

Geschichte der einzelnen Erden.

Die Geschichte der Erden im Allgemeinen, eine Uebersicht über die Entdeckung derselben und über die Ansichten hinsichtlich ihrer Constitution, ist im vorigen Theile, Seite 23 bis 61, gegeben worden. Das dort Mitgetheilte findet seine Bervollständigung in folgenden Angaben über die Untersuchung der einzelnen Erden.

Baryterde.
Schwerspath.

Die Kenntniß der Barytverbindungen leitet sich von der des Schwerspaths ab; auf das letztere Mineral wurde man im Anfange des 17. Jahrhunderts aufmerksam, wegen seiner Eigenschaft, mit verbrennlichen Substanzen geglüht phosphorescirend zu werden. Diese Eigenthümlichkeit entdeckte ein Schuster zu Bologna, Vincentius Casciorolus, und machte sie 1602 einem dortigen Alchemisten Scipio Begatello und dem Mathematiker Maginus bekannt, welcher letztere durch Versendung vieler zubereiteter Leuchtsteine wesentlich zu ihrer Bekanntwerdung beitrug. Casciorolus nannte den Leuchtstein lapis solaris; da das neue Präparat aber hauptsächlich zu Bologna angefertigt wurde, so erhielt es den Namen Bologneser oder Bononischer Stein. Daß man ihn durch Glühen des später als Schwerspath benannten Minerals mit verbrennlichen Substanzen (Eiweiß und Kohlenstaub wurden zuerst angewandt) erhalte, veröffentlichte zuerst Peter Potier (latinisirt Poterius), ein französischer Chemiker, der aber in Bologna lebte, in seiner Pharmacopoea spagyrica (1622).

Das Mineral, welches diesen Leuchtstein liefert, wurde gleichfalls Bologneserstein oder Bologneserspath genannt. Wallerius hielt es um die Mitte des vorigen Jahrhunderts für eine Art Gyps, und nannte es gypsum spathosum, Cronstedt unterschied es als eine besondere Spe-

cies, und nannte ihn wegen seiner Schwere marmor metallicum. Was seine Bestandtheile seien, blieb lange unerforscht. Nur daß in ihm Schwefelsäure enthalten ist, hatte Marggraf herausgebracht, welcher 1750 in den Schriften der Berliner Akademie eine Untersuchung über die Steine, die durch Calcination mit Kohlen phosphorescirend werden, publicirte.

Schwerspath.

Marggraf zählte hier den Bologneserstein zu den schweren Flußspathen; er erkannte, daß aus ihm durch Glühen mit Kohle eine erdige Schwefelleber entsteht, daß also in ihm Schwefelsäure enthalten sein müsse; diese wies er auch nach, indem er den Schwerspath mit firem Alkali calcinirte, und schwefelsaures Kali darstellte. Die Erde des Schwerspaths hielt er für Kalkerde. Marggraf's Verwechslung des Schwerspaths mit dem Flußspath ließ indeß Viele glauben, diese Resultate beziehen sich gar nicht auf ersteren, und so meinte noch 1760 der in der mineralogischen Chemie sonst wohlbewanderte J. H. G. von Justi, in seinen »gesammelten chemischen Schriften«: »Unsere Probirkunst hat hier ihre Grenzen, und unsere Schmelzkunst weiß keinen Proceß, wodurch diesem Spathe etwas abgewonnen werden könnte. Viele gründliche Chemisten und geschickte Probirer haben hier ihre Kunst vergeblich angewendet.« Die Bestandtheile desselben wurden auch erst nachgewiesen, nachdem Scheele die Baryterde entdeckt hatte.

Scheele arbeitete bei seiner Untersuchung des Braünsteins, die er 1774 publicirte, mit solchen Stücken desselben, welche Baryt eingesprengt enthielten. Er erkannte, daß er hier eine eigenthümliche Erde vor sich hatte, und bestimmte ihre Eigenschaften. Er gab an, daß sie mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz bilde, welches nur durch Calcination mit Kohle und Alkali zersezt werden könne; er stellte das salpetersaure und das salzsaure Salz dar, und gab an, daß kein Alkali diese zerseze, wohl aber alle schwefelsauren Salze und die kohlenfauren Alkalien. Scheele wußte jedoch nicht, daß diese neue Erde die Basis des Schwerspaths ist; diese Entdeckung machte Gahn, wie Bergman in der von ihm besorgten Ausgabe der Scheffer'schen Vorlesungen (1775) anführt. Zu dieser Zeit untersuchte auch Monnet den Schwerspath, glaubte aber irriger Weise, es sei darin nicht Schwefelsäure, sondern Schwefel enthalten, das Mineral sei eine mit Schwefel gesättigte Erde; die Basis darin hielt er für Kalkerde, welche jedoch von der gewöhnlichen etwas verschieden sei. Scheele stellte nach Gahn's Entdeckung aus dem Schwerspath größere

Auffindung einer
besonderen Erde
im Schwerspath.

Auffindung einer
besonderen Erde
im Schwerspath.

Mengen der neuen Erde dar, wie er schon in seiner Abhandlung über die Arseniksfäure (1775) gelegentlich anführt, und machte die damit angestellten vollständigeren Versuche 1779 in den Schriften der Berliner Gesellschaft naturforschender Freunde bekannt. — Bergman und Scheele glaubten, der Schwerspath lasse sich nur durch Glühen mit Kohle, oder mit Kohle und Alkali, zerlegen; Wiegleb zeigte 1783, daß auch Calcination mit fixem Alkali, wie schon Marggraf angegeben hatte, diesen Erfolg hervorbringe.

Daß man die Baryterde wohl auch in Verbindung mit Kohlensäure natürlich vorkommend finden werde, hatte Bergman schon in seiner *Sciagraphia regni mineralis* (1782) vermuthet, und Dr. Withering entdeckte auch 1783 ein diese Bestandtheile enthaltendes Mineral bei Leadhills in Schottland. Werner gab ihm den Namen Witherit. Withering bemerkte, daß der natürliche kohlen saure Baryt bei dem Glühen keine Kohlensäure entwickelt, was doch von dem künstlich dargestellten angegeben war, und er betrachtete als Ursache dieser Verschiedenheit den Wassergehalt des letzteren. Priestley zeigte hierauf (1788), daß auch der Witherit beim Glühen die Kohlensäure verliert, wenn man dabei Wasserdämpfe über ihn leitet.

Die Darstellung der Baryterde durch Glühen des salpetersauren Salzes schlugen Fourcroy und Bauquelin 1797 vor. Daß Baryterde aus ihrer wässerigen Auflösung in Krystallen anschießt, beobachtete B. Pelletier 1794. — Den salzsauren Baryt versuchte als Heilmittel Crawford 1787.

Bergman benutzte die löslichen Barytsalze sogleich als Reagentien auf Schwefelsäure. Darauf, daß auch concentrirte Salzsäure in salzsaurem Baryt einen Niederschlag hervorbringen kann, machte zuerst Westrumb 1790 aufmerksam.

Benennung.

Nach der Entdeckung der neuen Erde benannte sie Bergman als terra ponderosa, Schwererde. Aus der griechischen Sprache entlehnte Guyton de Morveau auf dieselbe Eigenschaft hin 1779 den Namen barote (*βαρύς*, schwer), welcher in Baryt verändert in die antiphlogistische Nomenclatur überging. Als man den Baryt für das Oxyd eines Metalls erkannte, wurde dieses als Baryum bezeichnet; Clarke, Professor der Chemie zu Cambridge, verwarf 1816 diesen Namen, weil der Baryt zwar im Vergleich zu den Erden schwer, das Baryum aber im

Bergleich zu den Metallen leicht sei; er schlug dafür den Namen Plu-
bonium vor.

Bergman war in seiner *Sciagraphia regni mineralis* (1782) ge-
meigt, den Baryt für den Kalk eines Metalls zu halten, seiner großen
specifischen Schwere wegen, und weil die Auflösung seiner Salze durch
Blutlaugensalz gefällt werde. Meyer in Stettin behauptete dagegen
1786, diese Fällung rühre von einem Schwefelsäuregehalt des Blutlau-
gensalzes her. Auch Lavoisier fand es 1785 wahrscheinlich (in einer
Abhandlung über die Wirkungen des Sauerstoffgasgebläses), daß der Ba-
ryt ein Metalloxyd sei, da er eben solche Erscheinungen, wie diese Oxide,
bei stärker Hitze zeige; und auch B. Pelletier theilte diese Ansicht. Ich
habe hierüber bereits früher berichtet, sowie auch über die irrigen Ver-
suche zur Darstellung der Erdmetalle, welche gegen das Ende des vorigen
Jahrhunderts bekannt wurden (vergl. Thl. III, Seite 56 ff.). Die Me-
tallisation des Baryts und der anderen Erden gelang indeß erst, nachdem
durch H. Davy 1807 die Zusammensetzung der Alkalien entdeckt und
zugleich die Ansicht ausgesprochen worden war, auch die Erden seien sauer-
stoffhaltig. Die ersten Versuche, welche darüber (März 1808) bekannt
wurden, waren die von Seebeck; er gab an, aus Kalk-, Baryt-, Talk-
und Thonerde, die mit Quecksilber in Berührung waren, durch die galva-
nische Batterie Amalgame enthalten zu haben, welche mit Wasser ähnliche
Erscheinungen wie das Natriumamalgame zeigten. Mit der Kieselerde
glückte ihm dies nicht; doch ließ er es unentschieden, ob nicht auch bei den
ersten Erden ein kleiner Gehalt an Alkali jene Erscheinung hervorge-
bracht habe. Auch Trommsdorff wollte sich zu gleicher Zeit von der
Gewinnung eines Metalls aus jenen Erden mittels Quecksilbers und der
galvanischen Elektrizität überzeugt haben. Göttling berichtete (Junius
1808), aus kohlen-saurem Baryt unmittelbar durch den Galvanismus
Metallkugeln erhalten zu haben, gab jedoch auch einen Hinterhalt von
Alkali als möglich zu; aus kohlen-saurer Kalk- oder Talkerde erhielt er
nichts.

H. Davy selbst stellte im Anfange des Jahres 1808 viele Versuche
an, die Metalle des Baryts und der anderen Erden im reinen Zustande
zu erhalten, jedoch ohne seinen Zweck vollkommen zu erreichen; er unter-
warf die Erden allein oder mit verschiedenen Zusätzen der Einwirkung der
galvanischen Elektrizität; er erhielt Amalgame der Erdmetalle, indem er

Constitution.

die Erden mit Quecksilberoxyd gemischt anwandte. Anfangs Juni erhielt er die Nachricht von Berzelius, es sei diesem in Verbindung mit Dr. Pontin gelungen, aus Baryt und Kalk mit Quecksilber durch Galvanismus die Amalgame ihrer Metalle darzustellen. Davy bereitete jetzt diese Amalgame mit Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magnesiummetall, und stellte durch Abdestilliren des Quecksilbers die Metalle selbst im reineren Zustande dar. Bei der Thonerde, Zirkonerde, Beryllerde und Kieselerde glaubte er gleichfalls auf diese Weise Zerlegung bewirken zu können; die Resultate waren indeß sehr ungenügend.

Ueber die Verbindung der Baryterde mit Sauerstoff.

