derselben Zeit hatte sich auch Berthollet schon überzeugt, daß das  
glühend geschmolzene Aezkali noch Wasser zurückhält. Die Quantität  
desselben bestimmten bald Gay-Lussac und Thénard und H. Davy  
genauer.

Was die Geschichte der übrigen Kaliverbindungen betrifft, so haben  
wir in dem III. Theile die des salpetersauren (Seite 219 ff.) und chlor-  
sauren (S. 362 f.) Kali's bereits abgehandelt; wir wollen hier noch einige  
historische Notizen über das Chlorkalium, das schwefelsaure Kali und das  
Schwefelkalium hersetzen.



Ueber das Chlorkalium ist hier nur zu bemerken, daß es lange Zeit als von dem Kochsalz nicht wesentlich verschieden betrachtet wurde. Besondere medicinische Eigenschaften glaubte an ihm Sylvius de le Boë zu finden, nach welchem es lange als *sal febrifugum* oder *digestivum* Sylvii bezeichnet wurde; Otto Tachenius empfahl es gleichfalls, und betrachtete bereits als seine Bestandtheile Salzsäure und Kali. Eine der frühesten Darstellungsarten war die, den Rückstand von der Bereitung des flüchtigen Laugensalzes aus Pottasche oder Weinsteinalz und Salmiak aufzulösen und krystallisiren zu lassen; diese Methode schreibt z. B. N. Lemeroy in der 3ten Ausgabe seines *Cours de chymie* (1681) vor, und bemerkt dabei: *le sel fixe febrifuge n'est autre chose qu'un mélange du sel de tartre et de la partie fixe et acide du sel armoniac.* — Aus Pottasche und Salzsäure bereitet, hieß jenes Salz auch *sal marinum regeneratum*; seltener wurde es als *sal diureticum* oder *spiritus salis marini coagulatus* bezeichnet. Von dem Kochsalz wurde es in chemischer Beziehung erst unterschieden, als die eigenthümliche Basis des ersteren erkannt war.

Die Darstellung des schwefelsauren Kali's läßt sich bis in das 14. Jahrhundert zurückverfolgen, sofern die dem Isaac Hollandus beigelegten *Opera mineralia* bereits die Vorschrift enthalten, aus dem Rückstande der Scheidewasserbereitung (durch Erhitzung von Salpeter mit Vitriol) ein besonderes Salz auszuziehen. In dem 16. Jahrhundert scheint Paracelsus dasselbe arzneilich angewandt zu haben, wenigstens wird es von Croll in seiner *Basilica chymica* (1608) mit dem Namen *specificum purgans Paracelsi* bezeichnet, wenn es durch Erhitzen des Eisenvitriols mit Weinsteinalz dargestellt ist; *tartarus vitriolatus* heißt es schon bei Croll, wenn es durch Sättigen des Weinsteinalzes mit Schwefelsäure bereitet ist. Diesen Darstellungsweisen fügte Tachenius in seinem *Hippocrates chymicus* (1666) noch die hinzu, daß man Eisenvitriol durch Weinsteinalz zersetzt und das Filtrat abdampft, und das so bereitete Präparat hieß noch lange *tartarus vitriolatus Tachenianus*. Glaser, in seinem *Traité de chymie* (1663), lehrte es durch Auftragen von Schwefelblumen auf schmelzenden Salpeter bereiten; durch Zusatz von wenig Schwefel auf eine große Menge Salpeter bereitete man eine Mischung aus salpetersaurem und schwefelsaurem Kali, welche als Prunelle-Salz unterschieden wurde; durch Zusatz von mehr Schwefel stellte Glaser

Schwefelsaures  
Kali.

schwefelsaures Kali dar, welches so zubereitet nach ihm *sal polychrestum Glaseri* genannt wurde. Glauber erhielt dasselbe Salz als Rückstand bei der Destillation des Salpeters mit Vitriolöl; das so erhaltene hieß *nitrum vitriolatum*. Der Holstein-Gottorp'sche Leibarzt Georg Busfius verkaufte seinem Fürsten 1673 das alte Verfahren von Isaac Hollandus als Geheimniß für 500 Reichsthaler; das so zubereitete Heilmittel erhielt nun den Namen *panacea holsatica* oder *arcanum holsteiniense*.

Das schwefelsaure Kali war eine der ersten chemischen Verbindungen, deren nähere Bestandtheile erforscht wurden; Glauber, Tachenius, Boyle und ihre Zeitgenossen kannten seine Zusammensetzung. Als eine der ersten Verbindungen, worin zwei Salze, ein alkalisches und ein saures, nachgewiesen waren, hieß das schwefelsaure Kali seit dem Ende des 17. Jahrhunderts auch *arcanum* oder *sal duplicatum*, oder *panacea duplicata*, bei Stahl doppeltes Salz (vgl. Seite 63 des III. Theils). Dieses Salz in seine Bestandtheile zu zerlegen, galt im Anfange des 18. Jahrhunderts für eine schwere Sache, und die Aufgabe, welche Stahl durch Neumann gegen 1720 den Pariser Chemikern mittheilen ließ: den vitriolisirten Weinstein in einem Augenblick und in der hohlen Hand zu zerlegen, konnte damals Keiner lösen, so viel Mühe sich auch St. J. Geoffroy gab. 1724 theilte Stahl's Sohn an Boulduc mit, daß man diese Zerlegung mit salpetersaurem Silber vollbringen könne; die Vitriolensäure trenne sich dadurch augenblicklich vom Weinstein Salz. Pott zeigte dann 1737, daß auch salpetersäurer Kalk statt der Silberlösung genommen werden könne. — Das waren damals große Aufgaben für die Chemiker.

Saures schwefel-  
saures Kali.

Ueber die Entdeckung des sauren schwefelsauren Kali's habe ich schon im III. Theile (S. 71) das Nöthige mitgetheilt.

Schwefelkalium  
(Schwefelleber).

Die Vereinigung des Schwefels mit fixem Alkali scheint schon frühe versucht worden zu sein; Plinius macht mehrere Angaben, welche nur auf die Darstellung einer Art Schwefelleber gehen können. Von dem *nitrum* der Alten (unreinem fixen Alkali) sagt er: *frequentius liquant cum sulphure coquentes in carbonibus*, und: *sal nitrum sulphuri concoctum in lapidem vertitur*. — Die Bereitung der Schwefelleber auf trockenem Wege kommt bei den arabischen Chemikern nicht vor, wohl aber wußte Geber im 8. Jahrhundert, daß der Schwefel sich in Aetz-

lauge auflöst (vergl. Theil III., S. 301). Im 13. Jahrhundert erwähnt Albertus Magnus in seiner Alchymia des Zusammenschmelzens von Schwefel mit Alkali, und beide Vereinigungsarten, auf trockenem und auf nassem Wege, scheint Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu haben, der schon von der Bereitung der Schwefelleber (er bedient sich dieser Bezeichnung) als einer gewöhnlichen Sache spricht. Libavius giebt in seiner Alchymia (1595) nur für die Auflösung des Schwefels in wässerigem Alkali eine Vorschrift, läßt aber die so gewonnene Schwefelleberlösung zur Trockne eindampfen: Sulphur vivum miscetur cum pari aqua salis tartari. Coquantur donec coloretur aqua. Filtratur, coagulatur in sanguineam massam. Bestimmt kannte die Auflösung des Schwefels in kochendem wässerigen und in schmelzendem trockenem Alkali Boyle, in seinen Experiments and considerations touching colours (1663) und in seinen Short memoirs for the natural experimental history of mineral waters (1685).

Schwefellalium  
(Schwefelleber).

In einer andern Schrift, den Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1669), giebt Boyle auch an, daß die Verbindungen der Schwefelsäure mit Laugensalzen durch Glühen mit Kohle sich zersetzen und röthlich werden; Glauber beschreibt bereits in seiner Schrift »von denen dreien Anfängen der Metalle« u. s. w., daß man aus Glaubersalz, das mit Kohle erhitzt war, Schwefel abscheiden kann. Stahl erkannte, daß bei dem Erhitzen mit Kohle das schwefelsaure Salz in eine wahre Schwefelleber übergeht, und erklärte die Bildung derselben seiner Theorie gemäß (vergl. Theil III, Seite 111 und 307); in seinem Specimen Becherianum (1702) drückt er sich darüber aus: Alkali adhibitum erat pro acido ligando; hoc acidum vero cum inflammabili e carbonibus abit in sulphur; fit itaque hepar sulphuris.

