

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 τοῖς τόποις 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-
ten über seine Zer-
teilung 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 Weinsteins erhalten wird, denn dieser ist ohne Zweifel hier unter *τροῦξ οἴνου* zu verstehen. Ueber Zubereitung, Eigenschaften und Aufbewahrung sagt er Folgendes: *Τρύγα 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 τρύγῃ 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 Bereitung und Anwendung.

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 Bereitungsmethoden 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 Reverberir- 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 Weinhefen und Nebenholz 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 Nebenholz; 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 verwesenes 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 *alkali extemporaneum* benannt), und viele andere unterschieden worden waren, begann man im Anfange des 18. Jahrhunderts, sich im Allgemeinen für alle diese des Ausdrucks *alkali 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 Weinstein Salz 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.

Entzündung.

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 Polarbraht 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. *Curaudau* 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 Alkalimetalle 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 *Matronium* 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 fänden. 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 Sylvi 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 Weinstein Salz 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 Weinstein Salz dargestellt ist; tartarus vitriolatus heißt es schon bei Croll, wenn es durch Sättigen des Weinstein Salzes mit Schwefelsäure bereitet ist. Diesen Darstellungsweisen fügte Tachenius in seinem Hippocrates chymicus (1666) noch die hinzu, daß man Eisenvitriol durch Weinstein Salz 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. F. 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 Spießglanz 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,