Bald nachdem man gelernt hatte, die Erden zu desoxydiren, entdeckte man auch, daß einige von ihnen noch einer weiteren Verbindung mit Sauerstoff fähig sind. Schon früher waren hierher gehörende Behauptungen aufgestellt worden. Humboldt suchte 1798 zu zeigen, daß die Erden, namentlich Baryt, Kalk und Thonerde, in feuchtem Zustande das Vermögen haben, die Atmosphäre zu zerlegen, ihr den Sauerstoff zu entziehen und den Stickstoff rein zurückzulassen. Es sei möglich, daß die Erden selbst sich hierbei mit dem Sauerstoff verbinden, aber auch, daß sie nur eine Drydation des vorhandenen Wassers veranlassen. Daß sich Kohlensäure bildet, wenn Dammerde mit atmosphärischer Luft in Berührung ist, hatte kurz vorher Theodor von Saussure bemerkt; daß der Sauerstoff der Luft hierbei verschwindet, hatte Ingenhouß hervorgehoben. Th. von Saussure widersprach sogleich Humboldt's Aussage, und behauptete, der Sauerstoff der Luft verschwinde zwar, wenn sie mit Erde, welche vegetabilische Substanzen enthalte, in Berührung sei, aber nicht in Berührung mit reinen Erden. Van Mons bestätigte inzwischen Humboldt's Entdeckung, zu deren Bekräftigung auch ältere Beobachtungen zusammengestellt wurden. Auf diese vermeintliche Eigenschaft der Erden, sich mit Sauerstoff verbinden zu können, stützte sich auch Girtanner 1800, als er behauptete, das Wasser, wenn man es über glühende Erden leite, werde durch Verlust an Sauerstoff zu Stickstoff (vergl. S. 217 des III. Theils). Die Wichtigkeit der Saussure'schen Erklärung wurde indeß bald anerkannt, namentlich da Berthollet 1800 in einer Kritik der Girtanner'schen Behauptung sich auch zugleich gegen die Sauerstoffabsorption durch Erden aussprach, und zur Unterstützung seines Urtheils genaue Versuche verschiedener Beobachter zusammenstellte. — Nachdem Gay-Lussac und Thénard wahrgenommen hatten, daß das Kali und das

Matron Hyperoxyde bilden können, fanden sie auch (1810), daß der Baryt unter Mitwirkung von Wärme Sauerstoff absorbiren kann; sie stellten so das Baryumhyperoxyd dar. Die Hyperoxyde von Strontium und Calcium stellte später (1818) Thénard mittelst des Wasserstoffhyperoxyds dar.

Bald nach der Entdeckung des natürlichen kohlensauren Baryts glaubte man diesen auch bei Strontian in Schottland zu finden; daß das hier vorkommende Mineral eine eigenthümliche Erde enthalte, vermuthete zuerst Crawford, in einer Schrift über die medicinischen Eigenschaften des salzsauren Baryts, 1790. Die Versuche, auf welche hin er diese Vermuthung faßte, wurden, wie er angiebt, durch Cruikshank angestellt. Laproth scheint hiervon nichts gewußt zu haben, als er 1793 eine Vergleichung zwischen dem kohlensauren Baryt und jenem Mineral von Strontian veröffentlichte, worin die Eigenthümlichkeit der Strontianerde nachgewiesen wurde. In demselben Jahre las Dr. Hope eine Abhandlung über diesen Gegenstand vor der Edinburger Societät, worin er die Strontianerde gleichfalls als eine eigenthümliche erkannte, und ihre Salze genauer beschrieb. Hope hatte seine Versuche bereits 1791 begonnen, aber erst 1798 wurden sie vollständig publicirt. — Daß in dem meisten Schwerspath auch schwefelsaurer Strontian enthalten ist, entdeckte Lowitz 1795.

Strontian-
erde.

Die frühe Anwendung des Mörtels zum Bauen zeigt, in wie entfernten Zeiten man den Kalk, und das Brennen der Kalksteine, gekannt haben muß. Ueber die Verwandlung des kohlensauren Kalkes in Aehkalk und über die Eigenschaften des letzteren geben Dioskorides und Plinius im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung zuerst nähere Auskunft.

Kalkerde.

Nach Dioskorides wird der Aehkalk (ἀέβερος, ungelöschter, heißt er bei ihm) aus Muschelschalen bereitet, indem man sie bis zum höchsten Weißwerden glüht, oder aus Kalksteinen, oder aus Marmor; und wenn aus dem letzteren dargestellten ziehe man vor. Er spricht von der kausischen Eigenschaft des gebrannten Kalkes (vergl. Theil III, Seite 27 f.) und von der Behandlung desselben mit Wasser. Er giebt an, der ge-

Aehkalk.

Kegfalt.

brannte Kalk sei wirksamer, wenn er frisch sei und noch nicht durch Wasser benezt.

Theophrast, um 300 vor Chr., sagt schon in seiner Schrift *περί λίθων* (über Steine), der Gyps (*γύψος*) sei eher von der Natur eines Steins, als einer Erde; wunderbar sei seine Zähigkeit und Wärme, wenn er befeuchtet werde. Man brauche ihn, mit Wasser benezt, bei dem Bauen und zum Aneinanderfügen; man zerklainere ihn, und rühre ihn mit Wasser mittelst Hölzer an, denn mit den Händen könne man dies nicht wegen der Hitze. Er sei sogleich zu gebrauchen, denn er werde schnell fest. Hier gehen wohl die Angaben auf Gyps und auf Kalkstein; Theophrast selbst sagt, der Gyps scheine die Natur des Kalkes zu haben. Dioscorides hebt nicht die Eigenschaft des gebrannten Kalkes, sich mit Wasser zu erhizen, besonders hervor; doch muß er sie gekannt haben, da sich sonst die Benennung *ἀσβεστός*, ungelöschter Kalk, nicht wohl erklären läßt. Ausdrücklich sagt Plinius, der gebrannte Kalk entzünde sich gleichsam mit Wasser; *mirum aliquid, postquam (calx) arserit, accendi aquis.* — Die früheren Ansichten über den Unterschied zwischen mildem und ägendem Kalk haben wir schon im III. Theil, Seite 27 bis 42 besprochen, und dort angegeben, wie Black die wahre Ursache dieser Verschiedenheit auffand.

Erkenntniß der
Eigenschaften der
Kalkerde.

Die Veränderung, welche der Kalkstein durch das Feuer erleidet, daß er ägend wird und sich mit Wasser erhizt, gab nun das Merkmal ab, an welchem Alles erkannt wurde, was man als kalkicht bezeichnete. Sichere Reagentien, welche die Gegenwart von Kalkerde anzeigen können, wurden erst viel später aufgefunden. Darauf, daß die Kalkerde aus ihrer Auflösung in Säuren, z. B. in Essig, durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird, machte Boyle in seiner Abhandlung *of the mechanical causes of chemical precipitation* (1675) aufmerksam. Nach der Entdeckung der Kleesäure 1776 priesen sie mehrere Chemiker als das beste Reagens auf Kalkerde, während andere sie als ein unsicheres Reagens ansahen, weil sie bei Gegenwart starker Säuren keinen Niederschlag erhielten. Daß Kleesäure bei der Mit Anwendung des Ammoniak's den Kalk sicher nachweist, zeigte Darraçq (1801). Die rothe Färbung, welche der salzsaure Kalk der Flamme des Weingeistes mittheilt, beobachtete 1796 G. F. Röntrop.

Die Unterscheidung der Kalkerde von anderen Erdarten haben wir

schon im III. Theil, Seite 53, besprochen; ebenso wurden dort schon (S. 55 bis 60) und in diesem Theile, S. 45 f., die früheren Ansichten über ihre Constitution und nähere Angaben über ihre Reduction mitgetheilt.

Was den kohlensauren Kalk betrifft, so wurde seine Zusammensetzung Kohlensaurer Kalk. zuerst durch Black 1755 dargethan (vergl. die Ansichten über die Kaufticität des Kalkes, Seite 28 bis 42 im III. Theil). Besonders zu besprechen sind hier nur noch die Untersuchungen über die Zusammensetzung des Kalkspaths und des Arragonits.

Werner unterschied zuerst 1788 den Arragonit und den Kalkspath wegen ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften, und Hauy zeigte später, daß ihre Krystallformen unter einander vollkommen verschieden sind. Klaproth untersuchte 1788 den Arragonit, und fand in ihm Kohlensäure und Kalk in demselben Verhältniß, wie im Kalkspath; ebenso Fourcroy und Bauquelin 1803, Bucholz 1804, Thénard 1800 und mit Biot 1807, u. A. Die Ursache des Unterschiedes beider Mineralien blieb unbekannt; Kirwan's schon 1794 geäußerte Vermuthung, der Arragonit möge kohlensauren Strontian enthalten, blieb unbewiesen, namentlich da Thénard gerade diesen Bestandtheil vergeblich aufsuchte; ebenso wenig wurde die Verschiedenheit durch Holme's Ansicht erklärt, der Arragonit enthalte etwa 1 Procent Wasser, und dieses verursache sein Zerspringen in der Hitze und seine von denen des Kalkspaths abweichende Eigenschaften. Stromeyer suchte 1813 abermals nach einem Strontiangehalt im Arragonit, nachdem er vorher in den verschiedenen Strontianiten stets auch einen Gehalt an kohlensaurem Kalk erkannt hatte. In der That fand er in allen von ihm auf Strontian untersuchten Arragoniten diesen Bestandtheil, und von vielen Chemikern wurde der Gehalt an ihm als Ursache der Verschiedenheit des Arragonits vom Kalkspath anerkannt, obgleich Bucholz u. A. in einigen Arragoniten keinen Strontian auffinden konnten. Daß kein Strontiangehalt dazu nöthig ist, daß der kohlensaure Kalk die Arragonitform annimmt, sondern daß dies allein von der Temperatur abhängt, bei welcher er krystallisirt, zeigte G. Rose 1839.

Daß der kohlensaure Kalk in Wasser, welches Kohlensäure enthält, löslich ist, entdeckte Cavendish 1767.

Chlorcalcium.

Isaac Hollandus im 14. Jahrhundert kannte bereits den Körper, der bei der Destillation des Salmiaks mit Kalk zurückbleibt, und nannte es *sal ammoniacum fixum*. Basilius Valentinus spricht gleichfalls vom Schmelzen des Salmiaks mit Kalk, ohne indeß anzugeben, was sich dabei bildet. Für die durch Zerfließen des salzsauren Kalkes entstehende Flüssigkeit war im 17. Jahrhundert die Bezeichnung *oleum calcis* gebräuchlich. — Daß concentrirte Auflösungen von salzsaurem Kalk und fixem Alkali beim Zusammengießen coaguliren, beobachtete zuerst der Italiener Franz Lana 1686; der Versuch wurde lange als »das chemische Wunderwerk« bezeichnet. — Daß der geschmolzene salzsaure Kalk phosphorescirend ist, entdeckte Homberg 1693; das Präparat wurde hiernach als Homberg'scher Phosphor bezeichnet.

Salpetersaurer
Kalk.

Der salpetersaure Kalk wurde zuerst durch Christoph Adolph Baldewein (bekannter unter dem latinisirten Namen Balduinus oder Balduin, Amtmann zu Großenhain in Sachsen) bekannt. Dieser wollte zu alchemistischen Zwecken das unbekannte Etwas auffangen, welches die Hermetiker den *spiritus mundi* (vergl. II. Theil, Seite 230) nannten, und von dem sie glaubten, es sei in der Luft enthalten und könne zur Bereitung des Steines der Weisen dienen. Unter verschiedenen Stoffen, welche Balduin zum Auffangen dieses Weltgeistes anwandte, gebrauchte er auch eine Auflösung von Kreide in Salpetersäure, die er für sehr wirksam hielt, weil sie die Feuchtigkeit der Luft rasch anzieht. Als eine Retorte, worin das Salz zur Trockne calcinirt worden war, zufällig zerbrach, bemerkte Balduin, daß die den Trümmern anhängende Materie im Dunkeln leuchtete, wenn sie vorher den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen war. Diese Eigenschaft des nach ihm lange als Balduin'scher Phosphor bezeichneten Präparates machte er 1674 in den Schriften der Gesellschaft deutscher Naturforscher und in einer eigenen Abhandlung *Phosphorus hermeticus sive magnes luminaris* bekannt. Die Bereitung wollte Balduin anfangs geheim halten, Kunkel gelang es indeß bald, diesen Phosphor nachzumachen, wie er in seinem (1716 publicirten) *Laboratorium chymicum* erzählt; auch Boyle war mit der Darstellung dieses Salzes bekannt. Bis zu der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur wurde es meist als Kalksalpeter, Mauersalpeter oder erdiger Salpeter unterschieden.