Von den Eigenschaften der Schwefelleber erwähnt Basilius Valentinus zuerst, daß ihre Auflösung Silber schwarz färbt, wenigstens glaube ich, daß er ohne diese Wahrnehmung nicht die Schwefelleberlösung mit der Auflösung des Schwefels in Del zusammengestellt hätte, welche letztere er destilliren läßt. Sehr unklar sagt er in seinen Schlußreden: »Vom gelben Schwefel wird mit Leinöl eine Leber gemacht und mit sal alcali Raugen gesotten und putrificirt, alsdann destillirt, das Wasser geuß auf Ziegelsteine, welche erst aus dem Ofen kommen, laß es in sich saufen, das distillir per retortam, fiet aqua flava wie ein aqua fort, das färbet Lu-



Schwefelsalium  
(Schwefelleber).

nam«. Daß sich Metalle in geschmolzener Schwefelleber auflösen, wußte Glauber, und sagt in seiner Schrift *de natura salium* (1658): »Mein sal mirabile solviret (mit Kohle) nicht allein alle Metalle, sondern auch alle Steine und Beine, ja selbst die Kohlen«. Daß sich Spießganz in Schwefelleber auflöst, wußte Boyle, und auch daß die Schwefelleberlösung das Silber schwärzt. Von einer sehr schwefelreichen Schwefelleber sagt Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718): »Wenn man nun von diesem übersättigten geschwefelten Salz, soviel man nun will, fließen (schmelzen) läßt, und von einigem Metalle, welches es auch (außer Quecksilber) seye, darein wirft, so solviret es sich darinnen mit einer Helligkeit während des Angriffes«. Stahl bemerkt auch noch: »Wenn man nicht mehr Schwefel zu dem Alkali« (bei der Bereitung der Schwefelleber) »mischet, als es eben vor sich halten kann, und sodann die Metalle dergestalt damit tractiret, so greifet es solche äußerst wenig oder gar nicht an«. — Daß sich in Schwefelleberlösung an der Luft allmählig Schwefelsäure bildet, hatte schon Mayow, in seinem *Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo* (1669), bemerkt.

Ueber die Constitution der Schwefelleber scheint man die am nächsten liegende Ansicht schon sehr früh gehabt zu haben, dieser Körper sei eine Verbindung von Schwefel mit Alkali; doch finde ich sie erst bei Stahl klar ausgesprochen. In dem *Specimen Becherianum* (1702) definirt er: *Hepar sulphuris, i. e. sulphur alcalico sali annexum*; in seiner Schrift von dem sulphure (1718) nennt er sie auch sulphurirtes Alkali oder geschwefeltes Salz. Die Chemiker aus der Zeit der Phlogistontheorie halten sich viel dabei auf, wie das Alkali sich mit dem (vermeintlich aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehenden) Schwefel vereinige, ohne sein Phlogiston zu verjagen. Boerhave erklärt sich den Vorgang in seinen *Elementis Chemiae* (1732) folgendermaßen: *Alcali fixum, igne actuosum, sulphuri, per ignem fuso, per intima mistum, extrahit inde acidum, sibi unit. Mox natura sulphuris resoluta in sua duo separata principia. Atque oleum (das Brennbare, Phlogiston) hic non manet seorsum, sed unitum intime sali alcalino et acido, ut ortus ita sit subito mirus sapo; acido, alcali et oleo constans.* (Die Schwefelleber heißt auch in dem 18. Jahrhundert manchmal Schwefelseife.) Auch bei den ersten Antiphlogistikern galten die Schwefellebern als Verbindungen von Schwefel mit Alkalien oder Erden; in der antiphlogistischen



Nomenclatur (1787) erhielten sie die Namen sulfures alcalins oder terreux. Daß sich durch Säuren aus ihnen nicht bloß Schwefel, sondern auch Schwefelwasserstoff abscheide, erklärte man sich durch die Annahme, es werde auch Wasser zerlegt. Berthollet namentlich behauptete in seiner Statique chimique (1803), die Verbindungen des Schwefels mit Alkalien können nur im wasserfreien Zustande bestehen, mit Wasser aber bilde sich hydrothionsaures und schwefelsaures Alkali. Nach der Entdeckung, daß die Alkalien Dryde seien (1807), wurde es von Interesse zu wissen, ob in der Schwefelleber Schwefelkalium oder Schwefelkali enthalten sei; die Frage blieb lange ohne ernstliche Beantwortung, bis Bauquelin (1817) es wahrscheinlich zu machen suchte, daß in den bei hoher Temperatur gebildeten Schwefelalkalien das Metall des Alkali's, und nicht das Alkali selbst, enthalten sei. In demselben Jahre untersuchte Gay=Lussac, wie die Einwirkung des Schwefels auf Alkali dieses theilweise desoxydirt; Berzelius' Untersuchung über diesen Gegenstand (1821) vollendete sodann die Begründung unserer jetzigen Ansichten darüber.

Schwefelkalium.  
(Schwefelleber).

Die wissenschaftliche Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen Laugensalzes geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus, aber lange vorher war man bereits mit der Soda bekannt, die viele Jahrhunderte hindurch von der Pottasche nicht unterschieden wurde. Was man von der Soda in früheren Zeiten wußte, haben wir hier zuerst zu untersuchen.

Natron.

Der älteste Namen, unter welchem diese Substanz Erwähnung findet, ist der, aus welchem durch wenig Veränderung unsere heutige Bezeichnung Natron hervorgegangen ist. In den Büchern des alten Testaments wird eine Substanz unter dem Wortlaute neter genannt, welche zum Reinigen diente, und schwerlich etwas Anderes als unser Natron war. Dieses Wort ist es, womit Salomo einen Körper bezeichnet, der mit Essig aufbraust, und welches Luther im Deutschen durch Kreide wiedergegeben hat (vergl. Seite 8 des III. Theils). Dieselbe Substanz wird ausführlicher von griechischen Schriftstellern als *νίτρον*, von lateinischen als *nitrum* beschrieben.

Kohlensaures  
Natron.  
Früheste Kenntniß  
desselben.

Ueber das Nitrum  
der Alten.

Man ist jetzt darüber einig, daß unter dem letzteren Namen, womit wir seit längerer Zeit schon den Salpeter bezeichnen, dieses Salz von den Alten nicht gemeint wurde, obgleich viele frühere Ausleger des Plinius,

Ueber das nitrum  
der Alten.

welcher hauptsächlich über die Eigenschaften des nitrum berichtet, dies behaupteten, und die Abweichungen in den Eigenschaften einfach dadurch zu erklären suchten, der Salpeter der Alten sei noch etwas besser gewesen, als der unstrige. Nitrum nostrum, quod sal petrae nominamus, le Salpêtre, idem plane est cum veterum nitro, sed aliquando tamen inferioris notae, meinte Hardouin. — Wir wollen die Eigenschaften des nitrum der Alten etwas genauer durchgehen.

Dioskorides handelt in seiner Schrift über die Arzneistoffe, nachdem er die Salze im Allgemeinen besprochen hat, von folgenden Substanzen nach einander: *περὶ ἀνθους ἄλος* (über die Blume des Salzes, und Plinius nennt diesen Körper eben so *florem salis*), *περὶ νίτρου* (vom Nitrum), *περὶ ἀφροῦ νίτρου* (über den Schaum des Nitrum, *spuma nitri* sagt Plinius wieder in wörtlicher Uebersetzung), sodann über gebrannten Weinstein, gebrannten Kalk, Gyps und Asche vom Weinstock. Er spricht also von den alkalischen Substanzen in Einer Zusammenstellung. — Plinius spricht von den drei ersteren Substanzen gleichfalls in dem Abschnitte, wo er die Salze abhandelt.

