

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 Serpentinstein, 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 Erdaten, 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 exsudantis 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*).

Alaun; frühere
Kenntnisse über
denselben.

Anwendung des Alauns fand — außer in der Medicin, wo er hauptsächlich als abstringirendes 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

Alaun; 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 Alaun 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 Alaunartiges im 7. Jahrhundert zum Färben gebraucht wurde; vgl. die Geschichte der Farbstoffe in diesem Theil.)

Die Zubereitung des reineren, noch jetzt so genannten, Alauns 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 Alaun 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 Alaun 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 Alaun kam, mit dem identisch ist, der gewöhnliche *Edeffa* heißt, aber selbst in neuerer Zeit noch manchmal als *Roccha* bezeichnet wird. Den von dort kommenden Alaun lehrt *Geber* durch *Umkrystallisiren* reinigen, und auch gebrannten Alaun 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 Alaun, indem er angiebt, *alumen Jameni* und *alumen plumosum* würden wie das *alumen glaciale* zubereitet. — Alle abendländischen Alchemisten nach *Geber* kennen den Alaun gleichfalls; er wird hier gewöhnlich, zur bestimmten Unterscheidung von den *Bitriolen*, als *alumen de rocca* oder *roccae* bezeichnet, welche Benennung später in der Art verdreht wurde, daß die Franzosen für jeden reinen Alaun den Ausdruck *alun de roche* gebrauchten.

Die Fabrication des Alauns 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) confiunt; 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 dersel-
ben als einer eig-
enthümlichen.

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 praecipitari 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 vermengt, 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*. — El. 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 Metallkalke, 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.