Schon die Alten betrachteten den Gyps als eine dem Kalk nahe stehende Substanz (vergl. Theophrast's Meinung, Seite 48); *cognata calci res gypsum est*, sagt Plinius. Diese Ansicht ging indeß nicht aus der Kenntniß hervor, daß in dem Gyps Kalk enthalten ist, sondern aus der Wahrnehmung, daß der Gyps wie der rohe Kalkstein durch das Brennen mürbe wird. Daß gebrannter Gyps mit Wasser schnell erhärtet, wußten Theophrast (vergl. am eben angeführten Orte) und Plinius; *madido statim utendum est, quoniam celerrime coit ac siccatur*, sagt der letztere. — Agricola betrachtete den Gyps als aus dem Kalk entstanden, weil der erstere in dem letzteren vorkomme. *Saxum calcis parens est gypsi; quod in montibus Misenaë, qui sunt ad Salam, licet conspiciere, ubi venae gypsi per saxa calcis vagantur*, drückt er sich in seiner Schrift *de natura fossilium* aus.

So wurden Kalk und Gyps lange Zeit hindurch für ähnliche Substanzen gehalten, ohne daß man den wahren Unterschied zwischen ihnen einsah. Beide wurden von einander als verschiedene Erdarten getrennt durch Pott, in seiner *Lithogegnosia* (1746). Er erwähnte hier, daß mehrere Chemiker die Verbindung der Schwefelsäure mit der Kalkerde als wahren Gyps betrachten, und *gypsum arte factum* nennen; doch glaubte er, zwischen diesem und dem natürlichen Gyps Unterschiede zu finden. Der Niederschlag aus Schwefelsäure mit Kalkerde wurde im 18. Jahrhundert gewöhnlich als Selenit (von Selene, Mond) bezeichnet, an ein weiß glänzendes Mineral erinnernd, dessen unter dieser Benennung schon Dioscorides und Plinius erwähnen, und welches wahrscheinlich eine Art Gyps war; jener Niederschlag wurde so genannt, noch ehe man wußte, daß er wirklich mit dem Gyps gleich zusammengesetzt ist. Von einem bei der Untersuchung von Mineralwasser erhaltenen Selenit gab übrigens der Engländer Benjamin Allen in seiner *Natural history of mineral Waters of Great Britain* schon 1711 an, er enthalte Schwefelsäure und Kalkerde.

Der künstlich dargestellte schwefelsaure Kalk wurde also von dem natürlich vorkommenden von den meisten Chemikern als verschieden betrachtet; während die Zusammensetzung des ersteren bekannt war, blieb die des zweiten im Dunkel. Daß in dem natürlichen Gyps Vitriolsäure enthalten sei, behauptete Macquer 1747; seiner Meinung nach besteht der Gyps aus zwei Substanzen, deren eine durch das Feuer verändert wird

Schwefelsaurer
Kalk.

wie der Kalk, während die andere unverändert bleibt, ebenso wie der Mörtel aus Kalk und Sand bestehe. Die Vitriolsäure befindet sich nach Macquer in dem Bestandtheil, den das Feuer nicht verändert. Den kalkartigen Bestandtheil des Gypses hielt jedoch Macquer für verschieden von der gewöhnlichen Kalkerde. Endlich bewies Marggraf 1750, daß der Gyps aus Schwefelsäure und Kalkerde bestehe, durch Zerlegung des Gypses mit Weinsteinalz, und durch Vergleichung der Eigenschaften des künstlichen Selenits mit denen des Gypses. Ganz dasselbe bewies Lavoisier 1768, der noch außerdem zeigte, daß das Erhärten des gebrannten Gypses mit Wasser auf der Verwandlung des letzteren in Krystallwasser beruht.

Schwefelcalcium.

Unreines Schwefelcalcium scheint Fr. Hoffmann dargestellt zu haben, dessen *Demonstrationes physicae curiosae* (1700) die Wahrnehmung enthalten, auch ein in Deutschland vorkommendes Mineral (Gyps?) könne ähnlich wie der Bologneserstein zu einem Phosphor gemacht werden; bestimmt sagt Marggraf 1750, daß der Gyps durch Calciniren mit brennbaren Substanzen zu einem Leuchtstein wird. Einen solchen durch Glühen von Kalk (calcinirten Austerschalen) mit Schwefel zu bereiten, lehrte der Engländer Canton 1768; das so dargestellte Präparat erhielt den Namen des Canton'schen Phosphors.

Bittererde.

Zur Entdeckung der Bittererde gab die Einführung einiger sie haltender Arzneien Anlaß, der *magnesia alba* und des Bittersalzes.

Bekanntwerden
des Bittersalzes.

Das Bittersalz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt. Nehemias Grew stellte es aus dem Wasser der Epsomer Mineralquelle dar, und beschrieb es in seiner Schrift *de salis cathartici in aquis Ebshamensibus et aliis contenti natura et usu* (1695). Aus jener Zeit stammen die Namen *sal anglicum*, englisches Salz, Epsomsalz, *sal catharticum* für das Bittersalz. Der Gebrauch desselben nahm zu, als man es bald auch in anderen englischen Quellen entdeckte; Georg und Franz Moulton stellten es von 1700 an in großer Menge aus dem Wasser von Shootershill in Kent dar. Der Preis des Salzes wurde dadurch heruntergedrückt, daß im Jahre 1710 ein gewisser Engländer Hoy entdeckte, dasselbe sei in der Mutterlauge des Seesalzes

enthalten, oder könne daraus durch Vermischung mit Eisenvitriol erhalten werden. In Deutschland gab zuerst Fr. Hoffmann 1717 Anlaß, daß das Bittersalz aus dem Sedlitzer Wasser dargestellt wurde; er berichtet auch, daß schon damals dieses Salz in England und auch in Thüringen aus der Mutterlauge von Salzwerken in Menge bereitet wurde. Die Seidschüzer Quelle wurde 1726 entdeckt.

Im Anfange des 18. Jahrhunderts wurde noch ein bittererdehaltiges Präparat bekannt. Unter dem Namen *magnesia alba* oder Pulver des Grafsen von Palma wurde ein von einem römischen Domherren entdecktes Mittel verbreitet, dessen Zubereitung einige Jahre hindurch unbekannt blieb. Welche Aehnlichkeit man zwischen dieser Substanz und dem Braunsteine, der *magnesia nigra*, gefunden haben mochte, daß man den Namen des letzteren auf die erstere übertrug, weiß ich nicht. Der Gießener Professor Valenti ni veröffentlichte 1707 in einer *Dissertatio de magnesia alba*, sie werde durch Einkochen, Glühen und Auslaugen der Salpetermutterlauge gewonnen. Diese Vorschrift wurde anerkannt; bald darauf aber (1709) lehrte der Jenaer Professor Slevogt die weiße Magnesia noch in anderer Weise bereiten, durch Präcipitation der Salpetermutterlauge mit fixem Alkali. Dies so dargestellte Präparat wurde auch als *pulvis praecipitans nitrosus* und *magnesia nitri* bezeichnet; als ein sehr wechselndes Gemisch von kohlensaurem Kalk und kohlen-saurer Bittererde hatte es höchst unsichere medicinische Wirkung; dasselbe war mit der Magnesia der Fall, welche Fr. Hoffmann bereiten lehrte. In seiner Sammlung *Observationum physico-chymicarum selectiorum* (1722) spricht dieser von der Darstellung und den Eigenschaften der *magnesia alba*; aus der Salpetermutterlauge werde sie auf trockenem Wege dargestellt durch Glühen, leichter auf dem nassen Wege durch Präcipitation mittelst Schwefelsäure oder fixen Alkali's. Er verwechselt also hier den Gyps mit der unreinen Magnesia; obgleich er kurz vorher sagt, die Magnesia unterscheide sich von dem Kalk, sofern die erstere mit Schwefelsäure ein (lösliches) Salz bilde, der letztere aber nicht. An einer anderen Stelle derselben Schrift stellt er mit der Magnesia aus der Salpetermutterlauge die Erde zusammen, welche aus der Kochsalzmutterlauge durch fixes Alkali gefällt werden könne, und macht darauf aufmerksam, daß diese Erde auch in dem Bittersalz enthalten sei. Von diesem letzteren Salze sagt er noch in seiner Schrift über das Sedlitzer Bitterwasser (1724), es bestehe aus Magnesia und Schwefel-

Bekanntwerden der
magnesia alba.

Erkenntnis der
Bittererde als einer
eigenthümlichen.

säure, denn durch Auflösen der ersteren in der letzteren erhalte man ein Salz, welches dem Epsomer und Sedliger Salz vollkommen gleich sei.

Fr. Hoffmann erkannte also, daß in der Mutterlauge des Salpeters, des Kochsalzes und in dem Bittersalz dieselbe Erde enthalten ist; während er in Beziehung auf das Heilmittel *magnesia alba* einmal fälschlich angiebt, dasselbe könne auch durch Präcipitation mittelst Schwefelsäure gewonnen werden, hebt er sonst öfters hervor, daß die Magnesiaerde mit Schwefelsäure ein lösliches Salz gebe. Er behauptet ausdrücklich, die Magnesia sei vom Kalk verschieden; in seiner Sammlung *observationum physico-chymicarum* sagt er: *Haec subtilior differt a calce viva cruda et rudiori; — — est alcali longe tenerius et subtilius ipsa adusta calce.* In seiner Schrift über das Sedliger Bitterwasser bezeichnet er die Magnesia als eine alkalische Erde, welche dem Kalk ähnlich sei; die Wirkungen des Bittersalzes rühren nach ihm her *a solidiori terreo-alcalinae indolis elemento, quod ad lapidis calcarii naturam accedit*, und er wiederholt: *Videmus, hanc terram (magnesiam) esse valde alcalinae naturae.* — Er stellte übrigens auch schon die Magnesia reiner dar, indem er sie aus dem krystallisirten Bittersalz durch Alkali ausfällte.

Die Aehnlichkeit der Bittererde mit der Kalkerde, die auch Hoffmann manchmal getäuscht hatte, ließ noch viele andere Chemiker in den Irrthum verfallen, beide Erden als identisch zu betrachten, während andere die Basis der Magnesiaerdsalze mit wahren Alkali verwechselten. So glaubte Boulduc 1718 das Epsomsalz künstlich bereiten zu können, indem er Alaun mit Kali behandelte, wobei sich schwefelsaures Kali bildete, das er für jenes Salz hielt. Ebenso wurde das Bittersalz häufig für identisch mit Glaubersalz gehalten, obgleich schon Fr. Hoffmann auf ihren Unterschied aufmerksam machte; wir haben bereits (S. 33 f.) berichtet, wie manche Chemiker die Basis des Kochsalzes und die Bittererde mit einander verwechselten. Neumann behauptete dagegen, die *magnesia alba* sei nichts als Kalkerde, und gab Vorschriften, sie aus einer künstlich dargestellten Mutterlauge (einer Auflösung von Kalkerde in Salpetersäure und Salzsäure) zu präcipitiren.

Die Verschiedenheit der Magnesia (welche er durch Präcipitation aus dem Bittersalz darstellte) von der Kalkerde bewies endlich Black 1755. Als unterscheidende Merkmale betrachtete er die verschiedene Löslichkeit der schwefelsauren Salze, und des gebrannten Kalkes und der gebrannten

Magnesia in Wasser. Zugleich entdeckte er die Bestandtheile der eigentlichen (durch kohlen-saures Alkali niedergeschlagenen) magnesia alba. Die Eigenthümlichkeit der Bittererde bestätigte dann Marggraf 1759, und Bergman gab 1775 eine vollständigere Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften.