Am kürzesten ist Dioskorides über die von ihm ausschließlich als *νίτρον* bezeichnete Substanz: *Νίτρον προκριτέον τὸ κοῦφον, καὶ ῥοδωπὸν ἢ λευκὸν τὴν χροῖαν, κατατετρομημένον, οἶονεὶ σπογγώδες τι τοιοῦτον δὲ ἐστὶ ἐκ τῶν Βουνῶν. Δύναμιν δὲ ἔχει μετασυγκριτικὴν.* (Vorziehen ist das Nitrum, wenn es leicht und röthlich oder weiß von Farbe ist, löchrig, schwammig. So ist das von den Bunern [*Βουνῶν* ist ein Wort, über dessen Bedeutung man ungewiß ist; nach Plinius wohnte in Syrien eine Völkerschaft dieses Namens]. Es hat eine metasynkritische Wirkung.) Plinius beginnt seinen Bericht über das nitrum damit, daß er sagt, es unterscheide sich nicht viel von dem Salz, aber er fügt auch gleich hinzu, daß die Meisten nichts Rechtes über das nitrum wissen. Nach ihm wird es in geringer Menge in Thracien aus Holzasche gemacht (vergl. bei Pottasche Seite 5), das beste und meiste aber komme aus Macedonien, wo ein *lacus nitrosus* sei, auf welchem das nitrum zur Zeit der größten Hitze aufschwimme. Mehreres, aber schlechteres, werde in Aegypten gemacht, gerade wie das Kochsalz, nur daß man zur Bereitung des nitrum Nitwasser, zur Bereitung des Kochsalzes Meerwasser anwende. — Dies Alles läßt sich sehr wohl verstehen, wenn man annimmt, das nitrum sei Soda oder Pottasche ge-

wesen. Dioskorides' Mittheilung erinnert an die illyrische Pottasche, Hebet das nitrum der Alten. Plinius spricht von den Natronseen, und erzählt einen falschen Bericht nach, worin statt des Wassers aus den ägyptischen Natronseen Nilwasser genannt wird. Nur für Soda konnte die künstlich gewonnene Pottasche ausgegeben werden.

Ganz dasselbe wird von Dioskorides über die Herkunft der Substanz berichtet, die bei ihm als *ἄνθος ἁλός*, bei Plinius als *flos salis* bezeichnet wird. *Ἄλός δὲ ἄνθος καταρρεῖ μὲν τῷ Νεῖλῳ ποταμῷ ἐπίσταται δὲ λίμναις τίσιν*, sagt der erstere (die Blume des Salzes fließt auf dem Nil herab; sie schwimmt aber auch auf einigen Gewässern). Dasselbe theilt Plinius mit, der indeß hinzu fügt, *flos salis* sei von dem gewöhnlichen Salze ganz verschieden. Der Schaum des *nitrum*, *ἀφρός νετρού*, *spuma nitri*, hatte nach Dioskorides' ausdrücklicher Aussage mit dem *nitrum* gleiche Eigenschaften, und Plinius bezeichnet damit nur die beste Sorte *nitrum*.

Es stellt sich klar heraus, daß *nitrum*, *flos salis* und *spuma nitri* verschiedene Arten Einer Substanz oder mindestens im höchsten Grade ähnliche Substanzen waren; als charakteristische Eigenschaften, welche über die Natur des fraglichen Körpers keinen Zweifel lassen, werden folgende angegeben.

Zuerst, daß das *nitrum* kein Salpeter war, beweist Plinius' Angabe, daß es im Feuer kein besonderes Verhalten zeigt; *igni non exsilit nitrum*, das *nitrum* zerknistert nicht im Feuer, sagt er in Beziehung darauf, daß ihm das Zerknistern des Kochsalzes bekannt war, allein die Feuererscheinung, welche hätte beobachtet werden müssen, wenn *nitrum* Salpeter gewesen wäre, hätte sicher Erwähnung gefunden.

Dem *nitrum* wurde manchmal Pottasche substituirt, mit welcher also das erstere gleiche Eigenschaften gehabt haben muß. Dies geht auch noch daraus hervor, daß *nitrosus* bei Plinius genau das bedeutet, was wir jetzt mit alkalisch ausdrücken; z. B.: *Cinis (saecis vini, gebrannter Weinstein) nitri naturam habet eademque vires*, oder: *Cremati roboris cinerem nitrosam esse, certum est*. Deshalb sind *aquae nitrosae* bei den Alten nicht als salpeterhaltige Wasser, sondern als alkalische zu verstehen (vergl. II. Theil, Seite 52).

Die als *flos salis* und als *nitrum* benannten Substanzen fühlten (in Wasser gelöst) sich fettig an. Dioskorides sagt, das *ἄνθος ἁλός* sei vorzuziehen, wenn es *ὑπολίπαρον*, etwas fett, sei; Plinius,



Ueber das nitrum  
der Alten.

dasjenige sei das beste, welches sich wie Del anfühle (optimum, quod olei quamdam pinguitudinem reddit. Est enim etiam in sale pinguitudo, quod miremur). Und ebenso sagt er von dem nitrum, seine fettige Beschaffenheit, olei natura, wirke bei Hautkrankheiten (olei natura intervenit, ad scabiem animalium utilis). Die Fettigkeit im Anfühlen wurde sogar als ein Kennzeichen der Güte betrachtet, wie aus Plinius' Angabe hervorgeht: Cinis (faecis vini) nitri naturam habet, eademque vires, hoc amplius, quo pinguior sentitur. Dieselbe Eigenschaft, sich fettig anzufühlen, welche den ägenden Alkalien noch in weit höherem Grade zusteht, leitete noch siebzehn Jahrhunderte später zu der Annahme eines besonderen Bestandtheils in ihnen, welchen man fast ebenso bezeichnete, wie Plinius in seiner Stelle: Est in sale (nitroso) pinguitudo. (Vergl. die Ansichten über das acidum pingue, Seite 35 des III. Theils.)

Die charakteristischen Eigenschaften des nitrum ließen sich durch Behandlung mit Kalk verstärken, so daß man hierdurch verfälschtem nitrum die Wirksamkeit von reinem geben konnte. Plinius' Stelle: Adulteratur in Aegypto calce; deprehenditur gustu. Sincerum enim facile resolvitur, adulteratum pungit (beißt auf der Zunge), erklärt sich so sehr genügend; reine Soda löst sich vollständig und leicht, solche aber, die verfälscht (mit erdigen Substanzen verschlechtert und durch Behandlung mit Kalk wieder wirksamer gemacht) wurde, nur theilweise, und ist ägend.

Was als flos salis und als nitrum bezeichnet wird, verbindet sich mit Del; die Salbenfabrikanten bedienten sich nach Plinius des ersteren vielfach, wie dieser irrtümlich meint, nur zur Färbung (Unguentarii propter colorem eo maxime utuntur), wobei er dem Dioskorides nachschreibt (άλος άνθος μίγνυται και εμπλάστροις και μύροις εις χρωσιν). Ebenso wurde die als nitrum bezeichnete Art nach Plinius' wiederholten Aussagen mit Del verbunden angewandt, aber auch ohne Zusatz von Del brauchte man das nitrum in den Badeanstalten (in balneis utuntur [nitro] sine oleo). Eine Confusion in Beziehung darauf, wie sich flos salis mit Del verbindet, hat Plinius verursacht, indem er (offenbar auf des Dioskorides' Stelle: ετι το άκέραιον [άλος άνθος] ελαιω συνανίεται μόνον· το δεδολωμένον δέ εκ μέρους και υδατι sich beziehend) sagt: verus (flos salis) non nisi oleo resolvatur, das reine flos salis löse sich nur in Del auf. Mit ihm in Uebereinstimmung haben denn die Späteren des Dioskorides Stelle so ausgelegt, als ob

das *ἄνθος ἄλός* sich nur in Del, und nur das verfälschte theilweise (so weit es verfälscht sei) in Wasser löse. Hätte Dioskorides dies gesagt, und wäre es richtig, so wäre eine Bestimmung dessen, was *ἄλός ἄνθος* sei, unmöglich. Allein seiner Mittheilung, obwohl sie gerade nicht die allerbestimmteste ist, scheint mir vollkommen ungezwungen der Sinn untergelegt werden zu können: Außerdem löst sich allein das unverfälschte *ἄνθος ἄλός* in Del; das verfälschte auch theilweise in Wasser. Die beiden Aussprüche sind alsdann ganz wahr; das in Rede stehende Alkali war die einzige unter den ihm irgend vergleichbaren Substanzen, womit die Griechen bekannt waren, welches sich mit Del vereinigt, und das unreine löst sich allerdings theilweise in Wasser. Sonderbar ist allerdings die Sazfügung, in welcher ein Gegensatz gefunden werden kann, der nicht, ohne daß der Sinn vernichtet würde, zugelassen werden darf, allein solches Zusammenfügen und Gegeneinanderstellen nicht zusammengehöriger Angaben ist bei diesem Schriftsteller nicht selten, und bei der Unvollkommenheit seiner Kenntnisse, die ihm die Bedeutung eines solchen Gegensatzes nicht klar sein lassen konnte, sehr erklärlich.