Erkenntniß der
Bittererde als einer
eigenthümlichen.

Black bezeichnete diese Erde als Magnesia; in Deutschland brauchte man außer diesem Namen noch andere: Erde aus dem Bittersalz, Bittersalzerde, Bittererde. Als Talkerde wurde sie zuerst von Werner bezeichnet. Hinsichtlich der Ansichten über ihre Constitution und hinsichtlich ihrer Reduction vgl. Thl. III, S. 58 bis 60, und S. 45 f. in diesem Theil. Nachdem die Magnesia als ein Dryd erkannt worden war, schlug H. Davy für das darin enthaltene Metall die Benennung Magnium vor, da die Bezeichnung Magnesium dem Metall des Braunsteins zu Theil geworden war (vergl. Mangan). Wie übrigens für das letztere die abgekürzte Benennung Mangan gebräuchlicher wurde, ließ man auch die Bezeichnung Magnesium häufiger auf das Metall in der Bittererde gehen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, wie die Existenz der Magnesia in Mineralquellen, in dem Seewasser und in der Mutterlauge des Salpeters und des Kochsalzes bekannt wurde. Im Mineralreiche fand sie zuerst Marggraf 1759 in dem Serpentinsteine, und gleich darauf auch im Speckstein, Amianth und Talk. — Diese Mineralien waren vorher gewöhnlich zu den thonigen gerechnet worden; von dem Talk hatte Pott, der ihn 1746 untersuchte, geglaubt, er sei eine glasartige Erde, die mit Gypserde stark gemischt sei. In seiner zweiten Fortsetzung zur Lithogeoognosie (1754) hatte er nochmals Untersuchungen über den Talk und den Speckstein veröffentlicht, ohne die Bittererde darin zu finden. — Das Vorkommen der phosphorsauren Magnesia in den Knochen entdeckten Fourcroy und Bauquelin 1803.

Das Erglühen der Bittererde mit Schwefelsäure beobachtete zuerst Westrumb 1784. Darauf daß die Bittererde mit dem Ammoniak Doppelsalze bilden kann, machte schon Bergman aufmerksam; die Existenz derselben wurde 1790 durch Fourcroy bewiesen.

Die chemische Erkenntniß der Alaunerde als einer eigenthümlichen ging hauptsächlich von der Untersuchung aus, mit welcher Basis die

Alaunerde.

Maunerde.

Schwefelsäure in dem Maun verbunden sei. Man fand diese Basis identisch mit einem Hauptbestandtheil der Erdart, welche ihrer plastischen Eigenschaften wegen schon lange zur Töpferei benutzt worden waren.

Maun; frühere
Kenntnisse über
denselben.

Viel Verwirrung herrscht in den Angaben, welche die Alten uns über die Substanz hinterlassen haben, die von den Griechen als *στυπτηρία*, von den Römern als *alumen* bezeichnet wurde. Sicher ist, daß unter diesen Namen ganz verschiedenartige Substanzen zusammengefaßt wurden, welchen ein styptischer Geschmack gemeinsam ist. Die vollständigsten Angaben sind uns zudem von Männern des Alterthums zugekommen, welche schwerlich aus Autopsie kannten, was sie niederschrieben, und so wird die richtige Deutung ihrer Aussagen noch mehr erschwert.

Die Substanz, welche als *στυπτηρία* bezeichnet wurde, war bereits schon vor dem 5. Jahrhundert v. Chr. bekannt; bei Herodot findet sich dieselbe erwähnt. Dioskorides giebt im 1. Jahrhundert nach Chr. von der *στυπτηρία* an, sie komme vor in den Bergwerken Aegyptens, aber auch auf Melos (Milo), den Liparen, Sardinien, in Macedonien, Phrygien, Afrika, Armenien und anderen Gegenden. (Zu beachten ist, daß Dioskorides stets von der *στυπτηρία* als einer natürlich vorkommenden Substanz spricht, nicht als von einer durch Kunst darzustellenden.) Es gebe verschiedene Arten, zum Arzneigebrauch dienen die *στυπτηρία σχιστή* (spaltbare, schiefrige), *στρογγύλη* (abgerundete, stangenförmige, stalaktitische), und *ύγρὰ* (feuchte). Am besten sei die spaltbare; sie sei sehr weiß und hin und wieder in haarförmige Auswüchse übergehend, wie die, welche *τριχίτις* (haarförmig, Haarsalz?) heiße, und aus Aegypten komme. Die zweite Art (*στυπτηρία στρογγύλη*) sei *πομφολυγώδης* (blasig oder traubig). Aus der kurzen Beschreibung der dritten Art läßt sich schließen, daß sie, obwohl als *στυπτηρία ύγρὰ* bezeichnet, doch fest war, nur feucht anzufühlen. — Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften dieser Substanzen wird von Dioskorides nichts Erhebliches gemeldet.

Plinius unterscheidet gleichfalls mehrere Arten *alumen*. In Eypern komme weißes und schwarzes vor; jenes diene bei dem Färben der Wolle mit hellen Farben, dieses bei dem Färben mit dunklen. Auch das Gold werde mit schwarzem *alumen* gereinigt (vermuthlich in der Operation, wie sie Theil II, Seite 39 angegeben wurde). Es entstehe durch Auswittern aus dem Gestein (*sit omne ex aqua limoque, hoc est, terrae exsulantia natura*). Was bei Dioskorides *στυπτηρία ύγρὰ*

heißt, wird bei Plinius *alumen liquidum* genannt, und davon ein *alumen spissum* unterschieden. Ob das erstere verfälscht sei, erkenne man mit dem Saft des Granatapfels; das ächte Alumen färbt sich damit schwarz (vergl. Theil II, Seite 51). Auch das *alumen spissum* werde durch Galläpfel gefärbt (*alterum genus est pallidae et scabrae naturae, et quod inficitur galla*). Die spaltbare Varietät des Alumen nennt Plinius *alumen schiston*, und er erwähnt gleichfalls, daß sich an ihm jenes Haarsalz, die *trichitis*, bilde. Es entstehe diese Art von Alaun, indem aus einem metallhaltigen Mineral (denn das ist wohl *chalcitis*) etwas ausschweige und fest werde (*sit e lapide quod et chalcitin vocant: ut sit sudor quidam ejus lapidis in spumam coagulatus*). Weiter sei eine Abart des Alumen diejenige, welche *strongyle* genannt werde. Von dieser sei zu verwerfen, was sich leicht vollständig in Wasser löse. Besseres Alumen dieser Art werde auf Kohlen entwässert (*coquitur per se carbonibus puris, donec cinis fiat*).

Anwendung des Alauns fand — außer in der Medicin, wo er hauptsächlich als adstringirendes Mittel gebraucht wurde — vorzüglich zur Bearbeitung der Häute und der Wolle Statt. Noch erzählt Gellius, in dem Kriege zwischen Mithridates und den Römern (um 87 vor Chr.) habe Archelaus, ein General des ersteren, einen hölzernen Thurm feuerfest gemacht, indem er ihn mit Alumen überstrichen habe.

Die vorhergehenden Angaben über die *στυπτηρία* oder das Alumen lassen sich nicht wohl auf eine bestimmte einzelne chemische Verbindung beziehen. Sie scheinen bald auf Alaunstein oder Alaunschiefer mit ausgewittertem Alaun oder einer Mischung aus Alaun und Eisenvitriol (Feder-
salz oder Haarsalz — Mineralien, deren Mischung ebenso unbestimmt zu sein scheint wie die des Alumen der Alten) gegangen zu sein, bald auf unreinen Eisenvitriol. Für die Annahme, daß manches Alumen der Alten mit dem Alaun nahe übereinstimmt, kann man vielleicht darin Grund finden, daß als Orte, woher das Alumen kam, Milo und die liparischen Inseln genannt werden, wo der Alaunstein mit ausgewittertem Alaun häufig vorkommt. Viel Alumen der Alten war aber auch gewiß unreiner, natürlich gebildeter und in stalaktitenförmigen oder traubigen Inkrustationen vorkommender Eisenvitriol, wie denn wohl alles Alumen eisenhaltig war, und der zusammenziehende Geschmack nach Eisenvitriol als Kennzeichen für den Gehalt an Alumen betrachtet worden zu sein scheint. So

Ulaun; frühere
Kenntnisse über
denselben.

bezeichneten die Alten die eisenhaltigen Wasser als aquas aluminosas (vgl. Theil II, Seite 52). Diese Benennung gab Anlaß, daß man noch lange Zeit hindurch das Vorkommen von Ulaun in Mineralwassern für etwas sehr Gewöhnliches hielt; erst Fr. Hoffmann widerlegte diesen Irrthum.

Ueber die Benennung alumen ist noch anzuführen, daß sie nach Sisidorus von der Anwendung dieser Substanz zum Färben hergenommen ist; Alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis. (Schwerlich läßt sich aus dieser Angabe mehr entnehmen, als daß etwas Ulaunartiges im 7. Jahrhundert zum Färben gebraucht wurde; vgl. die Geschichte der Farbstoffe in diesem Theil.)

Die Zubereitung des reineren, noch jetzt so genannten, Ulauns stammt wahrscheinlich aus dem Orient, und bei den arabischen Schriftstellern finden wir über diesen Körper zuerst bestimmtere Nachricht. Aber auch bei diesen herrscht einige Verwirrung, sofern diejenigen, welche als Aerzte über den Ulaun schreiben, alle ihre Angaben mit den Ausfagen des Dioskorides über dessen unreine *στυπτηρία* in Zusammenhang bringen. Von dem Einfluß dieser Autorität war Geber freier, der den heutigen Ulaun gut gekannt zu haben scheint. Er spricht von einem Eisalaun, welcher aus Roccha komme. Städte dieses Namens gab es mehrere in der Nähe des Euphrats, wahrscheinlich ist es, daß derjenige Ort, von wo zu jener Zeit Ulaun kam, mit dem identisch ist, der gewöhnliche Odeffa heißt, aber selbst in neuerer Zeit noch manchmal als Roccha bezeichnet wird. Den von dort kommenden Ulaun lehrt Geber durch Umkrystallisiren reinigen, und auch gebrannten Ulaun darstellen; Alumen in vase terreo coquitur quousque humiditas evanuerit, et invenies alumen album spongiosum, leve et praeparatum pro sublimationibus et aliis diversis operibus, ist die Vorschrift, die er zur Bereitung des letzteren Präparates in seiner Schrift de investigatione magisterii giebt. Er spricht hier auch noch von mehreren anderen Sorten Ulaun, indem er angiebt, alumen Jameni und alumen plumosum würden wie das alumen glaciale zubereitet. — Alle abendländischen Alchemisten nach Geber kennen den Ulaun gleichfalls; er wird hier gewöhnlich, zur bestimmten Unterscheidung von den Vitriolen, als alumen de rocca oder roccae bezeichnet, welche Benennung später in der Art verdreht wurde, daß die Franzosen für jeden reinen Ulaun den Ausdruck alun de roche gebrauchten.

Die Fabrication des Ulauns breitete sich von dem 13. Jahrhundert

an weiter aus. Zu dieser Zeit bestand eine Alaunfiederei in der Nähe von Smyrna, von welcher Michael Ducas Nachrichten hinterlassen hat. Sie wurde von Italienern betrieben; die Fabrication bestand in dem Rösten des Alaunfelses, in Auslaugen und Krystallisiren. Um die Mitte des 15. Jahrhunderts wurden Alaunwerke auf der Insel Ischia durch einen genuesischen Kaufmann Bartholomäus Perdir oder Pernix angelegt, und um dieselbe Zeit das Alaunwerk zu Tolfa im Kirchenstaat durch Johannes de Castro. Schon Basilius Valentinus spricht von Alaunwassern, welche sich an mehreren Orten Deutschlands finden, und nachweisbar wurde in diesem Lande im 16. Jahrhundert Alaun gesotten. In England geschah dies zuerst im Anfange des 17. Jahrhunderts.

Alaun; frühere Kenntnisse über denselben.

Lange Zeit scheint man den Alaun von dem Vitriol nicht scharf getrennt zu haben; es weist darauf hin, daß noch bei den Schriftstellern des 13. Jahrhunderts stets die *alumina* und *vitriola* neben einander als zusammengehörige Körper genannt werden. Daß der Begriff des Alauns noch nicht vollkommen festgestellt war, geht auch daraus hervor, daß zu jener Zeit immer auf mehrere Arten Alaun, wie auf mehrere Arten Vitriol, hingewiesen wird, obgleich damals nur Ein reiner Alaun bekannt sein konnte. (Mehrere Stellen, die dieses zeigen, habe ich im III. Theil, S. 339 f., angeführt.) Man scheint lange metallhaltigen Alaun als reinem betrachtet zu haben, und also darüber nicht klar gewesen zu sein, daß ein Metallgehalt für den Alaun nicht wesentlich ist. Noch Agricola war in seiner Schrift *de re metallica* der Ansicht, der Vitriol sei reicher an Erde, als der Alaun. Er sagt von den Mineralien, welche nach dem Rosten Alaun und Vitriol enthalten: *Ex his alumen et atramentum sulfurium (Vitriol) confunt; nec mirum; succi enim sunt cognati, et in hac re solum differunt, quod illud minus, hoc magis sit terrenum.* — Paracelsus unterschied zuerst richtig den Alaun von dem Vitriol nach der darin enthaltenen Basis; die Stelle, wo er sich hierüber am deutlichsten ausspricht, ist im III. Theile, Seite 64, bereits mitgetheilt worden.

Es fragte sich jetzt, welcher Art die Erde sei, die man als Basis des Alauns erkannt hatte. (Ueber die Erkenntniß der Schwefelsäure im Alaun vergl. die Geschichte des ersteren Körpers, im III. Theile, Seite 303.) lange Zeit wird diese Erde als eine kalkichte bezeichnet, mehr wegen der

Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eisgenüßlichen.

Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eigenthümlichen.

Unbestimmtheit dieses Begriffes, als wegen der Erkenntniß bestimmter Aehnlichkeiten zwischen der Basis des Alauns und der eigentlichen Kalkerde. So wird in des Libavius *Alchymia* (1595) der gerösthete Alaunstein als *calx* bezeichnet. Stahl vorzüglich vertheidigte, daß die Basis des Alauns von der Natur des Kalkes oder der Kreide sei; in seinem Specimen *Becherianum* (1702) sagt er, das *alumen ustum* habe alle Eigenschaften, durch welche sich die *terrae calcariae* im Allgemeinen auszeichnen; weiterhin versichert er, aus dem *Vitriol* könne Alaun gemacht werden, indem man seine Säure an Kreide binde: *vitriolum creta precipitari potest, ut omnia metallica sua substantia aluminosum evadat*; und endlich drückt er sich ganz bestimmt aus: *acidum sulphuris cum terra figulina, aut creta, in alumen abit*. In seiner »Betrachtung von den Salzen« (1723) sagt er: »Was den Alaun betrifft, so scheint dasjenige Wesen, womit das schwefelichte *Acidum* zu dieser mäßig sauren und zu trockner *crystallischen* consistenz gereichlichen Vermischung gelanget, eine *subtile*, schlammichte Erde zu sein. — — Es giebt auch die Kreide, mit diesem *acido* vermendet, eine gleichmäßige *alaunichte* Art.« So sagt auch *Boerhave* in seinen *Elementis chemiae* (1732): *Quando idem acidum (sulphuricum) saxa calcaria rodit, cumque iis concrescit, alumina constituit* (vergl. auch *Theil III*, Seite 308). Diese Ansicht wurde von den meisten Schülern *Stahl's* angenommen.

Es waren inzwischen damals schon Wahrnehmungen gemacht worden, welche auf eine richtigere Ansicht über die im Alaun enthaltene Erde hätten hinführen können. Schon *Ettmüller* sagt in seiner *Chymia rationalis ac experimentalis* (1684), man erhalte Alaun bei der Behandlung des *Thons* mit Schwefelsäure. Ebenso sagt *Stahl* in seiner Abhandlung von den Salzen (1723), er habe aus gebrannten *Thongefäßen*, die der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt gewesen seien, einen wahren Alaun gezogen. *Fr. Hoffmann* sprach zuerst aus, ihm scheine die Erde im Alaun eigenthümlicher Natur zu sein. In seiner Sammlung *observationum physico-chymicarum selectiorum* (1722) sagt er, die Säure sei in den *Vitriolen* dieselbe wie im Alaun, nur durch die Basis seien diese Körper verschieden; *nam vitrioli caput mortuum metallicae indolis est; aluminis vero terra valde spongiosa, subtilis, holaris sui generis videtur*. — *Cl. J. Geoffroy* machte mehrere Beobachtungen über den Alaun in den *Memoiren der Pariser Akademie* bekannt. 1724

gab er an, daß schlechtes Bouteillenglas, welches durch Säuren überhaupt angegriffen werde, mit Vitriolsäure wahren Alaun gebe. 1727 bemerkte er, daß nach der allgemeinen Ansicht die Erde des Alauns kalkiger Natur seyn solle; er habe aber wahrgenommen, daß diese Basis hauptsächlich in den thonigen Erden stecken müsse, denn diese geben mit Schwefelsäure Alaun. Er zog aber aus dieser Thatsache nicht die richtige Schlussfolgerung, sondern 1744 meinte er, die Basis des Alauns möge eine calcinirte vegetabilische oder thierische Erde sein, weil er mit Schwefelsäure und gebrannten Knochen oder Holzasche Salze bekommen hatte, die ihm wie Alaun vorgekommen waren. — Pott behauptete in seiner Lithoognoſtie (1746), der Thon gebe mit Schwefelsäure Alaun; er nennt auch die Basis dieses Salzes eine thonichte Erde, scheint jedoch ihren wesentlichen Unterschied von der Kalkerde noch nicht eingesehen zu haben, obgleich er berichtet, niemals aus Kalkerde und Schwefelsäure Alaun erhalten zu haben. Erst Marggraf zeigte 1754 in den Schriften der Berliner Akademie, daß die Erde im Alaun von der Kalkerde ganz verschieden ist, sofern sie andere Salze bildet und aus dem Salmiak das flüchtige Laugensalz nicht austreibt; er zeigte weiter, daß die Erde des Alauns auch in dem Thon enthalten, aber hier noch mit Kieselerde verbunden ist. Er untersuchte besonders genau, welche Eigenschaften die reine Alaunerde in Mischung mit anderen Körpern im Feuer annimmt.

Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntnis derselben als einer eigenthümlichen.

Hinsichtlich der Eigenschaften der Alaunerde will ich hier noch bemerken, daß schon Hellot 1739 angegeben hatte, die Erde, welche er aus Thon durch Schwefelsäure gezogen und dann mit fixem Alkali niederschlagen hatte, werde durch Blühen fast unauflöslich in Säuren. — Daß die feuchte Alaunerde in Aetkali löslich ist, beobachtete zuerst Klaproth 1789.

Obgleich nun die Eigenthümlichkeit der Alaunerde nachgewiesen worden war, hielten es doch mehrere Chemiker für wahrscheinlich, daß diese Erde keine so einfache sei, als die anderen Erden, und namentlich wurde behauptet, die Alaunerde sei nur eine Abänderung der Kieselerde. El. J. Beroffroy hatte schon 1746 behauptet, der Kiesel werde durch wiederholte Calcination in eine absorbirende, in Säuren vollkommen lösliche Erde verwandelt. Pott in seiner zweiten Fortsetzung zur Lithoognoſtie (1754) leugnete dies, gab aber an, daß Kieselerde mit Kali geschmolzen, zu einer alkalischen Erde werde, die sich in mehreren Säuren löse, und

Frühere Ansichten über die Entstehung der Alaunerde aus Kieselerde.

Frühere Ansichten
über die Entfärbung
der Alaunerde aus
Kieselerde.

mit Vitriolsäure einen Selenit bilde. Endlich behaupteten der Bergrath Pörner zu Freiberg 1769 und Baumé 1770, die Kieselerde werde durch Kali so verändert, daß sie mit Schwefelsäure Alaun gebe. Baumé's Beweis schien besonders überzeugend; er schmolz Kiesel mit Kali zusammen, behandelte die Kieselfeuchtigkeit mit Schwefelsäure, und erhielt so Alaun. Die Unrichtigkeit dieser Behauptung zeigte 1776 Scheele; er wies nach, daß das von Baumé angegebene Resultat erhalten wird, wenn man die Kieselfeuchtigkeit in irdenen Schmelztiegeln bereitet, daß aber die Alaunerde alsdann nicht von einer Veränderung der Kieselerde herkommt, sondern aus dem Material des Tiegels, der bei dieser Operation angegriffen wird. Scheele bewies seine Meinung, indem er das von Baumé angegebene Verfahren wiederholte, aber eiserne Schmelztiegel anwandte; die so dargestellte Kieselfeuchtigkeit gab mit Schwefelsäure keinen Alaun. Doch erklärten sich noch immer bedeutende Autoritäten für Baumé's Ansicht; so Buffon 1778 in seinen *Epoques de la nature*, und noch 1784 Professor Storr in Tübingen; Meyer in Stettin und Wiegleb gaben deshalb 1785 abermalige Beweise dafür, daß die Kieselerde sich nicht in Alaunerde umwandeln läßt.

Andererseits hielt es Baron 1760 für wahrscheinlich, daß die Alaunerde ein metallischer Kalk sei; sie zeige überhaupt wenig Aehnlichkeit mit den eigentlichen Erden, gebe mit Säuren Salze von adstringirendem Geschmack, gerade so wie die Metallkalk, und der Alaun habe vollkommene Aehnlichkeit mit den metallhaltigen Vitriolen. Die Zerlegung der Thonerde gelang indeß erst viel später (vergl. Seite 45 f.), und die Eigenschaften des darin enthaltenen Metalls, des Aluminiums, konnten erst studirt werden, nachdem durch Derstedt 1826 das Chloraluminium und durch Wöhler 1827 daraus das Metall selbst dargestellt worden war.

Mit der Erkenntniß einer eigenthümlichen Erde in dem Alaun war die Constitution dieses Salzes noch nicht vollständig erforscht; viel länger dauerte es, bis man den Alaun als ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali erkannte.

Schon im 16. Jahrhundert setzte man der rohen Alaunlauge Alkali zu. Agricola und Libavius erwähnen des schon damals gebräuchlichen Zusatzes von (gefäultem) Urin. Als Grund desselben giebt Libavius nur an, man bezwecke dadurch den in der Lauge enthaltenen Vitriol abzuscheiden. Der in jener Zeit dargestellte Alaun mußte also zum großen

Ansichten über den
Alkaligehalt des
Alauns.