Als sonstige Eigenschaften werden bei Plinius noch folgende angegeben: *Flos salis* ist anwendbar, um die Haare zu vertilgen. Das ägyptische (wie oben bemerkt, verfälschte) *nitrum* wird in verschlossenen Gefäßen verschickt, weil es sonst zerfließt (*Aegyptium in vasis picatis* [affertur], *ne liquescat*). Es wird viel zur Glasbereitung gebraucht. In Aegypten wird es zur Einbalsamirung benutzt. Es erhöht die grüne Farbe der Küchenpflanzen (*olera viridiora reddit*, sagt Plinius, und der bald nach ihm lebende Apicius: *Omne olus smaragdinum fiet, si cum nitro coquatur*). Es läßt sich mit Schwefel vereinigen (vergl. bei Schwefelleber, Seite 20).

Nach allem diesem war das *nitrum* wie der *flos salis* und die *spuma nitri* Nichts als Soda oder Pottasche; vornehmlich scheint es die erstere gewesen zu sein, da stets bei der Angabe seiner Herkunft die Gewinnung aus (Natron-) Seen in erster Linie erwähnt, von der Bereitung aus Holzasche aber immer als von einer Erfindung gesprochen wird. Nehmen wir dies an, daß das *nitrum* der Alten Soda oder Pottasche war, so erklärt sich Alles, was uns darüber von ihnen zugekommen ist, auf das Befriedigendste, und viele Anwendungen, welche noch jetzt gemacht werden, wurden schon damals versucht. Wie z. B. jetzt noch Manche die

Ueber das *nitrum*  
der Alten.

Ueber das nitrum  
der Alten.

(sehr alkalische) Tabaksasche als Zahnpulver benutzen, so wurde schon damals das nitrum zum Reinigen der Zähne angewandt (*nigréscentes dentes crematum dentifricio ad colorem reducit*, sagt Plinius).

Noch in dem 4. Jahrhundert bedeutete nitrum nur kohlensaures Alkali; Hieronymus, welcher damals Commentarien zu der heiligen Schrift schrieb, erwähnt desselben: Nitrum a Nitria provincia (in Aegypten), ubi maxime nasci solet, nomen accepit. — — Hanc (speciem salis) indigenae sumentes servant, et ubi opus exstiterit, pro lomento utuntur. — — Crepitat autem in aqua quomodo calx viva, et ipsum quidem disperit, sed aquam lavationi habilem reddit, cujus natura cui sit apta figurae, cernens Salomon ait: Acetum in nitro, qui cantat carmina cordi pessimo. Acetum quippe si mittatur in nitrum, protinus ebullit. Synesius, welcher zu derselben Zeit lebte, stellt in seinem Commentar zu des angeblichen Demokrit's Werken die Auflösung von nitrum mit der Auflösung von gebranntem Weinstein zusammen: τὰ γὰρ λυτικὰ τῶν σωμάτων προσεισηνεγκεν ὕδωρ νιτρον καὶ ὕδωρ φέκλης (als Auflösungsmittel der Körper hat er [Demokrit] das Wasser von Nitron und das Wasser von Weinstein beigebracht).

Verwechslung  
des Natrons  
mit dem Kali.

Die Soda war also, unter dem Namen Nitrum, den Alten bekannt, allein sie wurde von der Pottasche nicht als eine verschiedene Substanz getrennt. Lange Zeit hindurch hielt man diese beiden Alkalien für identisch, höchstens für unterschieden als Varietäten, wie man auch das kohlen saure Kali aus dem Weinstein als verschieden von dem aus Holz asche bereiteten ansah. So sagt Geber, außerdem auch noch den milden Zustand mit dem kaustischen verwechselnd, in seiner Schrift de investigatione magisterii: Sal Alkali fit ex soda dissoluta, et per filtrum distillata et cocta ad tertiam, et descendet sal in tempore ad fundum vasis in modum cristalli, et est praeparatum. Similiter Sal Alkali apud aliquos sic praeparatur. Accipiunt cineris clavellati u. s. w., und hier giebt er die Seite 10 mitgetheilte Vorschrift für die Bereitung des Aegkali's. So verwechseln alle Chemiker bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts die Soda mit der Pottasche, und noch Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) unterscheidet sie nicht, obgleich er sehr wohl weiß, daß Salze verschieden sind, welche derselben Säure und seiner Meinung nach demselben Alkali ihre Entstehung verdanken. Er hebt die Verschiedenheit zwischen dem Glaubersalz und dem tartarus vitriolatus hervor, quum ta-



men utrique nati supponantur ex eodem acido et alcali. Er erklärt sich das in der Art, daß ein Unterschied sei zwischen den künstlich gebildeten Salzen, und den natürlich vorkommenden, aus welchen man die Säuren und Alkalien gewinnen könne, welche zur Hervorbringung der ersteren Anlaß geben; insignem semper esse diversitatem inter sales ita (künstlich) natos, et inter naturales illos sales, qui praebuerant illa acida (welche mit den Alkalien Salze bilden).

Verwechslung  
des Natrons  
mit dem Kali.

Die Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen, von dem in der Pottasche enthaltenen verschiedenen, Alkali's geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus. Ueber die Geschichte dieser Substanz würde bereits gehandelt bei der Berichterstattung über die Erkenntniß der Chlorverbindungen (Seite 345 des III. Theils), welche sich gleichfalls von dem Kochsalz ableitet; hier habe ich nur Einiges über die Untersuchungen der Basis des Kochsalzes anzugeben. Mit der Wahrnehmung, daß durch die Vereinigung von Säure und Alkali salzartige Verbindungen entstehen (vergl. Seite 61 ff. des III. Theils), kam man auf die Vermuthung, auch in dem Kochsalz müsse neben der Salzsäure, welche man schon früher auszutreiben gelernt hatte, ein alkalischer Körper enthalten sein. N. L e m e r y meinte 1675, das Kochsalz entstehe durch die Einwirkung einer Säure auf steinige Substanzen (vergl. Seite 75 des III. Theils), und das Steinige verhalte sich hier wie ein Alkali (or la pierre est un alkali). Boerhave im Gegentheil lehrte 1732 ganz bestimmt, in dem Kochsalz sei kein Alkali; de sale marino nemo mortalium hucusquam per ullum experimentum cognitum dedit vel unum granum Alkali fixi. Erhize man Kochsalz stark mit Thon, so werde Salzsäure ausgetrieben, aber aus dem Rückstande ziehe Wasser kein Alkali aus.

Natron.  
Erkenntniß eines  
eigenthümlichen  
Alkali's  
im Kochsalz.