Theil Ammoniakalaun sein. Noch Kunkel, in seinem *Laboratorium chymicum* (1716 veröffentlicht), sagt ausdrücklich, in dem Alaun sei flüchtiges Laugensalz enthalten, und Fr. Hoffmann erklärt in seiner *Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum* (1722) die Behauptung früherer Schriftsteller, aus dem Weinstein lasse sich durch Destillation bei Zusatz von Alaun ein flüchtiges Salz gewinnen, durch die Annahme, man habe hier Alaun angewandt, bei dessen Bereitung Urin zugesetzt worden sei, und das flüchtige Salz stamme also nicht aus dem Weinstein, sondern aus dem Alaun. Hoffmann berichtet auch, man setze statt des Urins Pottasche zu, und giebt für die Nothwendigkeit des Zusatzes eine Erklärung, welche bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. Merkwürdig sei es, sagt er in der eben angeführten Schrift, daß die rohe Alaunlauge nicht zum Krystallisiren zu bringen sei, wenn man nicht Pottasche oder ein anderes Alkali zusetze. Das sei deshalb nothwendig, weil die rohe Lauge zu sauer und auch mit einer schwefligen und fetten Substanz beladen sei, die das Krystallisiren hindere; der Zusatz von Alkali neutralisire die überschüssige Säure und absorbire die fette schweflige Beimischung. Doch glaubte damals kein Chemiker, daß Alkali als ein nothwendiger Bestandtheil in die Zusammensetzung des Alauns eingehe; die vielen oben angeführten Erfahrungen, wo man aus bloßem Thon durch Schwefelsäure Alaun erhalten hatte, sprachen dagegen, ebenso wie später diese Erfahrungen zu Anhaltspunkten für die Erkenntniß wurden, daß das Kali im Mineralreich viel häufiger verbreitet ist, als man es lange geglaubt hatte. — Marggraf bemerkte 1754, daß die Erde, welche er aus dem Alaun mittelst Alkali's gefällt und durch langes Auswaschen gereinigt hatte, mit Schwefelsäure keinen Alaun gab, außer wenn auch noch Alkali zugesetzt wurde; er erklärte dies gleichfalls so, die überschüssige Schwefelsäure müsse durch das Alkali weggenommen werden. — Bergman publicirte 1767 eine Abhandlung über die Läuterung des Alauns, wonach er sogar den Zusatz von Alkali zur Rohlauge als schädlich verwirft; man beabsichtige damit nur die überschüssige Säure zu sättigen, eine gewisse Fettigkeit wegzunehmen, und das Bitriolische abzusondern, aber das Alkali schlage auch einen Theil der Alaunerde nieder, und verringere so die Ausbeute. Er schlug vor, statt des Alkali's reinen Thon zuzusetzen. — Daß eine überschüssige Bitriolensäure nicht die Ursache davon sein könne, daß die Rohlauge nur selten krystallisirt

Ansichten über den
 Aufschlag des
 Alauns.

Ansichten über den
Alkaligehalt des
Alauns.

Alaun giebt, zeigte Engeström 1774, aber auch er erkannte noch nicht, daß in dem Alaun nothwendig Alkali enthalten ist. Gegen Engeström vertheidigte Bergman 1776 die ältere Ansicht. Uebrigens wußten Bergman und Scheele zu jener Zeit recht gut, daß der meiste Alaun Alkali in sich enthält, aber sie betrachteten dieses als eine Verunreinigung. — Aus Marggraf's Erfahrung, daß die reine Alaunerde erst dann mit Schwefelsäure Alaun bilde, wenn noch Alkali hinzukomme, schloß zuerst Lavoisier (bei Gelegenheit der Analyse einiger italienischer Mineralwässer, welche in den Pariser Memoiren für 1777 veröffentlicht wurde), daß die Basis des Alauns keine einfache Erde sei, sondern Alaunerde mit einem Drittheil oder der Hälfte ihres Gewichts von fixem Alkali verbunden. Diese Ansicht fand jedoch keinen Anklang bei den Chemikern; so wird noch in Fourcroy's Elements d'histoire naturelle et de chimie (1793) der Alaun als reine schwefelsaure Thonerde angeführt. Ueberzeugend bewiesen seinen wesentlichen Gehalt an Alkali erst Chaptal und Bauquelin 1797; der letztere erkannte auch, daß sich darin schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak vertreten können, und gab an, daß man die Bildung von Alaun aus thonerdehaltigen Mineralien mit Schwefelsäure als ein Anzeichen eines Kaligehalts der ersteren betrachten könne.

Daß eine Alaunlösung bei Zusatz alkalischer Substanzen würfelförmige Krystalle giebt, entdeckte Sieffert 1772 (er kochte Alaun mit Kalk).

Längere Zeit glaubte man, das schwefelsaure Natron könne nicht mit schwefelsaurer Thonerde eine alaunartige Verbindung bilden, bis Zellner in Pless 1816 die Existenz des Natronalauns darthat.

Pyrophor.

Von dem Alaun leitete sich die Darstellung des Pyrophors ab, eines Präparates, welches in früherer Zeit die Chemiker vielfach beschäftigte. Wir wollen seine Geschichte hier einschalten.

Schon Boyle spricht in seinen Observations on the aërial noctiluca (1680) von einem Körper, der trocken, hart und pulverisierbar sei, welcher aber bei Contact mit der Luft in kurzer Zeit sich stark erhize und sogar einige Feuererscheinungen zeigen könne. Doch giebt er über die Zubereitung und die Bestandtheile dieses Körpers nichts Genaueres an. — Die Darstellung des Pyrophors beschrieb zuerst Homberg 1711, nachdem

er schon 30 Jahre früher die Entdeckung desselben zufällig gemacht hatte. Ihn hatte damals eine vornehme Person ersucht, aus den Excrementen von Menschen ein geruchloses weißes Del darzustellen; dieses Präparat figurte nämlich das Quecksilber zum feinsten Silber. Homberg unterzog sich dem Auftrag, allein trotz der Sorgfalt, mit welcher die Diät derjenigen geregelt wurde, deren Excremente man zur Darstellung des gewünschten Präparates anwandte (nichts Anderes als feines weißes Brot und Champagner durfte von jenen genossen werden), wurde das letztere nicht erhalten. Unter den mannichfaltigen Zusätzen, mit welchen Homberg die rohe Materie destillirte, um ein farbloses Del zu erhalten, befand sich auch Alaun; und wenn dieser angewandt worden war, entzündete sich mehrmals der Rückstand in der Retorte, als nach der Beendigung der Destillation die Vorlage abgenommen wurde. Diese Beobachtung vernachlässigte Homberg bis 1711, wo er zufällig wieder daran erinnert wurde, und genauer untersuchte, unter welchen Umständen man ein Präparat erhält, welches erkaltet sich an der Luft entzündet. Er gab damals die Vorschrift, gleiche Theile frischen Menschenkoth und römischen Alaun über gelindem Feuer zu trocknen und dann in einem Glaskolben mit langem Halse zu calciniren; statt des Kothes könne man, meinte Homberg, vielleicht auch Harn nehmen. Er erklärte die Entzündung des Präparates an der Luft durch die Annahme, in ihm sei wasserfreies Salz mit leicht entzündlichem Del enthalten. Das wasserfreie Salz erhize sich mit der Feuchtigkeit der Luft (ähnlich wie gebrannter Kalk mit Wasser) so stark, daß dadurch das leicht entzündliche Del in Brand gerathe. — Homberg bezeichnete dieses Präparat als einen Phosphorus; es wurde ihm bald der passendere Namen Pyrophorus beigelegt, und dieser später auf jeden Körper übertragen, welcher durch Berührung mit der Luft sich entzündet.

L. L e m e r y zeigte 1714, daß zur Bereitung des Homberg'schen Pyrophors der Menschenkoth entbehrlich sei; aus Alaun mit Blut, Eidotter, spanischen Fliegen, Regenwürmern, Fleisch, Holz, Mehl und anderen brennbaren Substanzen erhielt er guten Pyrophor, aber seine Arbeit hatte keinen Erfolg, wenn er statt des Alauns ein anderes Salz anwandte. 1715 gab er die Erklärung, bei der Darstellung verändere die brennbare Substanz die Säure im Alaun zu Schwefel, dieser und das noch vorhandene Brennbare entzündeten sich durch die Erhizung, welche die kalkartige Masse

Pyrophor.

im Pyrophor bei der Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft hervorbringe.

Le Jay de Suvigny zeigte 1760, daß die Bereitung des Pyrophors auch bei der Anwendung von Glaubersalz, schwefelsaurem Kali und anderen schwefelsauren Salzen statt des Alauns gelinge. Er zog den Schluß, es bilde sich bei der Bereitung sehr concentrirte Schwefelsäure und Schwefel; erstere erhize sich mit der Feuchtigkeit der Luft bis zur Entzündung des letzteren.

Lavoisier erklärte 1777 die Entzündung des Pyrophors in der Art, daß bei der Bereitung desselben die Schwefelsäure im Alaun zu Schwefel reducirt werde, welcher in Berührung mit der Luft wieder zu Säure verbrenne; die Entzündung des Pyrophors beruhe auf einer Vereinigung mit Sauerstoff.

In demselben Jahre gab Scheele eine Erklärung dafür in seiner Abhandlung von Luft und Feuer. Er behauptete, es entstehe nur dann ein Pyrophor, wenn sich Schwefelleber bilde und Kohle vorhanden sei; die Ingredienzien zur Bereitung des Pyrophors müssen nach ihm nothwendig Schwefel (oder Schwefelsäure), Kali und Kohle enthalten. Er zeigte, daß die Entzündung nur in sauerstoffhaltiger und zugleich feuchter Luft vor sich gehe. Während der Bereitung des Pyrophors vereinige sich die entstehende Schwefelleber mit Phlogiston; dieses werde ausgetrieben durch die Feuchtigkeit der Luft, und verbinde sich mit ihrem Sauerstoff zu Hize. — Dagegen behauptete Götting 1786, man erhalte auch einen Pyrophor bei Anwendung von alkalifreien Substanzen, was Scheele in demselben Jahre zu widerlegen suchte.

Proust bestritt 1778, gegen Suvigny, daß in jedem Pyrophor freie Schwefelsäure enthalten sei. Pilatre de Rozier behauptete 1780, in jedem Pyrophor befinde sich etwas Phosphor, der die Entzündung veranlasse; der Engländer Bewly meinte 1786, in der Luft sei eine salpeterartige Säure, und auf der Zersetzung dieser durch das Brennbare des Pyrophors beruhe die Entzündung desselben.

Zwischen diesen Theorien über den Pyrophor schwankte man in dem vorigen Jahrhundert. Nach Davy's Entdeckung der Alkalimetalle glaubte man in der Bildung derselben und ihrer großen Affinität zum Sauerstoff die Ursache der Entzündlichkeit des Pyrophors zu finden, ohne daß jedoch auch diese Theorie genügende Erklärung für alle pyrophorischen Erschei-

nungen gegeben hätte. Die in diesem Jahrhundert aufgestellten Ansichten kann ich hier als bekannt übergehen.

Es mögen hier noch einige Angaben über den Lasurstein oder das Ultramarin Platz finden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es dieses Mineral war, was die Alten als Sapphir bezeichneten. Das Wort Lasur soll aus dem Persischen stammen, und blaue Farbe bedeuten; es ging frühe in die abendländischen Sprachen über; schon im 6. Jahrhundert benutzte der Grieche Leontius die Bezeichnung *λαζούριον* für eine blaue Farbe, und in den folgenden Jahrhunderten kommt dieses Wort häufig vor. Als lapis lazuli wird ein blaues Mineral schon im 13. Jahrhundert bezeichnet; die lateinischen Schriftsteller jener Zeit haben gewöhnlich für Lasur oder Lazur das verstümmelte Wort Azur, welches übrigens häufig für jede schöne blaue Farbe, nicht ausschließlich für den Lasurstein, gebraucht wurde.

Ultramarin.

Der Bereitung einer Farbe aus dem Lasurstein wird schon im 11. Jahrhundert erwähnt. Diese ächte Farbe, welche nach Europa über das Meer kam, wurde von dem Kupferlasur schon im Anfange des 16. Jahrhunderts als azurum ultramarinum unterschieden.