Dieser Gegenstand schwebte lange im Dunkeln, obgleich man verschiedene Salze des Natrons, welche aus Kochsalz dargestellt waren, und ihre Abweichung von den Salzen, zu deren Bereitung Pottasche verwendet worden war, kannte. Der würfelförmige Salpeter, welcher bei der Bereitung des Königswassers durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure entsteht, war von dem gewöhnlichen, das Glaubersalz von dem tartarus vitriolatus, das sal febrifugum Sylvii in arzneilicher Beziehung von dem Kochsalz unterschieden worden, ohne daß das in dem letzteren enthaltene Alkali erkannt worden wäre. Großen Antheil daran, daß

Na<sup>tron</sup>.  
Erkenntnis eines  
eigenthümlichen  
Alkali's  
im Kochsalz.

so lange über diesen Gegenstand Nichts bekannt wurde, hatte die Unsicherheit in Bezug darauf, was eine chemische Verbindung eigentlich ist, was man als ihre Bestandtheile anzusehen hat, der irrige Glaube vieler Chemiker noch im 17. Jahrhundert, Bildung einer Verbindung sei Schaffung eines neuen Körpers, in welchem nähere Bestandtheile nicht anzunehmen seien, Ausziehen eines Bestandtheils sei Schaffung eines neuen Körpers, der in der früheren Verbindung noch nicht existirt habe. Nach der Aufklärung dieses Gegenstandes, mit dem Eindringen richtigerer Begriffe über Verbindung und Bestandtheile, wurde auch der alkalische Bestandtheil des Kochsalzes bald genauer erforscht.

Derjenige Chemiker, welcher zuerst in dem Kochsalz einen Gehalt an Alkali erkannte, welches von dem gewöhnlichen Kali verschieden ist, war Stahl. Die ausführlichste Mittheilung, die er darüber gemacht hat, findet sich in dem Specimen Becherianum (1702). Er sagt hier: *Nativum alcali* (solches, welches nicht erst durch Verbrennung entstanden ist) *nusquam datur, nisi in sale communi, nempe materia illa, quae huic corpus praebet. Demonstratur, si sal commune miscetur cum spiritu bono vitrioli aut nitri. Utrique prodit spiritus salis; residuum in retorta est sal novum ex acido vitrioli aut nitri et hoc corpore fixo conflatum. Unde, si acidum illud vitrioli aut nitri ab hoc corpore iterum avellatur, remanet alcalinum salinum corpus. Coincidit hoc cum alcali puro artificiali, 1) quod in aquis et per deliquium solvatur, 2) in igne quoque prompte fluat, 3) sulphur minerale solvat, 4) tam in igneo quam in aqueo fluore, pingua etiam alia pari modo solvat. Differt ab isto 1) quod nativum sit, 2) quod cum acidis aliam figuram crystallorum pariat, et aliam solubilitatem in aqua, alium quoque habitum ad fusionem in igne inferat.*

Hiernach hat Stahl die Basis des Kochsalzes als ein eigenthümliches Alkali recht wohl gekannt; er scheint es im ägenden Zustande gesehen zu haben, da er davon spricht, daß es Feuchtigkeit aus der Luft anziehe. Die Methode, das Kochsalz mittelst Schwefel- oder Salpetersäure zu zerlegen (das Natrium erhielt er wahrscheinlich durch starkes Erhitzen des salpetersauren Natrons) wird von den zunächst folgenden Chemikern, welche die Untersuchung der Kochsalzbasis beschäftigte, gleichfalls angewandt. Aber Stahl giebt in keiner Weise an, wie man die Schwefel- oder Salpetersäure von der Basis, mit welcher sie sich unter Austreibung

der Salzsäure verbinden, wieder trennen soll. Diese Basis unterscheidet er von der aus Holzasche zu gewinnenden richtig in Beziehung darauf, daß ihre Salze eine Verschiedenheit in der Krystallform, Löslichkeit und Schmelzbarkeit haben; er scheint bei diesen Angaben besonders schwefelsaures Kali und Glaubersalz, gewöhnlichen Salpeter und salpetersaures Natron vor Augen gehabt zu haben.

Natron.  
Erkenntnis eines  
eigenhümlichen  
Alkali's  
im Kochsalz.

Diese Mittheilung blieb indeß ganz unbeachtet, und Stahl selbst kam später nie wieder darauf weitläufiger zurück. In seiner 21 Jahre später, als das Specimen Becherianum (1723), gedruckten »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen, daß dieselben aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, äußerte er über diesen Gegenstand nur ganz kurz, daß »in dem Kochsalz eine bisher wenig bedachte salzichte Art alkalischen Geschlechts« enthalten sei.

Bald darauf bewies D u h a m e l durch offen mitgetheilte Versuche, welche einem jeden Chemiker die Prüfung seiner Aussprüche möglich machten, die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis. Er sprach zuerst 1735, bei Gelegenheit einer Abhandlung über den Salmiak, aus, daß er die Basis in dem Kochsalze für ein Alkali halte. Was ihn zu dieser Ansicht führte, war die Betrachtung, daß diese Basis nicht wohl eine Erde sein könne, da sie sonst wohl, wie die Basis des Alauns, durch Pottasche niedergeschlagen werden müsse. In dem folgenden Jahre, 1736, legte er der Akademie eine vollständige Arbeit sur la base du sel marin vor, in welcher zuerst die besondere alkalische Natur dieser Substanz für jeden Unbefangenen außer Zweifel gesetzt wurde. D u h a m e l's Untersuchung beginnt damit, festzusetzen, ob die Basis erdiger Natur sei. Er verneint dies; zwar erhalte man, wenn man eine Auflösung von Weinstein Salz zu einer Lösung von käuflichem Kochsalz setze, einen weißen erdigen Niederschlag, aber dieser könne nicht die Base sein, denn er gebe, mit Salzsäure wieder vereinigt, kein Kochsalz, und sei in zu geringer Menge vorhanden; die durch Zusatz von Weinstein Salz gereinigte Salzlösung gebe aber bei dem Abdampfen ein sehr schönes Kochsalz, welches von Neuem aufgelöst, nun nicht mehr durch den Zusatz von Weinstein Salz getrübt werde. In dem Glaubersalz, welches man durch Destillation des Kochsalzes mit Vitriolöl erhalte, müsse dieselbe Basis wie in dem ersteren enthalten sein; auch dieses, und namentlich das Epsomer Glaubersalz (war größtentheils Bittersalz), gebe mit Weinstein Salz einen erdigen Niederschlag, allein dieselben Gründe



Natron.  
Eigenschaften eines  
eigenhümlichen  
Alkali's  
im Kochsalz.

wie vorhin beweisen auch hier, daß dieser Niederschlag nicht die Basis des Glaubersalzes sei. Er versuchte diese Basis von der Salzsäure zuerst durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen zu befreien, und glühte Kochsalz mit Kohle, Eisenfeile und thierischen Substanzen, aber ohne Erfolg. Darauf schlug er einen anderen sehr sinnreichen Weg ein, der vielleicht auch schon von Stahl versucht worden war, und in ähnlichen Fällen später noch oft befolgt wurde. Er verwandelte das Kochsalz in Glaubersalz, und suchte nun die Basis von der jetzt mit ihr verbundenen Schwefelsäure zu befreien. Zu dem Ende glühte er das Glaubersalz mit Kohle, und erhielt ein *hepar sulphuris*; dieses zerlegte er mit Essig, filtrirte den niedergeschlagenen Schwefel ab, dampfte das Filtrat ein, und calcinirte es. Der Rückstand mußte die Basis des Kochsalzes sein, *car en effet, fragt Duhamel, que pourrait il m'être resté autre chose?*

Er versuchte darauf, die Basis auf einem weniger umständlichen Wege darzustellen. Er behandelte also Kochsalz mit Salpetersäure, bis es ganz in cubischen Salpeter verwandelt war. Diesen verpuffte er mit Kohlenpulver, laugte den Rückstand aus, und erhielt dasselbe Alkali, wie nach der vorhergehenden Methode.

Von der Substanz, welche er so dargestellt hatte, urtheilte er, sie sei ein Alkali, aber doch von dem Weinstein Salz verschieden. Von den Erden unterscheide sie sich durch ihre Löslichkeit in Wasser, und dadurch, daß sie nicht durch Weinstein Salz gefällt werde, von dem letzteren dadurch, daß sie krystallisire, und daß sie nicht zerfließe, sondern im Gegentheil verwittere. Sie sei dagegen identisch mit dem (ägyptischen) Natrum und der (spanischen) Soda, welche beide letzteren Körper indeß gewöhnlich noch Kochsalz enthalten. Duhamel wirft hier noch die Frage auf, ob der Gehalt der Natrum- und Sodapflanzen, die so nahe an der See wachsen, nicht auf einer Zerlegung des Seesalzes beruhen möge, ohne indeß damals schon sie positiv zu bejahen. — Dasselbe Alkali findet sich indeß nach ihm auch in dem Borax, denn aus diesem könne man mittelst Schwefelsäure Glaubersalz machen, und Spuren davon habe er auch in dem Blut und in dem Urin entdeckt.