Frühere Nachahmungen des Ultramarins bestanden in der Anfertigung Mauern Glasflüsse. In dem 17. Jahrhundert war man der Meinung, die blaue Farbe des ächten Lasursteins rühre von einem Gehalt an Kupfer her. Marggraf bewies 1758, daß dieses nicht der Fall sei; er glaubte, die Bestandtheile dieses Minerals seien Kalkerde, Flußspath und etwas Kieselerde, und das färbende Princip etwas Eisen. Klaproth fand 1795 als seine Bestandtheile Kieselerde, kohlensauren Kalk, Mauenerde, schwefelsauren Kalk, Eisenoxyd und Wasser. Guyton de Morveau betrachtete 1800 als die Ursache der blauen Farbe des Lasursteins einen Gehalt an Schwefeleisen. Die späteren Untersuchungen, welche mit der Entdeckung Guimet's in Frankreich und E. G. Gmelin's (1827) über die künstliche Darstellung des Ultramarins in Zusammenhang stehen, können hier nicht aufgezählt werden.

Die Zirkonerde wurde 1789 durch Klaproth entdeckt. Vor ihm hatte Wiegand 1787 die Zerlegung des Zirkons von Ceylon versucht,

Zirkonerde.

Zirkonerde. und als Bestandtheile Kieselerde, Bittererde, Kalkerde und Eisen zu finden geglaubt. Klaproth zeigte 1789, daß der Zirkon außer Kieselerde und sehr wenig Eisenoxyd hauptsächlich aus einer neuen Erde bestehe, welche er Zirkonerde nannte, und deren chemische Eigenschaften er genauer beschrieb. 1795 wies Klaproth diese Erde auch als einen Bestandtheil des Hyacinths von Ceilon nach, und zeigte, daß diese beiden bisher meist für verschieden gehaltenen Mineralien einerlei Zusammensetzung haben. (Werner hatte indeß bereits den Zirkon als identisch mit dem Hyacinth betrachtet, Bergman und Achard aber hatten als Bestandtheile des letzteren Thonerde, Kieselerde, Kalkerde und Eisen angegeben.) Klaproth's Entdeckung wurde 1797 durch Guyton de Morveau und durch Bauquelin bestätigt, welche namentlich die französischen Hyacinthen mit denen von Ceilon gleich zusammengesetzt fanden, und die darin enthaltene eigenthümliche Erde weiter untersuchten.

Yttererde. Die Yttererde entdeckte Johann Gadolin, Professor der Chemie zu Abo, 1794 in dem nach ihm benannten, 1788 zu Ytterby in Schweden aufgefundenen, Mineral. Er veröffentlichte in den Abhandlungen der schwedischen Akademie für 1794 eine Zerlegung dieses Minerals, und hielt einen Bestandtheil desselben für eine neue eigenthümliche Erde. Diese Entdeckung wurde 1797 durch Ekeberg bestätigt, welcher der neuen Erde die noch gebräuchliche Bezeichnung beilegte, und 1800 durch Klaproth und durch Bauquelin. Die neueren Untersuchungen darüber, daß, was man früher als reine Yttererde betrachtete, ein Gemenge verschiedener Körper ist, sind bekannt.

Beryllerde. Die Beryllerde wurde 1798 durch Bauquelin in dem Beryll entdeckt; bis dahin war dies Mineral für eine Verbindung von Kieselerde mit Thonerde (nach Bindheim, 1790) oder Kalkerde (nach Hepar, 1791) gehalten worden. Daß die in dem Beryll enthaltene Erde keine Thonerde sei, erkannte Bauquelin zuerst daran, daß die erstere mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun bilde; er fand bald noch andere unterscheidende Reactionen. Dieselbe Erde fand Bauquelin auch in dem Smaragd (in welchem Klaproth und er bisher Kieselerde und Thonerde als die wesentlichen Bestandtheile zu finden geglaubt hatten); die mineralogische Identität des Berylls und des Smaragds hatte Hauy schon vorher entdeckt, und Bauquelin veranlaßt, die chemische Untersuchung beider Mineralien vorzunehmen. Bauquelin enthielt sich zuerst, der neuen

Erde einen Namen zu geben; die Herausgeber der Annales de chimie nannten sie von ihrer Eigenschaft, süß schmeckende Salze zu bilden, Glycimerde, zu Deutsch Süßerde (*γλυκύς*, süß). Die deutschen Chemiker (namentlich Linné 1799 und Klaproth 1800) verwarfen diese Benennung, weil noch andere Körper süße Salze bilden, und schlugen dafür die Bezeichnung Beryllerde vor.

Ueber die Reduction dieser Erden vergl. Seite 60 im III. Theil.

Klaproth untersuchte 1803 das jetzt als Cerit benannte Mineral von der Bastnäsgrube bei Niddarhyttan in Schweden (dieses war früher für Lungstein gehalten, aber von den Brüdern d'Elhujart 1783 als verschieden davon erkannt, sodann von Bergman für eine Verbindung von Kieselerde, Eisen und Kalkerde gehalten worden), und fand darin einen neuen eigenthümlichen erdartigen Bestandtheil, welchen er von seiner Eigenschaft, bei dem Glühen hellbraun zu werden, Dicroiterde und das Mineral selbst Dicroit nannte. Gleichzeitig untersuchten dasselbe Mineral Berzelius und Hisinger, entdeckten gleichfalls den neuen Bestandtheil, betrachteten ihn aber als ein Dryd, dessen Metall sie nach dem damals von Piazzi (1801) neu entdeckten Planeten Ceres Cerium, das Mineral selbst Cerit, nannten; sie fanden, daß verschiedene Drydationsstufen dieses Metalls existiren. Klaproth trat diesen Ansichten bei, wählte aber das Metall Cererium. Mosander's Arbeiten darüber, daß die früher für rein gehaltenen Verbindungen des Ceriums Gemenge aus Verbindungen dreier Metalle, des Ceriums, Lanthans und Didyms, sind, gehören der neuesten Zeit an.

Cererde.

Ich habe schon im III. Theil, Seite 54, angeführt, daß Berzelius früher einen Körper für eine eigenthümliche Erde ansah und als Thorerde bezeichnete, welchen er später als basisch-phosphorsaure Yttererde erkannte. 1828 entdeckte er in einem (seitdem als Thorit benannten) Mineral aus der Nähe von Brevig in Norwegen eine eigenthümliche Erde, welche er jetzt als Thorerde unterschied, da sie mehrere Eigenschaften zeigt, welche der früher so benannten Substanz beigelegt wurden.

Thorerde.

Die an Kieselerde reichen Mineralien wurden schon frühe wegen ihrer Härte und ihrer Anwendbarkeit zur Glasbereitung unterschieden. Ein

Kieselerde.

Kieselerde. gemeinsamer Grundstoff wurde in ihnen zuerst während des 17. Jahrhunderts angenommen; Becher glaubte, die eine seiner drei elementaren Erden (vergl. Theil II, Seite 277 f.), die terra vitrescibilis, sei in vorzüglicher Menge in den kieselartigen Mineralien enthalten. Aus der genaueren Untersuchung dieses hypothetischen Grundstoffs, der im Deutschen gewöhnlich als glasartige oder glasachtige Erde bezeichnet wurde, bildeten sich unsere jetzigen Kenntnisse über die Kieselerde aus.

Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen.

Als Kennzeichen der glasartigen Erde werden schon im 17. Jahrhundert angegeben, daß sie mit Säuren nicht aufbrause, im Feuer für sich keine Veränderung erleide, aber mit passenden Zusätzen zu Glas schmelze. Auf der letzteren Eigenschaft beruht die genauere Erkenntniß vieler kieselhaltiger Körper; wir wollen gleich hier Einiges darüber mittheilen, wie man die Verbindungen der Kieselerde mit basischen Körpern kennen lernte.

Ich habe über die Glasbereitung schon im II. Theil, Seite 123, 125, 127, 131, Mehreres angeführt, wohin ich hier verweise *. Als die eigentlichen Bestandtheile desselben giebt schon Plinius Sand

Färbung des Glases.

*) Es mag hier Einiges über die Färbung des Glases im Allgemeinen Plaz finden; genauere Angaben darüber werde ich bei der Geschichte der einzelnen Metalle beibringen. Bei dem häufigen Vorkommen von Metalloryden in den Körpern, welche zur Glasbereitung dienen, mußte man wohl eher farbiges Glas, als weißes erhalten, und noch Plinius sagt, das geschätzteste Glas sei dasjenige, welches dem Krystall an Farbenlosigkeit am nächsten komme (vergl. die zunächst angeführte Stelle). Gefärbt sind die ältesten Gläser, welche man unter den ägyptischen Antiquitäten gefunden hat. Nach dem Zeugniß des L. A. Seneca soll Demofrit von Abdera (im 5. Jahrhundert vor Chr.) die Kunst, den Smaragd künstlich nachzubilden, erfunden haben, und Theophrast (um 300 vor Chr.) gedenkt in seiner Schrift *περι λίθων* der Färbung des Glases durch Kupfer. In dem Anfange unserer Zeitrechnung werden gefärbte Glasflüsse sehr oft erwähnt, und Plinius sagt ausdrücklich, man verfertige Glas von allen Farben. (Fit et tincturae genere Obsidianum, et totum rubens vitrum, atque non translucens, haematinon appellatum. Fit et album, et murrhinum aut hyacinthos sapphirosque imitatum, et omnibus aliis coloribus. Nec est alia nunc materia sequacior, aut etiam picturae accommodatior. Maximus tamen honos in candido translucenibus, quam proxime crystalli similitudine.) Klaproth fand in altem römischem Glas von rother Farbe vorzüglich Kupfer(orydul), in grünem gleichfalls Kupfer(oryd), in blauem vorzüglich Eisen. Nach Klaproth war in dem letzteren fein Kobalt enthalten; H. Davy fand dieses aber in allen von ihm untersuchten antiken blauen Gläsern. Porta in seiner *Magia naturalis* (1567), Libavius in seiner *Alchymia* (1595) u. A. bestimmten genauer, durch Zu-

und Soda an; er sagt überdies, in Indien werde auch Glas aus Kry- Verbindung ders-
 stall (Bergkry stall oder Kiesel) gemacht. Später machte Porta in sei- selben mit alkali-
 schen Substanzen.

faß welcher metallischen Substanzen dem Glase bestimmte Farben mitge- Färbung des
 theilt werden können. Glases.

Die Anwendung des Braunsteins zur Darstellung farblosen Glases scheint schon den Römern bekannt gewesen zu sein (vergl. Braunstein). Eine Beobachtung, die darauf beruht, daß die gewöhnlichen Ingredienzien zur Glasbereitung unter dem Einflusse desoxydirender Substanzen ein gelbes Glas geben, theilt Thomas von Aquino im 13. Jahrhundert mit; in seinem Tractat de esse et essentia mineralium giebt er zur Nachahmung des Topases die Vorschrift, über das Gefäß, in welchem das Glas schmilzt, Aloeholz zu legen.

Die Anfertigung emaillirter Gegenstände war bereits den alten Aegyptern bekannt. Genauere Angaben über die Bereitung von Emailfarben gaben aber erst Porta in seiner *Magia naturalis* 1567 und der unermüdlische B. Palissy in seiner Schrift *de l'art de terre* um dieselbe Zeit.

Daß das Glas in der Hitze opac werde, äußert, aber in sehr unbestimmten Ausdrücken, Cardanus in seiner Schrift *de rerum varietate* (1557); wo er die Eigenschaften von Mischungen untersucht, stellt er das Glas dem Urin gegenüber; ersteres werde durch Hitze trübe, letzteres klar. Deutlich beschrieb die Umwandlung des Glases in eine porzellanartige Masse zuerst Réaumur 1739. Er nannte den entstehenden Körper *porcelaine par dévitrification*, und schrieb zu seiner Bereitung vor, Glas in einer Umgebung von Sand oder Gyps anhaltend zu erhitzen. Anfangs glaubte man, die Umwandlung beruhe darauf, daß aus dem umgebenden Stoff etwas in das Glas übergehe; nach Macquer sollte dieses Schwefelsäure aus dem Gyps sein, nach Pott Kalkerde, nach Anderen Phlogiston u. s. w. Daß die Umwandlung auf einer Verflüchtigung von Alkali beruhe, behauptete zuerst der Engländer Lewis in seinem Werke *Commercium philosophico-technicum or the philosophical commerce of arts* (1763).