Diese schätzbare Arbeit von Duhamel war hier weitläufiger zu besprechen, denn der Gang der Untersuchung, den er einschlug, ist wirklich für die damalige Zeit ein ausgezeichneteter. Es zeigt sich dies namentlich, wenn man zusieht, wie Chemiker, die zu den besseren Scheidekünstlern ih-

ner Zeit zu rechnen sind, und welche später als Duhamel sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, über ihn urtheilten. So meinte Pott in den Denkschriften der Berliner Akademie 1740, die Basis des Kochsalzes sei kein Alkali, und Duhamel's Beweisführung unrichtig. Pott war durch die vorgefaßte Meinung verblindet, daß Alkali nur durch Verbrennung entstehen könne, und durch die falsche Ansicht, was Alkali sei, müsse Kali sein. So bewies er denn sehr richtig, daß in dem Kochsalz kein Kali enthalten ist, allein er glaubte damit zugleich die Abwesenheit von Alkali bewiesen zu haben. Er meinte, Duhamel's angebliche Zerlegungen beweisen nicht, daß das zuletzt dargestellte Alkali wirklich in dem Kochsalz enthalten war, denn sie seien zu complicirt. Pott hielt für die Basis des Kochsalzes die Erde, welche man aus der Mutterlauge dieses Salzes durch Kali niederschlagen könne. Diese Erde gebe nämlich mit Vitriolsäure ein eben solches Glaubersalz, wie das Kochsalz. Diese Verwechslung des Bittersalzes mit dem Glaubersalz war damals sehr gewöhnlich, und täuschte noch lange die Chemiker in Hinsicht auf die Natur der Basis des letzteren. Auch von denjenigen, welche ein Alkali im Kochsalz anerkannten, gestanden damals mehrere zu, auch eine Erde sei noch als wesentlicher Bestandteil darin; so H. Brandt in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1743.

Natron.  
Erkenntniß eines  
eigenthümlichen  
Alkali's  
im Kochsalz.

Pott's Behauptungen widerlegte Marggraf, welcher seine Versuche über die Darstellung und die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis 1758 und 1759 der Berliner Akademie mittheilte. Seine Methoden der Darstellung sind die schon von Duhamel angewandten, mit der Abänderung der einen, daß er das salpetersaure Natron nicht aus Kochsalz mit Salpetersäure, sondern durch Vermischen von Glaubersalzlösung mit salpetersaurem Kalk bereitete. Als unterscheidende Merkmale des Kali's und der Kochsalzbasis betrachtete auch Marggraf das verschiedene Verhalten gegen die Feuchtigkeit der Luft, und die Verschiedenheit der Salze; als neue fügte er hinzu, daß die Kochsalzbasis der Flamme eine gelbe, das gewöhnliche Alkali aber eine bläuliche Farbe mittheile. Im Uebrigen sei die Uebereinstimmung zwischen ihren chemischen Wirkungen fast vollkommen.

Die besseren Chemiker überzeugten sich jetzt allmählig von der Natur der Kochsalzbasis; einige zwar ließen sich noch durch den gewöhnlichen Gehalt des Salzes an Bittererde und durch die Verwechslung der Krystall-

Natron.  
Erfenntniß eines  
eigenhümlichen  
Alkali's  
im Kochsalz.

gestalt des Bittersalzes mit der des Glaubersalzes verleiten, die Bittererde für jene Basis oder wenigstens für einen Bestandtheil derselben zu halten. Das letztere that z. B. Wenzel in seiner Einleitung in die höhere Chemie (1773), ebenso Dsberg (vergl. Theil III, Seite 57 u. 59); und ein Italiener Lorgna, von welchem ein Aufsatz über diesen Gegenstand in dem Journal de Physique (1786) enthalten ist, wollte wirklich aus Einem Loth krystallisirter Kochsalzbasis Eine Drachme und 15 Gran Bittererde erhalten haben, und durch wiederholtes Auflösen und Eintrocknen der krystallisirten Soda solle sie sich fast ganz in Bittererde verwandeln.

Der Ungrund solcher Behauptungen wurde indeß jetzt schon allgemein erkannt, und gleichzeitig eine andere Frage entschieden, welche diejenigen mehrfach beschäftigt hatte, die schon längere Zeit die Kochsalzbasis als ein Alkali anerkannt hatten. Diese Frage war, inwiefern diese Basis von der Pottasche verschieden sei, und ob diese beiden Substanzen sich in einander umwandeln lassen. Zu dieser Meinung leitete z. B. die Entdeckung, daß aus dem kohlenfauren Kali, wenn man mildes flüchtiges Laugensalz darüber abzieht, Krystalle gewonnen werden können, welche nicht zerfließen, Säuren unter Aufbrausen neutralisiren, und insofern den Sodakrystallen ähnlich sind. So meinte auch Baumé in seiner Chymie expérimentale et raisonnée (1773), in verschlossenen Gefäßen brenne sich der Weinstein theilweise zu Soda, da das Phlogiston hier nicht entweichen könne, dessen Zutritt zu der Pottasche diese in Soda verwandele, und bald darauf wollte Sage die Pottasche durch Verbindung mit der Mutterlauge des vitriolisirten Weinsteihs, wenn diese einen besonderen fetten Stoff enthalte, in Soda, und die letztere, nach ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch Behandlung mit der Mutterlauge des Salpeters, in Pottasche verwandelt haben. Guyton de Morveau unterzog sich der Mühe, diese Behauptungen experimentell zu widerlegen. Doch gab noch 1782 die Göttinger Societät als Preisfrage auf, zu entscheiden, ob vegetabilisches und mineralisches Alkali der Art nach, oder nur als Varietäten unterschieden seien, und in dem letzteren Falle die besten Mittel aufzufinden, das erstere in das letztere zu verwandeln.

Durch alle diese Arbeiten und durch die Berichtigung der hier angeführten falschen Behauptungen wurde die eigenhümliche alkalische Natur der Kochsalzbasis außer Zweifel gesetzt, und zugleich bewährte sich vollkommen, was schon Duhamel aufgestellt hatte, daß diese Basis mit der



durch Verbrennung von Seestrandpflanzen gewonnenen Soda identisch sei. Daß dieses Alkali indeß zu Säuren weniger Affinität habe, als das in der Pottasche enthaltene, wurde auch bald erkannt. Hagen in Königsberg hatte schon 1768 (in seinen »Betrachtungen über die Herkunft des vegetabilischen Laugensalzes«) gefunden, daß aus einer Auflösung von Glaubersalz, die mit Pottasche vermischt wird, zuerst vitriolirter Weinstein und dann mineralisches Alkali anschießt. Nach einer Abhandlung des Dr. Donald Monro über Mineralwasser, welche in den Philosophical Transactions für 1772 erschien, hatte Cavendish damals schon allgemein erkannt, daß das Kali eine größere Affinität zu den Säuren hat, als das Natron, und Bergman setzte später in seiner Schrift über Wahlverwandtschaft diesen Punkt außer allen Zweifel.

Bevor wir in dieser Berichterstattung weiter fortfahren, wollen wir Einiges über die Benennung des in dem Kochsalz enthaltenen Alkali's einschalten.