Réaumur's
Porzellan.

In der oben angeführten Stelle aus Plinius wird auch *vitrum murrhinum* genannt. Die *vasa murrhina* der Alten waren kostbare Gefäße, über deren Substanz sich die Alterthumsforscher vielfach gestritten haben. Nach einigen soll sie eine Art Harz, nach anderen Porzellan, nach anderen die Schale einer Muschel, nach anderen Obsidian, nach anderen Sardonir, nach anderen Agalmatolith, nach anderen Glas, und nach noch anderen Flußspath gewesen sein. Der Gegenstand steht der Chemie zu fern, als daß hier ausführlicher darüber gehandelt werden könnte; nur will ich hier kurz auf die Behauptung eingehen, die in einem neueren historisch-chemischen Werke aufgestellt wurde, daß die *vasa murrhina* aus Glas bestanden haben. Dies soll besonders daraus hervorgehen, daß bei den Alten die Bezeichnung *vitrum murrhinum* vorkommt. Dieser Grund beweist nichts; Rubin und (Berg-) Kry stall bestehen nicht aus Glas, obgleich die Bezeichnungen Rubinglas und Kry stallglas vorkommen. Daß die *vasa murrhina*

Vasa murrhina.

Kieselerde.
Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen.

ner *Magia naturalis sive de miraculis rerum naturalium* (1567) wieder darauf aufmerksam, daß sich der Bergkrysal mit Weinstein Salz zu klarem Glase schmelzen läßt; daß es der Kieselstein thut, sagt Agricola in seiner Schrift *de re metallica*. Daß die Verbindung aus Kiesel mit vielem Alkali an feuchten Orten zerfließt, wußte van Helmont um 1640, und auch, daß Säuren aus dieser Flüssigkeit die Kieselerde mit ihrem ursprünglichen Gewicht wieder niederschlagen (vgl. Theil II, S. 344 f.). Dasselbe Präparat aus Kiesel oder Sand und Weinstein Salz zu bereiten, lehrte Glauber in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648), und gab ihm den Namen *oleum* oder *liquor silicum*, wofür später im Deutschen die Bezeichnung Kieselweichigkeit allgemeiner wurde. Glauber wußte, daß bei dem Zusammenbringen dieser Flüssigkeit mit Metalllösung das Metall(oryd) mit Kieselerde gemischt niedergeschlagen wird (vergl. Theil II, Seite 293); er wollte die Kieselweichigkeit auch in der Arzneikunst anwenden, und behauptete, sie sei vortrefflich gegen Blasensteine und alle tartarischen (vergl. Theil I, Seite 101) *coagulationes*. — Das Wasserglas beschrieb Fuchs 1818.

Aufschließen.

Kieselerdehaltige Mineralien durch Glühen mit kohlen saurem Alkali der Analyse zu unterwerfen, lehrte zuerst Bergman, hauptsächlich in seiner Abhandlung *de terra gemmarum* 1780. Er gebrauchte dazu kohlen saures Kali. Die Methode, schwer aufschließbare Mineralien feingepulvert mit Aetzkalilauge einzudampfen und zu schmelzen, führte Klaproth 1790 ein, und wandte sie vorzugsweise an. Die Aufschließung solcher Mineralien, welche neben Kieselerde auch Alkalien enthalten, mittelst salpetersauren Baryts rührt von Valentin Rose d. j. her, welcher sie zuerst bei einer Feldspathanalyse 1802 anwandte. Das kohlen saure

Vasa murrhina.

nicht aus Glas bestanden, ergibt sich evident daraus, daß Plinius sagt, die Substanz derselben werde aus der Erde gegraben, daß sie also ein natürlich vorkommendes Mineral war. (*Murrhina et crystallina ex eadem terra effodimus, quibus pretium faceret ipsa fragilitas; und: Oriens murrhina mittit. Inveniuntur enim ibi in pluribus locis. — Humorem putant sub terra calore densari.*) Nach der Beschreibung der Alten waren sie ziemlich leicht zerbrechlich, schimmernd, am geschäftigsten, wenn sie nicht ganz klar, sondern in mehreren Farben spielend waren. Die schon von mehreren vertheidigte Ansicht scheint auch mir die wahrscheinlichste zu sein, daß diese Gefäße aus Flußpath bestanden, aus welchem Material jetzt noch Vasen gefertigt werden.

Alkali an die Stelle des seit Klaproth vorzugsweise angewandten ägen-
den empfahl später wieder Gehlen, ebenso den kohlensauren Baryt an
die Stelle des salpetersauren. Die Vorzüge einer Mischung von kohlen-
saurem Kali und Natron erkannte Mitscherlich 1828. — Bleioryd
schlug zum Aufschließen Berthier 1821 vor; Berzelius führte das
Aufschließen durch Fluorwasserstoff 1823 ein.

Auf das Gelatiniren, welches manche kieselhaltige Verbindungen mit
Säuren zeigen, machte zuerst der Schwede Swab 1758 bei Gelegenheit
der Untersuchung eines Zeoliths aufmerksam; genauer untersuchte das Ein-
treten dieser Erscheinung Bergman 1777 in seiner Arbeit über vulka-
nische Mineralien.

Gelatiniren

In den chemischen Vorlesungen, welche von Scheffer 1750 gehal-
ten worden waren und die Bergman später (1775) veröffentlichte, wird
angeführt, daß die Kieselerde aus der Kieselweichigkeit durch Säuren ge-
fällt werde, aber man müsse den Sättigungspunkt genau in Acht nehmen,
denn wenn zu viel Säure zugegossen werde, so löse diese die Kieselerde
wieder auf. Mehrere andere Chemiker behaupteten Aehnliches, und glaub-
ten auch, die Kieselerde werde durch das Schmelzen mit Kali in eine andere
absorbirende und in Säuren lösliche Erde verwandelt (vergl. Seite 61 f.).
J. C. Meyer in Stettin berichtete diese Angaben zuerst (1775) dahin,
daß die Kieselweichigkeit bei Auflösung in sehr vielem Wasser mit Säuren
übersättigt werden könne, ohne daß sich Kieselerde niederschlage; dieses trete
erst bei dem Abdampfen ein. Bergman bestätigte dies in seiner Ab-
handlung von der Kieselerde 1779, wo er auch darauf hinwies, daß sich
wie frisch gefällte Kieselerde leicht in Kali löst.

Uebergang der Kie-
selsäure in eine
lösliche Modifica-
tion.

Daß in manchem Quellwasser Kieselerde aufgelöst ist, wies zuerst
Bergman 1770 in seiner Dissertation über die Upsaler Quellen nach.
— Den bedeutenden Kieselerdegehalt der vulkanischen Quellen von Island
fand zuerst Black 1794.

Obwohl früher mehrere Chemiker die Kieselerde für den Grundstoff
aller anderen Erden hielten, bemerkte man doch auch bald, daß die Kiesel-
erde von den anderen Erden insofern abweicht, als sie gar keine neutra-
lisirenden Wirkungen auf die Säuren zeigt. Schon Lachenius behaup-
tete in seiner Antiquissima medicinae Hippocraticae clavis (1666), der
Kiesel zeige eher saure Eigenschaften, als die entgegengesetzten; er verbinde
sich mit Alkali, werde aber von Säuren nicht angegriffen, wie dies doch

Ansichten über ihre
chemische Natur
und Constitution.

Kieselerde.
Ansichten über ihre
chemische Natur
und Constitution.

für alle anderen alkalischen Körper der Fall sei. Diese Ansicht, welche später so fruchtbar werden sollte, wurde zuerst wieder von Winterl im Anfang unseres Jahrhunderts aufgenommen, aber sie blieb unbeachtet unter den anderen Schwindeleien dieses Chemikers (vergl. Theil II. S. 282). Smithson erklärte 1811 die Kieselerde für eine schwache Säure, und fast gleichzeitig auch Berzelius; die Wichtigkeit dieser Betrachtungsweise trat besonders an den Tag, als Berzelius seit 1814 zeigte, daß sich die Kieselerde in bestimmten Verhältnissen mit Basen vereinigt, und daß die kieselhaltigen Mineralien sich als kiesel-saure Salze, die nach stöchiometrischen Proportionen zusammengesetzt sind, ansehen lassen.

In Beziehung auf die Constitution der Kieselerde waltete lange die Ansicht vor, sie sei einfacher in ihrer Zusammensetzung, als die anderen Erdenarten. Das hypothetische Element, welches von Becher als das verglasbare unterschieden worden war, glaubten die meisten Chemiker am Ende des 17. und im Anfang des 18. Jahrhunderts am reinsten in dem Kiesel zu sehen, und noch Buffon, Macquer und viele andere Chemiker dieser Zeit hielten die Kieselerde für die primitive Erde, die anderen Erden nur für Abänderungen derselben. Daß man selbst an eine künstliche Umwandlung der Kieselerde in eine in Säuren lösliche glaubte, sahen wir Seite 61 f. Aus dem Streite, der sich über diesen Gegenstand erhob, ging jedoch als Resultat nur hervor (um 1785), daß die Kieselerde durch chemische Mittel nicht in eine andre verwandelt werden könne.

Zu derselben Zeit waren andere Ansichten über die künstliche Erzeugung von Kieselerde beseitigt. Scheele hatte 1771 behauptet, Kieselerde bilde sich bei der Verbindung der Flußspathsäure mit Wasser. Ueber die Berichtigung dieses Irrthums wurde schon im III. Theile S. 368 f. das Nähere mitgetheilt. — Uchar d behauptete 1779 in seiner Schrift: „Bestimmung der Bestandtheile einiger Edelsteine“, Bergkrystall könne künstlich erzeugt werden durch Einwirkung von Wasser, welches mit Kohlensäure imprägnirt sei, auf Alaun- und Kalkerde; und er gab eine besondere Vorrichtung dafür an. Nach seinen Angaben arbeiteten sogleich Fontaineu in Paris 1780, Kraft und Georgi in Petersburg 1783, W. H. S. Buchholz in Weimar 1783, ohne jedoch das angegebene Resultat bestätigt zu finden, daß aus dem kohlen-säuerlichen Wasser, wenn es lange auf Alaun- und Kalkerde eingewirkt habe, bei dem Verdunsten sich wahrer Bergkrystall absege.

So blieb die Natur der Kieselerde unerforscht. Lavoisier meinte zwar Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution. in einer Abhandlung über die neue chemische Nomenclatur (1787) die Zeit sei wohl nahe, wo die Kieselerde als ein zusammengesetzter Körper erkannt werde; ohne jedoch bestimmt anzugeben, welche Zusammensetzung er für sie vermuthe (hinsichtlich seiner Ansicht über die Zusammensetzung der Erden überhaupt vergl. Theil III. S. 57). Nachdem man 1808 für die meisten Erden nachweisen lernte, daß sie aus Metall und Sauerstoff bestehen, nahm man dies auch für die Kieselerde an, ohne daß man jedoch das in ihr enthaltene Metall im reinen Zustande erhalten konnte. H. Davy's Versuche, die Kieselerde durch Kalium zu reduciren, gaben ungenügende Resultate. In Verbindung mit Kohlenstoff und Eisen (durch Glühen von Kieselerde, Eisen und Kohle) erhielt das Silicium zuerst Berzelius (1810); derselbe lehrte 1823, es aus dem Fluorsiliciumkalium rein darzustellen.