Bei den Alten wurden kohlenfaures Kali und Natron nicht als verschiedene Arten unterschieden; die Aegypter, welche natürlich vorkommendes kohlenfaures Natron kannten und auch wohl aus der Verbrennung von Seepflanzen ein mit diesem übereinstimmendes Product erhielten, nannten diese alkalische Substanz mit einem Wortlaut, welchen die Griechen durch *νίτρον*, die Lateiner durch *nitrum* wiedergaben, und das Wort Natron, welches erst seit dem 15. Jahrhundert etwa in Europa gebräuchlich ist, hat hiervon seinen Ursprung, und ging auf natürliches oder durch Verbrennung von Pflanzen erhaltenes kohlenfaures Alkali. Auch die arabischen Schriftsteller bezeichnen dieses manchmal noch als *Nitrum*, häufiger aber als *Kali*. Nach der Meinung der meisten Sprachkundigen verstanden die Araber unter *Kali* oder *Alkali* zunächst die Pflanzen, durch deren Verbrennung sie die eben erwähnte Substanz erhielten, und dann auch diese selbst. Der Ausdruck *Alkali* selbst kommt zuerst in den (lateinischen Uebersetzungen der) Schriften Geber's vor. Eben daselbst findet sich zuerst, und wesentlich ganz dasselbe bedeutend, das Wort *Soda* gebraucht (vergl. Seite 28). *Natrum*, *Kali* und *Soda* bezeichneten also damals ganz dasselbe, fixes Alkali überhaupt; und die verschiedenen Namen bezeichneten nur verschiedene Varietäten, etwa so, wie man jetzt Weinstein, Salz und Pottasche unterscheidet. Außerdem wird aber auch in den Schriften der Araber das fixe kohlenfaure Alkali häufig als *Bauracon* oder

Benennungen des  
Natrons und des  
Kali's.

Benennungen des  
Natrons und des  
Kali's.

Baurach bezeichnet; diesen Namen erhielt auch der Borax, welchen man zuerst für ein unreines Natron ansah, und bei den Europäern führte er ihn ausschließlich (vergl. Seite 339 des III. Theils).

Die Araber brachten die Benutzung der Sodapflanzen nach Spanien, und bei den Abendländern wurden dieselben Benennungen, welche jene gegeben hatten, einheimisch, mit den Ausnahmen, daß man die Bezeichnung des Borax mit denen der Alkalien nicht mehr verwechselte, und daß man jetzt unter nitrum stets Salpeter, unter natrum kohlensaures Alkali verstand (vgl. die Geschichte des Salpeters, S. 221 des III. Theils). Das letztere nannte man aber vorzugsweise Kali und Soda; diese beiden Namen bezeichnen im 17. Jahrhundert immer dasselbe (vergl. Seite 25 des III. Theils). Nur bereiteten die Chemiker das Alkali gewöhnlicher aus Asche von Binnenpflanzen und Weinstein, seitdem die Chemie hauptsächlich von den Deutschen, Engländern und Franzosen betrieben wurde, und was man da Alkali nannte, war also gewöhnlich Kali. Dieser letztere Namen blieb auch der Pottasche und dem Weinstein, als in der Kochsalzbasis ein eigenthümliches Alkali entdeckt wurde, dessen Verschiedenheit von dem Kali darauf aufmerksam machte, daß auch die Soda und das Natrum von diesem verschieden sind. Kochsalzbasis, Soda und Natrum waren die Namen, durch welche dieses Alkali bis 1759 bezeichnet wurde; zu dieser Zeit benannte es Marggraf als fixes mineralisches Alkali, auf sein Vorkommen in dem fossilen Steinsalz hindeutend und im Gegensatz zu dem Weinstein und der Pottasche, die als fixes vegetabilisches Alkali bezeichnet wurden. Diese Unterscheidung der Alkalien blieb jetzt die allgemein angenommene, obgleich diese Nomenclatur, welche namentlich auch Bergman anwandte, zu großen Weitläufigkeiten Anlaß gab (vergl. Theil II, S. 415). Der letztere brauchte deshalb endlich die Bezeichnung potassinum und natrum, welche man indeß meist auf die kohlensauren Alkalien bezog; die französischen Chemiker schlugen bei ihrer Reform der Nomenclatur (1787) vor, die Namen Potasse und Soude auf die ägenden gehen zu lassen. Dieselbe Abkürzung erreichte Klaproth, indem er zuerst Kali und Natron in den noch jetzt ihnen beigelegten Bedeutungen brauchte.

Vorkommen  
des Natrons.

Wir können hier gleich einige Bemerkungen über das Vorkommen des Natrons hinzufügen. Seine Existenz in dem Kochsalz und dem Borax bewies, wie schon angeführt, Duhamel 1736; ebenso, daß es

in geringer Menge in dem Harne und dem Blute enthalten ist, und in großer Menge in der Asche der Strandgewächse. Das letztere zeigte namentlich für die *Salicornia* 1762 der französische Chemiker *Montet*. Daß solche Vegetabilien, wenn sie in das Binnenland gesät werden, eine Asche geben, deren Natrongehalt immer mehr abnimmt, deren Kaligehalt dagegen wächst, hatte *Duhamel* schon 1747 bemerkt, jedoch nur im Allgemeinen angegeben, daß die Asche so versehter Pflanzen neben verwitterndem Alkali auch deliquescirendes enthalte. Diese Versuche, Pflanzen, die am Seestrand wachsend Natron enthalten, in dem Inneren des Landes zu ziehen, setzte *Duhamel* bis 1774 fort; da er zu dieser Zeit sich nur wenig noch mit Chemie beschäftigte, so übertrug er die Untersuchung der Asche der so lange von dem Meer entfernt gezogenen Pflanzen an *Cadet*, welcher darin gar kein Natron mehr, sondern nur Kali fand. — Daß das Natron noch in anderen Mineralien außer dem Kochsalz vorkommt, zeigte zuerst *Kennedy* zu *Edinburg*, der es 1797 in dem Basalt auffand. *Klaproth* bestätigte es; er, *Vauquelin* und Andere fanden es bald noch in verschiedenen Mineralien.

Vorkommen  
des Natrons.

Gehen wir jetzt über zu der Aufzählung der großen Menge von Versuchen, die Soda reiner, als sie aus der Asche von Strandpflanzen erhalten wird, aus dem Kochsalz zu gewinnen. Die Bemühungen in dieser Beziehung — von denen wir mehrere Vorschläge, die ohne alle Wirkung geblieben sind, und selbst mit den früher gebräuchlicheren Verfahrensweisen in keinem Zusammenhange stehen, übergehen — zerfallen im Wesentlichen in drei Richtungen; man suchte die Soda aus dem salpetersauren Salz zu gewinnen, in welches man das Kochsalz zuvor verwandelte, oder aus dem schwefelsauren, oder endlich aus dem Kochsalz direct.

Darstellung der  
Soda aus dem  
Kochsalz.

Die erste von diesen Methoden, die Bereitung der Soda durch Verpuffen salpetersauren Natrons mit Kohle, wurde schon von *Duhamel* und nach ihm von *Marggraf* angewandt (Seite 32 u. 33), allein nur um kleinere Mengen Soda darzustellen; zur Bereitung im Großen wurde sie nie versucht.

*Duhamel* schon hatte 1736 auch die vorgängige Verwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz angewandt, um aus diesem die Soda abzuschneiden, durch Verwandlung in Schwefelnatrium und dann in essigsaures Natron, und Calciniren des letzteren. *Marggraf* verwandelte 1759 das Glaubers-



Darstellung der  
Soda aus dem  
Kochsalz.

salz mittelst salpetersauren Kalkes in salpetersaures Natron, und dieses erst in kohlen-saures; H. J. Delius 1783 das Glaubersalz erst in Schwefelnatrium und dieses in salpetersaures Natron. Die Verwandlung des Glaubersalzes in essigsaures Natron wurde noch mehrmals versucht, so schlug Crell 1778 vor, die Zersetzung mittelst essigsaurer Kalkerde, zu deren Bereitung man den unreinsten Essig nehmen könne, zu bewerkstelligen, und Kirwan 1789 die Anwendung des Bleizuckers zu gleichem Zweck. Die aus essigsaurem Natron dargestellte Soda war indeß stets zu kostbar. Hagen hatte deshalb schon 1768 angegeben, Glaubersalzlösung mittelst Pottasche zu zersetzen, wo zuerst schwefelsaures Kali und dann Soda auskristallisire.

Alle diese Angaben führten nicht zu dem Resultat, Soda in solcher Menge und zu solchem Preise zu geben, wie es ein allgemeinerer Verbrauch derselben erforderte. Man wandte sich deshalb um 1780 anderen Methoden zu, von welchen man besseren Erfolg erwartete; diese gingen darauf aus, das Kochsalz direct zu zerlegen.

Den ersten Anlaß gab Scheele's Entdeckung, daß das Kochsalz durch Bleiglätte zerlegt wird; Salzlösung durch Bleiglätte langsam filtrirt, werde zu Aegnatron und dies an der Luft zu Soda. Diese Entdeckung wurde 1775 bekannt, wo sie Bergman in seinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorlesungen über Chemie als von Scheele herrührend mittheilte. In England wurde sie zuerst im Großen angewandt; 1782 meldete Kirwan, daß man in London nach ihr Soda bereite, und den bleihaltigen Rückstand als gelbe Farbe benutze. Auf eben dieses Verfahren nahm 1787 ein englischer Fabrikant Turner ein Patent, um nach ihm aus Seesalz und Bleiglätte sowohl Soda als eine gelbe und eine weiße Bleifarbe zu bereiten. Mehrere Chemiker, z. B. Göttling 1781 und Nchar d 1784, sprachen sich gegen diese Methode aus, ebenso wie noch zwei andere Verfahrensweisen, Kochsalz zu zerlegen, welche Scheele entdeckt hatte, ohne dauernde Anwendung im Großen blieben. In den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1779 theilte dieser nämlich mit, daß auf Eisen, das mit Kochsalzlösung befeuchtet ist, nach einiger Zeit Soda efflorescirt, und daß das Gleiche bei einem feuchten Gemenge aus Kochsalz und Kalk eintritt. (Auf dem letzteren Wege suchte Guyton de Morveau Soda im Großen zu gewinnen.) — Eine andere Verfahrensweise schrieb Meyer in Stettin 1784 vor, nämlich Kochsalzlösung

direct durch Pottasche zu zersetzen, wo bei dem Abdampfen zuerst Chlor-Kalium und dann Pottasche anschieße (welche Zersetzung übrigens Bergman schon 1775 gekannt hatte). Genauere Angaben über die Ausführung dieser Methode gaben Meyer 1787 und Westrumb 1785. Alle diese Methoden führten indeß nicht dahin, eine der natürlichen Soda an Wohlfeilheit gleichkommende zu liefern, und der Preis von 24000 Livres, welchen die Pariser Akademie 1782 für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, eine reine und im Preise den der natürlichen nicht übersteigende Soda aus Kochsalz zu gewinnen, wurde nicht errungen.

Darstellung der Soda aus dem Kochsalz.

Erst die gebieterische Nothwendigkeit, in welcher sich Frankreich 1793 befand, wo die Einfuhr von Soda, die es bisher gänzlich aus Spanien erhalten hatte (nur etwa fünf Sodafabriken von sehr geringer Thätigkeit bestanden damals in Frankreich, deren erste von Guyton de Morveau 1783 errichtet worden war), wie die der Pottasche gehemmt war, und alle Pottasche, die Frankreich selbst erzeugen konnte, zur Salpeterbereitung verwendet wurde, — lehrte die Mittel kennen, aus Kochsalz in ergiebiger Weise Soda zu gewinnen. Auf das Anerbieten eines Fabrikanten, Carny's, hin decretirte der Wohlfahrtsausschuß 1794, daß über alle Sodafabriken die genauesten Angaben ihm mitzutheilen seien. Leblanc, Dizé und Shée waren die ersten, welche diesem Aufruf Folge leisteten, und die Grundsätze, auf welche eine Sodafabrik zu errichten sie damals gerade im Begriffe waren, der allgemeinen Benutzung überließen. Ihr Verfahren, schwefelsaures Natron durch Glühen mit kohlen-saurem Kalk und Kohle zu zersetzen, wurde von der durch den Wohlfahrtsausschuß zur Prüfung ernannten Commission (Lelièvre, Pelletier, d'Arcet und Siroud) für das zweckmäßigste erklärt, und ist das jetzt noch fast ausschließlich angewandte.

Was die Ansichten über die Constitution des Natrons und die Erkenntniß des Natriums und mehrerer seiner Verbindungen angeht, so verweise ich auf das in dem III. Theile, Seite 56 bis 60, hinsichtlich der Ansichten über die Constitution der Alkalien Gesagte, und auf die Geschichte des Kaliums, Seite 11 bis 18 in diesem Theil. Die Erforschung des Natriums ging mit der des Kaliums vollkommen Hand in Hand.

Natrium.

Das doppelt kohlen-saure Natron entdeckte B. Rose der jüngere 1801. Bis dahin hielten viele Chemiker das leicht krystallisirende einfach kohlen-

Doppelt kohlen-saures Natron.

saure Natron für ebenso gesättigt mit Kohlensäure, wie das leicht krystallisirende doppelt kohlensaure Kali gesättigt sei.

Schwefelsaures  
Natron.

Das schwefelsaure Natron beschrieb zuerst Glauber in seiner Schrift *de natura salium* (1658); er stellte es dar aus dem Rückstande, welcher bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz mittelst Vitriol oder Schwefelsäure bleibt, und empfahl es dringend zu äußerlichem und innerlichem Gebrauch. Als *sal mirabile* bezeichnete er es selbst; *sal mirabile Glauberi* oder Glaubersalz nannten es seine Nachfolger. Daß er es durch Kohle zu Schwefelleber umwandeln konnte, und die auflösende Kraft derselben auf Metalle kannte, wurde bereits Seite 21 f. erwähnt. Hiermit war auch Kunkel bekannt, der in seinem *Laboratorium chymicum* (1716 publicirt) außerdem versichert, das als Glaubersalz bezeichnete Präparat sei schon hundert Jahre vor Glauber bei dem Hause Sachsen (welches viele chemische und alchemistische Prozesse und Vorschriften geheim hielt) bekannt gewesen. — Aus Salzsolen scheint das Glaubersalz im Großen am frühesten zu Friedrichshall im Hildburghausischen bereitet worden zu sein; das hier gewonnene wurde seit 1767 als *sal aperitivum Fridericianum* oder Friedrichsalz verbreitet.

Salpetersaures  
Natron.

Das salpetersaure Natron ist in der Beziehung historisch merkwürdig, weil seine von der Form des gewöhnlichen Salpeters abweichende Krystallgestalt wesentlich dazu beitrug, das Natron von dem Kali unterscheiden zu lassen. — Johann Bohn (geboren 1640, starb 1708 als Professor der Arzneiwissenschaft zu Leipzig) spricht zuerst deutlich von dem würflichen Salpeter, der bei der Bereitung des Königswassers durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure entsteht, in den *Actis eruditorum* 1683 und weitläufiger in seinen *Dissertationibus chymico-physicis* (1685). In der letzteren Schrift sagt er: *Inter alios aquam regiam parandi modos hic pluribus innotescit, ut spiritus nitri a sale communi cohobetur; — quippe sal in fundo retortae remanens, si crystallisetur, figuram quidem salis cubicam prae se fert, quantum quantum tamen est, nitrum evasit, quod ejus inflammabilitas, sapor ac spiritus inde elicere jubent.* Auch Boyle spricht von der Entstehung würflichen Salpeters bei dieser Operation. Nachher machte Stahl wieder darauf aufmerksam in seiner »ausführlichen Betrachtung u. s. w. von den Salzen« (1723): »Wenn man einen *spiritum nitri* von gemeinem Salz abziehet, oder vielmehr den Salz=*spiritum* dadurch herübertreibt, bis zur



wölligen Trockne: das überbleibende Salzwesen mit Wasser zerläßt, und wieder bescheidenlich krystallisiret, so setzet es, zwar nicht alle, doch viele, viereckigte Krystallen. Nicht von dem gemeinen Salz; massen sie auf Kohlen wie ein ander nitrum verpuffen, auch sonst an Geschmack sich recht salpetricht bezeigen.“

---

Arfvedson entdeckte das Lithium 1817 in Berzelius' Laboratorium. Er fand es zuerst im Petalit, dann auch im Spodumen und Lepidolith. In Mineralquellen fand es zuerst Berzelius 1825, in dem Karlsbader, Marienbader und Franzensbrunner Wasser. Die rothe Färbung, welche es der Flamme mittheilt, entdeckte E. G. Smelin 1818.

---